

Handbuch Boden

Dioxine in Böden Baden-Württembergs

Baden-
Württemberg

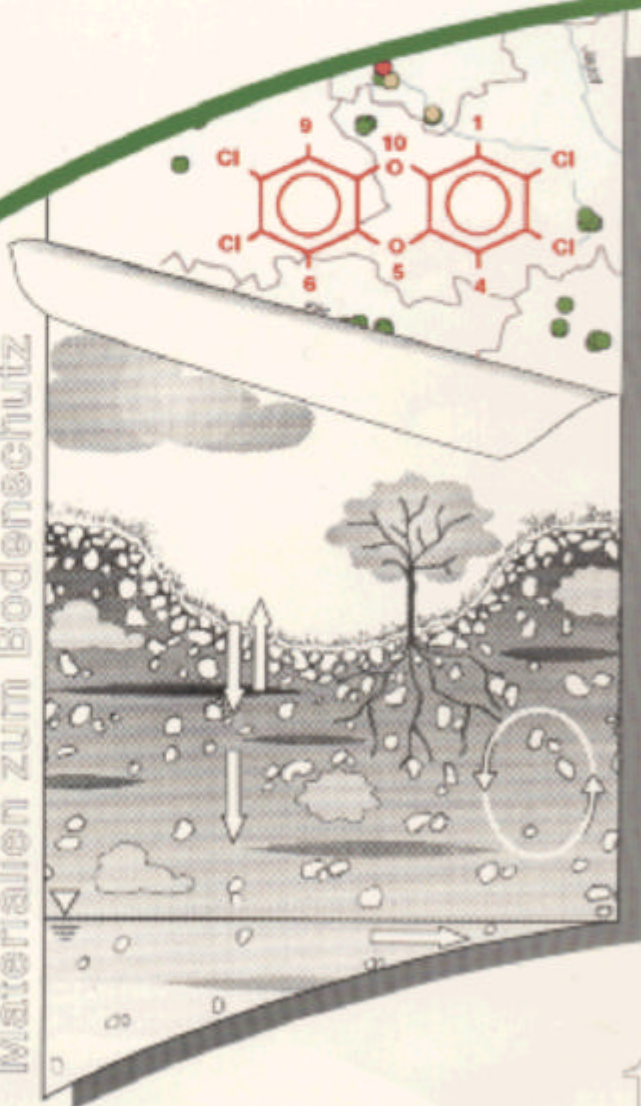


Umweltministerium



BODEN
ABFALL
ALTLASTEN

Materialien zum Bodenschutz





Bodenschutzfachinformation im WWW

IMPRESSUM

Herausgeber: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Griesbachstr. 1
76185 Karlsruhe

Bearbeitung: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Abteilung 5 Boden, Abfall, Altlasten
Referat 51 Bodenschutz, D. Wolf

Datenaufarbeitung: Gesellschaft für ökologische Studien
Kriegsstr. 37
76133 Karlsruhe

Kartographie: Clemens Ritter, Ladenburg

2. korrigierte Auflage

Karlsruhe 1995

**Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe Acrobat Druckvorlage.
Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt.
Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind - auch auszugsweise- nur für
eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.**

Dioxine in Böden Baden-Württembergs

Herausgeber:

*Landesanstalt für Umweltschutz
Baden Württemberg
Griesbachstr. 3
7500 Karlsruhe 21*

Bearbeitung:

*Landesanstalt für Umweltschutz
Baden Württemberg
Abteilung Boden, Abfall, Altlasten
Referat 51 Bodenschutz, D. Wolf*

VORWORT

In Baden-Württemberg wurde in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Programmen zur Untersuchung der Umweltbelastung mit Dioxinen durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war vor allem die Ermittlung der Belastungssituation im Lande, insbesondere an Standorten wie Rastatt, Rheinfelden, Eppingen und Crailsheim-Maulach. Ziel der Untersuchungen war aber auch die Ermittlung der Quellen und Ursachen der Dioxin-Emissionen, die Ermittlung der Hintergrundgehalte in den Böden sowie die Erforschung des Transfers der Dioxine vom Boden in Pflanzen und Tiere.

Der vorliegende Bericht stellt eine erste Bestandsaufnahme der derzeit bekannten Ergebnisse von Bodenuntersuchungen auf Dioxine in Baden-Württemberg dar. Die Landesanstalt für Umweltschutz hat dabei die Ergebnisse der vor allem von Landesbehörden, Kommunen und Universitäten veranlaßten Bodenanalysen zusammengefaßt. Mit den eigenen Untersuchungen der Landesanstalt für Umweltschutz zur Erhebung der Hintergrundkontamination sind auf diese Weise ca. 1.300 Bodenanalysen dokumentiert. Diese Datengrundlage ermöglicht einen ersten landesweiten Überblick über die Dioxingehalte der Böden. Die Ergebnisse sämtlicher Untersuchungen wurden systematisiert und in der Bodendatenbank erfaßt. Neben der Beschreibung der Situation im Lande enthält der vorliegende Bericht auch eine Beschreibung der Eigenschaften der Dioxine sowie die Darstellung der neuesten Kenntnisse über ihre toxikologische Bedeutung, über die wichtigsten Dioxinquellen, über das Verhalten der Dioxine in der Umwelt und über den Transfer vom Boden bis zum Menschen.

Die Dioxingehalte in den Böden Baden-Württembergs liegen im allgemeinen auf einem niedrigen Niveau; andererseits macht der Bericht deutlich, daß Dioxine in unserer Umwelt allgegenwärtig sind. Die bekannt gewordenen hohen Dioxingehalte von Böden in Rastatt, Rheinfelden und Crailsheim-Maulach sind lokal begrenzt. Schon wenige hundert Meter von den ehemaligen Dioxinquellen entfernt nehmen die Werte stark ab. In 1.500 bis 2.000 m Entfernung werden die normalen Hintergrundwerte erreicht. Ähnliches gilt auch für die Dioxingehalte an den Straßenrändern stark befahrener Straßen. Hier ist die Hintergrundkontamination in einem Abstand von 10 m vom Straßenrand erreicht, während die höchsten Werte in einem Abstand bis zu 2 m festzustellen sind.

Ein landesweites Meßprogramm im Umfeld emissionsträchtiger Anlagen hat keine weiteren massiven Belastungsfälle ergeben. Die Aufdeckung neuer punktueller Belastungen mit Dioxinen kann jedoch auch nach den durchgeführten flächendeckenden Untersuchungen nicht völlig ausgeschlossen werden. Neben der Schließung der noch vorhandenen Kenntnislücken gilt es nun, Dioxinemissionen aus vorhandenen Quellen zu minimieren, da noch immer die tägliche Dioxinaufnahme des Menschen, die zu über 90 % über die Nahrung erfolgt, über dem aus Vorsorgegründen empfohlenen Wert liegt.

Dr. Kiess

Präsident der
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg

INHALTSVERZEICHNIS

I	ZUSAMMENFASSUNG.....	2
II	EINLEITUNG.....	3
1.	ALLGEMEINER TEIL.....	4
1.1	CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN.....	4
1.2	ENTSTEHUNG, URSACHEN UND QUELLEN.....	6
	Industrielle Prozesse.....	6
	Thermische Prozesse.....	6
	Sekundärquellen.....	6
1.3	UMWELTVERHALTEN.....	8
1.3.1	Eintrag in Böden.....	8
1.3.2	Verlagerung in Böden.....	8
1.3.3	Abbau in Böden.....	12
1.3.4	Wirkung auf Bodenorganismen.....	12
1.3.5	Kontamination von Pflanzen.....	12
1.3.6	Transfer in tierische Lebensmittel.....	13
1.4	GESUNDHEITLICHE BEWERTUNG.....	14
2.	BEURTEILUNG VON DIOXINEN IN BÖDEN.....	16
2.1	TOXIZITÄTSÄQUIVALENTE.....	16
	Verfahrensänderung zur Berechnung der Toxizitätsäquivalente.....	18
2.2	GRENZ-, RICHT- UND ORIENTIERUNGSWERTE.....	19
3.	DIOXINE IN BÖDEN BADEN - WÜRTTEMBERGS.....	20
3.1	DATENGRUNDLAGE.....	20
	Einfluß bestimmter Emittenten (Quellenorientierte Meßprogramme).....	20
	Bestimmung von Hintergrundwerten im ländlichen Raum.....	21
	Bestimmung von Hintergrundwerten in urbanen Gebieten.....	22
	Dioxingehalte von Überschwemmungsgebieten.....	22
3.2	MUSTER DER PCDD/F UND RÄUMLICHE VERTEILUNG DER PROBENAHMESTELLEN.....	23
3.3	GRUNDGEHALTE IN BÖDEN.....	26
3.3.1	Ubiquitäre Gehalte in Böden.....	26
3.3.2	Gehalte in durch Siedlung und Industrie geprägten Böden.....	28
3.3.3	Einfluß der Entfernung zu Siedlungs- und Industriegebieten.....	31
3.4	GEHALTE IN BÖDEN IM UMFELD BEKANNTER EMITTENTEN.....	32
3.4.1	Standort Rastatt.....	32
3.4.2	Standort Crailsheim-Maulach.....	34
3.4.3	Standort Eppingen.....	36
3.4.4	Standort Rheinfelden.....	38
3.5	UNTERSUCHUNGEN ZU DIOXINQUELLEN.....	41
3.5.1	Klärschlamm.....	41
3.5.2	Straßenverkehr.....	42
3.5.3	Industrielle Emittenten.....	44
3.5.4	PCDD/F-Kontaminationen durch Überschwemmungen.....	47
4.	AUSBLICK.....	51
5.	GLOSSAR.....	52
6.	LITERATURHINWEISE UND ANMERKUNGEN.....	54
	INDEXVERZEICHNIS.....	58
	ABBILDUNGSVEREICHNIS.....	58

I ZUSAMMENFASSUNG

Die Dioxingehalte in den Böden Baden-Württembergs liegen im allgemeinen auf einem niedrigen Niveau. Die bekanntgewordenen hohen Dioxingehalte in Böden wie in Rastatt, Rheinfelden, Crailsheim-Maulach und Eppingen sind lokal begrenzt. Schon in einer Entfernung von wenigen 100 m sind die Werte drastisch niedriger. In 1.500 m bis 2.000 m sind die normalen Hintergrundwerte erreicht.

Ein landesweites Emittentenprogramm ergab keine weiteren massiven Belastungsfälle.

Die im Bericht vorgenommene Abschätzung der Dioxingehalte in Böden Baden-Württembergs erfolgte auf der auch im bundesweiten Vergleich sehr umfangreichen Datenbasis von 1.275 Bodenproben.

In landwirtschaftlich genutzten Böden liegen die Dioxingehalte durchschnittlich bei etwa 1 ng I-TEq/kg mT*.

Mit zunehmender Besiedlungs- und Industriedichte sind die Dioxingehalte in den Böden höher. In Städten liegen die Gehalte ca. 3 - 5 mal über dem ubiquitären Hintergrundgehalt. Die höchsten Gehalte wurden hier in Gartenböden mit 5 - 20 ng I-TEq/kg gemessen.

Klärschlamm kann eine bedeutende Dioxinquelle für Kontaminationen von landwirtschaftlichen Böden, weit über den ubiquitären Grundgehalt hinaus, sein.

Kfz-Emissionen verursachen in Abhängigkeit von der Verkehrsfrequenz Höherbelastungen von Böden in einem Bereich von bis zu 10 m beiderseits der Straßen. Durch das Verbot der Scavenger im Benzin und durch die zunehmende Benutzung von Katalysatoren wird die zusätzliche verkehrsbedingte Belastung mit Dioxinen und Furanen zurückgehen. Die aktuelle jährliche verkehrsbedingte Emission liegt in Baden-Württemberg deutlich unter 2 g I-TEq.

Eine Aufsummierung der Gesamtgehalte in den Böden ergab für das Land rund 12 kg I-TEq Dioxine. Davon sind schätzungsweise 70% in Waldböden fixiert. Die starke Belastung ist auf den Auskämmeffekt der Bäume und die Akkumulation von Biomasse zurückzuführen.

* Fachbegriffe, Abkürzungen und Maßeinheiten sind im Glossar, Kapitel 5, erläutert.

II EINLEITUNG

Die öffentliche Diskussion über Dioxine* begann in Europa nach dem Unfall in einer Fabrik zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln im italienischen Seveso im Jahre 1976, wo in kurzer Zeit mehr als 2 kg 2,3,7,8 TCDD (Seveso-Dioxin) freigesetzt wurden. Das im Vietnamkrieg eingesetzte dioxinhaltige Entlaubungsmittel "agent orange" führte in den USA im Zuge von Wirkungsuntersuchungen von Dioxinen bei Vietnam-Veteranen schon früher zur Diskussion der Dioxinproblematik.

Baden-Württemberg griff die Dioxinproblematik 1984 mit einem breit angelegten, vom Land finanziell geförderten Forschungs- und Entwicklungsvorhaben "Dioxine und Furane in der Umwelt " unter der Leitung von Prof. Hagenmaier auf, das 1988 abgeschlossen wurde.

Das Programm hat wichtige Erkenntnisse über das Entstehen von Dioxinen, sowie über deren Vorkommen in der Umwelt gebracht. Außerdem konnte die Meßmethodik erheblich verbessert werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Dioxinbelastungen in Rastatt und Crailsheim-Maulach bekannt. Dies führte in den folgenden Jahren zu landesweiten umfassenden Untersuchungs- und Forschungsvorhaben.

Bei allen Untersuchungen galt das Interesse besonders den kontaminierten Böden. Inzwischen kann von einer nahezu flächendeckenden Kenntnis der Bodengehalte in Baden-Württemberg gesprochen werden. Neue Funde von Belastungen lokal eng begrenzter Flächen oder punktuelle Belastungen sind allerdings auch bei über 1275 analysierten Bodenproben nicht auszuschließen.

Wie andere persistente, luftgetragene Schadstoffe werden PCDD/F in nahezu allen Böden gefunden, d.h. sie sind ubiquitär verteilt. Nach Modellberechnungen /1/ befinden sich ca. 70% der in der Umwelt vorhandenen Dioxine in den Böden.

Dioxine stellen aufgrund ihrer Persistenz und ihrer hohen Toxizität ein Gefährdungspotential für den Menschen dar. In der Bundesrepublik nimmt der Erwachsene nach vorliegenden Schätzungen allein über die Nahrung ca. 2 pg Toxizitätsäquivalente PCDD/F pro kg Körpergewicht und Tag auf. Unter Vorsorgeaspekten sollte die Aufnahme nach Auffassung des BGA und des UBA aber unter 1 pg/kg und Tag liegen /2/. Kontaminierte Böden können unter bestimmten Voraussetzungen Ausgangspunkt für die Anreicherung in der Nahrungskette sein oder durch orale Aufnahme zu einer direkten Belastung des Menschen führen.

Die Kenntnisse der Bevölkerung über Dioxine in Böden Baden-Württembergs sind geprägt durch Meldungen von Untersuchungen kontaminierter Böden aus Rastatt, Rheinfelden, Crailsheim-Maulach u.a. Dabei handelt es sich um lokal begrenzte, relativ kleine Flächen. Diese spektakulären Einzelfälle sind nicht repräsentativ für die im allgemeinen gemessenen Gehalte in den Böden.

Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die im Land in den vergangenen Jahren systematisch durchgeführten Untersuchungsprogramme zusammenzuführen und einen Überblick über die Gehalte und die Verbreitung von Dioxinen in den Böden Baden-Württembergs, unter der Berücksichtigung unterschiedlicher Nutzungs- und Belastungssituationen zu erstellen. Hierzu gehört auch die Beschreibung der Eigenschaften der Dioxine und die Darstellung der neuesten Erkenntnisse über toxikologische Bedeutung, wichtigste Quellen, Verhalten in der Umwelt und Wege bis zum Menschen.

* "**Dioxine**" wird als Sammelbegriff für die Polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) verwandt.

1. ALLGEMEINER TEIL

Unter dem Begriff Dioxine werden polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) zusammengefaßt. Für PCDD/F existieren keine technischen Anwendungsbereiche. Sie werden deshalb nicht gezielt hergestellt, sondern entstehen bei einer Reihe von Umsetzungen in der chlororganischen Chemie und bei nahezu allen Verbrennungsvorgängen als Nebenprodukte. Die Verbindung 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzodioxin (Seveso-Dioxin) gilt bis heute als die toxischste, jemals synthetisierte, nicht natürlich vorkommende Substanz.

Die wissenschaftlichen Erkenntnisse bezüglich der chemisch-physikalischen Eigenschaften, des Umweltverhaltens, der Giftigkeit und des Gefährdungspotentials von PCDD/F sind immer noch unvollständig. Aus der Fülle der Fachliteratur und Beiträgen von wissenschaftlichen Symposien sind im folgenden Kapitel die wichtigsten Sachverhalte zusammengefaßt /3/.

1.1 CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane sind tricyclische, aromatische Ether, die jeweils eine unterschiedliche Anzahl von Chloratomen (1-8) in ihren Molekülen aufweisen.

Für die Gruppe der PCDD ergeben sich 75 verschiedene Chlorkongenere, für die Gruppe der PCDF insgesamt 135. Es kommen demnach 210 verschiedene polychlorierte Dibenzodioxine und -furane vor, die sich in ihrer Toxizität erheblich unterscheiden.

Toxikologisch relevant sind vor allem tetra-, penta- und hexachlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane, die an den Positionen 2,3,7,8 substituiert sind. Diese Verbindungen werden auch als "dirty dozen" bezeichnet und machen über 80 % aller Polychlorierten Dibenzodioxine und -furane aus, die in der Umwelt gefunden werden.

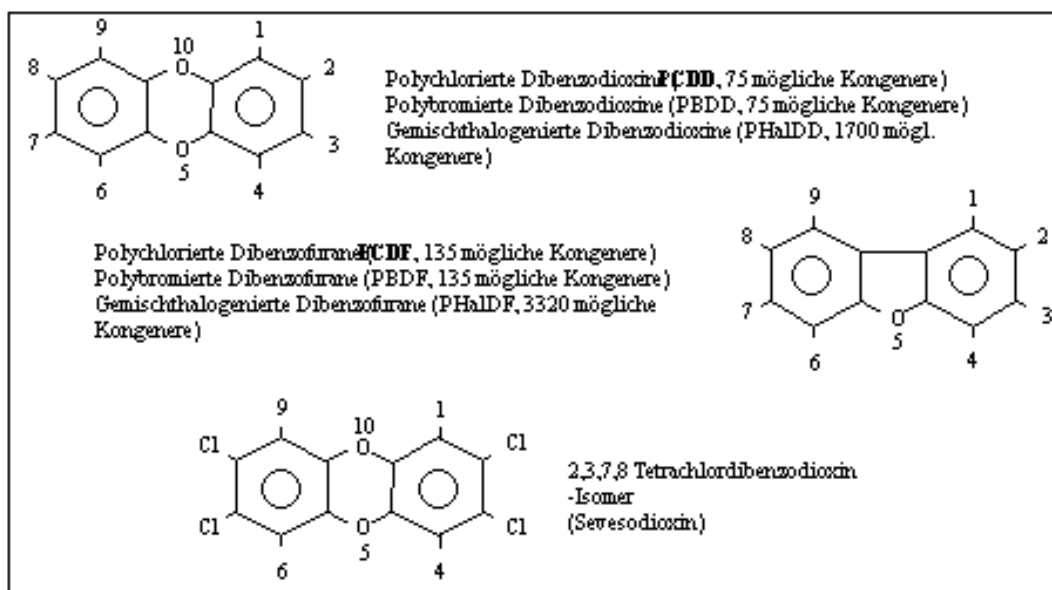


Abb.1: Chemische Struktur der Dioxine und Furane:

Die giftigste Verbindung unter den PCDD/F ist das 2,3,7,8 Tetrachlordibenzodioxin (2,3,7,8 TCDD), das sogenannte **Seveso-Dioxin**. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind bisher am umfangreichsten untersucht worden. Sie dient als Bezugsgröße für sämtliche Toxizitäts-bewertungssysteme.

2,3,7,8 TCDD, das bei 25 °C fest und kristallin vorliegt, ist farblos und besitzt eine geringe Wasserlöslichkeit, die von verschiedenen Autoren /4/ mit 8-200 ng/l angegeben wird. In organischen Lösungsmitteln kann die Löslichkeit bis zu 1400 mg/l (o-Dichlorbenzol) betragen. Die Wasserlöslichkeit nimmt innerhalb der einzelnen Verbindungsklassen mit steigendem Chlorierungsgrad ab.

1.2 ENTSTEHUNG, URSACHEN UND QUELLEN

PCDD/F sind hauptsächlich auf menschliche Tätigkeiten zurückzuführen, wie thermische Prozesse und Produktionsprozesse der chemischen Industrie. Die wichtigsten heute bekannten Quellen, die zu einer Freisetzung von PCDD/F führen, sind:

Industrielle Prozesse

Bei der Produktion von Chemikalien insbesondere bei Prozessen der Chlorchemie muß mit der Entstehung von PCDD/F immer dann gerechnet werden, wenn hohe Temperaturen und/oder alkalische Bedingungen vorliegen. Die Bildungsmöglichkeit steigt von anorganischen und aliphatischen Chlorverbindungen über Chlorbenzole bis zu den Chlorphenolen. Auch bei Verfahren mit chlorierten Katalysatoren wie Aluminium-, Kupfer- und Eisenchlorid und chlorierten Lösungsmitteln können Dibenzodioxine und -furane entstehen.

Beispiele dafür sind

- Herstellung von Chlorphenolen, Chlorbenzolen, Chloraniline
- Synthese aliphatischer Chlorverbindungen
- Verwendung von Chlor bei der Papier- und Zellstoffherstellung
- Recycling von Aktivkohle
- Herstellung von Metallchloriden

Thermische Prozesse

Bei Verbrennungsprozessen kann die Bildung von PCDD/F nach folgenden Mechanismen stattfinden:

- durch Pyrolyse
- durch den Aufbau aus C2-Einheiten
- aus direkten Vorstufen (z.B. PCP und PCB)
- durch Aromatisierung von Chlororganika

Müllverbrennungsanlagen erzeugen unabhängig vom Typ und der Zusammensetzung des Mülls das gesamte Spektrum von PCDD/F in der Flugasche und im Rauchgas. Die PCDD/F sind zum einen als Verunreinigungen im Müll vorhanden, können zum anderen beim Verbrennungsprozeß auch aus organischen Verbindungen und Halogenen neu synthetisiert werden (de novo-Synthese). Aber auch andere Verbrennungsquellen, wie Hausbrand (Kohle, Holz, Öl), Kfz-Verkehr, Kabelverschmelzanlagen und verschiedene metallurgische Prozesse können zur allgemeinen Hintergrundbelastung beitragen.

Sekundärquellen

In Klärschlämmen wurden in 43 Proben aus 28 Kläranlagen /5/ zwischen 28 und 1560 ng TE/kg mT PCDD/F gefunden, wobei Konzentrationen an PCDD größer waren als die an PCDF. Die 28 Anlagen wurden gezielt ausgewählt, um das Gehaltsniveau vermuteter stärker kontaminierter Klärschlämme feststellen zu können. Weitere Untersuchungen zur Ermittlung der PCDD/F-Gehalte von Klärschlämmen, die auf landwirtschaftlichen Nutzflächen ausgebracht werden, ergab mittlere Gehalte von 35 - 60 ng I-TEq/kg Schlamm Trockenmasse /6/. Die PCDD/F gelangen als unerwünschte Nebenprodukte aus Herstellungsprozessen, als Verunreinigungen von Produkten und als Rückstände von Verbrennungsprozessen in die Klärschlämme /7/.

Tab. 1: Durchschnittliche PCDD/F-Gehalte in Klärschlamm /8/ und Komposten /9/ (Literaturangaben)

Klärschlamm	40 ng TE/kg*
Hausmüllkompost	40 ng TE/kg*
Biokompost	15 ng TE/kg*
Grünkompost	10 ng TE/kg*

* durchschnittliche Gehalte in TE nach BGA

PCDD/F-Gehalte von Komposten können von den in Tab. 1 genannten Angaben je nach Ausgangsmaterial abweichen. Durch gezielte Erfassung und Sortierung des Materials sind insbesondere bei Bio- und Grünkompost niedrigere Werte erreichbar.

1.3 UMWELTVERHALTEN

Zu den wichtigsten Aspekten des Umweltverhaltens gehört die Frage nach den Transport- und Verlagerungsvorgängen der PCDD/F in der Umwelt und dem Abbau unter natürlichen Bedingungen. Forschungs- und Untersuchungsprogramme in Baden-Württemberg trugen nicht unwesentlich zur Kenntnis des Umweltverhaltens der PCDD/F bei.

1.3.1 Eintrag in Böden

Der Haupteintragspfad für Dioxine in Böden sind Depositionen über die Luft. PCDD/F sind fast ausschließlich an Staub-Partikel angelagert und können über trockene, feuchte und nasse Deposition in die Böden bzw. auf deren Oberfläche gelangen.

Neben den luftgetragenen Dioxinen sind für Böden auch die sekundären Quellen von Bedeutung. Dies können z.B. Einträge über Klärschlamm, dioxinbelastete Sedimente im Bereich der Überschwemmungsgebiete sowie in lokal begrenzten Fällen auch Ablagerungen von kontaminiertem Material sein.

1.3.2 Verlagerung in Böden

Die vertikale Migration von PCDD/F wurde u.a. an der Universität Tübingen anhand eines Bodenprofils an einem hochkontaminierten Standort sowie an Profilen von 4 Waldstandorten mit normalen PCDD/F-Gehalten untersucht.

Bodenprofil mit hohen PCDD/F-Gehalten (hochkontaminierter Standort)

Bei einer Immissionszeit von über 20 Jahren an dem Standort ergab sich, daß die vertikale Migration von PCDD/F sehr langsamverläuft. Über 90 % der Verbindungen befinden sich noch in den oberen 10 cm des Bodens.

Tab. 2: Konzentration von Gesamt-PCDD, PCDF und von TE in Bodenschichten unterschiedlicher Tiefe in Crailsheim-Maulach /10/

Bodentiefe cm	PCDD ng/kg	PCDF ng/kg	TE ng/kg
0-1	240.000	72.000	6.400
0-5	225.000	66.000	6.200
5-10	340.000	90.000	9.200
10-15	18.500	5.500	500
15-20	4.500	1.400	120
20-25	2.600	800	70
25-30	800	270	20
30-35	890	290	30

Tab. 3: PCDD/F-Gehalte in Bodenprofilen aus 4 Waldstandorten des Bodenmeßnetzes /11/

Schrozberg

Horizont	Tiefe cm	Raumgewicht g/cm ³	Feinboden-Anteil (Faktor)	Gehalt ng I-TEQ/kg	Flächengehalt / Horizont in ng I-TEQ/m ²	Flächengehalt / cm in ng I-TEQ/cm und m ²
Ol	4,5-4	0,2		9,9	9,9	19,8
Of	4-2	0,3		39,1	23,5	11,8
Oh	2-0	0,4		23,3	234,6	117,3
Ah	0-2	1,2	1,0	0,6	14,3	7,2
Al1	2-8	1,4	0,7	0,3	23,5	3,0
Al2	8-28	1,4	0,4	0,1	11,2	0,6
Sw	28-38	1,4	0,3	n.n.	-.-	-.-
Gesamtge- halte in ng						ca. 320

**Mannheim
Karlstern**

Horizont	Tiefe cm	Raumgewicht g/cm ³	Feinboden-Anteil (Faktor)	Gehalt ng I-TEQ/kg	Flächengehalt / Horizont in ng I-TEQ/m ²	Flächengehalt / cm in ng I-TEQ /cm und m ²
Ol _{n1}	6-5	0,2		9,7	19,4	19,4
Ol _{n2}	5-4	0,3		15,7	47,1	47,1
Of	4-1	0,3		37,6	338,4	112,8
Oh	1-0	0,4		21,4	85,6	85,6
Ahe	0-4	1,0	1,0	4,9	196,0	49,0
Bsv	4-25	1,2	0,9	0,1	22,7	10,8
Al	25-72	1,4	0,8	n.n.	-.-	-.-
Gesamtge- halte in ng						ca. 710

Künzelsau

Horizont	Tiefe cm	Raumgewicht g/cm ³	Feinboden-Anteil (Faktor)	Gehalt ng I-TEQ/kg	Flächengehalt / Horizont in ng I-TEQ/m ²	Flächengehalt / cm in ng I-TEQ/cm und m ²
Ol	5-2	0,2		0,7	4,2	1,4
Of	2-0	0,3		3,0	18,0	9,0
Ah	0-5	1,0	0,7	5,9	206,5	41,3
Bv	5-40	1,2	0,6	1,1	277,2	7,9
BvCv	40-60	1,4	0,2	n.n.	-.-	-.-
Gesamtge- halte in ng						ca. 505

Bad Liebenzell

Horizont	Tiefe cm	Raumgewicht g/cm ³	Feinboden-Anteil (Faktor)	Gehalt ng I-TEq/kg	Flächengehalt / Horizont in ng I-TEq/m ²	Flächengehalt / cm in ng I-TEq /cm und m ²
Oln	6-5	0,2		13,1	26	26,2
Ol	5-4	0,2		52,7	105	105,4
Of	4-1	0,3		53,1	478	159,3
Oh	1-0	0,4		16,6	64	66,4
Ah	0-3	1,0	0,8	3,9	94	31,3
Bv	3-44	1,2	0,6	0,2	59	1,4
Cv	44-72	1,4	0,4	n.n.	-.-	-.-
Gesamtge- halte in ng						ca. 860

Bodenprofile mit Hintergrundgehalten

Die PCDD/F-Gehalte werden in Tabelle 3 mit Hilfe der geschätzten Raumgewichte und der geschätzten Steingehalte auf eine Fläche (1 m²) bezogen. Dadurch ist es möglich, die tatsächlichen Gesamtgehalte auf cm Bodentiefe, auf die einzelnen Horizonte bzw. Schichten oder auf den gesamten Standort, je nach Fragestellung umzurechnen.

Bei diesen Gehaltsberechnungen können sich methodische Probleme insbesondere bei der Bestimmung der Horizontmächtigkeiten der Auflagen und der Abgrenzung von Auflage und Mineralboden gravierend auf das Ergebnis auswirken. Bei den hohen PCDD/F-Gehalten in der Auflage kann 1 cm Mächtigkeit bis zu 25% des PCDD/F-Gesamtgehaltes des Bodens ausmachen.

Vergleich der Gesamtgehalte

Die Gesamtgehalte zwischen den Standorten schwanken zwischen 300 ng I-TEq/m² und 800 ng I-TEq/m². Die Standorte mit den höchsten Gehalten sind Bad Liebenzell und Mannheim- Karlstern.

Vergleich Auflage-Mineralboden

Die Gehalte in den Auflagen sind ca. 4-fach höher als in den Mineralböden. Die PCDD/F reichern sich dort durch Adsorption an die organische Substanz an.

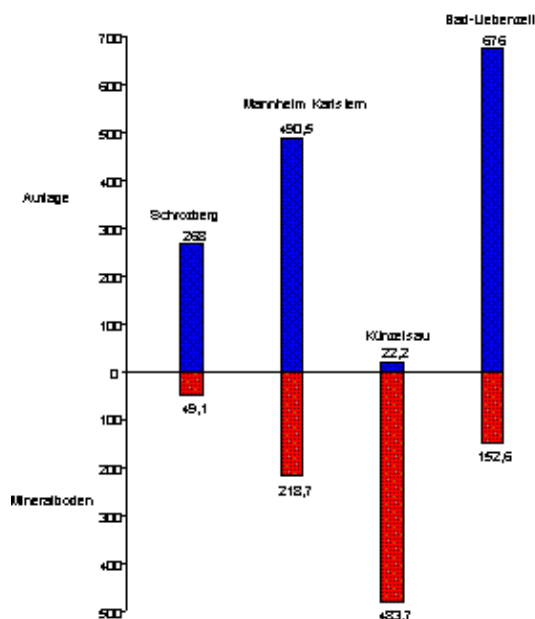


Abb. 2 Dioxin-Gesamtgehalte von Auflage und Mineralboden (in ng I-TEQ/m²) an 4 Standorten des Bodenmeßnetzes

Eine Besonderheit im Vergleich zwischen den Standorten bildet das Profil Künzelsau. Die organische Masse der Buchenblätterstreu wird aufgrund der günstigen Standorteigenschaften (u.a. Lössboden) schneller mineralisiert. Es wird kein Oh-Horizont ausgebildet. Die PCDD/F "reichern" sich in dem Mineralboden an.

Migration der PCDD/F

In der *Gasphase* kann ein Transport als Diffusion im Porensystem oder als gasförmiger Austritt aus dem Boden in die atmosphärische Luft erfolgen, wobei mit zunehmender Tiefe der Austrag stark abnimmt. Wegen des geringen Dampfdrucks der PCDD/F ist eine nennenswerte Ausgasung eher unwahrscheinlich.

Der *partikelgebundene Transport* in tiefere Schichten wird demgegenüber als bedeutungsvoller angesehen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß in den unterschiedlichen Bodentiefen keine Änderungen in den Homologen- und Isomerenmustern der PCDD/F, trotz unterschiedlichem Dampfdruck der einzelnen Homologen, gefunden wurden.

Eine PCDD/F-Verlagerung mit dem Bodenwasser in tiefere Bodenschichten findet wegen der hohen Affinität der PCDD/F zu Bodenkolloiden (insbesondere zu organischer Substanz) bei einer Wasserlöslichkeit von ca. 30 ng/l Wasser nur in geringem Maße statt. Die Löslichkeit kann jedoch durch organische Lösungsmittel (z.B. Chlorbenzol) erhöht werden, was z.B. zu einer Mobilisierung von PCDD/F in Deponien führen kann.

1.3.3 Abbau in Böden

Der Photoabbau von Dibenzodioxinen und -furanen in Lösungen wurde im Labor beobachtet /12/. Im Boden scheint der Photoabbau nur an der Oberfläche unter direkter Einwirkung von Sonnenlicht zu erfolgen. Umstritten ist die These, daß die in der Umwelt am häufigsten verbreiteten Homologen - Cl₈DD- u.a. zu Cl₅DD und Cl₄DD dechlorieren, sodaß bei der Photolyse Abbauprodukte entstehen, die wesentlich toxischer sind als die Ausgangssubstanz /13/. Für die Bodengehalte in der Natur sind Photoabbauprozesse wegen der geringen Wirkungstiefe ohne Bedeutung /14/.

Im Boden sind PCDD/F als weitgehend persistent anzusehen. In der jüngeren Vergangenheit wurde jedoch die Fähigkeit bestimmter Pilze und Bakterien erkannt, aromatische Verbindungen aufzubrechen und zu dehalogenieren. So wurde im Rahmen eines von der LfU betreuten Forschungsvorhabens der Abbau von PCDD/F in Böden durch den Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium* untersucht. Ein Nachweis für den biologischen Abbau ist bisher jedoch nur für die nicht- bzw. nieder-chlorierten Kongenere (Chlorierungsgrade 1-3) gelungen /15/.

Gegenüber Säuren und Laugen sind Dioxine und Furane weitgehend beständig.

Viele Untersuchungen von kontaminierten Böden bestätigen die hohe Persistenz der PCDD/F im Boden. Allgemein wird heute von einer Halbwertszeit im Boden von deutlich mehr als 10 Jahren ausgegangen.

1.3.4 Wirkung auf Bodenorganismen

Bodenorganismen können auf Umwelteinflüsse in ihrer Stoffwechselaktivität reagieren. In einem Forschungsprojekt des Landes an der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Augustenberg wurde der Einfluß unterschiedlicher Dioxingehalte im Boden auf Bodenorganismen untersucht /16/. An Standorten in Crailsheim-Maulach erfolgten im Untersuchungszeitraum (Frühjahr bis Sommer) 6 Probennahmen aus den oberen 10 cm des Ah-Horizontes. Als mikrobiologische Indikatoren zur Messung der Aktivität der Mikroorganismen wurden Enzyme, die den Stoffwechsel steuern (Katalase, Dehydrogenase und ATP-Gehalt), herangezogen. Es ergaben sich deutliche Unterschiede in der mikrobiologischen Aktivität zwischen der höchsten (ca. 27.000 ng TE/kg) und niedrigsten (17 ng TE/kg) PCDD/F-Konzentration im Boden. Es zeigten sich Aktivitätserniedrigungen von ca. 50 %. Statistische Auswertungen ergaben, daß ab einer Konzentration von 1.000 ng TE/kg Boden eine Reaktion der Bodenorganismen sicher festgestellt werden kann.

1.3.5 Kontamination von Pflanzen

Über den Dioxin-Transfer vom Boden in die Pflanze besteht erhebliche Unsicherheit. Die bisher ermittelten Transferfaktoren Boden-Pflanze /17/ reichen über eine Spanne von 0,0008 - 4,0. Die enorme Spannweite spiegelt die Unsicherheit bei der Angabe von Transferfaktoren wider.

Um in diesem bedeutenden Fragenbereich mehr Klarheit zu erlangen, beauftragte das Land Baden-Württemberg in einem gemeinsamen Projekt mit dem BMFT im Rahmen eines Untersuchungsprogramms die Universität Hohenheim /18/ mit der Bearbeitung dieser Problematik.

Die bislang durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß ein Transport von PCDD/F in den Pflanzen über die inneren Leitbahnen auch bei extrem hohen Bodengehalten nicht in allen untersuchten Pflan-

zenarten nachgewiesen werden konnte. Ein Vergleich verschiedener Kartoffelproben (Kraut, Schale, Knolleninneres) deutet allerdings auf die Möglichkeit eines Transportes über die äußeren Leitbahnen der Pflanzen hin. In Zucchini wurden sowohl in der Schale als auch im Fruchtfleisch höhere PCDD/F-Gehalte (31 ng I-TEq/kg Trockensubstanz) festgestellt. Der zugehörige Boden wies einen Gehalt von 154 ng I-TEq/kg auf. In Baumobst wurden trotz hoher Bodengehalte niedrige PCDD/F-Konzentrationen gefunden.

Der durchschnittliche Transferfaktor wurde bislang für Wurzelgemüse mit 0,01 /19/ angegeben. Untersuchungen der Universität Hohenheim /20/ ergaben Transferfaktoren bei Möhren und Kartoffeln, die ein bis zwei Größenordnungen geringer sind. Unterschiede bei der Ermittlung von Transferfaktoren können sich z.T. aus der Art der Reinigung des Erntegutes ergeben. Einen wichtigen Einfluß scheinen auch Bodeneigenschaften auszuüben. So ermittelte die Universität Hohenheim auf leichten (sandigen) Böden (Rastatt, Eppingen) höhere Transferfaktoren als auf den schwereren (tonreichen) Maulacher Böden. Die Bioakkumulationsfaktoren nehmen mit zunehmenden PCDD/F-Gehalten des Bodens ab.

Zu dieser Fragestellung sind noch weitere Versuche erforderlich. Generell kann aufgrund der bisher vorliegenden Daten jedoch zusammengefaßt werden, daß oberirdisch wachsende Pflanzenteile eher über den Luftweg kontaminiert werden. Je nach Bodengehalt und Verschmutzungsgrad spielt auch eine Oberflächenkontamination bodennaher Pflanzenteile mit Bodenpartikeln eine wichtige Rolle, insbesondere bei Grünfutter, Heu etc.

1.3.6 Transfer in tierische Lebensmittel

Im Rahmen eines umfangreichen wissenschaftlichen Begleitprogramms zu dem Belastungsfall Crailsheim-Maulach führte die Staatliche Lehr- und Forschungsanstalt für Viehhaltung und Grünlandwirtschaft Aulendorf, im Auftrag des Umweltministeriums und des Ministerium Ländlicher Raum eine Untersuchung zum Belastungspfad Pflanze-Milchkuh-Milch durch /21/.

Die Untersuchungen ergaben, daß sich im Durchschnitt 11,7 % der mit dem Futter aufgenommenen TE (bzw. 25,3 % I-TEq) in der ermolkene Milch wiederfanden. Obwohl das Heu nur gering belastet war, stiegen die Dioxingehalte in der Milch im Verlauf der Messungen von 0,8 ng TE/kg Milchfett auf bis zu 4 ng TE/kg an. Die durchschnittliche Hintergrundbelastung für Kuhmilch liegt in Baden-Württemberg bei etwa 1 ng TE/kg Milchfett. In den Untersuchungen wurde für den Biokonzentrationsfaktor Futter-Kuhmilch ein durchschnittlicher Wert von 3,7 mit einem Schwankungsbereich von 1,1 bis 10,9 ermittelt.

Für die Resorption von PCDD/F direkt aus dem Boden werden 30 %, für die Resorption aus der Futterpflanze 50% TE angenommen /22/. Da höher chlorierte Dibenzodioxine und -furane eine geringere Bioverfügbarkeit besitzen als das den meisten Beurteilungen zugrundeliegende 2,3,7,8 TCDD, verwendete das UBA /23/ einen Biokonzentrationsfaktor von 5 für den Übergang von PCDD/F vom Futter in Kuhmilch und von 12,5 vom Futter in Körperfett.

Die höchste Akkumulationsrate wurde bisher mit Werten über 10.000 bei Fischen und anderen aquatischen Organismen beobachtet /24/.

1.4 Gesundheitliche Bewertung

Die an den Positionen 2, 3, 7, 8 - substituierten PCDD/F (siehe 1.1) werden nur sehr langsam abgebaut bzw. ausgeschieden. Die Halbwertszeiten dieser Verbindungen betragen beim Menschen mehrere Jahre. Dadurch kommt es hauptsächlich im Fettgewebe und in der Leber zu einer starken Anreicherung dieser Verbindungen. Wegen der besseren Zugänglichkeit des Analysenmaterials werden die PCDD/F häufig im Blutfett bestimmt. Die dort gefundenen Konzentrationen stimmen mit den Konzentrationen im Fettgewebe gut überein.

Bei erwachsenen Personen betragen die durchschnittlichen Konzentrationen im Blutfett etwa 40 ng I-TEq/kg Blutfett (Streubereich bei etwa 102 untersuchten Personen: 12 bis 94 ng I-TEq/kg Blutfett /25/). Muttermilch ist durchschnittlich mit 30 ng I-TEq/kg Milchfett (Bereich 6 bis 87 ng I-TEq/kg Milchfett /26/) belastet. Die Aufnahme der PCDD/F erfolgt zu mehr als 90 % über die Nahrung. Erwachsenen nehmen durchschnittlich täglich etwa 2 pg I-TEq/kg Körpergewicht zu sich.

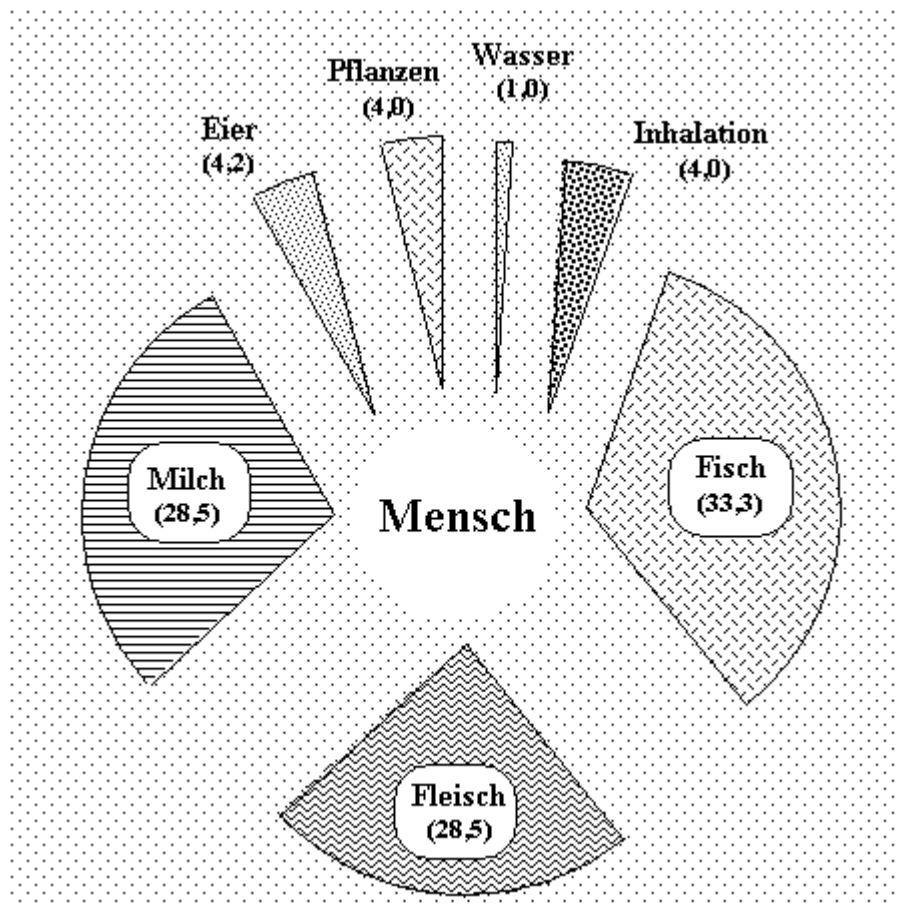


Abb. 3: PCDD/F-Aufnahme beim Erwachsenen über verschiedene Eintragspfade

(Aufnahmemenge in pg TE/Tag) /27/

Bei einer täglichen Aufnahme von 10 ng TCDD/kg Körpergewicht über die gesamte Lebenszeit ist im Tierversuch ein erhöhtes Krebsrisiko festgestellt worden. Verschiedene Untersuchungen bei stark

PCDD/F-belasteten Arbeitern aus der chemischen Industrie enthalten ernstzunehmende Hinweise, daß diese Verbindungen auch beim Menschen krebserzeugende Wirkung entfalten können. Dabei müssen mit hoher Wahrscheinlichkeit bei den PCDD/F erst bestimmte Effektschwellen längerfristig überschritten werden, um diese tumor erzeugende Wirkung auszulösen.

Das Bundesgesundheitsamt leitet daraus ab, daß für den Menschen bei einer täglichen Aufnahme von 1 - 10 pg I-TEq/kg Körpergewicht nach dem heutigen Stand der Erkenntnis keine konkreten Schäden anzunehmen sind. Aus Gründen der gesundheitlichen Vorsorge, insbesondere auch wegen der starken Anreicherung der PCDD/F in der Muttermilch, sollte eine tägliche Aufnahme von max. 1 pg I-TEq/kg Körpergewicht für den Menschen nicht überschritten werden. Da die durchschnittliche Aufnahme bereits über diesem Vorsorgewert liegt, sind Maßnahmen erforderlich, die den Eintrag von Dioxinen und Furanen in die Umwelt vermindern.

2. BEURTEILUNG VON DIOXINEN IN BÖDEN

Eine fundierte toxikologische Beurteilung sämtlicher PCDD/F ist bisher wegen der unzureichenden Datenbasis für die Bewertung von gesundheitlichen und umweltbezogenen Risiken noch nicht möglich. Sie stützt sich daher hauptsächlich auf Ableitungen aus Tierexperimenten (2,3,7,8 TCDD), experimentelle Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus und Analogieschlüsse.

2.1 Toxizitätsäquivalente

Da PCDD/F stets als Gemische aus verschiedenen Homologen und Stellungsisomeren auftreten, die sich durch unterschiedliche Toxizität auszeichnen, wurden die Toxizitätsäquivalente als grobes Hilfsmittel für die Bewertung von Analysedaten eingeführt. Die 2,3,7,8 TCDD-Äquivalente geben die relative biologische Wirkung eines Kongenerengemisches aus PCDD/F, bezogen auf die Toxizität von 2,3,7,8 TCDD, an.

2,3,7,8 TCDD geht in die Äquivalenzberechnungen somit immer mit dem Faktor 1 ein. Die übrigen Isomere erhalten je nach angewandtem System Faktoren von 0 bzw. 0,001 bis zu 0,5. Die Abschätzung der Toxizität erfolgt aufgrund akuter Toxizitätsdaten und Rezeptorbindungsstudien sowie der Wirkung als Enzyminduktor.

Es existiert mittlerweile eine ganze Reihe verschiedener Systeme zur Toxizitätsbeurteilung, die sich in den Ansätzen für die Äquivalenzfaktoren unterscheiden. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die geläufigsten Systeme.

In Deutschland erfolgte zunächst die Ermittlung der Toxizitätsäquivalente nach einem vom Umweltbundesamt und dem Bundesgesundheitsamt 1983 vorgeschlagenen Verfahren, (BGA-TE). Bis auf die Faktoren für 1,2,3,7,8 PCDD und 2,3,4,7,8 PCDF liegen alle Faktoren gleich oder über denen der anderen Systeme. Im Hinblick auf eine internationale Vereinheitlichung erfolgt zunehmend eine Bewertung der PCDD/F mit den I-TEq (Internationale Toxizitätsäquivalenzfaktoren nach NATO/CCMS).

Tab. 4: Gegenüberstellung einzelner Berechnungsverfahren für die Ermittlung von Toxizitätsäquivalenten

Kongenere	BGA-TE 1985	Nordische TE 1985	EPA 1987	I-TEF 1988	Schweiz 1988	Nieder- lande 1989 a	Niederlan- de 1989 b
2,3,7,8 TCDD	1	1	1	1	1	1	1
übrige TCDD	0,01	0	0,01	0	0	0	0
1,2,3,7,8 PCDD	0,1	0,5	0,5	0,5	0,4	0,1	0,5
übrige PCDD	0,01	0	0,005	0	0	0	0
1,2,3,4,7,8 C16DD	0,1	0,1	0,04	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 C16DD	0,1	0,1	0,04	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 C16DD	0,1	0,1	0,04	0,1	0,1	0,1	0,1
übrige C16DD	0,01	0	0,004	0	0	0	0
1,2,3,4,6,7,8 C17DD	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0	0,01
übrige C17DD	0,001	0	0,00001	0	0,01	0	0
OCDD	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0	0,001
2,3,7,8 TCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
übrige TCDF	0,01	0	0,001	0	0	0	0
2,3,4,7,8 PCDF	0,1	0,5	0,1	0,5	0,4	0,1	0,5
1,2,3,7,8 PCDF	0,1	0,01	0,1	0,05	0,01	0,1	0,05
übrige PCDF	0,01	0	0,001	0	0	0	0
1,2,3,4,7,8 C16DF	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 C16DF	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 C16DF	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8 C16DF	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
übrige C16DF	0,91	0	0,0001	0	0	0	0
1,2,3,4,6,7,8 C17DF	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0	0,01
1,2,3,4,7,8,9 C17DF	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0	0,01
übrige C17DF	0,001	0	0,00001	0	0	0	0
OCDF	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0	0,001

Verfahrensänderung zur Berechnung der Toxizitätsäquivalente

Mit der Neuberechnung der Toxizitätsäquivalente gemäß dem Internationalen Standard ändern sich die Werte bei Bodenproben je nach Konzentrationsbereich in unterschiedlichem Maße:

Tab. 5: Auswirkung der Toxizitätswert - Berechnung (TE-BGA und I-TEq) Quelle: Bodendatenbank Baden-Württemberg

Gehaltsstufen TE-BGA	Anzahl der Proben	Abweichung der Einzel- werte der I-TEq gegen- über TE-BGA in %	Mittelwert der Proben in ng I-TEq/kg	Mittelwert der Proben in ng TE-BGA/kg
0-1	178	-25	0,33	0,45
>1-2	137	-15	1,2	1,4
>2-3	83	-13	2,0	2,4
>3-4	64	-9	3,2	3,3
>4-5	61	-6	4,0	4,3
>5-10	172	-4	6,9	7,1
>10-20	133	-3	13,4	14,0
>20-40	107	-0,5	28,3	28,5
>40-100	86	0	60,9	60,7
>100-1000	165	+3	364,0	346,0
>1000-10000	68	+1	3.719,0	3.663,0

Bei den meisten Bodenproben ergeben sich mit dem Internationalen Berechnungsverfahren etwas niedrigere Toxizitätsäquivalente im unteren Bereich. Die Abweichungen zwischen den Methoden sind im untersten Konzentrationsbereich (< 5 ng TE) relativ am größten, nehmen aber kontinuierlich ab und tendieren bei 40 ng TE gegen Null.

Im Bereich zwischen 20 ng TE und 300 ng TE ergeben beide Verfahren nahezu identische Werte.

Für den Wertebereich 0 - 5 ng TE und 5 - 40 ng TE errechnen sich im Mittel folgende absoluten Toxizitätsäquivalente:

Wertebereich in ng TE/kg	Durchschnittswerte in ng I-TEq/kg	Durchschnittswerte in ng TE/kg
0 - 5	1,6	1,8
>5 - 40	14,6	14,9

Ein Vergleich der Mittelwerte macht deutlich, wie gering die absolute Abweichung in den am häufigsten benötigten Bewertungsklassen in Bodenproben ist. Da in die Berechnung die Kongenerenverteilung eingeht, kann es zu größeren Werteänderungen bei Proben mit anderen PCDD/F-Mustern kommen, wie etwa bei Kongenerenverteilungen in Humanproben. Eine Umrechnung von TE nach I-TEq mit einem fixen Faktor ist deshalb nicht möglich. Bei Lebensmittel rechnet das BGA mit Änderungen um etwa den Faktor 2. /28/

2.2 Grenz-, Richt- und Orientierungswerte

Im Bericht der Bund-Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE /29/ sind Richtwerte für Bodenbelastungen genannt. Baden-Württemberg hat die Empfehlungen der Arbeitsgruppe mit einem Erlaß /30/ umgesetzt.

Tab. 6: Bodenrichtwerte und Maßnahmen

Bodengehalte in Ng I-TEq/kg m _T	Maßnahmen	Bezugssystem (Bodentiefe in cm)
< 5	Uneingeschränkte landw. und gärtnerische Nutzung, Zielgröße für Bodensanierung.	Grünland 0 - 10 Acker- und Gartenbau 0 - 30 bzw. Bearbeitungstiefe *)
5 - 40	Landw. und gärtnerische Nutzung Uneingeschränkte Nutzung für Nahrungsmittelanbau und Feldfutteranbau, Einschränkung der Beweidung bzw. Verzicht auf Freilandhaltung von Tieren für Selbstversorger.	s.o.
> 40	Landw. und gärtnerische Nutzung Ermittlung der Ursachen. Folgende Nutzung soll unterbleiben: - Anbau bodennah wachsender Obst- und Gemüsearten - Anbau bodennah wachsender Feldfutterpflanzen, - bodengebundene Nutztierhaltung.	s.o.
>100	Kinderspielplätze oder Siedlungsgebiete, die wie Kinderspielplätze genutzt werden **) <i>Schutz- und Sanierungsmaßnahmen:</i> Bodenaustausch, Dekontamination, Bodenversiegelung etc..	ungestörte Böden 0 - 2 und 2 - 10, für gestörte Böden (Sandkasten etc.) 0 - 30 bzw. hygienisch bedeutsame Schichten
> 1.000	Siedlungsgebiete ***) Schutz- und Sanierungsmaßnahmen wie oben.	Ungestörte Böden 0 - 2 und 2 - 10, für gestörte Böden 0 - 30 bzw. hygienisch bedeutsame Schichten
> 10.000	Unabhängig vom Standort Schutz und Sanierungsmaßnahmen wie oben.	s.o.

*) Im Erlaß nicht ausdrücklich geregelt, üblicherweise wird die o.g. Beprobungstiefe angewandt.

**) Unter Kinderspielplätzen sind hier Spielplätze mit Spielgeräten und -einrichtungen zu verstehen, die öffentlich zugänglich sind und regelmäßig genutzt werden.

***) Als Siedlungsgebiete wird ein für Wohnstätten urbar gemachter Boden verstanden, der regelmäßig zugänglich ist.

3. DIOXINE IN BÖDEN BADEN - WÜRTTEMBERGS

In den letzten Jahren wurden in Baden-Württemberg eine Vielzahl von Dioxin-Untersuchungsprogrammen durchgeführt.

Neben der intensiven Ermittlung von Belastungssituationen an bekannten Standorten wie Rastatt, Rheinfelden, Eppingen und Crailsheim-Maulach galt das Interesse einem weiten Spektrum von Fragen:

- nach den Quellen und Ursachen von PCDD/F-Emissionen
- nach den Hintergrundgehalten in Böden
- nach dem Transfer vom Boden in die Pflanzen bzw. in Tiere

Die Ergebnisse aus sämtlichen verfügbaren Untersuchungen wurden von der Landesanstalt für Umweltschutz in Karlsruhe zusammengetragen, systematisiert und in der Bodendatenbank erfaßt. Ca. 1275 Meßergebnisse aus dem Lande liegen (Stand Nov. '91) in der Bodendatenbank vor /31/.

3.1 Datengrundlage

Einfluß bestimmter Emittenten (Quellenorientierte Meßprogramme)

- Straßenverkehr

Untersuchungsprogramm "Dioxine an Straßenrändern"

Das Programm umfaßt 58 Proben von Straßenrändern an Autobahnen, Bundesstraßen und Kreissstraßen. Ziel des Untersuchungsprogrammes war es, zu klären, ob eine Bodenbelastung durch PCDD/F an Straßenrändern feststellbar ist und welche Beziehung zwischen der Verkehrsdichte und dem Dioxingehalt in Böden an Straßenrändern besteht. Von Interesse war auch das horizontale und vertikale Verteilungsmuster der PCDD/F in den Böden.

- Industrielle Anlagen

"Dioxin Friesenheimer Insel"

Zwischen 1987 und 1989 wurden aus einem Industriegebiet in Mannheim an 16 Probenahmestellen jeweils eine Oberflächenmischprobe entnommen. Die Proben wurden überwiegend aus Kleingärten, Ackerflächen und Ödland entnommen.

"Untersuchungen im Umfeld von Verdachtsanlagen - Screening"

Das Untersuchungsprojekt umfaßt 372 Probenahmestellen mit je einer Oberflächenmischprobe. Die Probenahme erfolgte zwischen 1987 und 1990. Neben PCDD/F wurden an 45 Proben außerdem PCB gemessen.

"Dioxin in Böden: Fall Rastatt; Fall Crailsheim-Maulach"

Es sind alle Proben erfaßt, die im Zusammenhang mit den Schadensfällen der Firma Fahlbusch in Rastatt und der Firma Hölzl in Crailsheim-Maulach gezogen wurden. Das Untersuchungs-programm beinhaltet Proben von 432 Probenahmestellen, wovon der überwiegende Teil aus Mischproben aus dem Oberboden stammt. An 4 Waldstandorten wurden zusätzlich Proben aus der humosen Auflage entnommen. Der Probenahmezeitraum lag zwischen 1985 und 1991.

"Dioxin im Umfeld von Emittenten"

Das Programm umfaßt 267 Probenahmestellen im Umfeld von 76 Anlagen/Betrieben. Es wurden überwiegend Böden im Umfeld von Anlagen mit vermuteter thermischer Dioxinbildung, aber auch mit chlororganischen Prozessen untersucht, um den Einfluß bestimmter Branchen und Produktionsprozesse auf die Dioxingehalte im Umfeld der Anlagen zu überprüfen.

In der Regel wurden Mischproben aus dem Oberboden entnommen. An 6 Wald-Standorten wurden zusätzlich Auflagen beprobt. Die Probenahme erfolgte zwischen 1989 und 1990. Die Probenahme-punkte wurden in Anlehnung an die Ausbreitungsmodelle nach der TA Luft festgelegt.

In Ergänzung zu dem 1990 durchgeführten Emittentenmeßprogramm erfolgte eine Untersuchung von Böden im Umfeld von ausgewählten Einäscherungsanlagen. Die Ergänzung wurde aufgrund einer Studie der Berliner Forschungsgesellschaft ITU /32/ veranlaßt. Dort waren für Krematorien relativ hohe PCDD/F-Emissionen angenommen worden.

Bislang liegen 13 Analyseergebnisse von Böden aus dem Regierungsbezirk Karlsruhe vor /33/. Wie beim Emittentenprogramm erfolgte die Auswahl der Probenahmestellen auf der Grundlage von Ausbreitungsmodellen nach TA Luft. An jedem Standort wurden nach Möglichkeit 3 Mischproben, davon eine Referenzprobe (soll den Hintergrundgehalt außerhalb des Emittenteneinflusses wiedergeben), vorzugsweise aus Grünland oder Ödland mit einer Entnahmetiefe von 0 - 10 cm entnommen.

Bestimmung von Hintergrundwerten im ländlichen Raum

"Dioxin Wald"

An 16 Standorten wurden in der Regel zwei Horizonte beprobt (gesamte Auflage und Oberboden, 0-4 cm). Die Probenahme erfolgte in den Jahren 1988 und 1989 an Dauerbeobachtungsflächen der Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt (FVA). Eine Probenahmestelle (mit den Proben 11.010, 11.020, 11.030) wurde aus der Bewertung der "ubiquitären Hintergrundgehalte im Wald" ausgeschlossen, da es sich hier um einen reinen Torfstandort mit zahlreichen Brandstellen handelt.

"Dioxin Bodenmeßnetz"

An 20 Standorten aus dem Bodenmeßnetz Baden-Württemberg wurden 25 Proben entnommen. Auch hier handelt es sich um eine Profilbeprobung, wobei an Waldstandorten Horizonte des Mineralbodens und der Auflage beprobt wurden. Die Standorte liegen gezielt in emittententfernen Regionen. Sie eignen sich daher für die Ermittlung des ubiquitären Niveaus. Die Probenahme fand zwischen 1985 und 1987 statt. Das Programm enthält Proben von Acker-, Wald- und Grünland-Standorten.

"Dioxin Landwirtschaft"

Das Projekt umfaßt 100 Probenahmestellen mit ebensovielen Oberflächenmischproben. Die Probenahme erfolgte zwischen 1981 und 1990. Dieses Projekt enthält Proben aus Böden mit konventioneller und ökologischer Bewirtschaftung sowie Proben von klärschlammbeaufschlagten Böden.

Bestimmung von Hintergrundwerten in urbanen Gebieten

"Bodenbelastung in Ballungsgebieten"

In den Räumen Rhein/Neckar, Stuttgart und Rheinfelden wurden Bodenuntersuchungen an repräsentativen Flächen durchgeführt, um ein Gesamtbild der Belastung mit Schwermetallen, PCB und PCDD/F in Abhängigkeit von Bodennutzung und Siedlungsalter, unter Berücksichtigung geogener Gehalte und Bodenformen, zu erhalten.

Dioxingehalte von Überschwemmungsgebieten

Im Auftrag des Umweltministeriums wurden Bodenproben von 20 Überschwemmungsgebieten auf PCDD/F und zum Teil auf Schwermetalle und PCB untersucht. Die Probenahme erfolgte an 11 Flüssen des Landes. An Neckar, Enz und Donau wurden verschiedene Überschwemmungsgebiete mehrerer Flußabschnitte beprobt, um Hinweise auf mögliche Tendenzen im Konzentrationsverlauf zu erlangen. Bei allen Gebieten handelt es sich um Grünlandflächen. Es wurden Mischproben mit einer Probenahmetiefe von 0-10 cm entnommen.

3.2 Muster der PCDD/F und räumliche Verteilung der Probenahmestellen

Für die folgenden Auswertungen standen insgesamt 1275 Analysen aus der Bodendatenbank Baden-Württemberg zur Verfügung. Zunächst erfolgte für alle Proben die Ermittlung der Häufigkeitsverteilung für die Einzelkongenere der Dioxine und Furane. Dabei wurde für die höherchlorierten Kongenere eine ubiquitäre Verbreitung gefunden. Die niedersubstituierten waren wesentlich seltener vertreten:

2,3,7,8-TCDD	30 %	2,3,7,8-TCDF	84 %
1,2,3,7,8-PeCDD	50 %	1,2,3,7,8-PeCDF	85 %
1,2,3,4,7,8-HxCDD	56 %	1,2,3,4,7,8-HxCDF	86 %
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	98 %	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	97 %
OCDD	99,8 %	OCDF	94 %

Heptachlorierte und Octachlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane sind praktisch in allen Bodenproben vertreten. Das 2,3,7,8-TCDD - Isomer "Seveso-Dioxin" wurde nur in 30% der Proben nachgewiesen. Generell gilt, daß Furane wesentlich häufiger in den Proben enthalten sind als Dioxine.

Die Kongenerenverteilung ist geprägt vom Entstehungsprozess der PCDD/F. Wie Abbildung 4 zeigt, sind die "Muster" von Proben mit ubiquitären Hintergrund-Gehalten deutlich von Bodenproben aus Rastatt zu unterscheiden. Unter günstigen Bedingungen ist es möglich, mit Hilfe statistischer Verfahren eine Zuordnung von Bodenkontaminationen zu einer Quelle nachzuweisen.

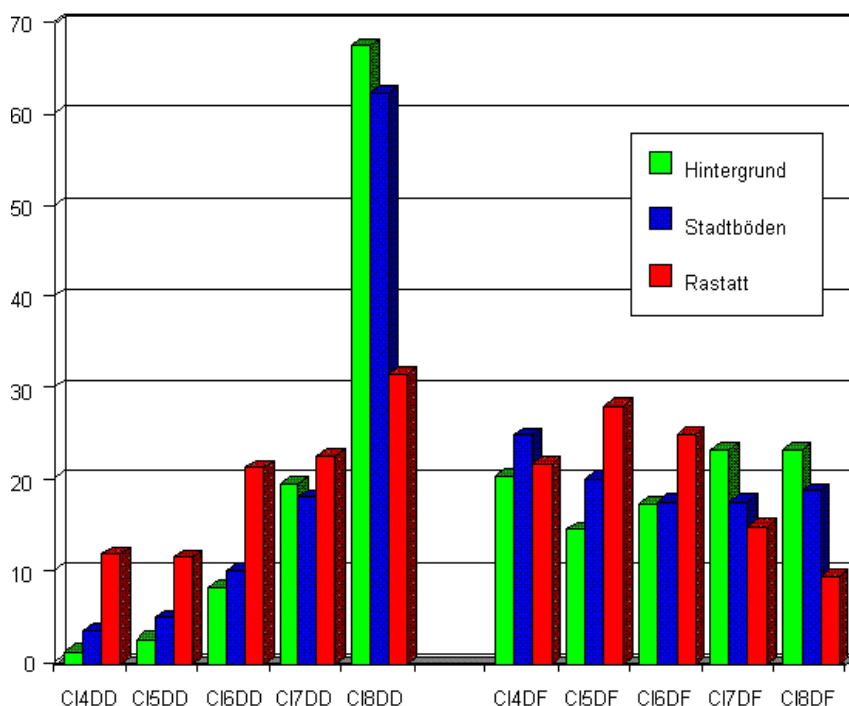
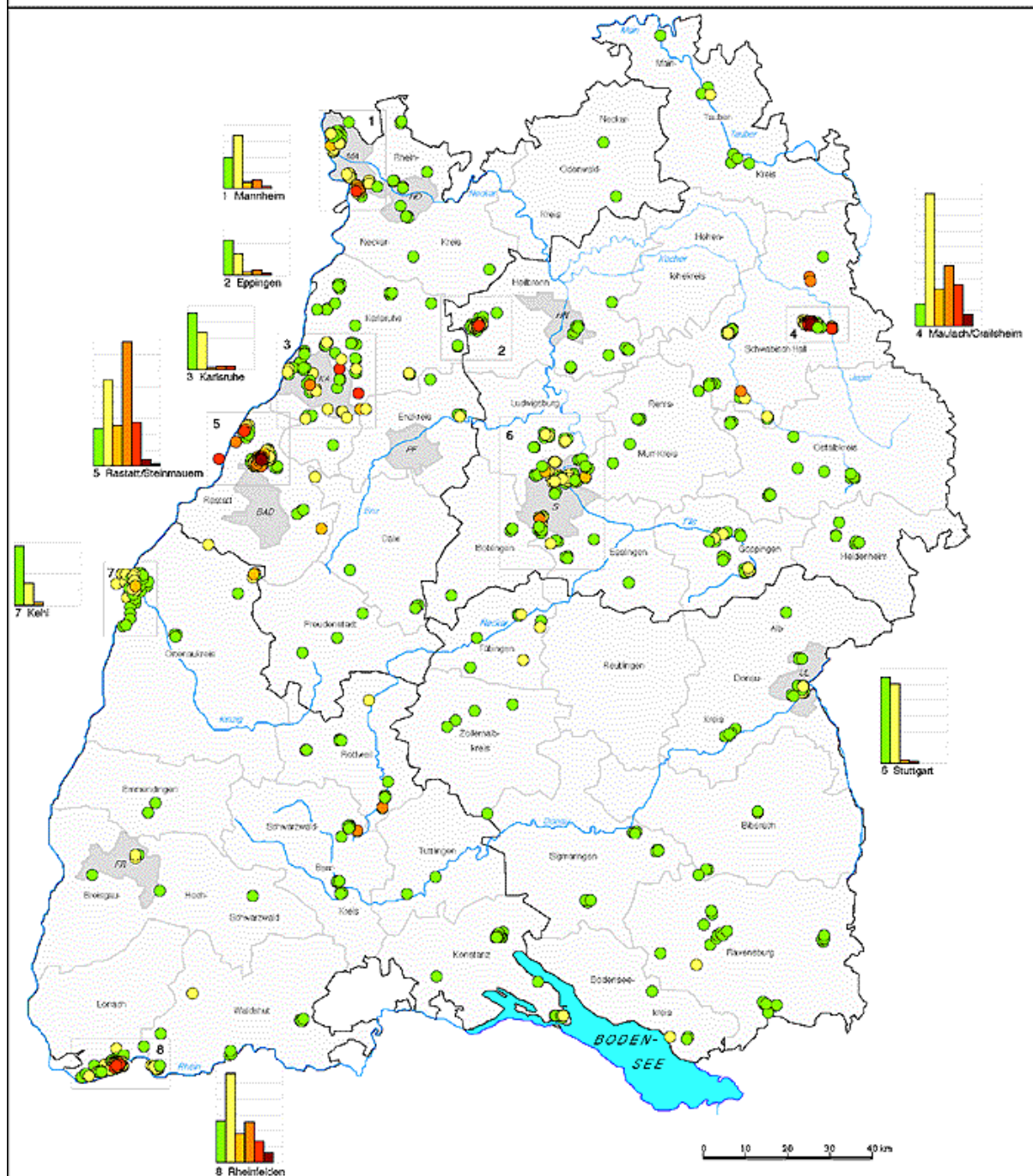
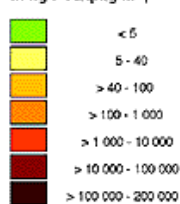
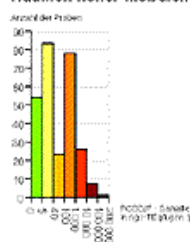


Abb. 4: Homologenprofile verschiedener Stichproben (Gewichtsprozent)

Bodenzustandskataster Baden-Württemberg

DIOXINE IN BÖDEN BADEN-WÜRTTEMBERGS

Stand: Oktober 1991

PCDD/F - Gehalte
in ng I-TEQ/kg m THäufigkeitsverteilung der
PCDD/F - Gehalte
in Ballungsgebieten bzw.
Räumen hoher Maßdichte

Städtkreise

BAD	Baden-Baden
FR	Freiburg
HD	Hildesheim
HE	Heidelberg
KA	Karlsruhe
MA	Mannheim
PF	Pforzheim
ST	Stuttgart
UL	Ulm

Verwaltungsgrenzen

—	Regierungsbezirk
---	Landkreis
---	Stadtkreis

Herausgeber und Kartengrundlage:
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Kartografie:
Referat 51-Bodenschutz
Kartographie:
Ritter C.

© LU/Baden-Württemberg 1992

Wie aus der Karte ersichtlich ist, liegt der Auswahl von Probenahmepunkten kein regelmäßiges Raster zugrunde. Vielmehr orientiert sich die Probenahme an Flächen, die repräsentativen Charakter für bestimmte Fragestellungen (Grundgesamtheiten) besitzen sowie an Gebieten mit höherer Belastung. Lokale Belastungssituationen in Rastatt, Rheinfelden usw. sowie Ballungsräume und stark industrialisierte Gebiete zeigen die höchste Beprobungsdichte. Aus Darstellungsgründen sind die am dichtesten beprobten Flächen in der Karte zusätzlich mit Histogrammen versehen.

Die Karte zeigt, daß Durchschnittsbetrachtungen über alle Proben hinweg für das gesamte Land, für einzelne Regierungsbezirke oder für andere Verwaltungseinheiten keine sinnvollen statistischen Zahlen ergeben, da Proben aus lokal begrenzten, stark belasteten Flächen mit Proben aus ländlichen unbelasteten Gebieten zusammengeworfen würden. Für konkrete Fragestellungen sind die Daten neu zu gruppieren.

3.3 Grundgehalte in Böden

Polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte Dibenzofurane sind aufgrund ihres Umweltverhaltens ubiquitär verteilt. Sie sind in allen Böden Baden-Württembergs nachweisbar. Da PCDD/F sehr immobil sind, reichern sie sich in den oberen Bodenschichten an. Eine Beprobung dieser Schichten im emittenten- und siedlungsfernen Gebieten gibt die ubiquitäre Belastungssituation im wesentlichen wieder.

3.3.1 Ubiquitäre Gehalte in Böden

Zur Abschätzung der ubiquitären Dioxin- und Furangehalte in Böden stehen Proben von Waldböden, aus dem Bodenmeßnetz, Referenzproben von ländlichen Räumen aus dem Emittentenmeßprogramm sowie von landwirtschaftlich genutzten Böden zur Verfügung.

Gehalte im ländlichen Raum

In die Erhebung der Hintergrundgehalte landwirtschaftlich genutzter Böden gehen 79 Oberflächenproben aus den Jahren 1981 bis 1990 ein. Die Probenahmetiefe liegt bei Ackerstandorten im Bereich der Bearbeitungstiefe (bis zu 30 cm). Bei Grünlandstandorten wurde überwiegend bis 10 cm beprobt.

Tab. 7: PCDD/F-Gehalte landwirtschaftlich genutzter Böden (ng I-TEq/kg mT)*

	Anzahl	Median (arithm. Mittel)	25-tes Perzentil	75-tes Perzentil
Gesamt	79	0,6 (1,1)	0,3	1,3
Acker	40	1,0 (1,5)	0,1	2,0
Grünland	39	0,4 (0,7)	0,2	0,9

Die Dioxingehalte in Proben aus landwirtschaftlich genutzten Böden Baden-Württembergs liegen durchschnittlich deutlich unter 1 ng I-TEq/kg. Mehr als 75 % aller Proben liegen noch unter 1,3 ng I-TEq/kg. Weitere Untersuchungen dürften das Ergebnis nicht wesentlich beeinflussen, da die Streuung der bisher ermittelten Werte gering ist.

*) Für die Häufigkeitsverteilung von PCDD/F in allen Stichproben liegt ein linkssteiles Verteilungsmuster vor. Niedrige Werte sind überproportional häufig im Vergleich zu hohen Werten. Daher ist der Median (50-tes Perzentil) das zur Beschreibung mittlerer Gehalte am ehesten geeignete Maß. Das häufig angewandte arithmetische Mittel ist gegenüber "Ausreißern", die bei Schadstoffanalysen von Böden immer wieder vorkommen und gegenüber nicht normalverteilten Grundgesamtheiten, sehr empfindlich. Die Daten werden deshalb statistisch mit dem Median sowie den Streumaßen 25. Perzentil bzw. 75. Perzentil beschrieben. Durch die drei Angaben kann der Leser ein Bild der Verteilung erhalten.

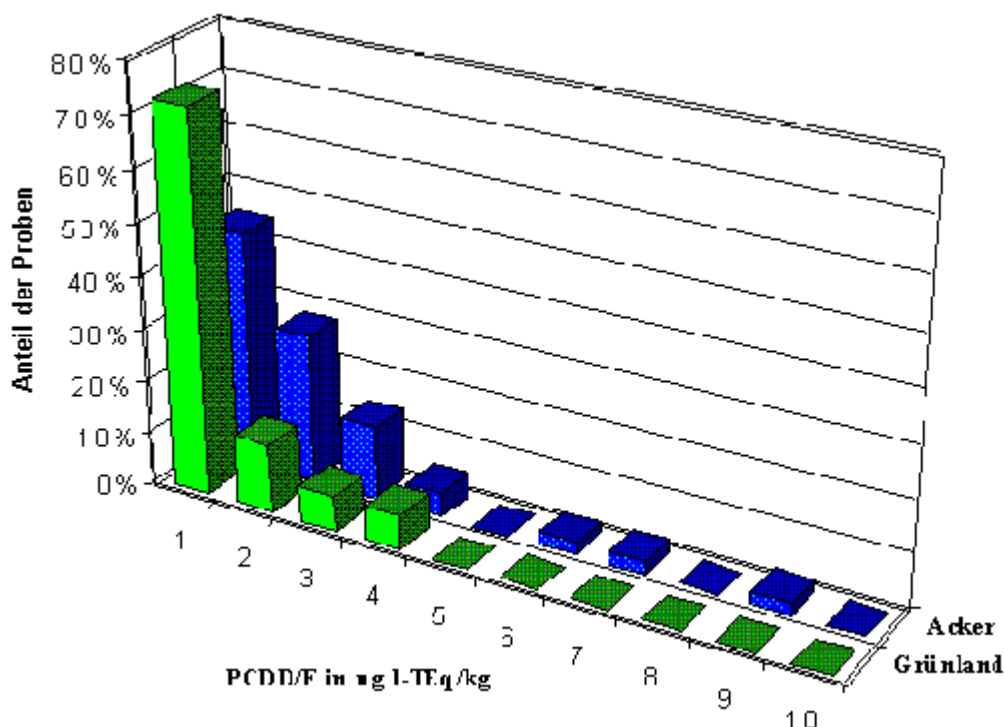


Abb. 5: Verteilung der PCDD/F-Gehalte landw. Böden (40 Ackerstandorte und 39 Grünlandstandorte). Die PCDD/F-Gehaltsangaben 1,2,3... stehen für die Gehaltsklassen 0-1, >1-2, >2-3... ng I-TEQ/kg m_T.

Die etwas niedrigeren Dioxingehalte in Grünlandböden überraschen, da durch die geringe Beprobungstiefe (0-10 cm) höhere Konzentrationen zu erwarten waren als in den durch Bodenbearbeitung "verdünnten" Oberbodenhorizonten bei Ackernutzung. Die über die Luft eingetragenen PCDD/F reichern sich zunächst auf der "Bodenbedeckung" an. Da bei Grünland der überwiegende Teil der Bodenbedeckung bei der Ernte aus der Fläche entfernt wird (Heu, Silage, Grünfutter), wird gleichzeitig auch ein Teil der PCDD/F aus der Fläche entzogen. Bei ackerbaulich genutzten Flächen bleibt in der Regel der größte Teil der Bodenbedeckung (z.B. Zuckerrübenblatt, Stroh, Kartoffelkraut) auf dem Boden zurück, und führt somit zu einer Anreicherung der PCDD/F in den Böden. Weiterhin tragen Ackerflächen über eine längere Zeit des Jahres keine bzw. keine geschlossene Pflanzendecke (Schwarbrache).

Unterschiede im Wertebereich von 0 - 1 ng I-TEQ/kg dürfen allerdings nicht überinterpretiert werden, da die Meßwerte für die 2,3,7,8-substituierten Dioxine und Furane bei den Untersuchungen zum Hintergrundgehalt häufig dicht an der Nachweisgrenze /34/ der verwendeten Analyseverfahren liegen (in der Regel = 1 ng/kg für die Einzelisomere).

Hintergrundgehalte in Waldböden

Bei der Untersuchung von Waldböden werden Auflage aus überwiegend organischer Substanz und Mineralboden unterschieden. Die Auflage besteht nahezu ausschließlich aus organischer Substanz mit einem durchschnittlichen Raumgewicht von 0,3 g/cm³. Die humosen Bodenbestandteile in der Auflage bedingen eine starke Sorption von PCDD/F. Der Oberboden enthält überwiegend mineralische Komponenten mit geringem Anteil organischer Substanz. Das durchschnittliche Raumgewicht liegt ungefähr bei 1,1 g pro cm³.

Tab. 8: Hintergrundgehalte in Waldböden (ng I-TEq/kg m²)

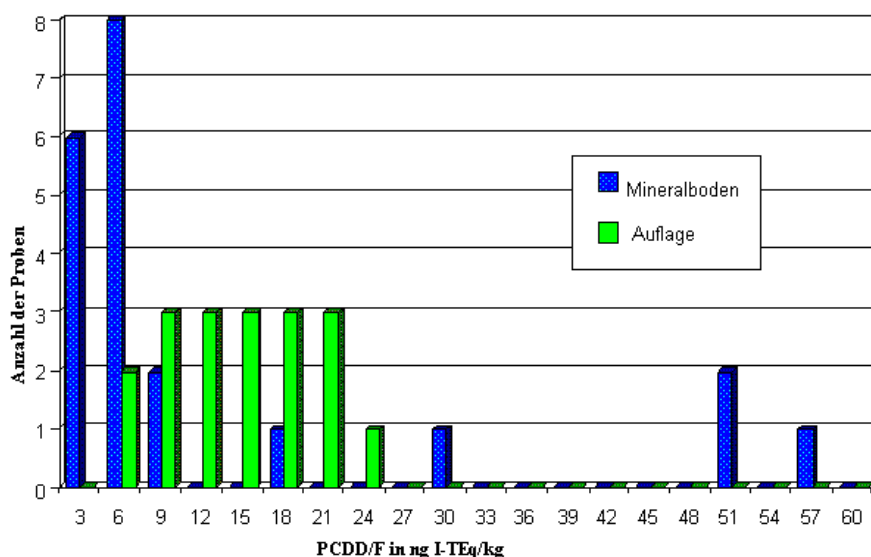
	Anzahl	Median (arithm. Mittel)	25-tes Per- zentil	75-tes Per- zentil
Auflage	18	16 (23)	12	27
Oberboden	15	4 (12)	3,7	7

Die Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß die Waldböden von den Böden mit anderen Bodennutzungen unterschieden werden müssen. Die Anreicherung von organischen Schadstoffen in Waldböden ist für andere Stoffe, wie z. B. polyzyklische Aromate oder auch für Blei bereits bekannt. Ein Vergleich der Bodengehalte je m² bei unterschiedlicher Bodennutzung ist in Kapitel 3.6 aufgeführt.

In den **Auflagen** von Waldböden muß aufgrund 33 untersuchter Proben mit einem durchschnittlichen PCDD/F-Gehalt von 16 ng I-TEq/kg gerechnet werden.

Die **mineralischen Oberböden** in Waldstandorten weisen einen durchschnittlichen Gehalt von 4 ng I-TEq/kg auf. Bedingt durch eine große Streuung im oberen Konzentrationsbereich (s. Abb. 6) weicht der arithm. Mittelwert (12 ng I-TEq/kg) sehr deutlich vom Median ab.

Abb. 6: Verteilung der PCDD/F-Gehalte in Auflagen und Mineralböden von Waldstandorten:



3.3.2 Gehalte in durch Siedlung und Industrie geprägten Böden

Neben der Ermittlung emittentenferner, ubiquitärer Bodengehalte ist es von besonderem Interesse, auch den direkten anthropogenen Einfluß in Abhängigkeit von Industrie- bzw. Siedlungsdichte zu bestimmen. Außerdem sind Einflüsse von Emissionen aus Industrieanlagen standortbezogen zu bewerten. Dies kann sinnvoll nur dann geschehen, wenn entsprechende Angaben für die Hintergrundgehalte der einzelnen Standorte vorliegen.

Böden in urbanen Bereichen sind im allgemeinen kleinflächig genutzt und äußerst heterogen. So liegen intensiv bewirtschaftete Kleingärten, durch Emissionen aus Verkehr und Industrie beeinflusste Vorgärten, Verkehrsinseln und Ödland, mit Material unbekannter Herkunft aufgefüllte Parkanlagen nebeneinander.

Um exakte Angaben über Grundgehalte in den stark gegliederten Flächen zu ermitteln, müsste jede Fläche mit einer speziellen Lage, Nutzung oder Vorgeschichte unter Berücksichtigung sämtlicher Rahmenbedingungen repräsentativ beprobt werden, ein unüberschaubares und unbezahlbares Unterfangen. Aus diesem Grunde sind die im folgenden genannten Werte nur als Anhaltspunkte zu verstehen, um Größenordnung und Spektrum der Bodengehalte erkennen zu können.

Aus den in der Bodendatenbank gespeicherten Dioxinuntersuchungen stellte die LfU zwei Stichproben zusammen, die zur Bewertung von siedlungs- und industriebeeinflussten Böden ausreichende Hinweise liefern:

Gehalte durchschnittlich besiedelter Gebiete

Zur Ermittlung flächenhafter Bodengehalte in durchschnittlich besiedelten Gebieten wurden ausschließlich Proben von solchen Flächen herangezogen, die durch Ausbreitungsberechnungen als Referenzstandorte für die ortsüblichen Hintergrundgehalte ermittelt wurden. Bodenproben aus den Industrie- und Siedlungszentren Stuttgart, Mannheim und Karlsruhe wurden ausgeschlossen. Als Datengrundlage dienen 43 Proben.

Tab. 9: PCDD/F-Gehalte in Böden durchschnittlich besiedelter Gebiete (ng I-TEQ/kg mT)

	Anzahl	Median	25-tes Perzentil	75-tes Perzentil
Landw. Nutzung	30	0,5	0,2	0,9
Parkflächen	8	1,6	1	3,9
Gärten	5	3	1,5	6

Landwirtschaftlich genutzte Böden im Bereich durchschnittlich besiedelter Gebiete unterscheiden sich demnach nicht in ihren Gehalten von den landwirtschaftlich genutzten Böden im ländlichen Raum. Der Einfluß der Emissionen aus Siedlung, Verkehr und Industrie macht sich offenbar nicht in einer Höherbelastung dieser Böden bemerkbar.

In Böden von Parkflächen, die in der Regel zentral in den Siedlungsbereichen liegen, sind die Gehalte deutlich höher. Sie liegen in der Regel zwischen 1 und 3,9 ng I-TEQ/kg.

Die höchsten Gehalte sind in Hausgärten zu finden. Die Böden weisen mehrheitlich Gehalte zwischen 1,5 und 6 ng I-TEQ/kg auf.

Gehalte stark besiedelter und industrialisierter Gebiete

Dieser Ansatz repräsentiert eine Stichprobe (81 Proben) aus den Städten Stuttgart, Karlsruhe und Mannheim. Ein Teil der Proben entstammt Flächen, die untersucht wurden, weil ein Verdacht auf eine Kontamination durch örtliche Gegebenheiten vorlag. So sind einige erhöhte Werte in der Stichprobe enthalten, die von lokalen Kontaminationen herrühren. Es ist aber nicht möglich, solche Proben mit einem nachvollziehbaren Verfahren herauszufiltern und auszuschließen. Dies führt zwangsläufig zu

etwas höheren Werten als eine "repräsentative" Untersuchung von Böden in den heterogenen Stadtgebieten und ist bei der Interpretation der Ergebnisse zu beachten.

Tab. 10: PCDD/F-Gehalte in Stadtböden (ng I-TEq/kg mT)

	Anzahl	Median	25-tes Perzentil	75-tes Perzentil
Landw. Nutzung	27	5	2	7
Park	26	11	7	19
Garten	12	20	10	74

Im Vergleich zu den bisher ermittelten PCDD/F-Konzentrationen weisen die Stadtböden deutlich höhere Gehalte auf:

Die PCDD/F-Gehalte **landwirtschaftlich genutzter Flächen** liegen in den drei Stadtgebieten mit 2 - 7 ng I-TEq/kg höher als in Böden außerhalb von Stadtgebieten. Der Flächenanteil dieser Böden an der gesamten landwirtschaftlichen Fläche des Landes ist allerdings gering.

Die Böden in **Parkanlagen** zeigen ebenfalls deutlich erhöhte PCDD/F-Gehalte. Diese liegen im Mittel bei 11 ng I-TEq/kg.

Die Stichprobe von **Gartenböden** aus stark besiedelten Gebieten weist mit durchschnittlich 20 ng I-TEq/kg die höchsten Gehalte auf. Die Werte streuen allerdings stark. Der Wert von 5 ng I-TEq/kg wird in allen Proben überschritten. Hier sind noch weitere Untersuchungen angezeigt. Für die hohen Belastungen dürfte u.a. die Nähe zu den PCDD/F-Quellen "Hausbrand" und "Verkehr", die früher übliche Ausbringung von Aschen sowie die intensive Anwendung von eigenen oder zugekauften Komposten und die früher häufig übliche Anlage von Feuerstellen ausschlaggebend sein.

3.3.3 Einfluß der Entfernung zu Siedlungs- und Industriegebieten

Um die Lage des Probenahmestandortes neben der Nutzung als zusätzliche Einflußgröße zu untersuchen, wurden Proben von Verdichtungsräumen und Proben von Flächen außerhalb von Verdichtungsräumen einander gegenübergestellt und in Abhängigkeit von der Entfernung zur besiedelten bzw. industrialisierten Fläche ausgewertet. Als Verdichtungsräume wurden die Ballungsräume Stuttgart, Mannheim und Karlsruhe sowie der Raum Freiburg definiert.

Tab. 11: Einfluß der Lage des Probenahmestandortes auf die Dioxingehalte von Böden (ng I-TEQ/kg mT):

Probenahmeort	Anzahl Proben	Median	25-tes Perzentil	75-tes Perzentil
Verdichtungsraum (Ballungsraum)				
Siedlungsbereich	65	4,5	2,3	7,0
Randbereich (> 250m Entfernung)	34	1,3	0,7	1,9
Außerhalb Verdichtungsraum (durchschnittl. besiedelte Gebiete)				
Siedlungsbereich	36	2,2	1,3	3,6
Randbereich (> 250m Entfernung)	110	0,8	0,4	1,6

Wie zu erwarten, ist ein abgestuftes Gehaltsniveau zwischen dem Verdichtungsraum und den Proben außerhalb von Verdichtungsräumen erkennbar. Dies bestätigt ebenfalls die in 3.3.2 gefundenen Werte, wo in landwirtschaftlich genutzten Böden im urbanen Bereich ca. 5-mal höhere Gehalte gemessen wurden als in Böden im ländlichen Raum.

Neben der Zuweisung zu den genannten Räumen erfolgte noch eine Unterteilung der Probenahmestellen in solche, die innerhalb von Siedlungsflächen liegen (Siedlungsbereich) und solche, die zumindest 250 m von bebauter Fläche entfernt sind (Randbereich).

Aus dem Unterschied zwischen Proben innerhalb und außerhalb von Siedlungsbereichen ist erkennbar, auf welcher kürzeren Entfernung die Konzentration abklingt. Schon wenige hundert Meter von Siedlungs- bzw. Industriegebieten entfernt ergeben sich Werte nahe den ubiquitären Hintergrundgehalten.

3.4 Gehalte in Böden im Umfeld bekannter Emittenten

Die in Baden-Württemberg bekannt gewordenen Standorte mit zum Teil extrem hohen PCDD/F-Gehalten in Boden, Staub, Pflanzen und anderen Medien, prägen noch weithin die Diskussion über die Belastungssituation des Landes. Standorte mit hohen Belastungen wurden in Rastatt, Crailsheim-Maulach, Eppingen und in Rheinfelden ermittelt. Als Ursache für die Dioxinbildung sind Metallschmelze, Verschmelzung von Kabeln, die Produktion von PCP-Na sowie Produktionsverfahren der Chloralkali-Chemie verantwortlich. Eine detaillierte Beschreibung der Fälle wurde für den Untersuchungsausschuss des Landtages von Baden-Württemberg erstellt. /35/

Für den vorliegenden Bericht sind in erster Linie die PCDD/F-Gehalte der Böden sowie das Verteilungsbild an den Standorten von Interesse. Allen Standorten ist gemeinsam, daß die Emissionen nicht nur aus einer einzigen Quelle z.B. einem Schornstein erfolgte. So wurden auch Kabel auf den Betriebsgeländen direkt auf dem Hof verschmolzen, zum Teil entwich die dioxinhaltige Abluft aus Entlüftungsschächten, die wenige Meter über dem Boden endeten. Welche Mengen, wann und in welcher Quellhöhe emittierten, läßt sich im Nachhinein nicht mehr feststellen.

3.4.1 Standort Rastatt

In der 1986 stillgelegten Firma Fahlbusch wurden über Jahre hinweg Altmaterialien incl. Kabelabbrandaschen verarbeitet und Altkabel zur Metallrückgewinnung verarbeitet.

Die ersten Bodenproben wurden 1986 im Rahmen des vom Land geförderten Forschungsvorhabens "Belastung der Umwelt mit Dioxinen" analysiert. Erst durch diese Untersuchungen wurde der in Rastatt vorliegende Produktionsvorgang als Dioxinquelle erkannt. Bis zum Jahre 1992 wurden insbesondere die Böden mit über 200 Proben umfassend untersucht. Die höchste Bodenbelastung lag bei 110.800 ng TE/kg (siehe auch Karte). Hinzu kamen ca. 30 Staubproben vom Firmengelände (Maximum bei 600.000 ng TE/kg) sowie 35 Dachstaubproben (Maximum bei nahezu 600.000 ng TE/kg) und 10 Staubproben aus Wohnräumen. Des Weiteren wurden zur Feststellung der möglichen Dioxinaufnahme durch den Verzehr von Pflanzen Aufwuchsproben untersucht und dabei ein Dioxingehalt bis 133,6 ng/kg in einer Salatprobe festgestellt.

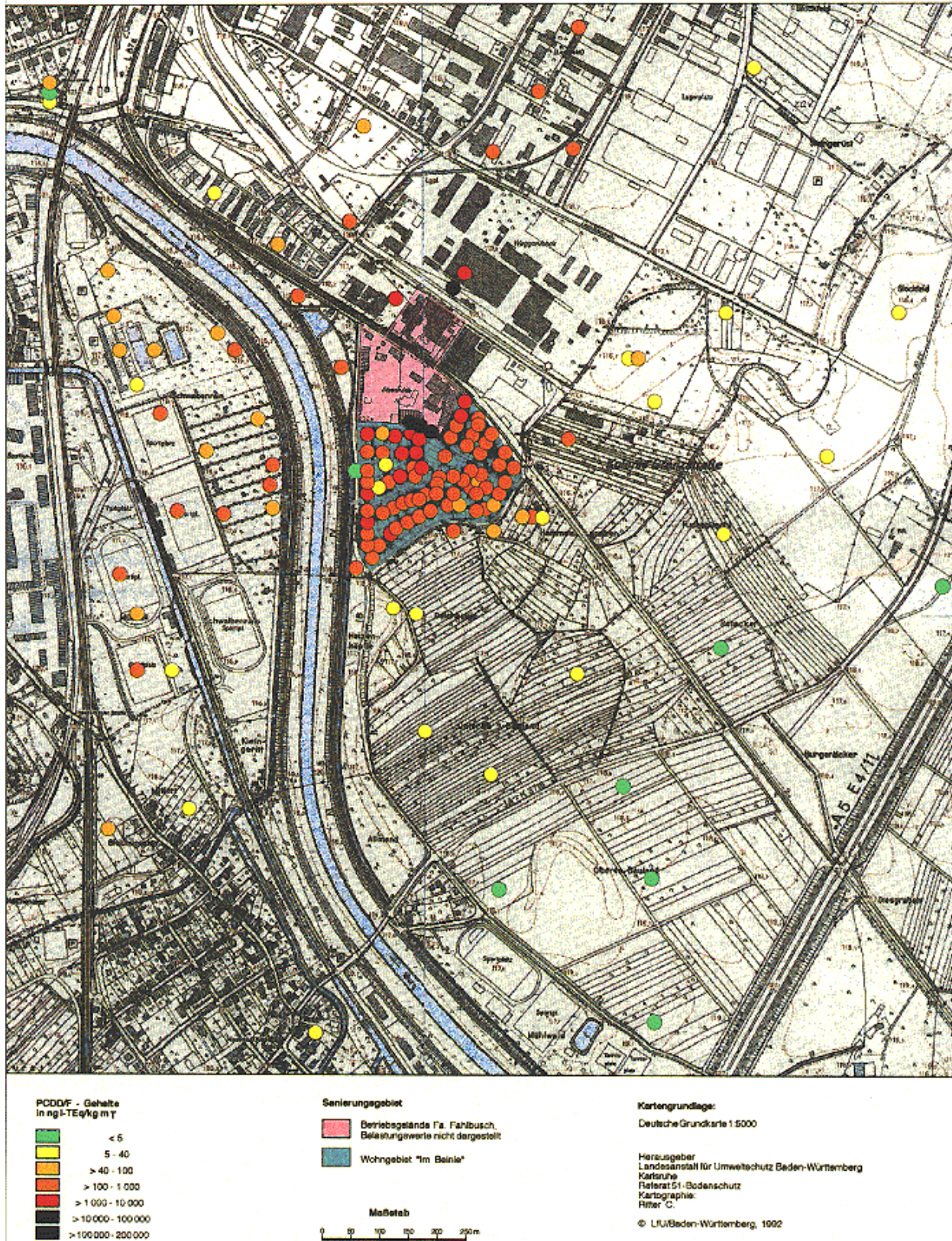
In die Bewertung der Dioxinbelastungen wurde das Bundesgesundheitsamt eingeschaltet /36/ Aus Vorsorgegründen wurde empfohlen:

- Böden mit Gehalten von 5-40 ng TE/kg nur noch eingeschränkt landwirtschaftlich zu nutzen
- bei Bodengehalten im Bereich von 40 ng TE/kg bis 1.000 ng TE/kg Gras und eventuell Büsche/Bäume anzupflanzen, wobei eine Verwertung von Pflanzenteilen als Tierfutter oder Nahrungsmittel in jedem Fall vermieden werden sollte
- bei Bodengehalten über 1.000 ng TE/kg den Boden nach Maßgabe der Dioxin/Furan-Eindringtiefe auszutauschen

Das Regierungspräsidium Karlsruhe wies Gebiete mit entsprechenden Anbauempfehlungen und Grundstücke zur Bodensanierung (Bodenaustausch) aus. Das beim Bodenaustausch angefallene Material wurde auf einer Bauschuttdeponie unter Beachtung spezieller Vorsichtsmaßnahmen (Monobereich, zusätzliche Sohldichtung, Abdichtung mit einer Tonschicht) abgelagert.

Von ca. 70 im Wohngebiet "Im Beinle" liegenden Grundstücken wurde bzw. wird der Boden ausgetauscht. Die Sicherungsmaßnahmen auf dem Betriebsgelände bestehen überwiegend aus dem Rückbau von Anlageteilen und Abbruchmaßnahmen von Gebäuden.

Bodenzustandskataster Baden-Württemberg
DIOXINGEHALTE IN BÖDEN VOR DER SANIERUNG
 Rastatt - Fahlbusch



3.4.2 Standort Crailsheim-Maulach

Die Firma Hölzl betrieb auf der Gemarkung Crailsheim-Maulach bis 1985 eine Anlage zur Wiedergewinnung des in Kabeln enthaltenen Kupfers. Die ersten Proben (Filterstaub) wurden 1985 im Rahmen des Forschungsvorhabens "Belastung der Umwelt mit Dioxinen" analysiert. Bei einer nachträglichen Umrechnung der PCDD/F-Gehalte ergaben sich Werte von ca. 22.250 ng TE/kg und 50.000 ng TE/kg. In den folgenden Jahren wurden mehr als 200 Bodenproben zur Ermittlung der Belastungsverteilung analysiert (siehe Karte auf nächster Seite). Parallel wurden Aufwuchsproben, Sedimente der Maulach, Heu, Milch, Blutfett, Muttermilch u.a. untersucht.

Die höchsten PCDD/F-Gehalte wurden auf dem Firmengelände der ehemaligen Kabelverschmelungsanlage gefunden.

Durch das Bundesgesundheitsamt wurde aus Vorsorgegründen empfohlen:

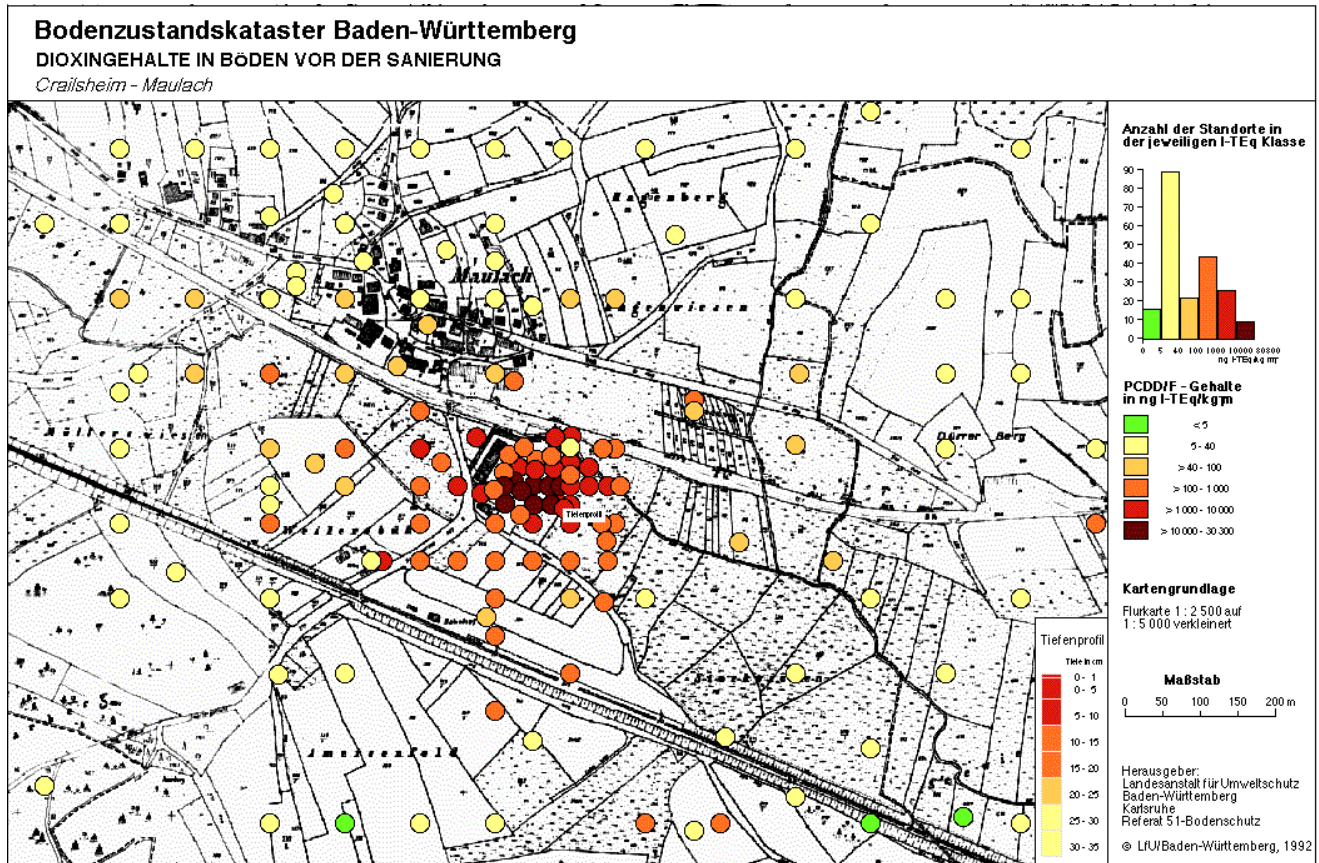
- Böden mit Gehalten von 5 - 40 ng TE/kg nur noch eingeschränkt landwirtschaftlich zu nutzen.
- Bei Bodengehalten von über 40 ng TE/kg, Gras und eventuell Büsche/Bäume anzupflanzen, wobei eine Verwertung von Pflanzenteilen als Tierfutter oder Nahrungsmittel möglichst vermieden werden sollte. Nur wenn sichergestellt werden kann, daß die Dioxinbelastung der zu verwendenden Pflanzen bzw. Pflanzenteile nicht zu einer höheren Belastung von Mensch und Tier führt, können diese als Nahrungsmittel oder Tierfutter verwendet werden.
- Bei Bodengehalten über 1.000 ng TE/kg in Wohngebieten den Boden nach Maßgabe der Dioxin/Furan-Eindringtiefe auszutauschen oder abzudecken.
- Falls Bodengehalte oberhalb 10.000 ng TE/kg außerhalb von Wohngebieten auftreten, diese kontaminierten Flächen aus Vorsorgegründen abzusperren und möglichst zu sanieren.

Der zentrale Bereich der Dioxinbelastung sowie ein angrenzendes hochbelastetes Grundstück wurden inzwischen saniert. Bestandteil der Sanierung waren neben der Dekontamination der Firmengebäude, dem Bodenabtrag und dem Bodenaustausch auch die Entschlammung eines nahegelegenen Gewässers (Maulach). Das kontaminierte Material wurde unter besonderen Sicherungsmaßnahmen in einer speziell dafür eingerichteten Monodeponie gelagert. Böden mit Gehalten über 1.000 ng TE/kg sind z.T. durch einen Zaun gesichert. Sie liegen außerhalb der Ortslage von Maulach.

Auf den gesamten Flächen mit Gehalten über 5 ng I-TEq/kg wird kein Weidebetrieb durchgeführt. Auf Flächen mit über 40 ng I-TEq/kg wird der Grasaufwuchs gemulcht und nicht mehr als Futter genutzt.

Vom Institut für Pflanzenernährung der Universität Hohenheim wurde ein im wesentlichen vom BMFT gefördertes wissenschaftliches Begleitprogramm auf einem hochkontaminierten Grundstück durchgeführt. In dessen Rahmen wurde insbesondere der Transfer von PCDD/F vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen bei unterschiedlichen PCDD/F-Gehalten im Boden und verschiedenen Bodenarten erforscht (Teilergebnisse sind unter Kapitel 1.3.5 dargestellt). Folgeuntersuchungen werden vom Land Baden-Württemberg gefördert.

Eine abschließende Bewertung kann erst nach Abschluß der Untersuchungen der Universität Hohenheim erfolgen.



3.4.3 Standort Eppingen

Nachdem Anfang 1985 im Filterstaub einer Verschwelungsanlage PCDD/F festgestellt wurden, reduzierte die Firma in Abstimmung mit dem Gewerbeaufsichtsamt die Verschwelung. Nachdem auch im Reingas Anfang 1986 PCDD/F nachgewiesen wurden, wurde die Anlage nur noch eingeschränkt betrieben. Im Juli 1987 wurde die Anlage vorläufig stillgelegt. Inzwischen ist die immissionsschutzrechtliche Genehmigung zum Betrieb der Anlage erloschen. Eine Untersuchung von Böden erfolgte ab 1987. Ziel war es, die Bodengehalte innerhalb und außerhalb des Firmengeländes zu erkunden, sowie durch Umfeldproben eine Abgrenzung der Belastungsflächen vorzunehmen.

Das Spektrum der Dioxinbelastungen von über 30 Bodenproben lag zwischen 4 und 360 ng I-TEq/kg Boden. Die höchsten Bodengehalte wurden auf dem Betriebsgelände festgestellt. Die Werte außerhalb des Betriebsgeländes lagen zwischen 4 und 39 ng I-TEq/kg.

Untersuchungen im Stadtgebiet von Eppingen im Jahre 1990 ergaben Werte bis zu 13 ng TE/kg. Die Bodenbelastung ist mit Gehalten, wie sie auch anderswo im urbanen Bereich gefunden werden, durchaus vergleichbar.

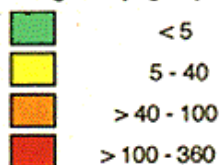
Gemäß den Empfehlungen des BGA zu den Belastungen in Rastatt und Crailsheim-Maulach erfolgte in Eppingen eine Empfehlung zur Einschränkung der landwirtschaftlichen Nutzung von Böden mit PCDD/F-Gehalten von mehr als 5 ng TE/kg. Ein Bodenaustausch war nicht erforderlich.

Bodenzustandskataster Baden-Württemberg

Dioxingehalte in Böden

Eppingen

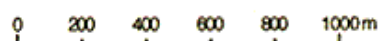
PCDD/F - Gehalte
in ng I-TEQ/kg m T



Kartengrundlage

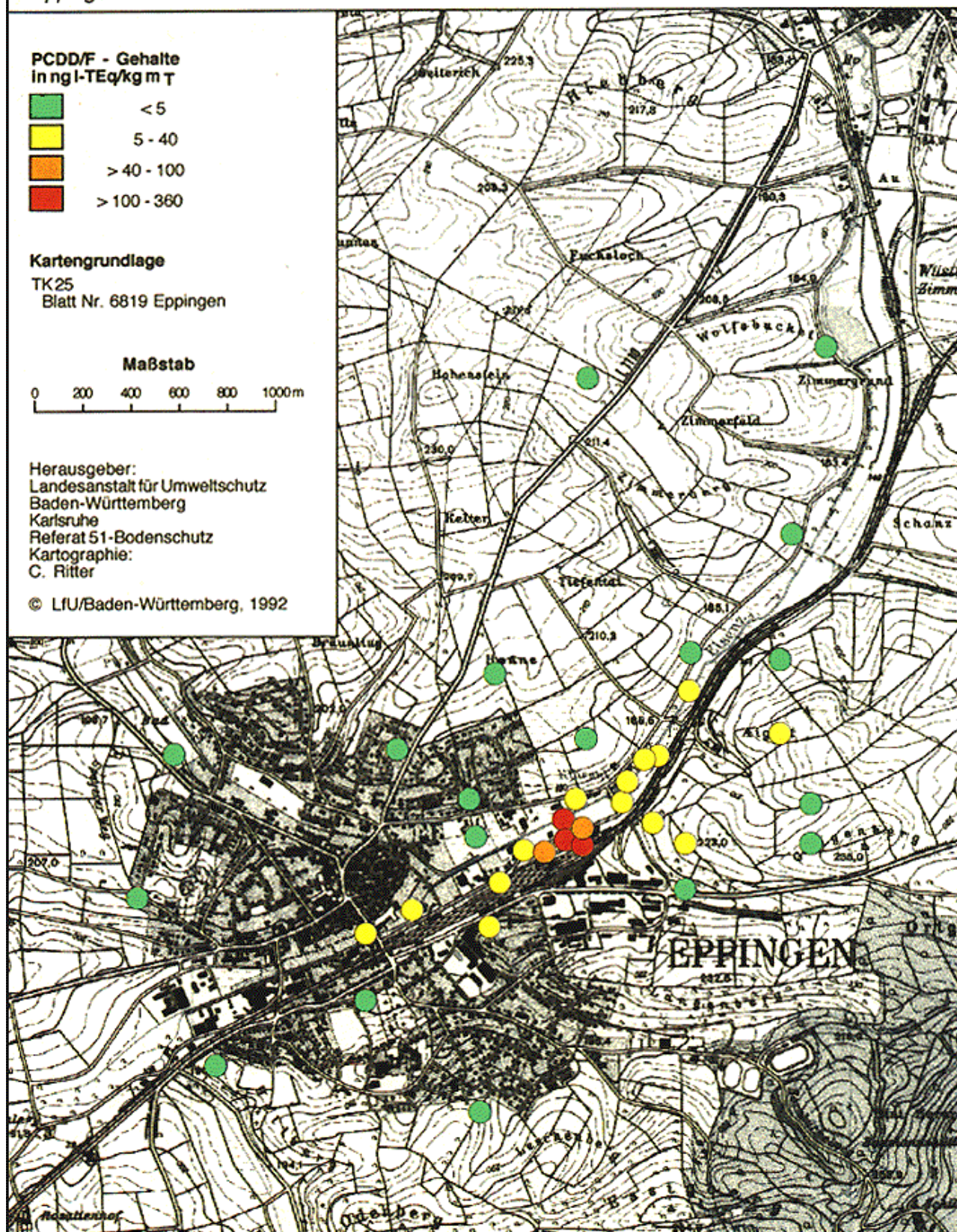
TK25
Blatt Nr. 6819 Eppingen

Maßstab



Herausgeber:
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
Karlsruhe
Referat 51-Bodenschutz
Kartographie:
C. Ritter

© LFU/Baden-Württemberg, 1992



3.4.4 Standort Rheinfelden

Aus dem Gebiet liegen derzeit von 145 Oberbodenproben Meßergebnisse mit PCDD/F-Analysewerten vor, weitere Probenahmen sind erfolgt.

Neben den über den Luftpfad in die Böden immitierten PCDD/F wurden an einer Vielzahl von kleineren Flächen Belastungen festgestellt, die aus früheren Auffüllungen mit kontaminierten Produktionsrückständen, Böden, Stäuben etc. oder deren sekundärer Verschleppung herrühren. Diese Punktbelastungen weisen in aller Regel die höchsten gemessenen PCDD/F-Kontaminationen auf. Für die Abgrenzung von Belastungszonen stellen sie eine besondere Erschwernis dar.

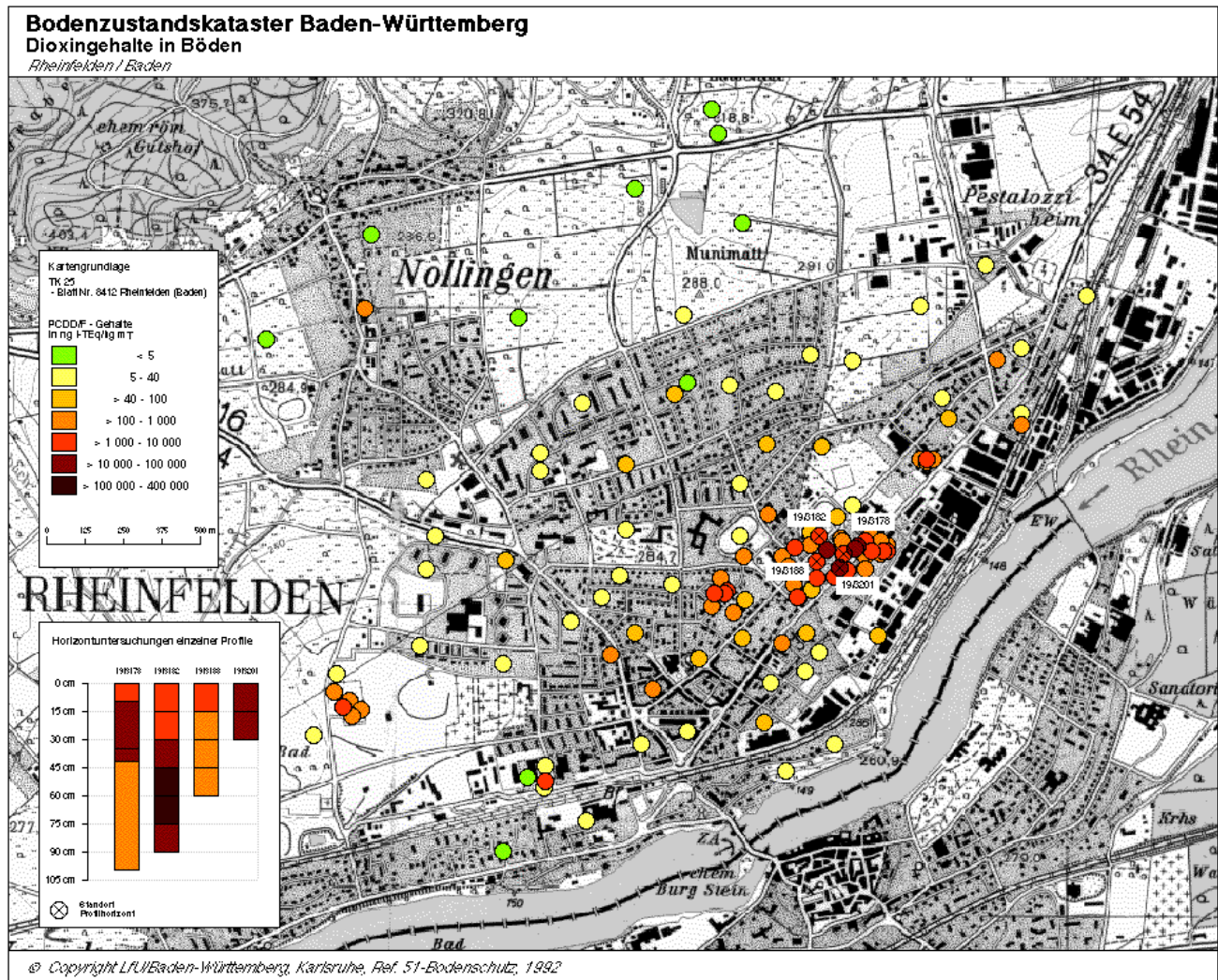
Es muß davon ausgegangen werden, daß ein Teil der PCDD/F-Kontaminationen der Böden, insbesondere im Unterboden bestimmter Bereiche der Stadt Rheinfelden, durch Ablagerungen von Produktionsrückständen der Chloralkalichemie aus der Zeit bis 1920 entstanden sind.

Ein Teil der Oberbodenkontamination dürfte aus der ehemaligen PCP/PCP-Na-Produktion einer 1986 stillgelegten Anlage stammen.

Eine abschließende Bewertung kann zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht erfolgen, da noch weitere Ergebnisse aus Flächen- und Altlastenuntersuchungen ausstehen, die ihrerseits weitere Untersuchungen erforderlich machen können.

Insbesondere für Fragen der Kostentragung von erforderlichen Maßnahmen ist das seit 1. Sept. 1991 in Kraft befindliche Bodenschutzgesetz Baden-Württemberg zugrunde zu legen.

Die Hauptbelastungen liegen inmitten des Siedlungsgebietes Rheinfelden (siehe Karte). Umfangreiche Sanierungsmaßnahmen sind erforderlich. In einem Kindergarten wurden aufgrund der besonderen Gefahrensituation bereits Sicherungsmaßnahmen durchgeführt.



3.4.5 Konzentrationsverlauf der PCDD/F im Umfeld von Emittenten

Vergleicht man die mittleren Gehalte in den Böden in Abhängigkeit von der Entfernung (siehe Abb. 7) zu den Emittenten aller 4 Standorte, so ist eine sehr große Übereinstimmung des Ausbreitungsmusters im Umfeld aller Emittenten festzustellen. Die PCDD/F-Gehalte sind in unmittelbarer Nähe zum Emittenten am höchsten und klingen innerhalb von 300 Metern stark ab. Die Kurven laufen dann ab ca. 500 m langsam aus. Zwischen 1.500 m und 2000 m erreichen die Gehalte die Hintergrundwerte.

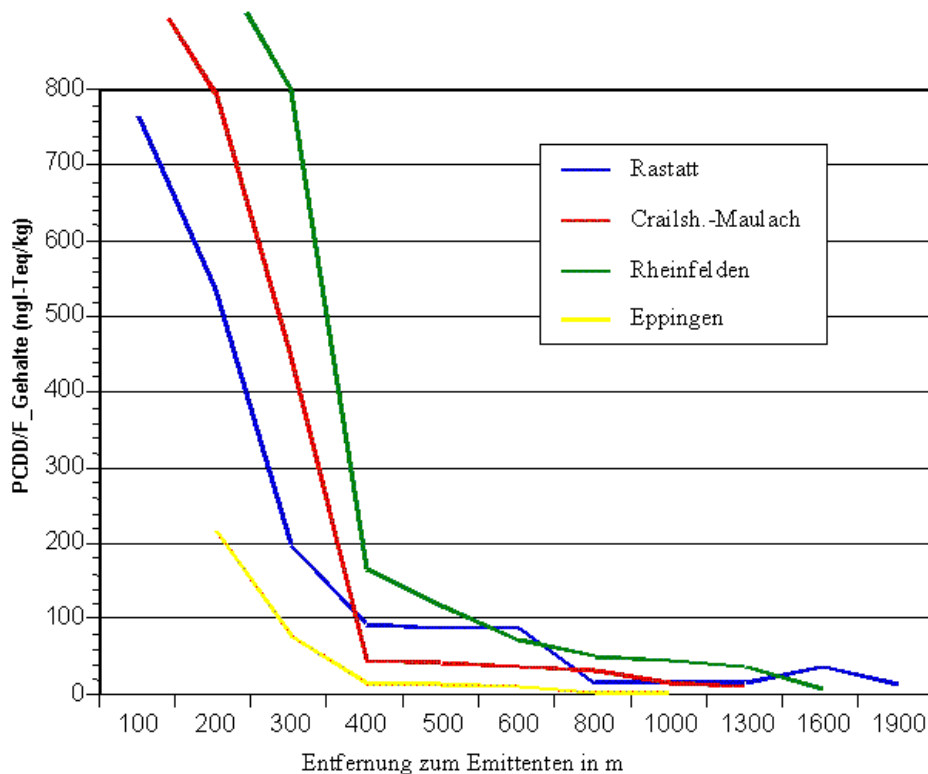


Abb. 7: PCDD/F-Gehalte in Böden in Abhängigkeit von der Entfernung zu Einzelemittenten (Medianwerte gruppiert u. gemittelt)

3.5 Untersuchungen zu Dioxinquellen

3.5.1 Klärschlamm

PCDD/F werden im Abwasseraufbereitungsverfahren einer Kläranlage nicht abgebaut, sondern im Klärschlamm aufkonzentriert und so dem Wasser entzogen. In Klärschlämmen, die zur Ausbringung auf landwirtschaftliche Nutzfläche bestimmt waren, wurden in 19 Proben aus Klärwerken des Landes PCDD/F-Gehalte von 2 ng I-TEq/kg bis 177 ng I-TEq/kg Schlamm-Trockenmasse gefunden. Im Mittel lagen die Werte bei ca. 35 ng I-TEq/kg /37/ (ca. 40 ng TE/kg). Seit Juli 1992 gilt nach der novellierten Klärschlamm-Verordnung (AbfKlärV) ein Grenzwert von 100 ng I-TEq/kg Schlamm-Trockenmasse. Die PCDD/F gelangen als unerwünschte Nebenprodukte aus Herstellungsprozessen, aus Verbrennungsprodukten und aus diffusen Quellen, wie dem Straßenverkehr, in die Klärschlämme /38/.

Wird Klärschlamm auf den Boden ausgebracht, so findet eine Schadstoff - Umverteilung zu Lasten des Bodens statt. Nach dem weitgehenden Abbau der org. Substanz des Klärschlamms bleiben u.a. die PCDD/F im Boden zurück. In 36 Proben von landwirtschaftlich genutzten Böden aus ganz Baden-Württemberg, die mit unterschiedlich hohen Mengen Klärschlamm beaufschlagt wurden, konnten signifikant erhöhte PCDD/F-Gehalte nachgewiesen werden:

Tab. 12: Einfluß der Klärschlammanwendung auf die PCDD/F-Gehalte in landwirtschaftlich genutzten Böden (ng I-TEq/kg mT)

	Anzahl	Median	25-tes Perzentil	75-tes Perzentil
Klärschlammbeaufschlagte Böden	36	1,3	0,7	4,7
Vergleichsproben ohne Klärschlamm	79	0,6	0,3	1,3

Neben dem ubiquitären PCDD/F-Eintrag stellt die Klärschlammausbringung für landwirtschaftlich genutzte Böden bislang offenbar die bedeutendste Dioxinquelle dar.

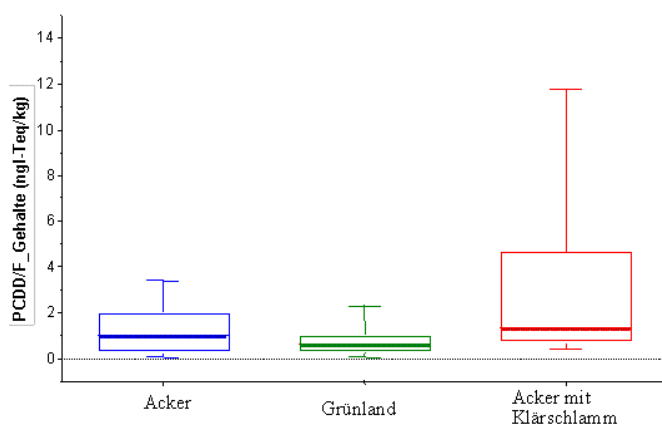


Abb. 8 Gegenüberstellung von landwirtschaftlich genutzten Böden ohne und mit Klärschlammbeaufschlagung /39/

3.5.2 Straßenverkehr

Bereits im Jahre 1978 konnten Mitarbeiter der Firma Dow Chemical /40/ im Ruß von Auspufftöpfen Dioxine nachweisen. Bei der Dioxinentstehung in Verbrennungsmotoren dienen die als Scavenger /41/ eingesetzten Verbindungen Dichlorethan und Dibrommethan als Halogenlieferanten.

Dioxine bzw. Furane, die sich in experimentellen Untersuchungen bei der Verbrennung von Kraftstoff in Kraftfahrzeugmotoren bilden, zeichnen sich durch ein bestimmtes Muster aus. Bei der Verbrennung bilden sich mengenmäßig mehr Furane als Dioxine /42/. Das Mengenverhältnis Furan zu Dioxinen liegt bei einer Verbrennung von Isooktan mit Dichlorethan bei maximal 10:1, bei Zugabe von Dibrommethan bei maximal 3:1. Bei Zugabe des 1,2-Br,Cl- Ethans bilden sich jedoch hauptsächlich gemischthalogenierte, d.h. gleichzeitig bromierte und chlorierte PHalDD/F (Polyhalogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane).

Das Kongenerenmuster der PHalDD/F, wie es bei einer im Kfz-Motor ablaufenden Verbrennung entsteht, entspricht einem sogenannten "2,6"-Typ Muster⁴¹. Bei einer Verbrennung in einer Müllverbrennungsanlage gebildete HalDD/F besitzen hingegen in der Regel ein "2,3"-Typ Kongenerenmuster. Die Unterschiede zwischen den "2,3"- und "2,6"- Mustern erkennt man am deutlichsten an den Isomerenmustern der Tri-, Tetra- und Pentadibenzofurane.

Bei Verwendung von mit Scavengern versetztem Benzin /43/ bilden sich größere Mengen (1.000-10.000 ng/m³ Luft) /44/ hauptsächlich nieder- und gemischthalogener PHalDD/F. Bei Verwendung von unverbleitem Benzin ohne zugesetzte Scavenger, sank die Gesamtmenge gebildeter Dioxine um den Faktor 100. Die Verwendung von Dieselmotoren oder der Einsatz eines Katalysators erniedrigte die gebildete Dioxinmenge nochmals um den Faktor 10.

Untersuchungen wurden auch an quellnahen und quellfernen Standorten durchgeführt⁴¹. Von quellnahen Standorten wurden u.a. folgende Proben analysiert: Staub- und Luftproben aus einer Tiefgarage und aus zwei Autotunnels in der Innenstadt, Auspuffablagerungen, Gras und Bodenproben an einem Autobahnzubringer sowie Schlamm aus einem Wasserablauf an einer Autobahnkreuzung. Die Homologen- und Kongenerenmuster der in den quellnahen Proben gefundenen PHalDD/F stimmen recht gut mit den Mustern der bei den Verbrennungsexperimenten gebildeten HalDD/DF überein. Die toxisch äquivalenten Gehalte der Staubprobe aus der Tiefgarage betragen 21,5 ng TE/kg Probe, die einer Staubprobe aus einem Autobahntunnel 12,8 ng TE/kg Probe.

Als Hauptquelle der von Kfz verursachten PCDD/F-Emissionen erweist sich die Verbrennung von Pb-haltigem Benzin mit zugesetzten halogenhaltigen Verbindungen.

Eine umfassende Untersuchung der PCDD- und PCDF-Gehalte in den Böden an Straßenrändern wurde im Auftrag des Umweltministeriums in Zusammenarbeit zwischen der LfU und der Universität Karlsruhe /45/ durchgeführt. Im Abstand von 1 bis 100 m vom Fahrbahnrand wurden Bodenproben aus 0-5 cm Tiefe, ergänzend auch aus 0-10 cm Tiefe, sowie Bodenprofile bis 50 cm Tiefe untersucht. Ein Kriterium für die Standortauswahl war das Verkehrsaufkommen. Zusätzlich zu den Bodenproben wurde auch auf Straßen gesammeltes Schwemmaterial untersucht.

Die Dioxingehalte korrelieren mit dem Verkehrsaufkommen. An den stark befahrenen Straßen werden die höchsten Gehalte bis in ca. zwei Meter Abstand vom Fahrbahnrand gemessen. Wie aus Abbildung 9 zu erkennen ist, sinkt der PCDD/F-Gehalt ab ca. 2,5 m Entfernung stark ab. In einem Meter Abstand vom Fahrbahnrand liegen die PCDD/F-Gehalte zwischen 3,3 und 55,1 ng I-TEq/kg Boden, in zehn Meter Abstand sind sie auf Werte zwischen 0,9 und 3,3 ng I-TEq/kg Boden abgesunken. Die zehn Meter-Marke bildet eine Grenze, von der an bei den vorliegenden Untersuchungen keine Überschreitung des 5 ng I-TEq/kg Wertes mehr auftritt. Dies gilt auch für die Randzone der bislang mit dem höchsten Verkehrsaufkommen von über 60.000 KfZ/Tag untersuchten Straße.

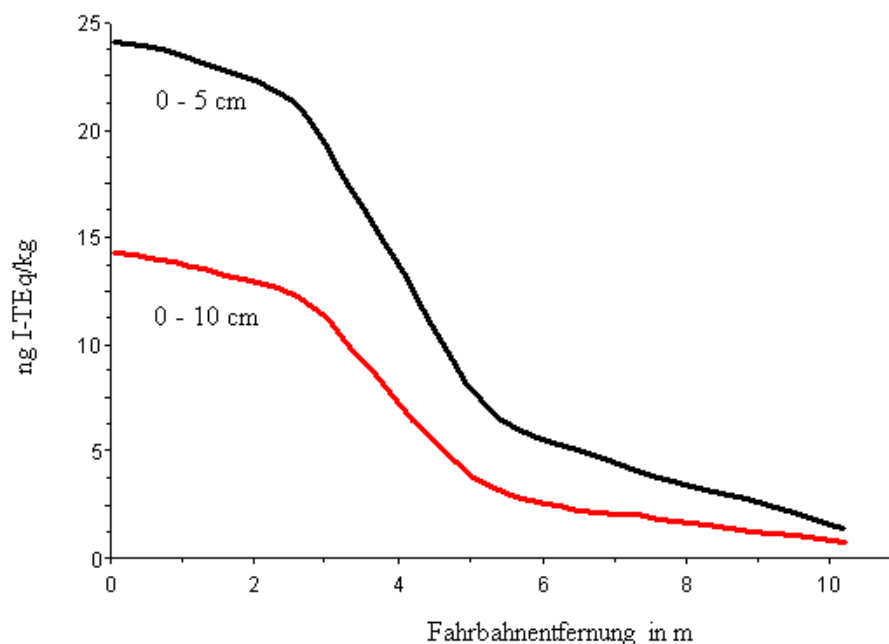


Abb. 9: PCDD/F-Gehalte in straßennahen Böden in Abhängigkeit von der Beprobungstiefe und der Entfernung zum Fahrbahnrand. Schematisierte Darstellung (BAB 5, 50.000 Kfz/Tag in 1990, Alter 32 Jahre)

Die PCDD/F-Gehalte nehmen erwartungsgemäß mit der Bodentiefe ab. Eine Überschreitung von 5 ng I-TEq/kg Boden wird nur in Proben bis zu einer maximalen Tiefe von 20 bis 30 cm gemessen.

Die PCDD/F-Gehalte im untersuchten Schwemmaterial zeigen eine weniger gute Korrelation mit dem durchschnittlichen Verkehrsaufkommen. Neben der Emission von PCDD/F aus Autoabgasen spielen hier die anderen Emissionen des Kfz (z.B. Reifenabrieb) eine größere Rolle. Die Dioxin-Gehalte im Schwemmaterial schwanken zwischen 3,5 und 11 ng I-TEq/kg.

Abschätzung der jährlichen verkehrsbedingten PCDD/F - Emission

Die Hochrechnungen für Kfz-bedingte Dioxinmissionen basieren auf Angaben von Fahrleistungen /46/ sowie auf durchschnittlichen Dioxinmissionen aus mit unterschiedlichem Kraftstoff betriebenen Kfz /47/. Für das Jahr 1989 ergaben sich in Baden-Württemberg folgende Werte:

Tab. 13: Hochrechnung der PCDD/F-Emissionen des Kfz-Verkehrs in Baden-Württemberg (Toxizitätsäquivalente nach BGA)

	LKW Mrd. km	PKW- Kat. Mrd. km	PKW o. Kat. /Euro-Norm Mrd. km	Pkw- Diesel Mrd. km	Kraftstoff- Verbrauch Mrd. l	Emission ng TE/l	Geschätzte jährliche Emission g TE /a
verbleit			16		1,6	0,74	1,2
bleifrei			15		1,5	0,09	0,14
bleifrei-Kat		7,1	15		2,1	0,02	0,04
Diesel	7,7			12	2,7	0,05	0,14

Für Baden-Württemberg errechnet sich demnach für das Jahr 1989 eine PCDD/F-Emission von ca. 1,5 g TE aus dem Kfz-Verkehr. Die herausragende Bedeutung des mit Scavengern versetzten bleihaltigen Benzins, wird durch den Anteil von ca. 78% an der Dioxinbildung durch Kfz-Verkehr sichtbar. Mit einer deutlichen Abnahme der Emissionen durch den zunehmenden Einsatz bleifreien Benzins ohne Scavenger sowie von Katalysatoren ist in den kommenden Jahren trotz des steigenden Verkehrsaufkommens zu rechnen.

Aus den obigen Ausführungen ergibt sich, daß eine Belastung der Umwelt mit PCDD/F in unmittelbarer Nähe der Straßen gegeben ist. Die aus dem Kfz-Verkehr resultierende PCDD/F-Menge läßt sich im wesentlichen auf die Verbrennung von bleihaltigem Benzin mit relativ hohen Anteilen an Dichlorethan und Dibromethan zurückführen. Das Verbot von Scavengern und der zunehmende Einsatz von Katalysatoren reicht aus, die aus dem Kfz-Verkehr resultierende PHaDD/F-Emission auf ein wesentlich niedrigeres Niveau herabzusetzen.

3.5.3 Industrielle Emittenten

Aufgrund der Erfahrungen mit stark kontaminierten Standorten (Rastatt, Crailsheim-Maulach, Rheinfelden etc.) erfolgte 1990 eine umfassende Überprüfung von Verdachtsstandorten im gesamten Land.

Die Auswahl der 76 Standorte richtete sich nach den Erkenntnissen über die Entstehung von Dioxinen. So wurden überwiegend Böden im Umfeld von Anlagen mit vermuteter thermischer Dioxinbildung, aber auch mit chlororganischen Prozessen untersucht. Mit dem Programm verfolgte man hauptsächlich zwei Ziele:

- es war festzustellen, ob über die bekannten Emittenten hinaus noch weitere zu finden sind und
- ob es Hinweise über branchenspezifische Dioxinbelastungen gibt.

Mit Hilfe eines Ausbreitungsmodells in Anlehnung an die TA Luft wurden die Gradienten der Depositionsflächen jeder Anlage ermittelt. Die Probenahme erfolgte in der Regel an den Immissionsmaxima und, falls möglich, auf einer vom Emittenten nicht beeinflussten Referenzfläche, um auch die vergleichbare Hintergrundbelastung zu ermitteln.

Größtenteils stammen die Proben aus 100 m bis 600 m Entfernung vom mutmaßlichen Emittenten. Das Untersuchungsprogramm befaßt sich also mit der lokalen, unmittelbaren Bodenbelastung durch mögliche Emittenten und nicht mit dem Beitrag der Anlagen/Betriebe zum allgemeinen, ubiquitären

PCDD/F-Gehalt der Böden. Für die Beurteilung der Werte gilt, daß mit zunehmender Höhe des Emissionspunktes lokale Belastungen unwahrscheinlicher werden. So könnte die gleiche Dioxinmenge, die in 80 m Höhe durch den Schornstein entweicht und keine signifikanten Bodenbelastungen erbringt, bei einer bodennahen Emission hohe Dioxingehalte in den Böden hervorrufen.

Jede Bodenprobe wurde aus einer Mischung von ca. 20 Einzelproben gewonnen. Mineralbodenproben aus Wald, Grün- und Ödland stammen aus 0- 10 cm Tiefe. Proben aus gestörten Böden (Acker, Garten) wurden aus dem Bearbeitungshorizont bzw. aus 0 - 30 cm Tiefe entnommen.

Die Auflagen (Of,Oh) wurden separat beprobt und analysiert.

Die Proben mit den höchsten Dioxinwerten (4308 ng TE/kg und 270 ng TE/kg) kamen aus Mannheim (Rheinau). Beide Proben entstammen aufgefüllten Böden, deren Herkunft noch nicht gesichert ist. Die begleitenden Schwermetalluntersuchungen ergaben hohe Konzentrationen von Blei, Cadmium, Zink, Thallium und Kupfer.

Vergleich: Immissionsmaximum - Referenzpunkt

Bei 38% der Standorte lag der PCDD/F-Gehalt des Referenzpunktes über dem PCDD/F-Gehalt des ermittelten Immissionsmaximums (Hauptaufpunkt) der Anlagen. Nur wenige Proben ragten deutlich über die Hintergrundgehalte hinaus. Für die Dateninterpretation kommt erschwerend hinzu, daß die Probenahmestellen in Ballungsgebieten z.T. in der Nähe von ausgewiesenen Hauptaufpunkten anderer Emittenten liegen (Überlagerung).

Tab. 14: PCDD/F-Gehalte in Böden von Hauptaufpunkten und Referenzpunkten (ng I-TEq/kg mT)

	Anzahl Proben	25% Perzentil	Median	75% Perzentil
Hauptaufpunkte	173	0,8	1,7	3,8
Referenzpunkte	45	0,6	1,6	3,2

Der Vergleich zwischen den Referenzpunkten und den Hauptaufpunkten über sämtliche Standorte hinweg zeigt, wie nahe die PCDD/F-Gehalte der Hauptaufpunkte statistisch gesehen bei denen der Referenzpunkte liegen.

Einfluß bestimmter Branchen

Im Rahmen des Untersuchungsvorhabens sollte geprüft werden, ob bestimmte Branchen einen Einfluß auf den Dioxingehalt der Böden ausüben. Die Emittenten wurden dazu in 13 Gruppen eingeteilt.

Tab. 15: Kennzahlen der Dioxinwerte nach Branchen in ng I-TEq/kg

Für die Tabelle gelten folgende Restriktionen: nur Mineralböden, keine Referenzproben, nur Hauptaufpunkt (stärkster Einfluß des Emittenten), nur Werte < 200 ng I-TEq/kg (Elimination der zwei Ausreißer).

Branche	Anzahl Anlagen/Betriebe	Anzahl Proben	Mittelwert (arithm.)	Median
Klinikmüllverbrennungsanlagen	23	51	2,6	2,1
Hausmüll- und Klärschlammverbrennungsanlagen	6	14	2,1	1,5
Pyrolyse- und Schwelanlagen	3	6	8,5	2,3
Prozeßfeuerungen	5	12	2,2	1,5
Zellstoffherstellung / Papierfabriken	6	10	1,6	0,7
Metallverhüttungs- und -rückgewinnungsanlagen	2	4	2,4	2,4
Spanplattenherstellung	7	19	1,1	0,9
Textilveredelung	2	5	1,5	1,3
Feuerungsanlagen-Spanplatten	5	10	1,5	1,1
Feuerungsanlagen-Rinden	2	5	1,5	0,3
Herstellung von Bautenschutzmitteln	5	11	7,0	5,2
Kabelwerke unter Verwendung von PVC	5	12	7,3	1,9
Kunststoffverarbeitung (PVC)	4	12	8,0	5,8

Zwei Emittentengruppen ragen statistisch aus dem Vergleich zwischen den Branchen hervor. Dies sind die Hersteller von Bautenschutzmitteln und die PVC-verarbeitende Industrie. Dabei ist zu beachten, daß die beiden Branchen häufig in stark industrialisierten Gebieten mit relativ hohen Hintergrundgehalten angesiedelt sind. Eine generelle Aussage, daß bestimmte Emittenten bzw. Emittentengruppen einen Einfluß auf die Dioxingehalte in Böden haben, kann jedoch daraus nicht abgeleitet werden.

In Ergänzung zu dem 1990 durchgeführten Emittentenmeßprogramm erfolgte eine landesweite Untersuchung von Böden im Umfeld mehrerer Einäscherungsanlagen.

Bislang liegen 13 Analyseergebnisse von Böden aus dem Regierungsbezirk Karlsruhe (Mannheim, Karlsruhe, Heidelberg, Baden-Baden und Pforzheim) vor /48/.

An den 5 Standorten lagen die durch Referenzproben ermittelten Hintergrundwerte mit 2,8 ng I-TEq/kg bis 14 ng I-TEq/kg auf einem Niveau, das in Stadtgebieten üblich ist. Die angenommenen Hauptaufpunkte weisen Gehalte von 3 bis 33 ng I-TEq/kg auf. Das Niveau dieser Proben liegt über den Hintergrundwerten. Statistische Auswertungen und Absicherungen sind bei diesem Stichprobenumfang noch nicht sinnvoll.

Weitergehende Überprüfungen werden durchgeführt. Generell ist festzustellen, daß Zuordnungen von erhöhten Bodengehalten zu Anlagen bestimmter Branchen nur mit großer Vorsicht aus den absoluten Meßwerten abzuleiten sind. Ohne Berücksichtigung der Hintergrundgehalten im Umfeld ist eine sachgerechte Beurteilung nicht möglich.

3.5.4 PCDD/F-Kontaminationen durch Überschwemmungen

Das orientierende Untersuchungsprogramm von Böden verschiedener Überschwemmungsgebiete sollte Aufschluß und Hinweise auf die Fragen liefern, ob sich die PCDD/F-Gehalte dieser Böden von den Hintergrundgehalten unterscheiden und ob es Hinweise auf Unterschiede zwischen Überschwemmungsgebieten einzelner Flüsse gibt.

Tab. 16: Vergleich der PCDD/F-Gehalte von Böden in Überschwemmungsgebieten mit Hintergrundgehalten (jeweils landw. Genutzte Böden, in ng I-TEQ/kg mT)

	Anzahl	Median	25-tes Perzentil	75-tes Perzentil
Überschwemmungsgebiete	20	2,2	1,5	3,4
Hintergrund	79	0,6	0,3	1,3

Allgemein läßt sich feststellen, daß die PCDD/F-Gehalte in Böden von Überschwemmungsgebieten statistisch deutlich über den Hintergrundgehalten liegen. Im Mittel weisen die Überschwemmungsgebiete etwa dreimal so hohe Gehalte auf.

Die stichprobenartige Untersuchung zeigt außerdem, daß es von einer Ausnahme abgesehen, keine Hinweise auf deutliche Unterschiede zwischen den Überschwemmungsgebieten verschiedener Flüsse im Lande gibt.

Wie aus der Karte ersichtlich, liegen bei 4 der 20 Proben die Gehalte in einem Bereich von 11 - 25 ng I-TEQ/kg. Drei Proben östlich von Pforzheim im Einflußbereich der Enz heben sich mit ihren Gehalten deutlich von denen aus anderen Überschwemmungsgebieten ab. Der Konzentrationsverlauf deutet auf eine Quelle oberhalb des höchsten Meßwertes hin, deren Einfluß durch Verdünnungseffekte flußabwärts abgeschwächt wird.

Ein Überschwemmungsgebiet des Neckars im Raum Mannheim weist einen deutlich höheren Wert auf als die anderen 5 Untersuchungsgebiete am Neckar.

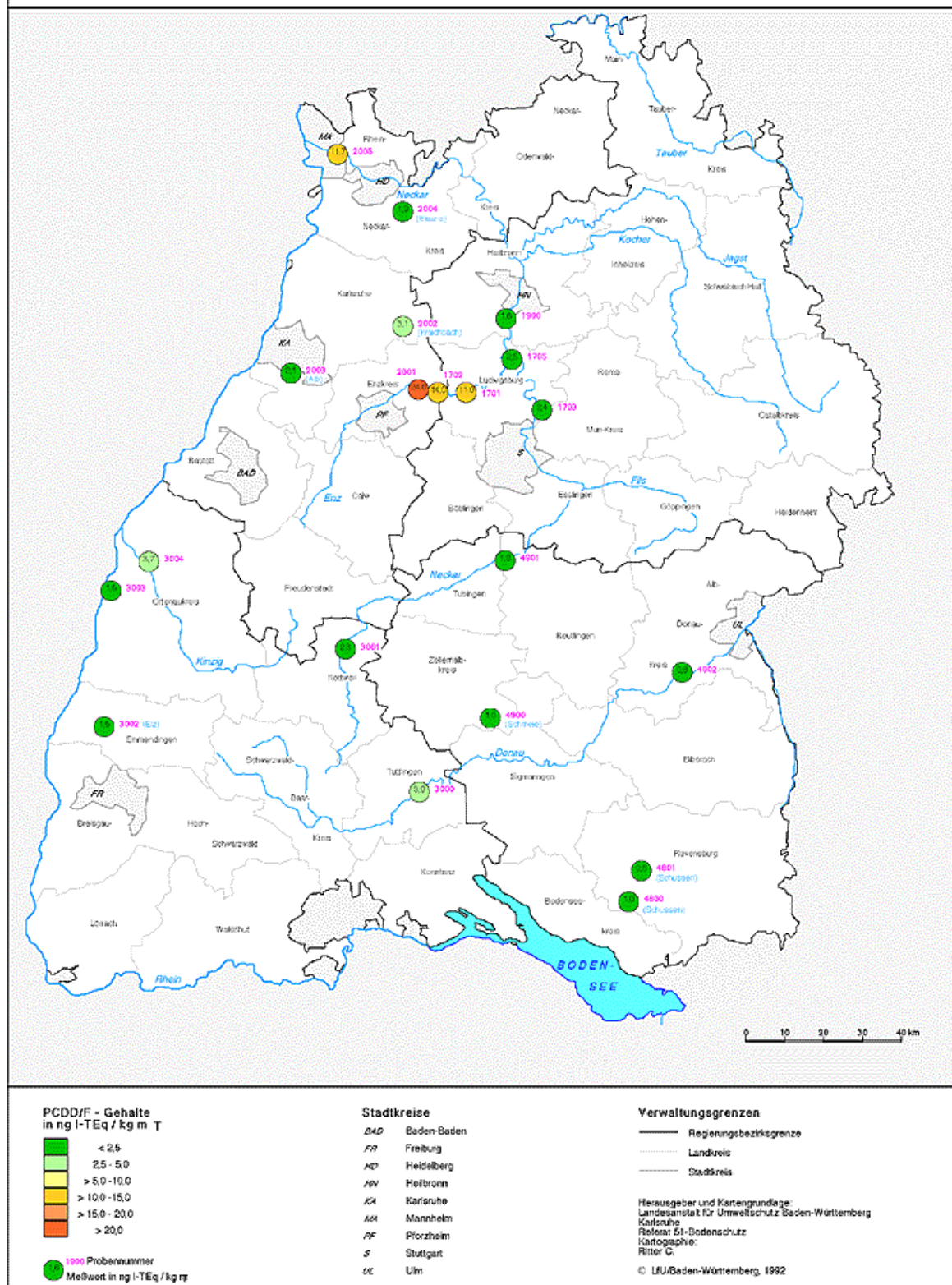
Die Frage, ob der Dioxin-Eintrag über Sedimentverfrachtung bei Überschwemmungsereignissen, durch das ufernahe Ausbringen von ausgebaggerten Sedimenten oder durch andere Quellen erfolgte, ist derzeit noch offen.

An zwei der Proben (Nr. 2001 und Nr. 2005, siehe Karte) wurden zusätzlich Analysen auf Schwermetalle und PCB durchgeführt. Sowohl die Gesamtgehalte der Schwermetalle als auch die in Ammoniumnitrat-Lösung extrahierbaren Schwermetalle liegen oberhalb des geogenen Hintergrundbereiches. Die Cd-Gehalte überschreiten die Grenzwerte der novellierten Klärschlammverordnung. Die PCB-Gehalte liegen ebenfalls deutlich über den sonst angetroffenen Hintergrundwerten.

Bodenzustandskataster Baden-Württemberg

Dioxingehalte in Überschwemmungsgebieten

Stand: 1. Juli 1992



3.6 Gesamtgehalte an PCDD/F in Böden - eine Flächen- und Massenbetrachtung

Die bisher benutzten Gehaltsangaben für PCDD/F bezogen sich immer auf 1 kg Boden (Trockenmasse). Solche Konzentrationsangaben werden üblicherweise zur Bewertung von Schadstoffen im Boden herangezogen. Will man aber z.B. herausfinden, ob in Waldböden insgesamt mehr PCDD/F enthalten sind als in landwirtschaftlich genutzten Böden, oder wieviel Dioxin in den Böden in Baden-Württemberg überhaupt enthalten ist, müssen Gehalte bezogen auf eine Fläche betrachtet werden. Zur Berechnung dieser Werte sind zu den bereits ermittelten Konzentrationen noch Annahmen hinsichtlich der Kontaminationstiefe in den Böden sowie deren Raumgewicht zu treffen. Tabelle 17 enthält Schätzungen der PCDD/F-Gehalte für das Land Baden-Württemberg auf der Grundlage der bislang durchgeführten Untersuchungen.

Tab. 17: Abschätzung des PCDD/F- (Gesamt-) Gehaltes in den Böden Baden-Württembergs /49/

Bodennutzung	Fläche in 1.000 ha	Durchschnitt- liche Konzentration ng I-TEq/kg	Durchschnitt- liche Mächtigkeit d. kontaminier- ten Bodens cm	Durchschnitt- liches Raum- gew. des Bodens g/cm ³	PCDD/F Ge- halt je m ² ng I-TEq/m ²	PCDD/F Gesamt- gehalt kg I-TEq
Landwirtschaftliche Nutzung	1.750	0,6	20	1,2	140	2,5
Wald Auflage	1.320	16	4,5	0,3	220	2,9
Wald Mineralboden	1.320	4	10	1,1	440	5,8
Wohn-,Gewerbe- und Industriefläche	70	3	20	1,4	840	0,6
Böden im Umfeld bekannter Einzel- emittenten	2,3	30	20	1,4	8.400	0,2
Summe:						ca. 12 kg

In den Böden des Landes sind schätzungsweise 12 kg I-TEq (Toxizitätsäquivalente!) enthalten.

Aus dem Vergleich der Gehalte pro m² in Böden verschiedener Nutzung, erkennt man die Auskämmlleistung der Bäume. In Waldböden reichern sich die Dioxine offensichtlich mehr als vier mal so stark an als in landwirtschaftlich genutzten Böden. Bei dem Vergleich ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Depositionen auf landwirtschaftlich genutzten Flächen mit dem Erntegut z.T. wieder entzogen werden.

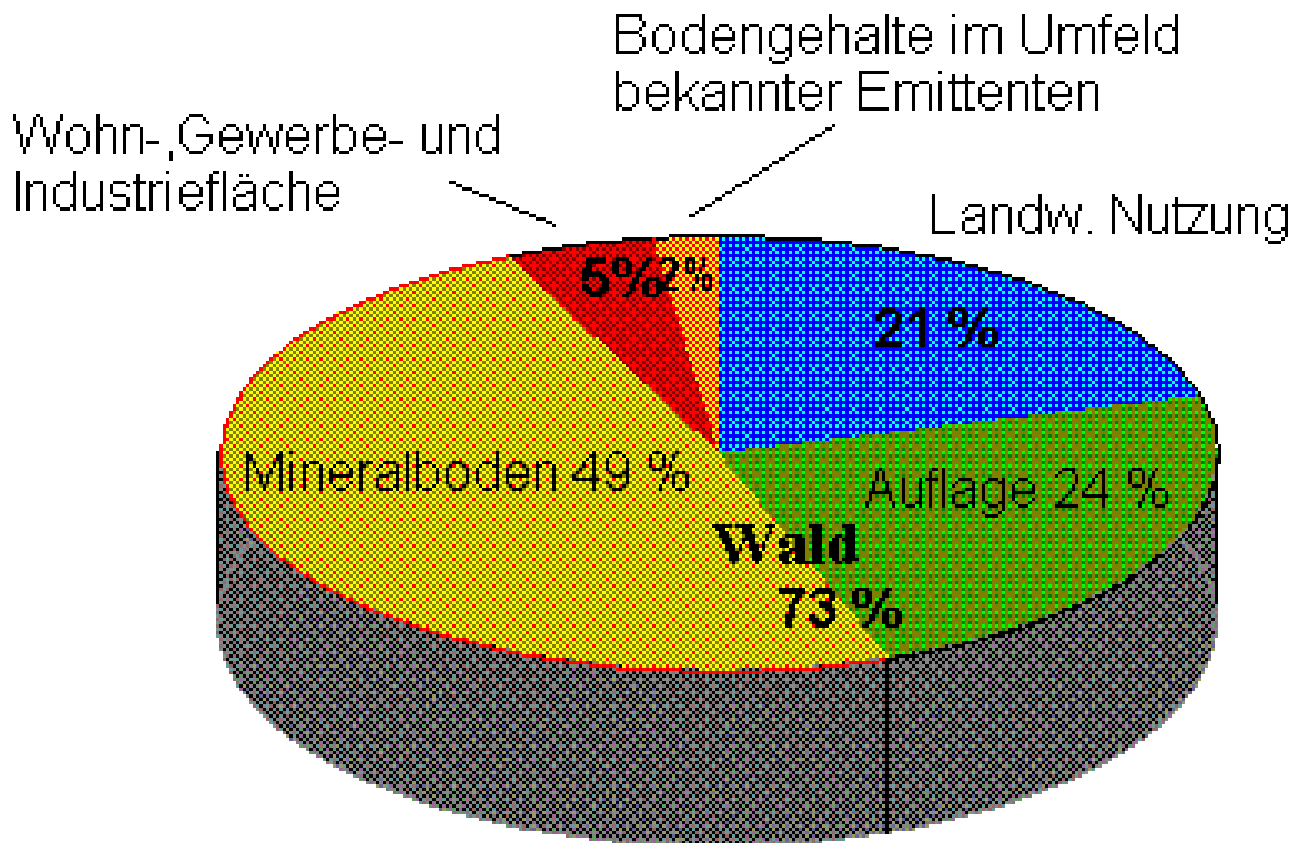


Abb. 10: Verteilung der Dioxin-Gesamt-Gehalte in Böden nach Bodennutzung

Eine Bilanzierung der PCDD/F für das Gebiet des Landes Baden-Württemberg ist Gegenstand eines vom Land geförderten Projektes "Herkunft und Verbleib von PCBs, Dioxinen und Furanen". In dem Vorhaben sollen Quellen, Import und Export, Senken und Transportphänomene qualitativ und quantitativ erfaßt werden /50/.

4. AUSBLICK

Bislang wurde ein ganzer Katalog von gesetzgeberischen Vorgaben und von Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Dioxinbelastungen festgelegt:

- PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung Verbot der Herstellung, des Inverkehrbringens und des Verwendens der genannten Stoffe. Durch Ausnahmeregelung ist die weitere Verwendung aller in Verkehr gebrachter PCB, PCT und VC bis längstens 31.Dezember 1999 zulässig.
- PCP-Verbotsverordnung
Verbot der Herstellung, des Inverkehrbringens und des Verwendens von PCP, PCP-Na und von Zubereitungen die mehr als 0,01% davon enthalten und von Erzeugnissen, die PCP oder PCP-Na in Konzentrationen über 5 mg/kg enthalten.
- Verbot von Dichlorethan und Dibromethan (sogenannte Scavenger).
Seit Juli 1992 sind chlor- und bromhaltige Kraftstoffzusätze verboten.
- Festlegung des Grenzwertes in Klärschlämmen auf 100 ng TE/kg Schlamm-Trockenmasse in der im Juli 1992 in Kraft getretenen Novelle der Klärschlamm-Verordnung (AbfKlärV).
- Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe 17. BImSchV vom 23.11.1990, Emissionsgrenzwert von 0,1 ng I-TEq/m³.
- Stilllegungen bzw. Durchführung von Minderungsmaßnahmen im Anlagenbereich.
- Umstellung der Papierproduktion: Verzicht auf chlorhaltige Bleichmittel.

Auf internationalen wissenschaftlichen Kongressen und Symposien zur Dioxinproblematik, wie sie in den vergangenen Jahren in Karlsruhe, in Raleigh-Durham/USA, in Bayreuth und zuletzt - im August 1992 - in Tampere/Finnland stattfanden, wurde immer wieder bestätigt, daß die Dioxinquellen, die für aktuelle Einträge in die Umwelt verantwortlich sind, noch nicht vollständig bekannt sind. Hier besteht für die Zukunft noch weiterer Klärungsbedarf.

5. GLOSSAR

Bioakkumulation

Stoffkonzentration im biologischen Material im Verhältnis zum umgebenden Medium.

carry-over-Faktor

Beispiel: carry-over-Faktor Futtermittel-Milch:
PCDD/F-Konzentration in der Milch /PCDD/F-Konzentration im Futtermittel

BMFT Bundesministerium für Forschung und Technologie

Massen

<i>Bezeichnung</i>	<i>Abkürzung</i>	<i>Masse in Gramm</i>
Tonne	t	10^6
Kilogramm	kg	10^3
Gramm	g	1
Milligramm	mg	10^{-3}
Mikrogramm	µg	10^{-6}
Nanogramm	ng	10^{-9}
Pikogramm	pg	10^{-12}

Nomenklatur der Verbindungen und Verbindungsgruppen der Dioxine und Furane

Kongenere ("Stammverwandte")
als Kongener wird eine bestimmte Verbindung einer chemischen Stoffklasse bezeichnet. Von den PCDD gibt es 75, von den PCDF 135 Kongenere

Homologe
Verbindungen mit der selben Anzahl von Chloratomen innerhalb einer Stoffklasse werden Homologe genannt. Es gibt 8 Homologe Gruppen für die PCDD/F

Isomer
alle Verbindungen einer Homologengruppe bezeichnet man als Isomere. Sie unterscheiden sich durch die Stellung der Chloratome

PCB Polychlorierte Biphenyle

PCP Pentachlorphenol

PCP-Na Pentachlorphenol-Natrium

PCDD/F Abkürzung für Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane

mt Trockenmasse, bei Böden handelt es sich um luftgetrocknete Böden

Toxizitätsäquivalente

Zur Abschätzung der möglichen Gefährdung durch Dioxin-/Furangemische werden die einzelnen Verbindungen gemäß ihrer toxikologischen Wirkung mit bestimmten Faktoren bewertet. In Deutschland sind bisher 2 Verfahren, mit etwas unterschiedlichen Faktoren angewandt worden:

TE Toxizitätsäquivalente nach BGA

I-TEq Internationale Toxizitätsäquivalente nach NATO/CCMS

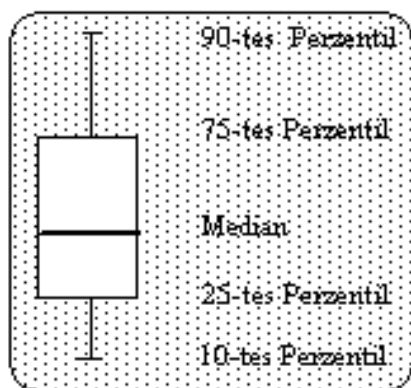
ubiquitär Allgemein verbreitet; überall vorkommend

6. LITERATURHINWEISE UND ANMERKUNGEN

- /1/ **Mackay, D. et al. (1985):**
Chemosphere 14, S 859-863
- /2/ **Bundesrats-Drucksache 24/92 (1992):**
Bericht der Bundesregierung zur Entschließung des Bundesrates zur Aufstellung einheitlicher Bewertungskriterien für Umweltbelastungen mit Dioxinen und Furanen (Bundesrats-Drucksache 140/90), Bonn 8.1.92
- /3/ Der "Allgemeine Teil" dieses Sachstandsberichtes beruht u.a. auf einem überarbeiteten und modifizierten Bericht der GEFU (Gesellschaft für Umweltbewertung, Umweltplanung und Umweltüberwachung, 6900 Heidelberg), der im Auftrag der LfU Baden-Württemberg 1990 angefertigt wurde (unveröffentlicht)
- /4/ **Hutzinger, O., H. Fiedler & M. Ziegler (1989):**
Stoffverhalten von Polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Altlastenproblematik, im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Bayreuth 1989
- /5/ **Hagenmaier, H. (1988):**
Untersuchung der Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen, polychlorierten Dibenzofuranen und ausgewählten Chlorwasserstoffen in Klärschlämmen. Forschungsbericht 103 03 305, Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern. Abfallwirtschaft
- /6/ **Hagenmaier, H. (1990):**
Untersuchung der Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen, polychlorierten Dibenzofuranen und ausgewählten Chlorwasserstoffen in Klärschlämmen des Landes Baden-Württemberg. Im Auftrag des Landes Baden-Württemberg, Ministerium für Umwelt
Butzkamm-Erker, R. und R.E. Mach (1990):
Neuere Daten über Dioxingehalte in Klärschlämmen, Korrespondenz Abwasser 2/90, S. 161-163.
- /7/ **Klöpffer, W., G. Rippen, R. Gühr, H. Parscht, U. Stoll & J. Müller (1990):**
Untersuchungen über mögliche Quellen der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane in Klärschlämmen, Endbericht zu UFOplan-No 10303531. Berlin 1990
- /8/ **Hagenmaier, H. (1990) s.o.**
- /9/ **Krauß, P. et al. (1991)**
Organische Schadstoffe im Kompost, Manuskript, vorgetragen beim 59. Abfalltechnischen Kolloquium, Stuttgart 15. März 1991
- /10/ **She, Jianwen (1992):**
Polyhalogenierte Dibenzodioxine Dibenzofurane, Untersuchungen über Quellen, Ausbreitung und Verbleib, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1992
- /11/ **P. Krauß, J. Tauro (1992):**
Mögliche Gefährdung des Grundwassers durch PCB und andere Schadstoffe einschließlich der Dioxine und Furane, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1992
Zwischenbericht, Untersuchungsvorhaben im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg
- /12/ **Choudry, G.G. & Hutzinger, O. (1982):**
Photochemical formation and degradation of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins, Residue Reviews 84: S. 113
- /13/ **Kieatiwong, S. et al. (1990):**
Environ. Sci. Technol. 24, 1575-1580.

- /14/ **Müller-Wegener (1992):**
DECHEMA, 3. Expertengespräch "Gefährdungspotentiale im Bodenschutz", GSF Neuherberg-München, März 1992
- /15/ **Bumpus, J.A. & S.D. Aust (1987):**
Biodegradation of chlorinated organic compounds by Phanerochaete chrysosporium, a wood-rotting fungus, in: Solving hazardous waste problems learning from dioxins: S. 340-349, American Chemical Society, Washington, J.H. Exner (ed.)
- /16/ **A. Thalmann, J. Spothelfer-Magana (1990):**
ATP-Gehalt der Bodenmikroorganismen in Abhängigkeit von der Dioxinkonzentration in Böden. Abschlußbericht der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Augustenberg, Karlsruhe.
- /17/ **Fachetti, S., A. Balasso, C. Fichtner, G. Frare, A. Leoni, C. Mauri & M. Vasconi (1986):**
Studies on the absorption of TCDD by some plant species, Chemosphere 15: S. 1387-1388
Freeman, R.A., F.D. Hileman, R.W. Noble & J.M. Schroy (1987):
Environmental mobility of 2,3,7,8 Tetrachlordibenzo-p-dioxin at Times Beach, Missouri, in: Solving hazardous waste problems learning from dioxins: S. 114-130, American Chemical Society, Washington, J.H. Exner (ed.)
Geyer, H., I. Scheunert & F. Korte (1987):
Bioakkumulation von TCDD und anderer PCDDs in aquatischen und terrestrischen Organismen sowie im Menschen, VDI-Berichte 634 "Dioxine", S. 317-347
König & Hembrock (1990): zitiert in: Prinz, B., Krause, G.H.M. & L. Radermacher (1990):
Criteria for the evaluation of dioxins in garden soils and garden plants, Organohalogen Compounds, Vol. 1: S. 595-600, Dioxin 90-EPRI-Seminar, Bayreuth 1990, ed. by O. Hutzinger & H. Fiedler
Sacchi, G.A., P. Vigano, G. Fortuanti & S.M. Cocucci (1986):
Accumulation of 2,3,7,8 tetrachlordibenzo-p-dioxin soil and nutrient solution of bean and maize plants Experientia 42: S. 586-588
BAGS-Hamburg 1991
Lebensmitteluntersuchungsprogramm auf Dioxine
- /18/ **Hülster, A. und H. Marschner (1992):**
Transfer von Dioxinen aus unterschiedlich stark Dioxin-belasteten Böden in Nahrungs- und Futterpflanzen. Abschlußbericht BMFT-Projekt 0339353A.
- /19/ **Prinz, B., Krause, G.H.M. & L. Radermacher (1990):**
Criteria for the evaluation of dioxins in garden soils and garden plants, Organohalogen Compounds, Vol. 1: S. 595-600, Dioxin 90-EPRI-Seminar, Bayreuth 1990, ed. by O. Hutzinger & H. Fiedler
- /20/ **Hülster, A. und H. Marschner (1992) s.o.**
- /21/ **Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Viehhaltung und Grünlandwirtschaft Aulendorf (1991):**
Untersuchungen zum carry-over von Dioxinen auf dem Belastungspfad Pflanze-Milchkuh-Milch bei Rindern, Abschlußbericht, Aulendorf Mai 1991
- /22/ **Geyer, H., I. Scheunert & F. Korte (1987):**
Bioakkumulation von TCDD und anderer PCDDs in aquatischen und terrestrischen Organismen sowie im Menschen, VDI-Berichte 634 "Dioxine", S. 317-347
- /23/ **UBA (1990):**
Sachstandsbericht des BGA und des UBA zum Dioxin-Symposium Karlsruhe Berlin, Berichterstatter: Lingk, W. & D. Rosenkranz
Wijnen, J. van, B. van Bavel, G. Lindström, J.G. Koppe & K. Olie (1990):
Placental transport of PCDDs and PCDFs in humans, Organohalogen Compounds, Vol. 1: S. 47 – 50, Dioxin 90-EPRI-Seminar, Bayreuth 1990, ed. by O. Hutzinger & H. Fiedler
- /24/ **Kühl, D.W., P.M. Cook, A.R. Batterman, D.B. Lothenback, B.C. Butterworth & D.L. Johnson (1985):**
Bioavailability of 2,3,7,8 Tetrachlordibenzo-p-dioxin from municipal incinerator fly ash to freshwater fish Chemosphere 14: S. 424-437
- /25/ **O.Päpke, M.Ball, A. Lis (1991):**
Various PCDD/F patterns in human blood resulting from different occupational exposures; presented on Dioxin 91, North Carolina, 23. - 27. Sept. 1991
- /26/ **H.Beck, A.Droß, M. Eude, C. Fürst, P. Fürst, A. Hille, W. Mather, K. Willmers (1991):**
PCDD/F in Frauenmilch; Bundesgesundheitsbl. 12/91 S. 564-568

- /27/ nach Beck 1990
Kirschmer, P., M. Buck, W. Mülder & P. Eynck (1989):
Measurements of chlorinated dioxins and furans in urban air of the Rhine-Ruhr-district, Symposium Dioxin 1989, Toronto, zitiert in: Hutzinger et al (1990)
McLachlan, (1990) & O. Hutzinger (1990):
Accumulation of organochlorine compounds in agricultural food chains. Organohalogen Compounds, Vol. 1: S. 479-484
- /28/ **Rotard, W. (1992):**
DECHEMA, 3. Expertengespräch "Gefährdungspotentiale im Bodenschutz", GSF Neuherberg-München, März 1992
- /29/ Bericht der **Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE (1992):**
Umweltpolitik -Eine Information des Bundesumweltministers, Bonn 1992 Rechtsnormen, Richtwerte, Handlungsempfehlungen, Meßprogramme, Meßwerte und Forschungsprogramme
- /30/ **Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg**
Erlaß an die Regierungspräsidien, Az.:44-8810.30/80, Jan. 1992
- /31/ Eine Systematik zur Auswertung von Dioxinanalysen sowie eine umfangreiche Datenauswertung wurden in Zusammenarbeit der LfU Baden-Württemberg und der Firma "Trischler und Partner GmbH, Darmstadt/Karlsruhe" 1991 erarbeitet. Ein Teil dieses Berichtes beruht auf den Konzepten und Erfahrungen dieser Zusammenarbeit.
- /32/ **ITU-Forschungsgesellschaft Technischer Umweltschutz mbH (1990):**
Dioxin- und Furanemission für das gesamte Stadtgebiet von Berlin und Erstellung einer Hochrechnung, Im Auftrag der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Berlin
- /33/ **Regierungspräsidium Karlsruhe, s.o.**
- /34/ Die Nachweisgrenze ändert sich im Laufe der Zeit durch eine verbesserte Analytik, unter Umständen aber auch von Institut zu Institut und z.T. auch zwischen Kompartimenten (Auflage - Mineralboden). Dies erschwert einen exakten Vergleich zwischen den Ergebnissen von Dioxinuntersuchungen
- /35/ Bericht und Antrag des Untersuchungsausschusses "Gefahren durch Dioxine in Baden-Württemberg". 10. Wahlperiode. Drucksache 10/4450
- /36/ Bericht und Antrag des Untersuchungsausschusses "Gefahren durch Dioxine in Baden-Württemberg". 10. Wahlperiode. Drucksache 10/4450 S. 221
- /37/ **Hagenmaier, H. (1990) s.o.**
- /38/ **Klöpffer et al. 1990. s.o.**



Erläuterung zur Abbildung 8

- /40/ Dow Chemical (1978):**
"Trace chemistry of Fire - A Source of and Routes for the Entry of Chlorinated Dioxins into the Environment". The Chlorinated Dioxin Task Force, The Michigan Division, Dow Chemical USA.
- /41/** Als Scavenger bezeichnet man Zusätze zum Kraftstoff, die eingesetzt werden, um eine Ablagerung von Bleiverbindungen des verbleiten Benzins im Motor zu verhindern.
- /42/ Ballschmiter, K., Bacher, R. Riehle, U. & Swerev, M. (1990):**
Beitrag der Automobilabgase zu der allgemeinen Umweltbelastung durch polychlorierte Dibenzodioxine (PhalDD) und Dibenzofurane (PhalDF). Bundesministerium für Forschung und Technologie. Forschungsbericht Umweltforschung.
- /43/ K. -H. Schwind, H. Thoma, O. Hutzinger; N. Dawidowsky, U. Weberuß, H. Hagenmaier; U. Bühler, R. Greiner, U. Essers; E. Bessey (1991):**
Emission halogenierter Dibenzodioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) aus Verbrennungsmotoren. Z. Umweltchem. Ökotox. 3 (5), S.: 291-298
- /44/** Die Konzentration der gebildeten toxikologisch relevanten Dioxine betrug dabei jedoch allenfalls 1/1000 bis 1/100 dieser Gesamtkonzentration.
- /45/ Prinz, D. & Unger, M.A. (1991):**
Verkehrsbedingte Immissionen in straßennahen Böden. Forschungsbericht, Ord.- Nr.: L 20-89.06. Institut für Wasserbau und Kulturtechnik der Universität Karlsruhe.
- /46/ Statistisches Landesamt Baden-Württemberg**
1989, Jahrbuch.
- /47/ K.-H. Schmid et al. (1991):**
Emission halogener PXDD und PXDF aus Verbrennungsmotoren, Übersichtsbeiträge in UWSF - Z.Umweltchem. Ökotox. 3(5) 291 - 298
- /48/ Regierungspräsidium Karlsruhe, Bericht an das Umweltministerium:**
Untersuchung von Dioxinen in der Umgebung von Krematorien, 9.4.1992, Az.: 74a2-8810.33
- /49/** Für die Tabelle gelten folgende Annahmen:
- die tatsächliche Wohn- bzw. Gewerbefläche wurde mit 50% (Bodenversiegelung) berücksichtigt,
- 4 Einzelemittenten in Crailsheim-Maulach, Rastatt, Eppingen und Rheinfelden
bis 100 m Entfernung zum Emittenten ein Gehalt von 1.000 ng I-TEq/kg Boden
100 m - 400 m Entfernung zum Emittenten ein Gehalt von 300 ng I-TEq/kg Boden
400 m - 800 m Entfernung zum Emittenten ein Gehalt von 30 ng I-TEq/kg Boden
800 m - 2.000 m Entfernung zum Emittenten ein Gehalt von 15 ng I-TEq/kg Boden
sowie lediglich 50 % der Fläche (w.g. Versiegelung).
- /50/** Das Forschungsprojekt "Herkunft und Verbleib von PCBs, Dioxinen und Furanen" wird am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen (Hagenmaier, H. , Krauß, P.) durchgeführt.

Indexverzeichnis

Bodeneintrag	Definition.....	4
Dioxin.....	Eintrag in Böden.....	8
Dibenzofurane.....	gesundheitliche Bewertung.....	14
Dioxin.....	im Klärschlamm.....	6
allgemeines.....	Klärschlamm	
chemische und physikalische Eigenschaften	Dioxingehalt.....	6
.....	Polychlorierte Dibenzodioxine.....	4

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Chemische Struktur der Dioxine und Furane:	4
Abb. 2 Dioxin-Gesamtgehalte von Auflage und Mineralböden (in ng I-TEq/m ²) an 4 Standorten des Bodenmeßnetzes	11
Abb. 3: PCDD/F-Aufnahme beim Erwachsenen über verschiedene Eintragspfade (Aufnahmemenge in pg TE/Tag) /27/	14
Abb. 4: Homologenprofile verschiedener Stichproben (Gewichtsprozent).....	23
Tab. 7: PCDD/F-Gehalte landwirtschaftlich genutzter Böden (ng I-TEq/kg mT)*	26
Abb. 7: PCDD/F-Gehalte in Böden in Abhängigkeit von der Entfernung zu Einzelemittenten (Medianwerte gruppiert u. gemittelt)	40
Abb. 8 Gegenüberstellung von landwirtschaftlich genutzten Böden ohne und mit Klärschlammbeaufschlagung /39/.....	41
Abb. 9: PCDD/F-Gehalte in straßennahen Böden in Abhängigkeit von der Beprobungstiefe und der Entfernung zum Fahrbahnrand. Schematisierte Darstellung (BAB 5, 50.000 Kfz/Tag in 1990, Alter 32 Jahre).....	43
Tab. 14: PCDD/F-Gehalte in Böden von Hauptaufpunkten und Referenzpunkten (ng I-TEq/kg mT)	45
Abb. 10: Verteilung der Dioxin-Gesamt-Gehalte in Böden nach Bodennutzung	50