





ORGANISCHE SCHADSTOFFE IN GRÜNLANDBÖDEN

TEIL 3 - Endbericht

Alexandra Freudenschuß Ivo Offenthaler



REPORT REP-0268

Wien, 2010

Projektleitung

Alexandra Freudenschuß

AutorInnen

Alexandra Freudenschuß Ivo Offenthaler

Weitere MitarbeiterInnen (alphabetisch gereiht)

Werner Hartl

Wolfgang Moche

Alarich Riss

Sigrid Scharf

Gerhard Thanner

Maria Uhl

Christiane Veit

Peter Weiss

Stefan Weiß

Lektorat

Maria Deweis

Satz/Layout

Elisabeth Riss

Umschlagbild

© A.Freudenschuß

Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Abteilungen V/2 und V/4) erstellt.

Im Auftrag der Ämter der Landesregierungen Salzburg, Tirol und Vorarlberg wurden im Rahmen dieser Studie zusätzliche Parameter analysiert. Die Ergebnisse sind Teil dieses Berichtes.

Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter: http://www.umweltbundesamt.at/

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Eigenvervielfältigung

Gedruckt auf CO₂-neutralem 100 % Recyclingpapier.

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2010 Alle Rechte vorbehalten ISBN 978-3-99004-069-0

INHALT

	ZUSAMMENFASSUNG	5
	SUMMARY	7
1	EINLEITUNG	9
1.1	Hintergrund und Vorarbeiten	9
1.2	Begründung der Schadstoffauswahl	10
2	METHODIK	13
2.1	Auswahl weiterer Untersuchungsstandorte	13
2.2	Probennahme, Probenlagerung und Probenaufbereitung	14
2.3	Chemische Analysen	15
2.3.1	Perfluorierte Tenside (PFT)	16
2.3.2	Polybromierte Diphenylether (PBDE), Polybromierte Biphenyle (PBB)	16
2.3.3	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	
2.3.4	Dioxine, Furane und PCBs	
2.3.5	Organochlorverbindungen	17
2.3.6	Definition der Nachweis- und Bestimmungsgrenze	17
2.4	Auswertung	18
3	ERGEBNISSE	19
3.1	Perfluorierte Tenside (PFT)	19
3.2	Polybromierte Diphenylether (PBDE)	20
3.3	Polybromierte Biphenyle (PBB)	21
3.4	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	22
3.5	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)	23
3.6	Polychlorierte Biphenyle (PCBs)	25
3.7	Organische Chlorpestizide (OCP)	27
3.8	Zusammenhänge zwischen den Schadstoffgruppen	28
4	SCHLUSSFOLGERUNGEN	29
5	LITERATURVERZEICHNIS	30
6	ANHANG	32

ZUSAMMENFASSUNG

Mit den bereits vorhandenen beiden Teilen der Studie "Organische Schadstoffe in Grünlandböden" konnte erstmals eine weitgehend ubiquitäre Belastung von Grünlandböden mit teilweise hoch toxischen, schwer abbaubaren (persistenten) Substanzen (Persistent Organic Pollutants, POPs) nachgewiesen werden. Im nunmehr vorliegenden dritten Teil wurde der Projektumfang um zusätzliche zehn Standorte v. a. unter Berücksichtigung von Bodendauerbeobachtungsflächen in den westlichen Bundesländern und um ausgewählte Untersuchungsparameter (u. a. upcoming pollutants) erweitert. Damit wurde eine breitere Datenbasis für die Bewertung von organischen Schadstoffen in Grünlandböden, vor allem für die für Österreich verpflichtende Überwachung von POPs gemäß der Stockholm-Konvention, geschaffen.

erweiterter Untersuchungsumfang

Die Stichprobe – je drei Grünlandböden aus Salzburg, Tirol und Vorarlberg und ein Boden aus Niederösterreich – zeigte bei allen Substanzgruppen im Vergleich mit anderen Untersuchungen unauffällige Durchschnittskonzentrationen. Dennoch stachen einzelne Standorte durch deutlich erhöhte Gehalte einer oder mehrerer Schadstoffe hervor. Das betrifft die Schadstofffamilien der Polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F), der Polychlorierten Biphenyle (PCBs), der Polybromierten Diphenylether (PBDE), für Tirol und Vorarlberg außerdem der Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), der Organochlor-Pestizide (OCP) sowie der Perfluorierten Tenside (PFT). Unter den Chlorpestiziden konnten zahlreiche Verbindungen nur in Ausnahmefällen nachgewiesen werden, darunter Lindan und DDT samt seinen Isomeren, sowie Cyclodiene.

Von den untersuchten Standorten fiel die industriell beeinflusste Bodendauerbeobachtungsfläche in Brixlegg (T 1) erwartungsgemäß durch erhöhte Schadstoffkonzentrationen auf. Toxikologisch relevant sind hier vor allem die im Vergleich zu den Hintergrundstandorten deutlich erhöhten PCB- und PCDD/F-Gehalte. Auch DDT und seine Derivate erreichten an diesem Punkt viel höhere Konzentrationen als an den anderen Standorten. Untersuchungsergebnisse

Trotz seiner abgeschiedenen Lage wies Standort T 2 unerwartet hohe Konzentrationen zahlreicher Substanzgruppen auf – PAK, PCBs, einige PFT, einige PCDD/F, mehrere PBDE und das untersuchte PBB-Kongener 153. Standort NÖ 1 stach durch beachtliche Gehalte an Perfluoroktansäure (PFOA) bei ansonsten unterdurchschnittlichen Schadstoffwerten hervor.

Die oberste Bodenschicht von 0–5 cm war grundsätzlich stärker belastet als die darunterliegenden 5–10 cm. Der Konzentrationsunterschied zwischen den Tiefenstufen hing von der Schadstoffart ab: Beim PAK-Gesamtgehalt (anders als bei einzelnen PAK) war die Differenz geringer. Bei den strukturell verwandten Schadstoffgruppen PCDD/F, PCBs und PBDE betrug der Unterschied grob 2:1, bei den wichtigsten PFT maximal 1,5:1. Trotz quantitativer Differenzen war die Schadstoffzusammensetzung (innerhalb einer Substanzgruppe) aber in beiden Tiefenstufen ähnlich. Es gab also keine auffällige Auftrennung des deponierten Schadstoffmixes mit der Eindringtiefe in den Boden. Abweichungen von den genannten und nachstehenden Gemeinsamkeiten fanden sich bei den chemisch recht unterschiedlichen PFT.

Konzentrationsunterschiede nach Bodentiefe

Die Gehalte von PCDD/F und PCBs waren in der oberen Bodenschicht eng und signifikant korreliert, zwischen diesen und anderen Schadstoffgruppen mit ausreichender Stichprobengröße (PBDE und PFT) bestanden nur lose, nicht signifi-

kante Zusammenhänge. Trotz vergleichbarer Konzentrationen von PCDD/F und PCBs trugen die Dioxine und Furane in den Bodenproben – anders als im Humus von Hintergrundwaldstandorten – bedeutend stärker zum Gesamtgehalt an toxischen Äquivalenten bei als die dioxinähnlichen PCBs.

SUMMARY

The first two parts already available of the study on "Organic pollutants in grassland soils" have shown for the first time that grassland soils are considerably affected by ubiquitous loads of sometimes highly toxic persistent organic pollutants (POPs). In the third part of the study the scope of the project has been extended by ten additional grassland sites, in particular by long-term soil monitoring sites situated in the provinces in West Austria, and by selected parameters (e.g. upcoming pollutants). Thus a broader data basis has been created for assessments of organic pollutants in grassland soils, in compliance with the Austrian obligation to undertake POP monitoring activities according to the requirements of the Stockholm Convention.

extended scope of study

The sample – three grassland soils from the provinces of Salzburg, Tyrol and Vorarlberg and one soil sample from Lower Austria – showed insignificant average concentrations (compared to other analyses) for all substance groups. However, some sites were conspicuous due to significantly higher concentrations of one or several pollutants. This applies to pollutant groups such as polychlorinated dibenzodioxins and -furans (PCDD/F), polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and in Tyrol and Vorarlberg, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organochlorine pesticides (OCP) and perfluorinated tensides (PFTs). Of the chloropesticides, a number of compounds – including lindane and DDT together with its isomers and cyclodiene – were found only in exceptional cases.

study results

Among the investigated sites, the long-term site in Brixlegg (T 1), a site close to industrial sources, was conspicuous due to raised pollutant concentrations as expected. Mainly the considerably raised PCB and PCDD/F concentrations are of toxicological relevance here (in comparison to background sites). The concentrations of DDT and its derivatives found at this site were also much higher than at the other sites.

Despite its remote location, site T 2 showed unexpectedly high concentrations of a large number of substance groups — PAHs, PCBs, some PFTs, some PCDD/Fs, several PBDEs and the PBB congener 153 which was also analysed. The site NÖ 1 was conspicuous because of a considerable perfluorooctanoic acid (PFOA) content, while the other pollutant levels were below average.

In principle, the 0–5 cm topsoil layer showed higher concentrations than the 5–10 cm soil samples. The difference in concentrations between the soil depths depended on the type of pollutant: For the total PAH content (unlike single PAHs) the difference between the two soil layers was smaller. For the structurally related pollutant groups PCDD/F, PCBs and PBDE the difference was roughly 2:1, for the main PFTs the maximum difference was 1.5:1. Despite quantitative differences, however, the pollutant composition (within a substance group) was similar for both depths. Therefore, no conspicuous separation of deposited pollutant mixes was found with increasing soil depth. Deviations from the similarities described above and in the following were found for PFTs, which differ in their chemical structure and properties.

concentrations according to soil depth

differences in

Strong and significant correlations in the topsoil layer were found between the PCDD/F and PCB contents. The correlations between them and other pollutant groups with a sufficient sample size (PBDEs and PFTs), however, were weak

and not significant. Despite comparable PCDD/F and PCB concentrations, dioxins and furans contributed much more to the total content of toxic equivalents in the soil samples than the dioxin-like PCBs (other than in the humus of background forest sites).

1 EINLEITUNG

1.1 Hintergrund und Vorarbeiten

Persistente organische Schadstoffe (Persistent Organic Pollutants, POPs) sind toxische und in der Umwelt schwer abbaubare Chemikalien, die sich in Lebewesen anreichern und in der Atmosphäre über weite Entfernungen verfrachtet werden können.

POPs

POPs stellen aufgrund ihrer Eigenschaften ein globales Problem dar. Um ihrer Gefährdung von Mensch und Umwelt zu begegnen, wird auf internationaler Ebene mit dem POP-Protokoll von Aarhus (UNECE 1998) sowie mit der POP-Konvention von Stockholm (UNEP 2001) eine Verringerung der Belastung durch Verbote und Einschränkungen sowie durch verbindliche Richtlinien angestrebt.

internationale Abkommen

Die Stockholm-Konvention ist ein globales Abkommen, das von 50 Staaten ratifiziert wurde und seit Mai 2004 in Kraft ist. Die Liste der darin aufgenommenen POPs, für die Anwendungs- oder Produktionsverbote bzw. -einschränkungen vereinbart wurden, wurde im Mai 2009 bei der 4. Vertragsparteienkonferenz um neun Substanzen auf insgesamt 21 POPs erweitert. Die neuen Stoffe sind nachstehend angeführt und wurden z. T. bereits im Rahmen dieser Studie analysiert:

neue POPs

- Octabromodiphenylether (OBDE, Flammschutzmittel)
- Pentabromodiphenylether (PeBDE, Flammschutzmittel)
- Hexabromobiphenyl (HBB, Flammschutzmittel)
- Perfluoroctansulfonsäure (PFOS), deren Salze und Perfluoroctansulfonylfluorid (PFOSF)
- Chlordecon (Pestizid)
- Lindan (Insektizid und Arzneimittel)
- ullet alpha-Hexachlorcyclohexan (lpha-HCH, Insektizid und Nebenprodukt bei der Lindan-Herstellung)
- beta-Hexachlorcyclohexan (β-HCH, Insektizid und Nebenprodukt bei der Lindan-Herstellung)
- Pentachlorbenzol (Zwischenprodukt in der chemischen Synthese und Nebenprodukt bei Verbrennungsprozessen

Die Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens erfordert die Schaffung von Datengrundlagen, die eine Bewertung von POPs in der Umwelt ermöglichen. Die österreichweite Datenlage zu organischen Schadstoffen in Böden ist derzeit noch mangelhaft.

mangelhafte Datenlage

In den 2006 und 2008 erstellten Berichten zum Projekt "Organische Schadstoffe in Grünlandböden" (UMWELTBUNDESAMT 2008a, b) wurden insgesamt 14 Standorte in den Bundesländern Burgenland, Steiermark, Kärnten und Oberösterreich beprobt und auf ausgewählte organische Schadstoffe analysiert. Die Analysen wiesen erstmals eine weitgehend ubiquitäre Belastung von Grünlandböden mit teilweise hochtoxischen, schwer abbaubaren Substanzen nach. Als weiteres wesentliches Ergebnis wurde die notwendige Schaffung einer Grundlage und repräsentativen Datenbasis für die Bewertung der Belastungen von Grünlandböden mit organischen Schadstoffen festgestellt.

Vorarbeiten

ubiquitäre Belastung durch POPs

Ziel dieser Studie

Im vorliegenden 3. Teilbericht wurde der Projektumfang um weitere zehn Standorte – v. a. unter Berücksichtigung der Bodendauerbeobachtungsflächen in den westlichen Bundesländern und ausgewählten Untersuchungsparametern (u. a. upcoming pollutants) – erweitert. Damit steht eine breitere Datenbasis für die Bewertung von organischen Schadstoffen in Grünlandböden – vor allem hinsichtlich der für Österreich verpflichtenden Überwachung von POPs gemäß der Stockholm Konvention – zur Verfügung.

1.2 Begründung der Schadstoffauswahl

Alle untersuchten Substanzgruppen sind persistente organische Schadstoffe, wenngleich die PAK (als einzige nichthalogenierte Stoffgruppe unter den betrachteten POPs) noch relativ rasch abgebaut werden, verglichen bspw. mit den sehr resistenten Dioxinen und Furanen (PCDD/F).

Die Mehrzahl der hier behandelten Verbindungen – PAK, PCDD/F, PCBs und OCP – steht seit langem im Mittelpunkt der Umweltforschung und -politik. Ihre wesentlichen Eigenschaften, wie Herkunft, Toxikologie oder Verbleib in der Umwelt, sind in zahlreichen Veröffentlichungen umfassend beschrieben, weshalb auf eine Wiederholung an dieser Stelle verzichtet wird.

Noch nicht in diesem Ausmaß bekannt sind trotz ihrer Umweltrelevanz die Polybromierten Diphenylether (PBDE), die Perfluorierten Tenside (PFT) und die den PCBs strukturell nahestehenden Polybromierten Biphenyle (PBB). Auf die Eigenschaften dieser Stoffklassen sei deshalb im Folgenden kurz eingegangen.

Polybromierte Diphenylether (PBDE)

Einsatzbereiche

Polybromierte Diphenylether wurden in großen Mengen als Flammhemmer in Dämm- und Formschäumen und in Kunststoffen verwendet. Sie werden nach Anzahl und Lage der Bromatome im Molekül klassifiziert (siehe Abbildung 1). Die Schädlichkeit nimmt mit zunehmendem Bromierungsgrad ab. Weil sie in den Endprodukten nur eingeschlossen, aber nicht chemisch gebunden sind, werden sie (entgegen anfänglichen Erwartungen) in die Umwelt freigesetzt und sind mittlerweile ubiquitär verbreitet. In großen Mengen wurden Penta-, Octa-und DecaBDE eingesetzt. In der EU dürfen Stoffe, Gemische oder Erzeugnisse nur noch 0,1 Massenprozent Penta- und OctaDE enthalten (EU 2003). Seit 2008 wird auch die Verwendung von DecaBDE durch die RoHS-Richtlinie eingeschränkt. Weltweit gehört diese Stoffgruppe aber nach wie vor zu den drei meistverbrauchten bromierten Flammschutzmitteln (UMWELTBUNDESAMT BERLIN 2008).

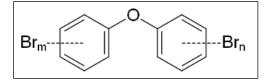


Abbildung 1: Molekülstruktur Polybromierter Diphenylether; Br_m, Br_n ... 1–5 Bromatome pro Phenylring PBDE sind im Tierversuch lebertoxisch. In bestimmten Phasen der Gehirnentwicklung können sie neurotoxisch wirken (DE WIT 2002). Im Tierversuch beeinflussen sie außerdem die Schilddrüse von Neugeborenen, wenn die Muttertiere PBDE ausgesetzt waren. DecaBDE können möglicherweise Krebs erregen.

toxikologische Eigenschaften

Perfluorierte Tenside (PFT)

Perfluorierte Tenside vereinen wasser- und fettabstoßende Eigenschaften in einem Molekül und finden deswegen breiten Einsatz als Netzmittel oder als Ausgangsstoff für diverse Erzeugnisse, bei denen wasser- oder schmutzabweisende Eigenschaften gewünscht sind. Zu den hier betrachteten Untergruppen zählen die Perfluoralkylsulfonate unterschiedlicher Moleküllänge mit ihrem bekanntesten Vertreter, der Perfluoroctanylsulfonsäure (PFOS). Haupteinsatzgebiete von PFOS waren die Textil- und Halbleiterindustrie und Feuerlöschschäume, neben einer Anzahl weiterer Verwendungen bei Oberflächenvergütung und -imprägnierung. Der weltweit größte Hersteller 3M stellte die Produktion im Jahr 2003 ein, und kürzlich (Mai 2009) wurde die Verwendung von PFOS auch durch die Stockholm-Konvention eingeschränkt. Strukturell eng verwandt mit dieser Untergruppe (siehe Abbildung 2) sind die Perfluoralkylsäuren. Deren bekannteste Vertreterin ist die Perfluoroktansäure (PFOA), die jedoch hauptsächlich als Synthesehilfsstoff (etwa bei der Teflonproduktion) - nicht im Endprodukt - eingesetzt wird. Sie gelangt aber als Abbauprodukt anderer perfluorierter Substanzen in die Umwelt. Zu diesen Vorläufersubstanzen zählt eine dritte bedeutende Untergruppe, die polyfluorierten Telomeralkohole, die breiten Einsatz bei der Oberflächenbehandlung, nicht zuletzt bei der Herstellung fettresistenter Lebensmittelverpackungen, finden.

Einsatzbereiche

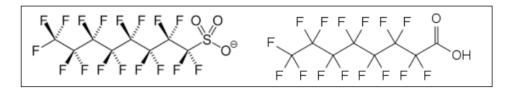


Abbildung 2: Chemischer Aufbau perfluorierter Tenside: links: Perfluoroktanylsulfonat (PFOS), rechts: Perfluoroktansäure (PFOA).

PFOS, eine der mengenmäßig wichtigsten Substanzen aus der Gruppe der PFT ist in der Umwelt äußerst beständig. Es reichert sich zwar (anders als die meisten POPs) nicht in Fettgewebe an, bindet jedoch an Blut- und Leberproteine. Die angeführten PFT dürften mittlerweile ubiquitär verbreitet sein, und die Anreicherung in Organismen wurde für Fische bereits nachgewiesen (UNECE 2005). Für die näher untersuchten PFT (etwa PFOS) sind toxische Wirkungen experimentell belegt, und es wurden epidemiologische Hinweise auf Schädigungen bei subakuten Konzentrationen berichtet (OECD 2002).

Breitere öffentliche Aufmerksamkeit erlangten PFOS zuletzt durch die Kontamination von Grund- und Flusswasser nach Ausbringung stark belasteten Klärschlamms (LANUV-NRW 2007).

toxikologische Eigenschaften

Polybromierte Biphenyle (PBB)

Einsatzbereiche

PBB besitzen die gleiche Molekülstruktur wie die bekannteren PCBs (als deren Ersatzstoff sie ursprünglich in Gebrauch kamen), enthalten statt Chlor aber Brom (siehe Abbildung 3). Sie dienen als Flammschutzmittel im Elektronik-, Textil- und Möbelbereich, ihr Einsatz in Elektronikartikeln ist in der EU inzwischen durch die RoHS-Richtlinie reguliert.

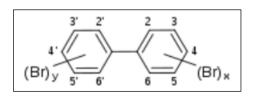


Abbildung 3: Molekülstruktur Polybromierter Biphenyle.

toxikologische Eigenschaften

PBB beeinträchtigen das Immunsystem des Menschen, außerdem gibt es Hinweise auf Störungen des Hormonsystems bei frühzeitiger Exposition. Im Tierversuch verursachen hohe PBB-Konzentrationen Gewichtsverlust und Hautveränderungen. Effekte auf Nerven- und Immunsystem, Leber, Niere und Schilddrüse wurden beobachtet. Sehr hohe PCB-Dosen riefen bei Labormäusen Krebs hervor.

2 METHODIK

2.1 Auswahl weiterer Untersuchungsstandorte

Die Standortauswahl für die Beprobung weiterer, extensiv genutzter Grünlandflächen erfolgte im westlichen Bundesgebiet in enger Kooperation mit den Kollegen der Landesregierungen. In Salzburg und Tirol bot sich eine Beprobung auf einzelnen, von den Ländern betriebenen Bodendauerbeobachtungsflächen (BDB) an (siehe Tabelle 1). Dadurch konnten die bereits vorliegenden Daten und Informationen zu den BDBs sowie die Erkenntnisse über neuartige Substanzen in einen umfassenderen Kontext gestellt werden. Bei der Entnahme der Bodenproben wurde darauf geachtet, das Probenahmedesign der BDB-Fläche nicht zu stören. Kriterien für Standortauswahl

In Salzburg wurde zusätzlich eine Grünlandfläche (Sbg 1, siehe Abbildung 5) ausgewählt, die in räumlicher Nähe zu einem Standort – mit Höhenprofil – aus dem Projekt MONARPOP¹ liegt. Die Flächenauswahl in Vorarlberg und Niederösterreich erfolgte durch ortskundige Kollegen.

Die wesentlichen Kriterien für die Standortauswahl haben sich gegenüber der Vorstudie nicht geändert und waren wie folgt:

- Nutzung als Dauergrünland,
- extensive Nutzung der Flächen, d. h. keine Düngeranwendung (Wirtschafts-, oder Mineraldünger) zumindest in den letzten zehn Jahren,
- keine potenziellen Emissionsquellen in unmittelbarer Nähe.

Einzig die Bodendauerbeobachtungsfläche in Brixlegg (T 1; siehe Tabelle 1) entspricht im letzten Punkt nicht diesen Kriterien. Die bekannte Belastungssituation dieser Fläche sollte jedoch, vor allem für die neuartigen Schadstoffe, einen interessanten Vergleich der Analysenergebnisse bringen. In Tabelle 1 sind die ausgewählten Standorte kurz dargestellt, Abbildung 4 gibt einen Überblick über deren räumliche Verteilung.

Tabelle 1: Charakterisierung der Untersuchungsstandorte.

	Bezeichnung	Seehöhe [m]	Bewirtschaftung	Anmerkung
NÖ 1	Yspertal	ca. 650	Grünland – extensiv	
Sbg 1	Rauris	1.433	Weide – extensiv	Nähe MONARPOP- Höhenprofil
Sbg 2	BDB-Saalfelden	785	Weide – extensiv	
Sbg 3	BDB-Naßfeld	1.606	Alm – beweidet	
T 1	BDB-Brixlegg	530	Schafweide	Belastungsstandort
T 2	BDB-Blaubergalm (Achenkirch)	ca. 1.600	Weide – extensiv	
T 3	BDB-Weirichalpe (Wipptal)	1.600	Weide – extensiv	
V 1	Staufenalm	ca. 1.100	Weide – extensiv	
V 2	Beschlinger Berg	ca. 950	Grünland – extensiv	
V 3	Gargellen-Vergalden	1.537	Grünland – extensiv	

www.monarpop.at

-

räumliche Verteilung der Probeflächen



Abbildung 4: Überblick über die Lage der Untersuchungsstandorte.



Abbildung 5: Lage der Probefläche Sbg 1 (Rauris 1-5 zeigt das MONARPOP-Höhenprofil).

2.2 Probennahme, Probenlagerung und Probenaufbereitung

Die Beprobung der Standorte in Salzburg, Tirol und Vorarlberg erfolgte im Zeitraum vom 28.10.–3.11.2008. Die niederösterreichische Probe wurde Anfang Oktober 2008 geworben.



Abbildung 6: Bodenprobe mit Schlagring. © Freudenschuß

Die Entnahme der Bodenprobe erfolgte mittels Schlagring (Höhe 5 cm, Durchmesser 8,5 cm, siehe Abbildung 6) für die Tiefenstufen 0–5 cm und 5–10 cm. An allen Standorten wurde innerhalb einer Fläche von 100 m² aus neun Einstichen je Tiefenstufe eine Mischprobe geworben. Das Bodenmaterial wurde je Tiefenstufe in 5 l-Glasgefäße gefüllt.

Aufgrund der kühlen Witterung war kein gekühlter Transport notwendig. Beim Verschließen der Glasgefäße wurde darauf geachtet, dass das Probenmaterial gegenüber der Gummiabdichtung der Gefäße mit einer Alufolie abgedeckt war, um eine mögliche Kontamination der Bodenprobe mit Gummiabrieb zu vermeiden.

Die Proben wurden im Tiefkühlraum des Umweltbundesamt gelagert. Das gesamte Probenmaterial wurde im Forschungszentrum Seibersdorf lyophilisiert und anschließend am Umweltbundesamt durch ein 2 mm Sieb gesiebt. Die Analyse der ausgewählten Schadstoffe erfolgte im Labor des Umweltbundesamt.

2.3 Chemische Analysen

Der Analysenumfang im Rahmen dieser Studie basierte auf den Ergebnissen der Vorstudien zu diesem Projekt (Teil 1 und Teil 2) und den Meinungen von Fachleuten.

Folgende Parameter wurden analysiert:

- Parameterumfang
- Allgemeine Bodenparameter (pH-Wert, Corg, Karbonatgehalt)
- Perfluorierte Tenside (PFT, inkl. Perfluoroktanylsulfonsäure, PFOS und Perfluoroktansäure, PFOA)
- Polybromierte Diphenylether (PBDE)
- Polybromierte Biphenyle (PBB)
- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Dioxine und Furane (PCDD/F)
- Polychlorierte Biphenyle (PCBs)
- Dioxinähnliche PCBs (DL-PCBs)
- Organochlorpestizide (nur Standorte in Tirol und Vorarlberg)

2.3.1 Perfluorierte Tenside (PFT)

Dotation: Zugabe isotopenmarkierter Standards (Surrogatestandards)

Extraktion: Lösungsmittelextraktion bei Raumtemperatur

Bestimmung: Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)

QS-Maßnahmen: Pro Aufarbeitungsserie wurde ein Blindwert analysiert. Die Wiederfindungskontrolle erfolgte durch die zugesetzten isotopenmarkierten Surrogatestandards.

2.3.2 Polybromierte Diphenylether (PBDE), Polybromierte Biphenyle (PBB)

Dotation: 12 ¹³C₁₂-markierte PBDE-Kongenere sowie ¹³C₁₂ PBB 153 (Surrogate-standards)

Extraktion: Soxhlet mit Toluol

Reinigung: dreistufig, säulenchromatographisch und Zugabe eines Injektionstandards

Qualitative und quantitative Bestimmung: Nach der Methode der Isotopenverdünnung bzw. der internen Standardmethode mittels Gaschromatographie/ Massenspektrometrie-Kopplung bei einer Auflösung von 8.000–9.000 (M/M) über zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Länge.

2.3.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Bestimmung basiert auf DIN ISO 13877

Dotation: 16 deuterierte PAK (Surrogatestandards)

Extraktion: Soxhlet mit n-Hexan

Reinigung: einstufig säulenchromatographisch

Qualitative und quantitative Bestimmung: gaschromatographische Endbestimmung mit GC-MS (EI+Mode, single ion recording)

Quantifizierung nach der externen Standardmethode unter Zugabe eines Injektionsstandards und Wiederfindungskorrektur über die zugesetzten deuterierten Surrogatestandards.

2.3.4 Dioxine, Furane und PCBs

Dotation: 17 13 C₁₂-markierte PCDD/F, 18 13 C₁₂-markierte PCBs (Surrogate-standards) – DL-PCBs und Indikator-PCBs

Extraktion: statische Extraktion unter Druck mit Toluol

Reinigung: dreistufig, säulenchromatographisch und Zugabe eines Injektionsstandards (je eine Messlösung für PCDD/F und PCBs)

Qualitative und quantitative Bestimmung PCDD/F: nach der Methode der Isotopenverdünnung mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung bei einer Auflösung von 8.000–9.000 (M/M) über zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität

Qualitative und quantitative Bestimmung PCBs: nach der Methode der Isotopenverdünnung mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung bei einer Auflösung von 8.000–9.000 (M/M).

2.3.5 Organochlorverbindungen

Die Bestimmung basiert auf DIN ISO 10382

Extraktion: Soxhlet mit n-Hexan

Reinigung: GPC und Säulenreinigung mittels Kieselgel

Qualitative und quantitative Bestimmung: Gaschromatographisch mit Gaschromatographie/Massenspektrometrie Quantifizierung nach einer internen Standardmethode mit Zugabe eines Injektionsstandards (IST Decachlorbiphenyl) und Wiederfindungskorrektur über die zugesetzten ¹³C-markierten Surrogatestandards.

2.3.6 Definition der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die **Nachweisgrenze** (NG) ist derjenige Gehalt, der unter Verwendung der ermittelten Kalibrierfunktion dem kritischen Wert der Messgröße zuzuordnen ist. Der kritische Wert der Messgröße ist derjenige Wert, bei dessen Überschreitung unter Zugrundelegung einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit erkannt wird, dass der Gehalt des Bestandteils in der Analysenprobe größer ist als derjenige in der Leerprobe.

Die **Bestimmungsgrenze** (BG) ist der Gehalt, bei dem unter Zugrundelegung einer festgelegten Wahrscheinlichkeit die relative Ergebnisunsicherheit einen vorgegebenen Wert annimmt. Die relative Ergebnisunsicherheit ist der Quotient aus dem halben zweiseitigen Prognoseintervall und dem zugehörigen Gehalt.

Die Bestimmungsgrenze ist proportional zur Nachweisgrenze.

Die Isotopenverdünnungsanalytik (Verwendung von isotopenmarkierten Standards für die Identifizierung/Quantifizierung) ist in dieser Hinsicht ein Sonderfall. Hier wird üblicherweise NG = BG angenommen (gilt für PCDD/F, PCBs).

Die Definitionen stammen aus der DIN 32 645 – "Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze".

Umweltbundesamt ■ REP-0268, Wien, 2010

2.4 Auswertung

Die beschreibenden Statistiken wurden nach Tiefenstufen getrennt berechnet.

Für Standort T 1 ist industrieller Einfluss belegt. Da jedoch die Abschätzung von Hintergrundgehalten Ziel der Studie war, wurde der Standort bei solchen Substanzen statistisch nicht berücksichtigt, bei denen er deutlich erhöhte Werte aufwies. Diese Fälle sind bei den einzelnen Tabellen vermerkt.

Für die Darstellung der Zusammenhänge zwischen verschiedenen Schadstoffgruppen wurde der natürliche Logarithmus der Messwerte verwendet, um keine verfälscht engen Korrelationen durch einzelne weit überhöhte Messwerte zu erhalten. Berücksichtigt wurden die Werte der höher belasteten oberen Tiefenstufe (0–5 cm). Die Korrelationsgüte wurde mit Pearsons oder – bei mangelnder Normalverteilung beider Variablen – mit Spearmans Koeffizient beurteilt (die Prüfung auf Normalverteilung erfolgte nach Shapiro).

Statistiken und Graphiken wurden mit R, Version 2.8.0 (R DEVELOPMENT CORE TEAM 2008) erstellt.

3 ERGEBNISSE

3.1 Perfluorierte Tenside (PFT)

Perfluorierte Tenside wurden in allen Grünlandböden und allen Tiefenstufen nachgewiesen, und zwar in Gesamtkonzentrationen (Summe von 12 PFT) von 1,8 bis 12,0 µg kg⁻¹ TM (Median: 5,4 µg kg⁻¹). Der prominenteste Vertreter war die Perfluoroktansäure (= PFOA; siehe Abbildung 7). Perfluoroktansulfonsäure (= PFOS) wurde nur in der tiefer gelegenen Bodenschicht mit Maximalkonzentrationen von 1,6 µg kg⁻¹ TM festgestellt. Perfluoroktansulfonamide und Perfluordekansulfonsäure wurden in keiner Probe nachgewiesen. Damit waren die PFT die quantitativ bedeutendste Schadstoffgruppe nach den PAK, und allein die Konzentration der PF-Oktansäure überstieg den Gehalt an den beiden vorrangigen Chlorpestiziden (HCB und Pentachlorbenzol).

PFT überall vorhanden

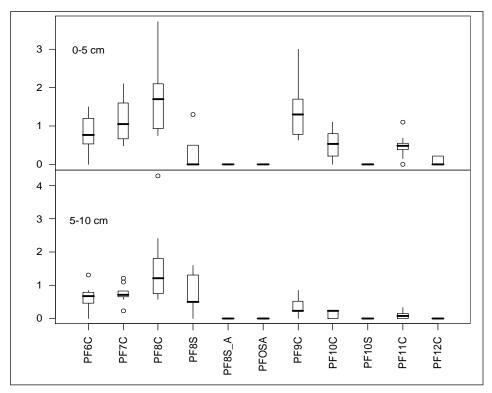
Wie bei den anderen Schadstoffgruppen war die obere Tiefenstufe stärker kontaminiert als die untere (siehe Abbildung 7, Tabelle 9 im Anhang), mit Ausnahme von PFOS (s. o.).

höhere Werte in oberer Bodenschicht

Die Einstufung der gefundenen Gehalte ist schwierig, da sich einschlägige Studien bislang auf PFT-Konzentrationen in Organismen, den aquatischen Bereich und das Humanbiomonitoring konzentrierten. Eine Beprobung von bayerischen landwirtschaftlichen Böden ergab bei nur fünf von 25 (aufgrund erhöhter PAK-Gehalte bereits als immissionsbeeinflusst ausgesuchten) Böden PFOA-Konzentrationen über der Nachweisgrenze von 3 μg kg⁻¹ TM. Dieselbe Untersuchung lieferte PFOA-Werte im Boden nahe eines Emittenten von 10–250 μg kg⁻¹ TM (BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT 2008).

1,5- bis 2-fach höhere Werte als in Waldböden

Die PFT-Gehalte der Grünlandböden erreichten annähernd das 1,5- bis 2-fache der in Waldhumus von Hintergrundstandorten auftretenden Werte (OFFENTHALER et al. 2008), im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Schadstoffen, die in Waldhumus teils drastisch höhere Konzentrationen als im Grünland aufweisen. PFT sind, anders als die übrigen betrachteten POPs, wasser- *und* fettabstoßend. Deswegen dürfte der hohe Anteil an organischer Substanz des Waldhumus bei den PFT ausnahmsweise nicht (wie bei den lipophilen POPs) zu einer stärkeren Akkumulation als im Grünlandboden führen.



PF6C ... Perfluorcapronsäure, PF7C ... Perfluorheptansäure, PF8C ... Perfluoroktansäure, PF8S ... Perfluoroktansulfonsäure (als Salz), PF8S_A ... n-Ethyl-Perfluoroktansulfonamid, PF0SA ... freie Perfluoroktansulfonsäure, PF9C ... Perfluornonansäure, PF10C ... Perfluordecansäure, PF10S ... Perfluordekansulfonsäure, PF11C ... Perfluorundekansäure, PF12C ... Perfluordodekansäure

Abbildung 7: Konzentration verschiedener perfluorierter Tenside in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden. (in µg kg⁻¹ TM, Details siehe Tabelle 9 im Anhang).

3.2 Polybromierte Diphenylether (PBDE)

1,5-fach höhere Werte in oberer Bodenschicht Die obersten 5 cm enthielten insgesamt rd. 1,5-mal so viel PBDE wie die darunterliegenden 5–10 cm. Bei einzelnen Kongeneren konnte die Konzentration der oberen Tiefenstufe auch ein Mehrfaches der Gehalte der darunterliegenden Schicht erreichen (siehe Tabelle 8 im Anhang). Mit einem Median von 519 ng kg⁻¹ TM in 0–5 cm Tiefe lag die PBDE-Konzentration (Summe von 20 Kongeneren) schon im Bereich der sechs Indikator-PCBs (siehe Tabelle 2 und Tabelle 5).

Den weitaus stärksten Anteil (rd. vier Fünftel) am PBDE-Gehalt stellte das dekabromierte Kongener 209 (siehe Tabelle 8 im Anhang). Dessen Konzentration war etwa doppelt so hoch wie in Grünlandböden der östlichen Landeshälfte (UMWELTBUNDESAMT 2008a). Unter den übrigen stachen die hohen Anteile der Kongenere 47, 99, 183 und 207 heraus – dies in beiden Tiefenstufen, so dass sich wiederum trotz der quantitativen Unterschiede recht ähnliche Schadstoffmuster beider Tiefenstufen ergaben (siehe Abbildung 8). Ein hoher Anteil der Kongenere 47 und 99 wurde für verschiedene Umweltmedien und Biota beschrieben und auch in der bereits erwähnten Untersuchung von Waldhumus von Hintergrundstandorten festgestellt.

Tabelle 2: PBDE-Konzentration (ng kg⁻¹ TM; Summe von 20 Kongeneren) in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden (10 Standorte).

	Min	P ₂₅	Med	P ₇₅	Max	MW	s
0–5	279	354	519	1.541	2.723	945	854
5–10	10,4	203	316	714,5	2.744	635	833

 $Min \dots Minimum, P_{25} \dots 25.$ Perzentil, $Med \dots Median, P_{75} \dots 75.$ Perzentil, $Max \dots Maximum, MW \dots Mittelwert, s \dots Standardabweichung$

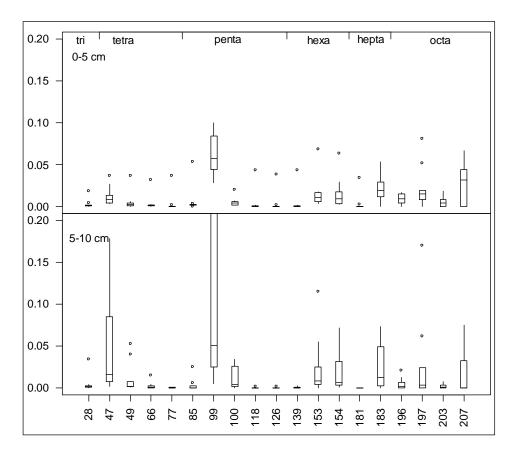


Abbildung 8 Kongenerprofil bromierter Diphenylether in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden. Nicht dargestellt: PBDE 209, das in beiden Tiefenstufen rund acht Zehntel des Gesamtgehalts aller Kongenere ausmachte. Reihung der Kongenere nach Bromierungsgrad (vgl. obere Horizontal-achse) (in ng kg⁻¹ TM, Details siehe Tabelle 8 im Anhang.

3.3 Polybromierte Biphenyle (PBB)

Die oberste Tiefenstufe enthielt 0,35–2,2 ng kg⁻¹ TM des Kongeners PBB 153, das aber nur an der Hälfte der Standorte nachweisbar war. In der darunterliegenden Tiefenstufe (5–10 cm) konnte die Substanz überhaupt nur an zwei Punkten identifiziert werden (0,55 bzw. 1,3 ng kg⁻¹ TM). Damit entsprachen die Gehalte von PBB 153 jenen der am niedrigsten konzentrierten polychlorierten Biphenyle (siehe Tabelle 12 im Anhang).

3.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

vergleichsweise unauffällige Werte

Mit einem Median um 100 μg kg⁻¹ TM war der PAK-Gehalt (Summe der 16 EPA-PAK) der untersuchten Böden unauffällig: Hintergrundgehalte von 100–300 μg kg⁻¹ TM wurden für Acker- und Grünlandböden in Deutschland berichtet (KRAUS 2004). Auch die Konzentration von Benzo(a)pyren als Leit-PAK entsprach den bei Landesbodenzustandsinventuren beobachteten Werten (UM-WELTBUNDESAMT 2006).

geringere Konzentrationen als in Waldböden

Für Waldhumus von Hintergrundstandorten wurden deutlich höhere Werte (184 µg kg⁻¹ TM) festgestellt (OFFENTHALER et al. 2008) als in den Grünlandböden. Zu diesem charakteristischen Unterschied tragen die Filterwirkung des Waldes für atmosphärischen Schadstoffe und die chemische Affinität der meist fettlöslichen organischen Schadstoffe zum Waldhumus bei.

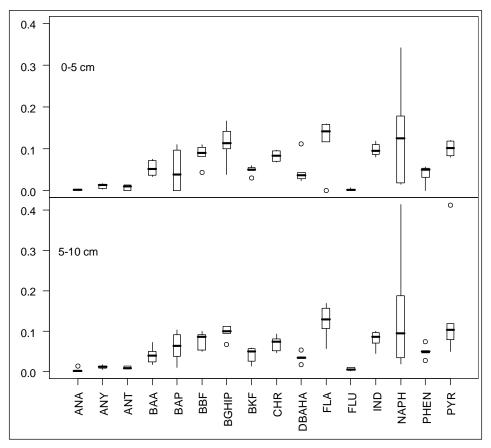
Tabelle 3: PAK-Konzentration (μg kg⁻¹ TM) in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden (6 Standorte).

	Tiefe (cm)	Min	P ₂₅	Med	P ₇₅	Max	MW	s
Ben-	0–5	n.n.	0,09	5,67	37,25	56,00	18,89	25,42
zo(a)pyren	5–10	0,70	2,43	4,95	11,82	40,00	11,05	14,94
∑ 16 EPA-	0–5	16,10	51,18	105,2	350,7	577,1	211,6	231,3
PAK	5–10	33,80	61,52	97,30	165,4	388,3	142,4	131,3
∑ DIN PAK	0–5	6,00	24,62	59,05	213,4	337,2	123,2	139,1
	5–10	11,30	32,33	41,20	86,38	229,8	75,72	81,20

 $\textit{Min} \ ... \ \textit{Minimum, P}_{25} \ ... \ 25. \ \textit{Perzentil, Med} \ ... \ \textit{Median, P}_{75} \ ... \ 75. \ \textit{Perzentil, Max} \ ... \ \textit{Maximum, Maximum, P}_{75} \ ... \ \textit{Median, P}_{75} \ ... \ ... \ ... \ \textit{Median, P}_{75} \ ... \ ... \ \textit{Median, P}_{75} \ ...$

MW ... Mittelwert, s ... Standardabweichung

Trotz bei einigen PAK ausgeprägter Konzentrationsunterschiede zwischen den Tiefenstufen (siehe Tabelle 10 im Anhang) zeigten die beiden Schichten ein ähnliches PAK-Muster. Beispielsweise stellen die PAK (Fluoranthen, Naphthalin, Benz(g,h,i)-perylen) in beiden Tiefenstufen die größten Anteile am Gesamt-PAK-Gehalt (die Dominanz dieser PAK wurde auch in anderen Umweltmedien beobachtet). Eine ähnliche Situation – vergleichbares Schadstoffmuster trotz deutlich verschiedener Konzentrationen in den beiden Tiefenstufen – wurde auch bei den PCBs und PCDD/F beobachtet. Allerdings zeigte der Gesamt-PAK Gehalt viel geringere Differenzen zwischen den Tiefenstufen als die PCB-oder PCDD/F-Summen.



ANA ... Acenaphten, ANY ... Acenaphthylen, ANT ... Anthracen, Baa ... Benzo(a)anthracen,

BAP ... Benzo(a)pyren, BBF ... Benzo(b)fluoranthen, BGHIP ... Benzo(g,h,i)perylen,

BKF ... Benzo(k)fluoranthen, CHR ... Chrysen, DBAHA ... Dibenzo(a,h)anthracen,

FLA ... Fluoranthen, FLU ... Fluoren, IND ...Indeno(1,2,3-c,d)pyren, NAPH ... Naphthalin,

PHEN ...Phenanthren, PYR ... Pyren

Abbildung 9: PAK-Muster für die 16 EPA-PAK in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden (in µg kg⁻¹ TM, Details siehe Tabelle 10 im Anhang).

3.5 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)

Mit einem Median von rd. 69 ng kg⁻¹ TM (siehe Tabelle 4) in der obersten Bodenschicht (0–5 cm) enthielten die untersuchten Grünlandböden etwas mehr PCDD/F als die in den östlicheren Bundesländern gefundenen Werte (Median: 46 ng kg⁻¹ TM; UMWELTBUNDESAMT 2006). Dennoch bewegen sich auch diese Konzentrationen weit unter den Werten, die bei direktem Emissionseinfluss oder – auch an Hintergrundstandorten – in anderen Bodentypen beobachtet wurden (Gründlandböden im Raum Linz, 1992: Median = 319 ng kg⁻¹ TM, Humus an österr. Hintergrundwaldstandorten, 2004: 262 ng kg⁻¹ TM; UMWELTBUNDESAMT 1992, OFFENTHALER et al. 2008).

Anders als in einer geographisch abweichenden Untersuchung von Grünlandböden festgestellt (UMWELTBUNDESAMT 2008 a, b), war die oberste Bodenschicht annähernd doppelt so stark kontaminiert wie die darunterliegenden 5–10 cm. Eine auffällige Ausnahme zu diesem Unterschied zwischen den Tiefenstufen

vergleichsweise geringe Werte

oberste Bodenschicht meist höher belastet bildete das oktachlorierte Dioxin (OCDD), das quantitativ weitaus wichtigste aller Homologen (siehe Abbildung 10), das zur tiefer liegenden Bodenschicht hin nicht nennenswert abnahm (siehe Tabelle 11).

Tabelle 4: PCDD/F-Gehalt in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden. (9 Standorte ohne T 1; in ng kg⁻¹ TM, Details siehe Tabelle 11 im Anhang).

	Tiefe (cm)	Min	P ₂₅	Med	P ₇₅	Max	MW	s
∑ PCDD/F	0–5	21,7	37,6	68,9	88,5	298,1	100,2	90,83
	5–10	14,6	17,4	30,0	72,9	111,0	51,4	38,24
Σ PCDD/F	0–5	0,34	0,51	1,28	1,69	5,10	1,69	1,61
in TEQ _{WHO}	5–10	0,24	0,30	0,54	1,59	2,21	0,99	0,80

 $Min \dots Minimum, P_{25} \dots 25.$ Perzentil, $Med \dots Median, P_{75} \dots 75.$ Perzentil, $Max \dots Maximum, MW \dots Mittelwert, s \dots Standardabweichunge; <math>TEQ_{WHO} \dots$ toxische Äquivalente für Säugetiere It. WHO

Furane: Konzentrationszunahme mit Chlorierungsgrad Trotz der deutlichen Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Tiefenstufen war das Homologenprofil (eine Darstellung der Homologenanteils am Gesamt- PCDD/F-Gehalt) der beiden Stufen recht ähnlich (siehe Abbildung 10). Auffallend war die Zunahme der Furanhomologen mit deren Chlorierungsgrad, während bei anderen Umweltproben von Hintergrundstandorten (Fichtennadeln, Humus, Mineralboden, Luft, Deposition) ein Zurücktreten der höher chlorierten Furane oder zumindest ein prominenter Anteil der niedrig chlorierten Furane charakteristisch ist (UMWELTBUNDESAMT et al. 1998, OFFENTHALER et al. 2008). Ungewöhnlich war auch die Ausprägung des OCDD-Anteils, der zwar in vielen Umweltproben den stärksten Anteil am Homologenmuster stellt, aber nicht in diesem Ausmaß.

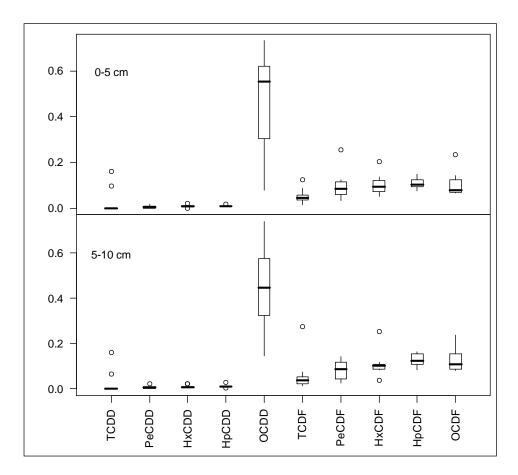


Abbildung 10: PCDD/F-Homologenprofil in verschiedenen Tiefen von Grünlandböden.

3.6 Polychlorierte Biphenyle (PCBs)

Neben Standort T 1 hob sich auch Standort T 2 durch seine hohen PCB-Gehalte in der Tiefenstufe 0–5 cm deutlich von den übrigen Proben ab. Die PCB-Werte dieser Tiefenstufe wurden deswegen nicht zur Berechnung der Statistiken herangezogen.

Selbst die PCB-Konzentrationen an den Standorten T 1 und T 2 sind aber, angesichts der in UMWELTBUNDESAMT (2003) zusammengestellten einschlägigen Orientierungswerte, für Grünlandböden unauffällig.

Wie die PCDD/F erreichten auch die meisten PCB-Kongenere erheblich höhere Konzentrationen in der oberen als in der unteren Tiefenstufe (siehe Tabelle 5). Der Gesamtgehalt an den sechs Indikator-PCBs betrug je nach Tiefe 690 bzw. 480 ng kg⁻¹ (Median), war also niedriger als die für Grünlandböden aus dem östlichen Österreich festgestellten Werte (1.200 bzw. 528 ng kg⁻¹: UMWELT-BUNDESAMT, 2008a,b) und weitaus geringer als die Gehalte in Waldbodenhumus (7.670 ng kg⁻¹, OFFENTHALER et al. 2008).

Gemessen in toxischen Äquivalenten (TEQ_{WHO}) zum "Seveso-Dioxin" bargen die PCDD/F-Spuren in den Grünlandproben eine vielfach höhere Toxizität als die dioxinähnlichen PCBs (siehe Tabelle 4 und Tabelle 5).

meist höhere Werte in oberer Bodenschicht

Tabelle 5: PCB-Konzentration in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden (in ng kg⁻¹ TM).

Kongener	Tiefe (cm)	Min	P ₂₅	Med	P ₇₅	Max	MW	S	n.n.
∑ DL-PCBs	0–5	35,9	58,6	70,4	79,2	98,8	67,5	21,58	_
	5–10	24,4	33,8	39,7	55,2	72,7	45,5	16,82	_
∑ DL-PCBs	0–5	0,01	0,01	0,09	0,17	0,20	0,09	0,08	_
in TEQ_{WHO}	5–10	0,00	0,01	0,01	0,04	0,26	0,05	0,08	_
∑ 6 PCBs	0–5	485,0	603,5	690,0	750,0	850,0	671,1	127,25	_
	5–10	186,0	341,0	480,0	518,0	713,0	453,7	158,15	_

Tiefenstufe 0–5: 9 Standorte (ohne T 1), Tiefenstufe 5–10: 10 Standorte (ohne T 1, T 2);

 $\textit{Min} \ ... \ \textit{Minimum}, \ \textit{P}_{25} \ ... \ 25. \ \textit{Perzentil}, \ \textit{Med} \ ... \ \textit{Median}, \ \textit{P}_{75} \ ... \ 75. \ \textit{Perzentil}, \ \textit{Max} \ ... \ \textit{Maximum},$

MW ... Mittelwert, s ... Standardabweichung, n.n. ... Wert unter der Nachweisgrenze,

TEQ_{WHO} ... toxische Äquivalente für Säugetiere It. WHO

Wie schon bei den PCDD/F beobachtet, waren die Kongenerprofile der sechs Indikator-PCBs in den beiden Tiefenstufen einander trotz der beträchtlichen quantitativen Unterschiede recht ähnlich (siehe Abbildung 11, Abbildung 12). Zudem gleichen die Kongenerprofile jenen in Humus (und in ½-jährigen Fichtennadeln) von Waldböden an Hintergrundstandorten (OFFENTHALER et al. 2008). Es wurden also – im Gegensatz zu den PCDD/F – trotz beträchtlicher Konzentrationsunterschiede ähnliche Muster bei Grünland- und Waldböden festgestellt.

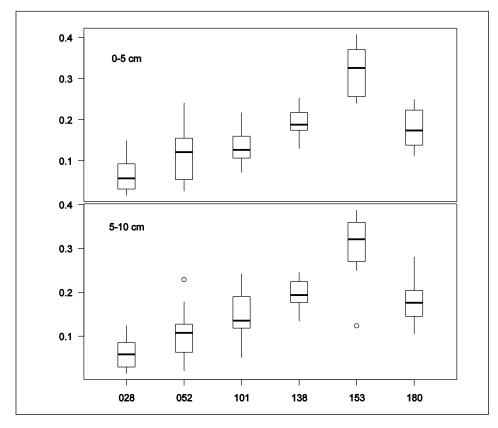


Abbildung 11: Anteile der Kongenere für sechs Indikator-PCBs in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden.

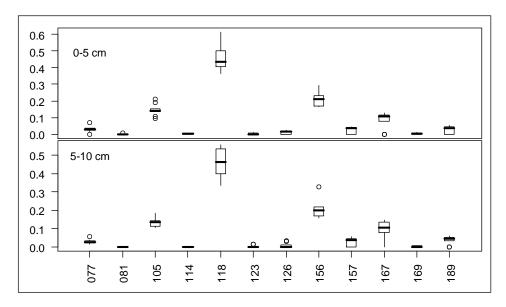


Abbildung 12: Anteile der Kongenere für zwölf dioxinähnliche PCBs in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden

3.7 Organische Chlorpestizide (OCP)

Die meisten der betrachteten OCP konnten in den untersuchten Bodenproben (Tirol und Vorarlberg) nicht oder nur in Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Eine Ausnahme bildete der auch bei anderen Schadstoffen auffällige industriell beeinflusste Standort T 1. Durchwegs nachweisbar war dahingegen Hexachlorbenzol (HCB) mit Konzentrationen von < 0,10–0,54 μ g kg⁻¹ TM (Median: < 0,10). Pentachlorbenzol wurde ebenfalls in allen Proben mit Konzentrationen von 0,2 bis 7,6 μ g kg⁻¹ TM (Median: 0,87) vorgefunden (siehe Tabelle 13).

Lindan und die anderen HCH-Isomere kamen nur in zwei Proben (unterhalb der Bestimmungsgrenze) vor. DDT und seine Metaboliten wurden an T 1 bis zu 7,2 μ g kg⁻¹ TM (p,p'-DDT) festgestellt, an Standort T 2 bis zu 0,34 μ g kg⁻¹ TM (p,p'-DDE) (siehe Tabelle 13). Die DDT-Konzentration an Standort T 1 ist im Hinblick auf die übrigen Proben und auf vergleichbare Werte einer früheren Studie (Umweltbundesamt 2006) auffällig hoch und wohl nicht mehr repräsentativ für Hintergrundkonzentrationen, liegt aber weit unter dem vorgeschlagenen Prüfwert von 1 mg kg⁻¹ für Grünland (BERTGES 2009).

HCB und Pentachlorbenzol nachgewiesen

höherey DDT-Werte

3.8 Zusammenhänge zwischen den Schadstoffgruppen

Die Konzentrationen von PCDD/F und PCBs korrelierten eng und signifikant miteinander (siehe Tabelle 6, Abbildung 13).

Tabelle 6: Signifikante Korrelationen zwischen PCDD/F- und PCB-Gehalten in Grünlandböden (Tiefenstufe 0–5 cm; n = 10); alle Koeffizienten hoch signifikant (p < 0.001).

	6 PCBs	12 PCBs	12 PCBs in TEQ _{WHO}
PCDD/F	$r_s = 0.75$	$r_s = 0.83$	$r_p = 0.85$
PCDD/F in TEQ _{WHO}	rs = 0,70	$r_s = 0.83$	$r_p = 0.82$

6 PCBs ... Summe der 6 "Indikator"-PCBs, 12 PCBs ... Summe der 12 PCBs mit dioxinähnlicher Wirkung, TEQ_{WHO} ... toxische Äquivalente zum "Seveso"-Dioxin It. WHO,

r_s bzw. r_p ... Korrelationskoeffizient nach Spearman bzw. Pearson

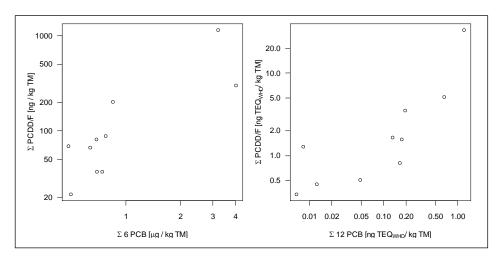


Abbildung 13: Zusammenhang zwischen Indikator-PCBs und PCDD/F-Gesamtgehalt (links) und zwischen den toxischen Äquivalenten des PCB- und des PCDD/F-Gehaltes in Grünlandböden. Logarithmische Skalierung.

Bemerkenswert war auch, dass trotz vergleichbarer Konzentrationen beider Schadstoffgruppen die PCDD/F ein Vielfaches der dioxinähnlichen PCBs an toxischen Äguivalenten stellten (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Gegenüberstellung der PCB- und PCDD/F-Gehalte (Median) in Grünlandböden, als Konzentration und in toxischen Äquivalenten.

Tiefenstufe (cm)	Konzentration (ng kg ⁻¹ TM)	toxische Äquivalente (fg TEQ _{wHO} kg ⁻¹ TM)
	PCBs vs. PCDD/F	PCBs vs. PCDD/F
0–5	70≈69	90≪1.280
5–10	40≈30	10≪540

Die restlichen Kombinationen verschiedener Schadstoffgruppen zeigten nur lose, nicht signifikante Korrelationen oder wurden wegen der geringen Anzahl an Beobachtungen (≤ 6 für Organochlorpestizide und PAK) nicht geprüft.

SCHLUSSFOLGERUNGEN 4

Im Mai 2009 wurden in Genf bei der vierten Vertragsparteienkonferenz des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe (POPs) zu den bereits 12 enthaltenen Substanzen neun neue Stoffe in die Verbotsliste aufgenommen. Der Aufnahmeentscheid bedeutet ein Verbot der Produktion und Verwendung dieser Stoffe (mit Ausnahme einzelner meldepflichtiger Anwendungszwecke).

neun neue verbotene Stoffe

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden die Gehalte einiger der neuen Verbotsstoffe im Boden von Grünland-Hintergrundstandorten analysiert. Industrieund Konsumchemikalien wie Perfluorierte Tenside (PFT) oder Flammschutzmittel wie Polybromierte Diphenylether (PBDE) waren in allen Grünlandproben nachweisbar, weswegen von einer weitgehend ubiquitären Belastung von Böden ausgegangen werden kann. Bei den PFT fällt auf, dass diese quantitativ die bedeutendste Schadstoffgruppe nach den PAK darstellen und die Gehalte annähernd das eineinhalb bis zweifache der in Waldhumus von Hintergrundstandorten auftretenden Werte erreichen. Der Bericht zeigt, ebenso wie die Ergebnisse der Vorstudien, dass sich die räumlichen Belastungsschwerpunkte zwischen den Schadstoffen unterscheiden und einzelne PBDEs (Kongener 209) und PCBs auf Hintergrundstandorten ähnlich hohe Gehalte wie an dem industrienahen Standort T 1 erreichen.

Hauptaussagen der Studie

Die Ergebnisse liefern somit einen Anhaltspunkt für Hintergrundwerte von PFT in Grünlandböden. Für die anderen Schadstoffgruppen wurde eine maßgebliche Erweiterung der Bewertungsgrundlage erzielt.

neue Bewertungsgrundlage

Es besteht weiterhin großer Bedarf, geeignete Grundlagen und eine Datenbasis für eine Bewertung der Belastungen von Grünlandböden mit organischen Schadstoffen zu schaffen. Deswegen ist es wesentlich, die Einschätzung der flächendeckenden POP-Belastung anhand folgender weiterführender Untersuchungen zu untermauern:

- Ausdehnung des Projektumfangs auf mehrere Standorte auch im Nordos-
- ten des Bundesgebietes.
- Ausweitung des Stichprobenumfangs zum statistischen Nachweis von Zusammenhängen zwischen allgemeinen Bodeneigenschaften wie z.B. pH-Wert, Humusgehalt, Karbonatgehalt und Schadstoffgehalt sowie des gemeinsamen Auftretens verschiedener Schadstoffgruppen.
- Vervollständigung der Untersuchung durch nachträgliche Analyse von neuen POPs (z. B. PFT) in bereits vorhandenem Probenmaterial.
- Ableitung von Massenbilanzen, etwa zur Abschätzung der in Grünlandböden gebundenen Schadstoffmengen im Vergleich mit Emissionsfrachten.
- Überprüfung der kleinräumigen Variabilität zur Abschätzung der Unsicherheit eines Mischprobenwertes durch zusätzliche Gewinnung mehrerer Parallelproben an einem Standort.

weitere Anforderungen

5 LITERATURVERZEICHNIS

- BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT (2008): Perfluorierte Tenside (PFT) in bayerischen Böden?
 - http://www.lfl.bayern.de/iab/bodenschutz/24319/index.php
- BERTGES, W. D. (2009): Bewertungsgrundlagen der BBodSchV: Erfahrungen und Ausblick. Landesamt für Natur, Umwelt- und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, 2009 (Vortrag).
 - http://www.luis.brandenburg.de/presse/bodenschutz/bertg_4.pdf
- DE WIT, C.A. (2002): An overview of brominated flame ratardants in the environment. Chemosphere 46: 583–624.
- KRAUS, M. (2004): PAK (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Naphthalin und Benzo(a)pyren). In: Litz, N.; Wilcke, W. & Wilke B.-M. (2004): Bodengefährdende Stoffe. Ecomed.
- LANUV-NRW (2007): PFT im Klärschlamm.

 http://www.landesumweltamt.nrw.de/abfall/pft_klaerschlamm.htm
- OECD Organisation for Economic Co-operation and Development (2002): Environment directorate joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology. Co-operation on existing chemicals, Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. http://www.oecd.org/dataoecd/23/18/2382880.pdf
- OFFENTHALER, I.; BASSAN, R.; BELIS, C.; GARO-STACH, I.; GANZ, S.; IOZZA, S.; JAKOBI, G.; KAISER, A.; KIRCHNER, M.; KNOTH, W.; KRÄUCHI, N.; LEVY-LOPEZ, W.; MOCHE, W.; NURMI-LEGAT, J.; RACCANELLI, S.; SCHRAMM, K.-W.; SCHRÖDER, P.; SEDIVY, I.; SIMONČIČ, P.; STAUDINGER, M.; THANNER, G.; UHL, M.; VILHAR, U. & WEISS, P. (2008): MONARPOP Technical Report. Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Water Management, Wien. ISBN 3-902338-93-8. 261 S.
- R DEVELOPMENT CORE TEAM (2008): R: A Language and Environment for Statistical Computing. Wien 2008. ISBN 3-900051-07-0. http://www.R-project.org
- UMWELTBUNDESAMT (1992): Weiss P. & Riss A.: Schadstoffe im Raum Linz. Monographien, Bd. M-0020. Umweltbundesamt, Wien.
- UMWELTBUNDESAMT (1998): Weiss, P.: Persistente organische Schadstoffe in Hintergrund-Waldgebieten Österreichs. Monographien, Bd. M-0097. Umweltbundesamt, Wien.
- UMWELTBUNDESAMT (2003): Freudenschuß, A.; Obersteiner, E.; Uhl, M. & Denner, M.: Organische Schadstoffe in Böden Auswertungen aus dem Bodeninformationssystem BORIS. (unveröffentlicht).
- UMWELTBUNDESAMT (2008a): Freudenschuß, A.; Obersteiner, E. & Uhl, M.: Organische Schadstoffe in Grünlandböden. Publikation im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Report, Bd. REP-0158. Umweltbundesamt, Wien. 94 S.
- UMWELTBUNDESAMT (2008b): Freudenschuß, A.: Organische Schadstoffe in Grünlandböden. Erweiterung der Datenbasis zur Bewertung der Belastung von POPs in Grünlandböden. (unveröffentlicht).

UMWELTBUNDESAMT BERLIN (2008): Bromierte Flammschutzmittel – Schutzengel mit schlechten Eigenschaften?

http://www.uba.de/uba-info-presse/hintergrund/flammschutzmittel.pdf

Un-Ece (2005): Perfluorooctane Sulfonate (PFOS). Track B Review for the UNECE LRTAP Task Force on Persistent Organic Pollutants.

http://www.unece.org/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2005/Track%20B%20PFO S.pdf

Rechtsnormen und Leitlinien

- DIN 32645: Chemische Analytik Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen Begriffe, Verfahren, Auswertung
- DIN ISO 10382: Bodenbeschaffenheit Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor
- DIN ISO 13877: Bodenbeschaffenheit Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren
- RL 2002/95/EG (RoHS-RL): Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten
- RL 2003/11/EG: Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether). ABI. Nr. L 42/45.

http://eur-

lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2003/l 042/l 04220030215de00450046.pdf

- UNEP (2001): Stockholmer Übereinkommen über Persistente Organische Schadstoffe. POP-Konvention.
- UNECE (1998): The 1998 Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs) of the UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP). POP-Protokoll.

6 ANHANG

Tabelle 8: Konzentration (ng kg⁻¹ TM) polybromierter Diphenylether in Grünlandböden (10 Standorte).

Kongener	Tiefen- stufe (cm)	Min	P ₂₅	Med	P ₇₅	Max	MW	S
28	0–5	n.n.	0,70	0,70	2,30	7,70	1,72	2,30
	5–10	n.n.	0,70	0,70	1,30	2,40	0,90	0,74
47	0–5	0,95	3,48	9,45	13,50	15,00	8,45	5,41
	5–10	0,95	4,28	5,30	6,35	15,00	5,95	3,76
49	0–5	n.n.	0,55	1,60	4,15	15,00	3,38	4,60
	5–10	0,55	0,55	0,55	1,88	5,10	1,49	1,50
66	0–5	n.n.	0,70	1,35	2,20	13,00	2,59	3,82
	5–10	n.n.	0,18	0,70	0,70	4,10	0,83	1,20
77	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15,00	1,62	4,72
	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	0,22	2,70	0,33	0,84
85	0–5	n.n.	0,65	2,05	3,80	22,00	4,13	6,55
	5–10	n.n.	n.n.	0,33	1,74	4,50	1,19	1,74
99	0–5	14,00	18,75	54,00	102,50	150,00	64,90	51,80
	5–10	4,40	11,25	18,50	30,75	130,00	31,38	37,68
100	0–5	0,85	1,48	3,10	5,35	8,40	3,77	2,68
	5–10	0,27	0,86	1,50	2,50	5,60	1,86	1,59
118	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	0,94	18,00	2,10	5,61
	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	4,00	0,40	1,26
126	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	16,00	1,70	5,03
	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3,70	0,37	1,17
139	0–5	n.n.	n.n.	0,23	1,55	18,00	2,35	5,56
	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	0,34	3,30	0,42	1,03
153	0–5	1,20	4,88	8,30	20,00	30,00	12,29	10,84
	5–10	n.n.	1,20	1,20	6,55	36,00	6,40	10,88
154	0–5	0,75	4,33	8,55	13,25	26,00	10,34	8,56
	5–10	0,75	0,94	2,10	5,65	11,00	3,92	3,87
181	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	14,00	1,58	4,40
	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
183	0–5	n.n.	8,98	17,00	23,50	53,00	18,66	15,58
	5–10	n.n.	2,30	2,30	6,28	200,00	23,10	62,23
196	0–5	n.n.	2,05	6,70	15,00	21,00	8,82	7,70
	5–10	n.n.	n.n.	0,70	5,43	57,00	7,44	17,59
197	0–5	n.n.	8,00	13,00	29,25	34,00	16,40	13,37
	5–10	n.n.	n.n.	4,00	8,00	67,00	11,20	20,73
203	0–5	n.n.	0,30	4,40	10,15	15,00	5,86	6,20
	5–10	n.n.	n.n.	0,60	2,33	20,00	2,85	6,15
207	0–5	n.n.	n.n.	25,50	49,88	160,00	37,45	50,87
	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	25,50	90,00	23,10	36,76
209	0–5	n.n.	260	400	1.198	2.300	737	744
	5–10	n.n.	65	260	650	2.200	512	692

 $\textit{Min} \ldots \textit{Minimum}, P_{25} \ldots 25.$ Perzentil, $\textit{Med} \ldots \textit{Median}, P_{75} \ldots 75.$ Perzentil, $\textit{Max} \ldots \textit{Maximum},$

MW ... Mittelwert, s ... Standardabweichung

Tabelle 9: Konzentration (μg kg⁻¹ TM) perfluorierter Tenside in Grünlandböden (10 Standorte).

	Tiefe (cm)	Min	P ₂₅	Med	P ₇₅	Max	MW	s
PF6C	0–5	n.n.	0,56	0,77	1,15	1,50	0,81	0,45
	5–10	n.n.	0,48	0,68	0,78	1,30	0,65	0,33
PF7C	0–5	0,48	0,68	1,05	1,53	2,10	1,15	0,59
	5–10	0,23	0,65	0,70	0,81	1,20	0,74	0,27
PF8C	0–5	0,75	1,11	1,70	2,10	3,70	1,83	0,91
(PFOA)	5–10	0,58	0,76	1,21	1,75	4,30	1,53	1,14
PF8S	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	0,50	1,30	0,28	0,43
(PFOS)	5–10	n.n.	0,50	0,50	1,28	1,60	0,74	0,57
PF9C	0–5	0,64	0,86	1,30	1,60	3,00	1,44	0,77
	5–10	n.n.	0,22	0,22	0,51	0,84	0,37	0,27
PF10C	0–5	n.n.	0,23	0,54	0,77	1,10	0,52	0,35
	5–10	n.n.	0,06	0,23	0,23	0,23	0,16	0,11
PF11C	0–5	n.n.	0,41	0,48	0,54	1,10	0,48	0,29
	5–10	n.n.	n.n.	0,08	0,16	0,33	0,10	0,11
PF12C	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	0,22	0,22	0,09	0,11
	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

 $\textit{Min} \ \dots \ \textit{Minimum,} \ \textit{P}_{25} \dots \ 25. \ \textit{Perzentil,} \ \textit{Med} \ \dots \ \textit{Median,} \ \textit{P}_{75} \dots \ 75. \ \textit{Perzentil,} \ \textit{Max} \ \dots \ \textit{Maximum,}$

MW ... Mittelwert, s ... Standardabweichung; n.n ... Anzahl der Werte unter der Nachweisgrenze

 $\textit{PF6C} \ \dots \textit{Perfluorcaprons\"{a}ure}, \textit{PF7C} \ \dots \textit{Perfluorheptans\"{a}ure}, \textit{PF8C} \ \dots \textit{Perfluoroktans\"{a}ure}, \\$

PF8S ... Perfluoroktansulfonsäure (als Salz), PF9C ... Perfluornonansäure,

 $PF10C\ ...\ Perfluor de kans \"{a}ure,\ PF11C\ ...\ Perfluor un de kans \"{a}ure,$

PF12C ... Perfluordodekansäure

Tabelle 10: Konzentration (μg kg⁻¹ TM) einzelner PAK in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden Tirols und Vorarlbergs (6 Standorte).

	Tiefe (cm)	Min	P ₂₅	Med	P ₇₅	Max	MW	S	n.n.	n.b.
Acenaphthen	0–5	n.n.	0,23	0,40	0,90	1,40	0,57	0,54	1	2 < 0,45
	5–10	n.n.	0,06	0,38	0,63	0,99	0,40	0,40	2	1 < 0,45
Acenaphthylen	0–5	0,24	0,86	1,45	2,20	3,70	1,66	1,25	_	1 < 0,47
	5–10	0,60	0,75	1,00	1,83	2,30	1,28	0,74	_	_
Anthracen	0–5	n.n.	0,15	1,01	4,63	8,20	2,65	3,46	2	_
	5–10	0,26	0,65	0,96	1,52	5,20	1,60	1,83	_	_
Benzo(a)anthracen	0–5	0,60	2,53	4,25	23,82	44,00	14,23	18,25	-	1 < 1,2
	5–10	0,60	2,45	3,25	6,23	28,00	7,42	10,31	_	1 < 1,2
Benzo(a)pyren	0–5	n.n.	0,09	5,67	37,25	56,00	18,89	25,42	2	1 < 0,69
	5–10	0,70	2,43	4,95	11,82	40,00	11,05	14,94	_	1 < 1,4
Benzo(b)fluoranthen	0–5	0,70	4,75	11,40	33,50	47,00	18,98	19,55	_	1 < 1,4
	5–10	1,80	5,55	6,70	13,78	33,00	11,58	11,50	_	_
Benzo(g,h,i)perylen	0–5	2,20	3,58	14,10	37,00	60,00	22,52	23,90	_	_
	5–10	3,20	6,13	8,20	17,10	41,00	14,35	14,29	_	_
Benzo(k)fluoranthen	0–5	0,49	2,50	5,40	19,25	35,00	11,95	13,97	_	1 < 0,97
	5–10	0,49	2,83	3,60	8,28	23,00	7,18	8,34	_	1 < 0,97
Chrysen	0–5	1,10	4,43	8,20	29,75	55,00	18,77	21,80	_	_
	5–10	1,60	4,53	6,10	12,10	36,00	11,32	12,79	_	_
Dibenzo(a,h)anthracen	0–5	1,80	2,23	3,60	8,73	17,00	6,37	6,05	_	_
	5–10	1,80	2,10	2,30	5,28	13,00	4,62	4,42	_	_
Fluoranthen	0–5	n.n.	7,00	13,25	54,75	92,00	32,00	38,07	1	_
	5–10	1,90	7,65	14,00	21,25	61,00	20,02	21,39	_	1 < 3,80
Fluoren	0–5	n.n.	0,09	0,35	0,65	1,70	0,53	0,64	2	2 < 0,70
	5–10	0,35	0,35	0,53	0,71	0,92	0,56	0,25	_	4 < 1,40
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0–5	1,90	4,98	11,10	31,25	46,00	18,50	18,45	_	_
	5–10	2,40	5,28	6,20	15,22	32,00	11,67	11,33	_	_
Naphthalin	0–5	5,50	7,95	8,40	9,68	14,00	9,03	2,84	_	_
	5–10	2,50	7,58	10,00	13,25	21,00	10,77	6,33	_	1 < 5,0
Phenanthren	0–5	n.n.	2,00	5,80	17,10	31,00	10,70	12,31	1	1 < 3,2
	5–10	1,60	2,53	5,75	8,60	19,00	7,18	6,50	_	2 < 3,2
Pyren	0–5	1,30	5,08	9,60	40,75	69,00	24,03	28,38	_	_
	5–10	1,70	5,53	12,15	38,50	51,00	21,27	21,69	-	_
										

 $\textit{Min} \ldots \textit{Minimum}, P_{25} \ldots 25.$ Perzentil, $\textit{Med} \ldots \textit{Median}, P_{75} \ldots 75.$ Perzentil, $\textit{Max} \ldots \textit{Maximum}, \textit{MW} \ldots \textit{Mittelwert},$

s ... Standardabweichung, n.n ... Anzahl der Werte unter der Nachweisgrenze, n.b. ... Anzahl der Werte über Nachweis- und unter (angeführter) Bestimmungsgrenze

Tabelle 11: Gesamtkonzentration tetra- bis oktachlorierter PCDD/F-Homologe (ng kg⁻¹ TM) in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden (9 Standorte ohne T 1).

-	Tiefe (cm)	Min	P ₂₅	Med	P ₇₅	Max	MW	s	n.n.
TCDD	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	11,0	1,2	3,67	8
	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	11,0	1,2	3,67	8
PeCDD	0–5	n.n.	n.n.	0,6	0,7	2,5	0,6	0,81	4
	5–10	n.n.	n.n.	0,3	0,6	1,0	0,3	0,38	4
HxCDD	0–5	n.n.	0,3	0,6	0,7	1,9	0,6	0,57	1
	5–10	0,1	0,2	0,3	0,6	1,1	0,5	0,35	
HpCDD	0–5	0,2	0,4	0,7	0,8	2,9	0,9	0,86	_
	5–10	0,1	0,2	0,3	0,9	1,3	0,5	0,44	_
OCDD	0–5	11,0	21,0	23,0	55,0	200,0	57,9	62,90	_
	5–10	2,7	7,7	21,0	42,0	64,0	25,4	21,03	_
TCDF	0–5	0,9	1,6	3,4	6,0	7,8	3,9	2,72	_
	5–10	0,3	0,4	1,2	2,7	5,7	2,1	2,06	_
PeCDF	0–5	1,3	3,5	5,5	9,3	15,0	6,5	4,49	_
	5–10	0,8	1,5	3,7	5,4	12,0	4,4	3,73	_
HxCDF	0–5	2,1	3,4	8,2	11,0	22,0	8,7	6,94	_
	5–10	1,1	1,8	3,7	8,1	11,0	5,3	4,01	
HpCDF	0–5	2,8	3,9	6,9	12,0	29,0	10,6	9,53	
	5–10	2,2	2,4	3,4	8,0	15,0	6,2	4,90	_
OCDF	0–5	3,1	4,6	5,5	14,0	22,0	9,2	7,23	_

Min ... Minimum, P₂₅... 25. Perzentil, Med ... Median, P₇₅... 75. Perzentil, Max ... Maximum,

MW ... Mittelwert, s ... Standardabweichung, n.n ... Wert unter der Nachweisgrenze

Tabelle 12: Konzentration (ng kg⁻¹ TM) von PCB-Kongeneren in verschiedenen Tiefenstufen von Grünlandböden (Tiefenstufe 0–5: 9 Standorte (ohne T 1), Tiefenstufe 5–10: 10 Standorte (ohne T 1, T 2)).

Kongener	Tiefe (cm)	Min	P ₂₅	Med	P ₇₅	Max	MW	s	n.n.
77	0–5	n.n.	2,1	2,3	2,5	2,8	2,1	0,89	1
-	5–10	0,7	1,0	1,2	1,7	1,9	1,3	0,45	_
81	0–5	_	_	_	_	n.n.	_	_	8
_	5–10	_	_	_	_	n.n.	_	_	9
105	0–5	3,5	8,6	10,5	12,3	15,0	10,1	3,55	_
-	5–10	2,6	5,5	6,1	6,2	10,0	6,0	2,07	_
114	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	0,4	0,5	0,2	0,21	5
_	5–10	_	_	_	_	n.n.	_	_	9
118	0–5	18,0	27,5	32,0	35,3	40,0	30,6	7,35	_
-	5–10	13,0	17,0	21,0	23,0	29,0	20,6	5,08	_
123	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	0,1	1,2	0,2	0,43	6
-	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,5	0,1	0,17	8
126	0–5	n.n.	n.n.	0,6	1,5	1,7	0,7	0,80	4
-	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2,4	0,4	0,81	7
156	0–5	7,9	11,0	12,5	16,3	21,0	13,6	4,16	_
-	5–10	3,9	6,7	8,4	12,0	15,0	9,3	3,85	_
157	0–5	n.n.	n.n.	2,5	2,9	4,5	1,9	1,71	3
-	5–10	n.n.	n.n.	1,4	2,7	3,8	1,5	1,41	3
167	0–5	n.n.	4,3	6,7	8,2	11,0	5,8	3,94	2
-	5–10	n.n.	2,2	3,5	7,0	10,0	4,5	3,81	2
169	0–5	n.n.	n.n.	0,2	0,6	1,0	0,3	0,39	4
-	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,5	0,1	0,22	7
189	0–5	n.n.	n.n.	2,4	3,0	4,4	1,9	1,70	3
-	5–10	n.n.	1,3	1,4	2,9	3,4	1,8	1,27	2
ΣDL-	0–5	35,9	58,6	70,4	79,2	98,8	67,5	21,58	_
PCBs	5–10	24,4	33,8	39,7	55,2	72,7	45,5	16,82	_
ΣDL-	0–5	0,01	0,01	0,09	0,17	0,20	0,09	0,08	_
PCBs in TEQ _{WHO}	5–10	0,00	0,01	0,01	0,04	0,26	0,05	0,08	-
28	0–5	18,0	23,0	50,5	66,0	110,0	51,1	31,36	_
	5–10	11,0	21,0	23,0	28,0	63,0	27,7	15,04	_
52	0–5	46,0	58,0	100,0	120,0	120,0	89,8	32,03	_
	5–10	31,0	33,0	43,0	51,0	110,0	50,8	24,94	_
101	0–5	68,0	73,5	86,0	102,5	150,0	93,3	27,21	_
	5–10	45,0	58,0	65,0	69,0	96,0	65,9	14,90	_
138	0–5	65,0	111,5	120,0	135,0	190,0	122,6	37,85	_
_	5–10	35,0	65,0	70,0	120,0	160,0	88,8	40,24	_
153	0–5	120,0	167,5	190,0	252,5	280,0	202,5	55,48	5
	5–10	23,0	100,0	140,0	170,0	270,0	142,6	71,96	_
180	0–5	67,0	90,8	102,5	130,0	190,0	111,9	38,72	_
-	5–10	27,0	51,0	74,0	100,0	150,0	78,0	38,41	_
∑ 6 PCBs	0–5	485,0	603,5	690,0	750,0	850,0	671,1	127,25	_
-	5–10	186,0	341,0	480,0	518,0	713,0	453,7	158,15	_

 $Min \dots Minimum, P_{25} \dots 25.$ Perzentil, $Med \dots Median, P_{75} \dots 75.$ Perzentil, $Max \dots Maximum, MW \dots Mittelwert, s \dots Standardabweichung, n.n \dots Anzahl der Werte unter der Nachweisgrenze$

Tabelle 13: Konzentration (μg kg⁻¹ TM) organischer Chlorpestizide (OCP) in Grünlandbodenproben Tirols und Vorarlbergs (6 Standorte).

Standort	Tiefe (cm)	α-НСН	ү-нсн	Endrin	Heptachlor	НСВ	o,p´-DDD	o,p´-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDE	p,p′-DDT	Pentachlorbenzol
T 1	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	< 0,20	< 0,10	n.n.	0,17	2,3	1,5	7,2	0,2
T1	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,1	n.n.	0,2	1,1	2,2	3,3	0,31
T 2	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 0,10	< 0,20	n.n.	n.n.	0,34	n.n.	1,5
T 2	5–10	n.n.	< 0,20	n.n.	n.n.	< 0,10	< 0,20	< 0,10	0,13	0,24	0,15	2,5
Т3	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,13	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,6
Т3	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,28	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,8
V 1	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,54	n.n.	n.n.	n.n.	0,21	n.n.	7,6
V 1	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,11	n.n.	n.n.	n.n.	< 0,20	n.n.	0,53
V 2	0–5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,2
V 2	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 0,10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,54
V 3	0–5	< 0,20	n.n.	< 0,20	n.n.	0,26	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,51
V 3	5–10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 0,10	n.n.	< 0,10	n.n.	n.n.	n.n.	0,31

n.n ... nicht nachweisbar; < x ... Wert über der Nachweisgrenze und unter der Bestimmungsgrenze x; HCB ... Hexachlorbenzol

Durchwegs unter der Nachweisgrenze lagen: Aldrin, Dieldrin, α - und β -Endosulphan, β -HCH, Hexachlorbutadien, Mirex, o,p'-DDE und trans-Chlordan.



Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5 1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04 Fax: +43-(0)1-313 04/4500

office@umweltbundesamt.at www.umweltbundesamt.at

Im Report "Organische Schadstoffe in Grünlandböden – Teil 3" hat das Umweltbundesamt an zehn weiteren Standorten die Belastung mit schwer abbaubaren organischen Schadstoffen (POPs) untersucht. Zu den untersuchten Schadstoffgruppen zählen u. a. Perfluorierte Tenside, Polybromierte Diphenylether und Polybromierte Biphenyle. Der Einsatz einzelner Vertreter dieser Stoffgruppen ist seit 2009 gemäß Stockholm Konvention verboten. Die Datenbasis für die verpflichtende Überwachung von POPs wird damit erweitert.

Die Analysen der Bodenproben aus Salzburg, Tirol, Vorarlberg und Niederösterreich zeigen für einzelne Standorte ohne offensichtliche Emittentennähe erhöhte Konzentrationen eines oder mehrerer POPs. Die räumlichen Konzentrationsunterschiede sind beträchtlich, Perfluorierte Tenside und Polybromierte Diphenylether werden in allen Proben nachgewiesen.

