

Originalarbeiten

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aus diffusen Quellen

Atmosphärische Deposition und Anreicherung in Böden des ländlichen Raums

Tilman Gocht* und Peter Grathwohl

Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen, Sigwartstr. 10, D-72076 Tübingen

* Korrespondenzautor (tilman.gocht@uni-tuebingen.de)

DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2004.03.079>

Zusammenfassung

Ziel und Absicht. Durch atmosphärische Deposition gelangen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) auch in industriellen Regionen in Böden und Sedimente. Als persistente organische Verbindungen (POP) können sie dort akkumulieren. Ähnliche PAK-Verteilungsmuster der atmosphärischen Deposition, Boden- und Sedimentproben weisen auf einen engen Zusammenhang zwischen dem Eintrag aus der Luft und der Akkumulation dieser Substanzen in terrestrischen Ökosystemen hin. Ziel dieses Beitrages ist es zum einen, die aktuellen Boden-Hintergrundkonzentrationen im ländlichen Raum auf die atmosphärische Deposition zu beziehen. Des weiteren wird mit einem einfachen Schätzverfahren ermittelt, wann mit Überschreitungen der Vorsorgewerte nach Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) im ländlichen Raum zu rechnen ist. Dies wird im Kontext der aktuellen Umweltgesetzgebung diskutiert.

Methoden. Die aktuelle Bodenbelastung (Hintergrund) kann durch die Rekonstruktion der historischen Deposition im Zeitalter der Industrialisierung mittels Sedimentkernen nachvollzogen werden. Auf der Grundlage solcher Untersuchungen werden Anreicherungsfaktoren für PAK ermittelt. Diese werden anhand von aktuellen Boden-Hintergrundwerten sowie aktuellen Depositionsraten validiert. Andererseits kann durch Bezug der bereits vorhandenen PAK-Vorräte im Boden und der aktuellen Depositionsrate die Zeit bis zum Erreichen der Vorsorgewerte abgeschätzt werden.

Ergebnisse und Schlussfolgerungen. Der diffuse Eintrag von PAK ist seit 1960 zwar um den Faktor 2–3 zurückgegangen, bleibt aber gegenüber dem 'natürlichen' Hintergrund (1800) deutlich erhöht, so dass mit einem weiteren Anstieg der PAK-Konzentrationen in den Böden zu rechnen ist. Durch Benutzung der Anreicherungsfaktoren und aktueller Depositionsraten werden die Mediane der Boden-Hintergrundwerte erreicht. Die Vorsorgewerte der BBodSchV werden bei gleichbleibender Depositionsrate in ca. 300 Jahren erreicht.

Ausblick. Unsicherheiten bestehen in erster Linie bezüglich der zukünftigen Entwicklung der Depositionsraten. Darüber hinaus fehlen längere Zeitreihen zur atmosphärischen Deposition von POP, die mit validierten Verfahren erhoben wurden. Eine entsprechende DIN liegt seit kurzer Zeit vor (DIN 19739). Durch den Einsatz von Depositionsmessstellen auf Boden-Dauerbeobachtungsflächen kann die zukünftige Entwicklung der Depositionsraten verfolgt werden. Durch die Verknüpfung mit der entsprechenden Bodenanalytik könnte ein Frühwarnsystem für das rechtzeitige Erkennen flächenhafter schädlicher Bodenveränderungen durch atmosphärische Deposition von POP etabliert werden.

Schlagwörter: Akkumulation, POPs; Anreicherungsfaktoren, PAK; atmosphärische Deposition, PAK; Bodenbelastung, PAK; diffuser Eintrag, PAK; persistente organische Umweltschadstoffe (POPs); polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK); Senken, PAK; Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG); Vorsorgewerte

Abstract

Diffuse input of polycyclic aromatic hydrocarbons: Atmospheric deposition and enrichment in soils of rural areas

Goal and Scope. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are one group of persistent organic pollutants which are ubiquitous distributed in soils, even in rural areas. After their release into the atmosphere, transportation and deposition, they tend to accumulate in topsoils and sediments. Similar distribution pattern of PAHs in atmospheric deposition, soil samples as well as sediment samples indicate a close relationship between atmospheric input and accumulation of PAHs in the terrestrial environment. The intention of this paper was to estimate the time when precautionary values of the German law of soil protection will be exceeded in rural areas. Furthermore, current soil concentrations will be linked to the historical record of PAHs by means of enrichment factors.

Methods. The historical record of the atmospheric deposition rates of PAHs can be obtained from investigation of sediment cores. Based thereon, enrichment factors of PAHs in the environment were calculated. With these enrichment factors it was possible to estimate the recent PAH concentration in soils in rural areas from currently measured annual deposition rates. Furthermore, concentrations of PAHs in soils and deposition rates can be used to calculate the time when precautionary values will be reached.

Results and Conclusion. PAH deposition rates have been decreasing since about 1960 by a factor of 2–3, but stabilized during the last decade on a level high above pre-industrial time. Thus, further enrichment of PAH in topsoils has to be expected. Actual deposition rates in connection with historical enrichment factors allow to determine the median concentrations of PAHs in rural soils. The time when precautionary values will be reached was calculated to about 300 Years.

Outlook. The database to predict the further development of atmospheric deposition rates is very weak. There was a lack of validated methods concerning direct measurements of atmospheric POP deposition. Meanwhile, a national draft of a standard base on time-integrated passive sampling exists. This method can be implemented to establish a combined soil and deposition-monitoring program in order to assess the risk of further accumulation of POPs in soils.

Keywords: Accumulation, POP; atmospheric deposition, PAHs; diffuse pollution, PAHs; enrichment factors, PAHs; persistent organic pollutants (POP); polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); sinks, PAH; soil concentration, PAH; German Soil Protection Act (BBodSchG); precautionary values

Einleitung

Für viele persistente organische Schadstoffe ('Persistent Organic Pollutants', kurz POP) bilden Böden und Sedimente eine Senke. Da die Ausbreitung von POP nicht nur auf die unmittelbare Umgebung der Emittenten beschränkt ist, sondern durch atmosphärischen Ferntransport auch industrielle Regionen erreicht werden (Fernandez et al. 2000), sind auch Böden und Sedimente im ländlichen Raum betroffen, in denen es zu einer schleichenden Anreicherung persistenter Schadstoffe kommen kann. Unter den persistenten organischen Schadstoffen (POP) nehmen die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) wegen der ubiquitären Verbreitung und der hohen Depositionsraten eine prominente Rolle ein (Martin et al. 2002). Neben retrospektiven Daten liegen für diese Stoffe auch zahlreiche Untersuchungen zur aktuellen atmosphärischen Deposition (siehe Tabelle 1) sowie flächenrepräsentative Daten zur aktuellen Bodenbelastung in Form von Hintergrundwerten vor (LABO 1998). Der qualitative Zusammenhang zwischen atmosphärischer Deposition und Boden- bzw. Sedimentbelastung wird durch die Gegenüberstellung der PAK-Verteilungsmuster in **Abb. 1** deutlich. Auffällig ist dabei der höhere Anteil der semivolatilen PAK bis Fluoranthen in dem Verteilungsmuster der atmosphärischen Deposition. Dies deutet auf Veränderungen der PAK-Belastung in den Böden und Sedimenten im Anschluss an die Deposition hin. Neben möglicher mikrobieller Degradation und Auswaschung (Leaching) ist die Revolatisierung der semivolatilen PAK der quantitativ bedeutendste Prozess als Ursache für diese Veränderung in den Verteilungsmustern (Cousins & Jones 1998, Nelson et al. 1998, Bamford et al. 1999, Hawthorné & Grabanski 2000, Krauss et al. 2000). Den genannten Prozessen entgegen wirkt die Sorption der PAK an die Bodenmatrix, vor allem an die organische Bodensubstanz (Grathwohl 1998). Unter Berücksichtigung dieser Prozesse belegen die Verteilungsmuster einen engen Zusammenhang zwischen Eintrag und Akkumulation der PAK in den Böden und Sedimenten. Im Folgenden soll nun der Frage nachgegangen werden, ob dieser Zusammenhang nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ nachvollzogen werden kann. Ziel dieses Beitrages ist es, mittels historischer und aktueller Depositionsraten aus Sedimentkernen auf die aktuelle und zukünftige Bodenbelastung zu schließen. Damit kann z.B. abgeschätzt werden, ab wann mit der Überschreitung von Vorsorgewerten nach BBodSchV im ländlichen Raum im flächenhaften Maßstab gerechnet werden muss.

Mit dem Instrumentarium der Emissionsinventarisierung konnte festgestellt werden, dass die PAK in erheblichem Ausmaß durch diffuse Quellen (Verkehr, Heizung etc.) in die Umwelt emittiert werden. Als Leitsubstanz wird wegen seiner Kanzerogenität dabei häufig das Benzo(a)pyren stellvertretend für die gesamte Gruppe der PAK verwendet und deshalb liegen für diese Substanz die meisten Daten vor (Richter et al. 2001). Nach Schätzungen des UBA aus dem Jahr 1994 sind die aktuellen PAK-Emittenten nicht industrielle Punktquellen, sondern eine Vielzahl (teilweise mobiler) kleiner Quellen, die sich zu einer diffusen Gesamtquelle summieren (**Abb. 2**). Umstritten ist der Beitrag der verschiedenen Emittentengruppen. Die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (2003) ermittelte z.B. im Gegensatz zur

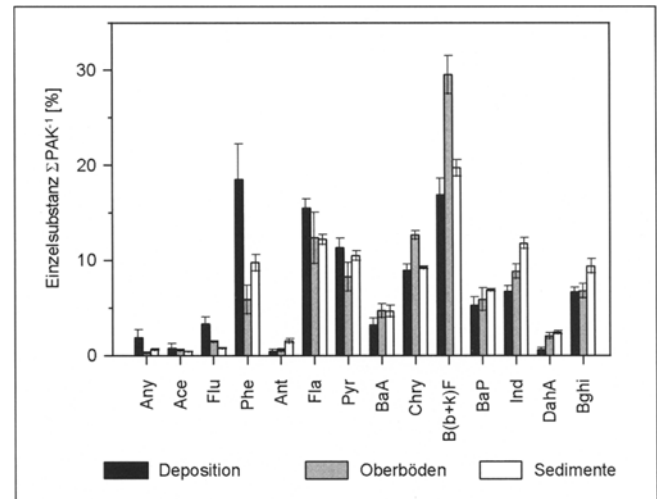


Abb. 1: PAK-Verteilungsmuster der atmosphärischen Deposition (ländlicher Raum Süddeutschlands, Daten aus Martin 2000, n = 15), von Oberböden (ländlicher Raum Süddeutschlands, Daten aus Krauss et al. 2000, n = 16) und Sedimenten (Michigan-See, USA, Daten aus Simcik et al. 1996, n = 5). Die Fehlerbalken entsprechen einer Standardabweichung

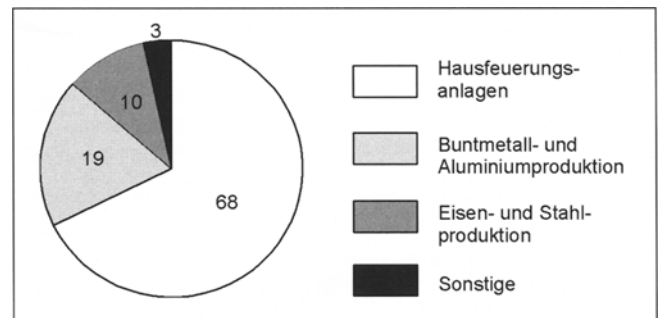


Abb. 2: Benzo(a)pyren-Emissionsinventar für die Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1994. Angaben in Prozent der Gesamtemission von 13,75 t. Nach Detzel et al. (1998)

Darstellung in **Abb. 2** bei einer Gesamtemission von 1,8 t Benzo(a)pyren einen Verkehrsbeitrag von 33%. Auch das Instrumentarium der Quellenidentifizierung mit PAK-Quotienten (z.B. Dickhut et al. 2000, Larsen & Baker 2003) ist nur bedingt in der Lage, stringente Zuordnungen zu treffen, da Abbaureaktionen während des atmosphärischen Transportes (durch UV-Licht und Reaktionen mit atmosphärischen Radikalen) zu einer nachträglichen Veränderung der PAK-Verteilungsmuster führen (Simcik et al. 1997, Hayakawa et al. 2002). Unumstritten ist hingegen, dass quantitativ der weitaus größere Teil der PAK-Gesamtemission von diffusen Quellen emittiert wird (Wild & Jones 1995, Detzel et al. 1998, Schauer & Cass 2000). Dieser diffusen Emissionsituation entspricht der flächenhafte Eintrag von PAK in die Böden im Anschluss an ihren atmosphärischen Transport.

1 Atmosphärische Deposition von PAK

1.1 Aktuelle Depositionsraten

Für die Ermittlung der aktuellen bzw. historischen atmosphärischen Deposition von PAK stehen sowohl indirekte als auch direkte Methoden zur Verfügung. Unter indirekten

Tabelle 1: Literaturdaten zur atmosphärischen Deposition von PAK in Mitteleuropa in $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$

	Untersuchungsgebiete	Methode	PAK ₁₂ ^{a)}	BaP ^{b)}	Literaturquellen
ländlich	Europäische Hochgebirgsgebiete	indirekt / Schneekerne	4,2–37		Carrera et al. 2001
	Europäische Hochgebirgsseen	indirekt / Seesedimente	38–130	1,2–3	Fernandez et al. 1999
	Deutschland (Nordschwarzwald)	indirekt / Seesedimente	289	15	Jüttner 1995
	Norddeutschland (Harz, Solling)	direkt / Bergerhoff		2,2–11,2	Matzner 1984
	Deutschland (Fichtelgebirge)	direkt / Bergerhoff	142	7,4	Horstmann & McLachlan 1998
	Frankreich (Transekt Westküste – Vogesen)	direkt / Trichter-Flasche	52–68	1,5	Garban et al. 2002
	Nordfrankreich	direkt / Trichter-Flasche	46	1,5	Motelay-Massei et al. 2003
	Europäische Hochgebirgsgebiete	direkt / Trichter-Adsorberkartusche	12,6–16	0,4–0,7	Fernandez et al. 2003
	Süddeutschland	direkt / Trichter-Adsorberkartusche	64–129	3,2–9,2	Martin et al. 2002
	Schwedische Westküste	direkt / Trichter-Adsorberkartusche	286	11,0	Brorström-Lunden et al. 1994
	Schwedische Westküste	direkt / Trichter-Adsorberkartusche	186	9,5	Brorström-Lunden & Löfgren 1998
	Süddeutschland	direkt / Trichter-Adsorberkartusche	124–338	4,8–14,3	Gocht et al. 2002
	städtisch	England (Manchester, Cardiff)	direkt / Trichter-Flasche	1272–1678	80–109
Frankreich (Paris)		direkt / Trichter-Flasche	227	8,5	Garban et al. 2002
Nordrhein-Westfalen (Bottrop, Essen)		direkt / Bergerhoff; Trichter-Adsorberkartusche	460–1183	14,6–62,1	Gladtke 2000
Süddeutschland (Kehl, Tübingen, Reutlingen)		direkt / Trichter-Adsorberkartusche	172–621	9,9–29,9	Martin et al. 2002

^{a)} PAK₁₂ entspricht der Summe aus Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benz(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3)pyren, Dibenzo(a,h)anthracen und Benzo(ghi)perylen.

^{b)} BaP: Benzo(a)pyren

Methoden ist die Analytik von datierten lakustrinen oder marinen Sedimenten zu verstehen, bei denen unter Berücksichtigung der Sedimentationsrate aus der Sedimentbelastung mit umweltrelevanten Schadstoffen auf deren Deposition geschlossen wird. Problematisch ist dabei, dass die natürlichen Sedimentfallen ihren Schadstoffeintrag sowohl aus der Atmosphäre als Deposition auf die Wasseroberfläche als auch über lateralen Transport (partikelgebunden und gelöst) mit dem Zufluss von Oberflächengewässern aus dem Einzugsgebiet erhalten können. Demgegenüber wird mit den direkten Methoden der aktuelle Eintrag von Schadstoffen aus der Atmosphäre über Sammeleinrichtungen auf der Erdoberfläche bestimmt. Dabei wird aus Gründen der Repräsentativität in erster Linie die Freiland-Deposition ermittelt. Eine häufig angewendete Methode ist das Bergerhoff-Verfahren, in dem die Bulk-Deposition in einem offenen Gefäß über einen bestimmten Zeitraum gesammelt wird. In jüngerer Zeit kommen auch Trichter-Adsorber-Verfahren zum Einsatz, bei dem die Schadstoffe kontinuierlich über die Zeit auf einem Adsorber gesammelt werden, der anschließend extrahiert wird (Martin & Grathwohl 2002, DIN 19739). **Tabelle 1** gibt einen Überblick zur atmosphärischen Deposition von PAK.

Aus **Tabelle 1** geht hervor, dass in städtischen Gebieten die Depositionsraten eine sehr viel höhere Spannbreite haben, was auf eine höhere kleinskalige Heterogenität hinweist. Des Weiteren liegen die gemessenen Maximalwerte in städtischen Gebieten i.d.R. um mehr als ca. eine Größenordnung über

denen des ländlichen Raums. Im ländlichen Raum wurden niedrigste Werte ($< 100 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ für die PAK-Summe) in Gebirgslagen ermittelt. Ansonsten werden relativ einheitliche Jahresfrachten zwischen 100 und 300 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ für die PAK-Summe berichtet. Eine Ausnahme bilden die Ergebnisse aktueller Untersuchungen aus Frankreich, die für den ländlichen Raum wesentlich niedrigere Depositionsraten ermittelten (siehe **Tabelle 1**).

1.2 Historische PAK-Depositionsraten

Als Archive für die Ermittlung historischer PAK-Depositionsraten können Seesedimente herangezogen werden. Wie bereits angesprochen ist zu erwarten, dass sowohl Schwankungen in der Fracht als auch in der Beladung der jeweils angelieferten Sedimente auftreten können. Der direkte Vergleich historischer Depositionsraten zwischen unterschiedlichen Einzugsgebieten wird dadurch erschwert, dass z.B. Einzugsgebietsgröße, Morphologie, lokale Quellen etc. das Ergebnis der absoluten Depositionsraten beeinflussen. Diese Unsicherheiten lassen sich zumindest z.T. durch die Berechnung von Anreicherungsfaktoren minimieren, d.h. die Depositionsraten werden auf einen bestimmten Wert (Referenzwert) bezogen (Müller et al. 1977, Sanders et al. 1993, Fernandez et al. 2000). Damit lässt sich der relative Verlauf der atmosphärischen Deposition von Spurenstoffen über die Zeit bestimmen. **Abb. 3** fasst Daten aus 9 Untersuchungen zusammen, die auf geochronologischen Untersuchungen von

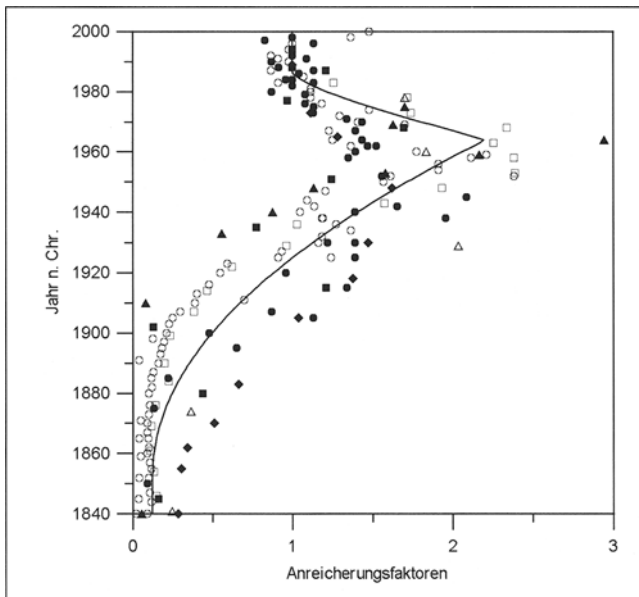


Abb. 3: Anreicherungsfaktoren für die PAK-Summe (PAK_{12}), berechnet aus Konzentrationsprofilen datierter Seesedimente. Datenquelle: Gefüllte Dreiecke: Bodensee (Müller 1977), offene Dreiecke: Lake Häkljävri/Finnland (Wickström & Tolonen 1987), gefüllte Quadrate: Lac Redo/Spanien (Fernandez et al. 2000), offene Quadrate: Lake Eastwaite/England (Sanders et al. 1993), gefüllte Kreise: Lake Michigan/USA (Simcik et al. 1996, Schneider et al. 2001), offene Kreise: Pettaquamscutt River/USA (Hites et al. 1980, Lima et al. 2003), Raute: Lake 375/Kanada (Lockhart et al. 1993)

insgesamt 7 nordhemisphärischen Seesedimenten basieren. Als Referenzwerte für die Berechnung der Anreicherungsfaktoren wurden jeweils PAK-Konzentrationen in Sedimenten herangezogen, die im Jahr 1990 abgelagert wurden, denn

- i) in diesen jungen Sedimenten ist wenig Zeit für Veränderungen durch mikrobiellen Abbau, Biogenese, Diagenese, Verflüchtigung oder Auswaschung gegeben;
- ii) für die ermittelten Konzentrationen kann der Messwert als sicher bezeichnet werden (im Gegensatz dazu bewegen sich die niedrigen Konzentrationen vorindustriell abgelagerter Sedimente häufig im Bereich der Nachweisgrenze);
- iii) so wird ein gleicher zeitlicher Bezug in den verschiedenen Seen hergestellt. Für die Literaturquellen, deren jüngste untersuchte Sedimente älter als 1990 sind (Müller & Böhnke 1977, Hites et al. 1980, Wickström & Tolonen 1987) wurde der Referenzwert durch Approximation an den ermittelten Trend extrapoliert.

Obwohl die jeweiligen Konzentrationsprofile der verschiedenen Untersuchungen sich quantitativ deutlich voneinander unterscheiden, fallen die Anreicherungsfaktoren in einen Korridor (siehe Abb. 3) der es erlaubt, von einem gemeinsamen zeitlichen Trend der PAK-Einträge in die Böden des ländlichen Raumes auf der nördlichen Hemisphäre zu sprechen.

Aufgrund des Kurvenverlaufs der Anreicherungsfaktoren in Abb. 3 können 4 Zeitabschnitte unterschieden werden:

1. Vorindustrielle Zeit bis ca. 1850, gekennzeichnet durch relativ geringe Einträge ('natürlicher' Hintergrund)

2. Zwischen 1850 und 1960 Anstieg der Einträge bis auf das 25fache gegenüber dem vorindustriellen Niveau (1.)
3. Rückgang der Einträge zwischen 1960 und ca. 1980–1990 sowie schließlich
4. Stabilisierung auf einem ca. 10fach höherem Niveau gegenüber der vorindustriellen Zeit (1.).

Für die erste Phase kann davon ausgegangen werden, dass die PAK überwiegend aus natürlichen Quellen (z.B. Waldbrände), z.T. aber auch aus anthropogenen Quellen (Hausbrand) stammen, jedoch nicht durch industrielle Emissionen/Verbrennung fossiler Rohstoffe stark überprägt sind. Der Anstieg bis ca. 1960 wird mit steigenden Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe in Verbindung gebracht (2. Phase). Der anschließende Rückgang zwischen 1960 und 1980 (3. Phase) ist auf Emissionskontrollen in den Industrienationen im Zusammenhang mit der Umweltgesetzgebung zurückzuführen. Nach einer Phase der Stabilisierung seit 1990 (Phase 4) gibt es Hinweise auf eine erneute Steigerung der PAK-Einträge, die mit steigendem Fahrzeugaufkommen in Verbindung gebracht werden (Van Metre et al. 2000, Lima et al. 2003).

Zwar zeigt die Streuung der Datenpunkte, dass im zeitlichen Verlauf in den verschiedenen Archiven durchaus Unterschiede auftreten, die neben der Unsicherheit bei der Datierung auch im Zusammenhang mit der Entfernung zu den jeweiligen Emissionsräumen stehen können. So ermittelten z.B. Fernandez et al. (2000) in Hochgebirgsseen Zentraltropas höhere Anreicherungsfaktoren als in peripher gelegenen. Dies bedeutet, dass langfristige Trends in sehr entlegenen Gebieten nur in abgeschwächter Form und zeitlich verzögert erfasst werden können. Dementsprechend werden nur geringe Anreicherungsfaktoren in der Arktis ermittelt, wobei dort bis heute kein Rückgang, sondern anhaltend steigende PAK-Einträge festgestellt werden (Fernandez 2000). Darüber hinaus konnten in Detailuntersuchungen weitere Differenzierungen identifiziert werden, wie z.B. sinkende Einträge zwischen 1930 und 1945, die mit der Weltwirtschaftskrise in Zusammenhang gebracht werden (Hites et al. 1980, Lima et al. 2003). Solche Differenzierungen gehen jedoch durch die Aggregation der Datensätze, die in vollkommen unterschiedlichen Einzugsgebieten erhoben wurden, in dem gebildeten Korridor unter. Die Lage der einzelnen Datenpunkte in diesem Korridor spricht dafür, dass der generelle Trend und insbesondere das Maximum in den 60er Jahren sowie das bis heute anhaltende hohe Niveau der PAK-Deposition richtig erfasst werden.

Anhand der PAK-Verteilungsmuster konnten Lima et al. (2003) eine qualitative Veränderung zwischen vorindustrieller Zeit und der Phase der Industrialisierung feststellen: Während höhere Anreicherungen von 2–3-Ring-PAK in den vorindustriell abgelagerten Sedimenten ermittelt wurden, sind während der Phase des Emissionsanstieges (Phase 2) verstärkt 5–6-Ring-PAK angereichert. Dies wird auf eine Umstellung des Brennmaterials von Holz zu Kohle interpretiert (Lima et al. 2003). Die hohe Präsenz von 2–3-Ring-PAK in den vorindustriell abgelagerten Sedimenten ist aber auch ein deutlicher Hinweis, dass die ermittelte Kurve in Abb. 3 nicht auf einen Artefakt durch postdepositionäre mikrobielle Degradation zurückzuführen ist. Denn die mikrobielle Degradation setzt bevorzugt 2–3-Ring-PAK um

(MacRae & Hall 1998, Potter et al. 1999). Insofern belegt der auch in anderen Untersuchungen festgestellte hohe Anteil von 2–3-Ring-PAK in den vorindustriell abgelagerten Sedimenten (Van Metre et al. 2000, Gocht et al. 2001) die Persistenz der PAK nach ihrer Ablagerung zumindest unter subhydrischen bzw. semiterrestrischen Bedingungen.

2 Verknüpfung von atmosphärischer Deposition und Bodenbelastung

Die im folgenden aufgezeigte Korrelation zwischen atmosphärischer Deposition und aktueller Bodenbelastung beschränkt sich auf landwirtschaftlich unbeeinflusste Standorte im ländlichen Raum, da nur für diese Standorttypen eine Immissionssituation angenommen werden kann, die ausschließlich von der atmosphärischen Deposition bestimmt wird. Für alle anderen Standorttypen sind zusätzliche Einträge über andere Pfade in Betracht zu ziehen, bei landwirtschaftlicher Nutzung zum Beispiel der Eintrag über Klärschlammaufbringung.

Flächenrepräsentative Angaben zur Bodenbelastung mit PAK und anderen Stoffen wurden von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz als Hintergrundwerte veröffentlicht (LABO 1998). Für Benzo(a)pyren existiert ein länderübergreifender Hintergrundwert für Waldböden, für die Summe der EPA-PAK sind entsprechende nutzungsspezifisch differenzierte Werte nur von einigen Bundesländern erhoben worden. Die gewichtsbezogenen Konzentrationsangaben (C_{PAK}) können unter Berücksichtigung horizontspezifischer Eigenschaften (Horizontmächtigkeit und Trockenraumgewicht) in eine flächenbezogene Schadstoffmasse umgerechnet werden (= PAK-Vorräte im Boden) (Gl. 1).

$$PAK_{Vorrat} = C_{PAK} \rho_{TR} M \quad (1)$$

ρ_{TR} bezeichnet hier das Trockenraumgewicht des Bodens und M die Horizontmächtigkeit. Die Summe der PAK-Vorräte aller Horizonte bildet schließlich die gesamte PAK-Masse eines Standortes bzw. einer Fläche, wobei in erster Linie Oberböden und Humusaufgaben als Speicher für POP agieren (daher sind auch nur für diese Horizonte die Hintergrundwerte abgeleitet worden).

PAK-Vorräte in Böden können mit der in einer definierten Zeiteinheit durch atmosphärische Deposition eingetragen

Schadstoffmasse verglichen werden, sofern keine Revolatisierung, Verlagerung mit dem Sickerwasser oder mikrobieller Abbau stattfindet. Bei bekannter aktueller Depositionsrates lässt sich dann die eingetragene PAK-Masse unter Berücksichtigung der Anreicherungsfaktoren (siehe Abb. 3) für die Zeit seit 1840 berechnen. In Tabelle 2 werden die aus Hintergrundwerten berechneten PAK-Bodenvorräte der eingetragenen Schadstoffmasse seit 1840 gegenübergestellt, die aus der aktuellen Depositionsrates berechnet wurde. Als aktuelle Depositionsrates wurde dabei ein Wert von $200 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ für die PAK₁₂-Summe bzw. $10 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ für Benzo(a)pyren angenommen (siehe Tabelle 1 sowie Gocht et al. 2002, Martin et al. 2002). Anzumerken ist, dass die Hintergrundwerte nur für die Summe der 16 EPA-PAK ermittelt wurden, die Angaben zur Deposition aber die leichter flüchtigen PAK Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen und Fluoren nicht enthalten (siehe Tabelle 1, daher Summe PAK₁₂). Da die genannten PAK (mit Ausnahme von Naphthalin) nur in sehr geringen Anteilen in der atmosphärischen Deposition sowie in Böden und Sedimenten vorhanden sind (siehe Abb. 1) ist durch die Diskrepanz in den beiden Summen (Boden PAK₁₆, aus der Deposition berechnete Einträge PAK₁₂) von einem vertretbar kleinen Fehler auszugehen. Kritisch anzumerken ist jedoch, dass neben der Revolatisierung aus den Böden für die genannten PAK sowie Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen und Pyren auch eine Degradation in der Atmosphäre und im Boden möglich ist (Cousins u. Jones 1998, Potter et al. 1999, Schauer et al. 2003). Flächenrepräsentative Angaben der PAK-Einzelsubstanzen existieren jedoch nicht (Ausnahme: Benzo(a)pyren), daher wurde der Vergleich trotz der methodischen Schwäche auch für die PAK-Summe durchgeführt.

Die unter Berücksichtigung der Anreicherungsfaktoren (siehe Abb. 3) aus der aktuellen atmosphärischen Depositionsrates in Tabelle 1 berechnete Gesamtdeposition seit 1840 führt zu realistischen Werten. Die berechneten Einträge stimmen relativ gut mit den Bodenvorräten überein, die aus den Medianen der Hintergrundwerte abgeleitet wurden, vor allem für die Summe der EPA-PAK. Eine Erklärung für Abweichungen bei Benzo(a)pyren könnte in den unterschiedlichen Datengrundlagen für die Hintergrundwerte liegen (einerseits bundeslandbezogenes (Baden-Württemberg) Datenkollektiv, andererseits bundesweitbezogenes Datenkollektiv). Bei einer aktuellen Depositionsrates von $200 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ergibt sich unter Benutzung der Anreicherungsfaktoren aus Abb. 3 für 1840 ein

Tabelle 2: Hintergrundkonzentrationen (50. und 90. Perzentil) und daraus abgeleitete PAK-Bodenvorräte an Waldstandorten Deutschlands im Vergleich mit der aus aktueller atmosphärischer Deposition berechneten eingetragenen Schadstoffmasse unter Berücksichtigung der historischen Entwicklung seit 1840

Kompartiment	Perzentil	M ^{a)} [m]	ρ_{TR} ^{b)} [kg m ⁻³]	Konzentration [$\mu\text{g kg}^{-1}$]		Vorrat [$\mu\text{g m}^{-2}$]		Humusauf. + Oberboden [$\mu\text{g m}^{-2}$]		Deposition seit 1840 [$\mu\text{g m}^{-2}$]	
				PAK ₁₆ ^{c)}	BaP ^{d)}	PAK ₁₆	BaP	PAK ₁₆	BaP	PAK ₁₂	BaP
Humusaufgabe	50.	0,05	150	1147	120	8603	900	23843	2340	26000	1300
Oberböden	50.	0,05	1200	254	24	15240	1440				
Humusaufgabe	90.	0,05	150	2977	608	22328	4560				
Oberböden	90.	0,05	1200	1993	127	119580	7620				

^{a)} Horizontmächtigkeit (geschätzt)

^{b)} Trockenraumgewicht (geschätzt)

^{c)} Hintergrundwerte für Waldböden Baden-Württemberg, 16 EPA-PAK (LABO 1998)

^{d)} Länderübergreifender Hintergrundwert für Waldböden in der BRD (LABO 1998)

Startwert von ca. $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$. Dieser liegt im Bereich der von Fernandez et al. (2000) ermittelten vorindustriellen Depositionsraten, die mit $5\text{--}30 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ angegeben werden. Für die 90. Perzentile wurde auf die Summendarstellung der Humusaufgaben und Oberböden verzichtet, da hohe Vorräte in den Humusaufgaben im ländlichen Raum in der Regel mit niedrigen Vorräten in den Oberböden korrelieren und umgekehrt (Matzner 1984, Guggenberger et al. 1996, Gocht & Grathwohl 2002, Gocht 2004). Der Grund dafür liegt in der standortsbezogenen unterschiedlichen biologischen Aktivität, die für verschiedene Humustypen unterschiedliche Mineralisierungsraten aufweist (Pichler et al. 1996). Insofern ist die Kopplung der Humusaufgaben mit den Oberböden bei nicht standortbezogener Datenlage generell problematisch, im mittleren Konzentrationsbereich (50. Perzentile) aber unter Vorbehalt noch am ehesten darstellbar.

Die vorliegende Modellrechnung berücksichtigt nur den Zeitraum von 1840 bis 2000. Tatsächlich ist jedoch auch von einer, wenn auch geringen, flächenhaften Vorbelastung durch vorindustrielle Immissionen auszugehen. Über die Höhe dieser Vorbelastung kann jedoch nur spekuliert werden. Berset et al. (2001) untersuchten ein ombrogenes Moor, dessen Wachstum durch C_{14} -Datierung auf ca. 13000 Jahre bestimmt wurde. In dieser Untersuchung wurde, übereinstimmend mit den diskutierten Tiefenprofilen der Sedimentuntersuchungen, ein Anstieg der PAK-Konzentrationen um 1900 festgestellt. In den älteren Bereichen konnten kaum PAK oberhalb der Nachweisgrenze gemessen werden. So werden in einem ca. 2000 Jahre alten Bereich lediglich Naphthalin, Acenaphthen und Phenanthren detektiert, jedoch keine 4–6-Ring-PAK (Berset et al. 2001). Ob dies durch Degradation zu erklären ist und warum dann entgegen den Erwartungen die leichter abbaubaren PAK nachweisbar sind, die schwerer abbaubaren jedoch nicht, darüber kann nur spekuliert werden. Daher wird darauf verzichtet, in die Eintragsberechnungen eine Vorbelastung (vor 1840) einzubeziehen, die nur sehr schwer zu quantifizieren ist. Gleichwohl kann die Ursache für die Diskrepanz zwischen berechneten und aus dem Median des Hintergrundwertes abgeleiteten Wert für Benzo(a)pyren in einer entsprechenden Vorbelastung liegen.

Die kumulierten Depositionswerte bis zum Jahr 2000 zeichnen, die Richtigkeit des Kurvenverlaufs in Abb. 3 vorausgesetzt, den anthropogenen Einfluss auf die atmosphärische PAK-Deposition seit der Industrialisierung nach. Die berechneten Vorräte für das 90. Perzentil der Hintergrundwerte übersteigen den berechneten Eintrag aus atmosphärischer Deposition um den Faktor 5 (PAK_{16}) bzw. 10 (BaP). Ursache für die 90. Perzentil-Werte können entweder lokale Überschreitungen der angenommenen Depositionsrate von $200 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ durch in der Nähe gelegene Punktquellen oder lokal höhere Vorbelastungen der Standorte sein.

3 Zeit bis zur flächenhaften Überschreitung von Vorsorgewerten

Für das Problem von Schadstoffeinträgen in die Böden wird der Erhalt bzw. die Wiederherstellung der Bodenfunktionen durch ein 3-stufiges Bewertungsverfahren auf quantitativer Ebene durch die Festlegung von Vorsorge-, Prüf- und Maß-

nahmewerten parametrisiert (Bachmann et al. 1997). Vorsorgewerte werden so definiert, dass die Multifunktionalität der Böden erhalten bleibt. Bei Überschreitung der Prüfwerte ist die konkrete Gefährdung von Schutzgütern zu ermitteln und bei Überschreitung der Maßnahmwerte sind entsprechende Handlungen zur Gefahrenabwehr einzuleiten. Im Anhang 2 der BBodSchV sind für einige anorganische und organische Stoffe die für den Bodenschutz verbindlichen Grenzwerte definiert, differenziert in Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte. Da die flächenhaften Bodenbelastungen mit PAK im ländlichen Raum prinzipiell unter Vorsorgeaspekten zu beurteilen sind, werden im folgenden die Vorsorgewerte als relevante Bezugsgröße herangezogen.

Basierend auf der aktuellen Bodenbelastung in den Hintergrundgebieten und der aktuellen Depositionsrate kann abgeschätzt werden, wann mit dem Erreichen bzw. der flächenhaften Überschreitung von Vorsorgewerten der BBodSchV im ländlichen Raum gerechnet werden muss. Zu diesem Zweck werden die 50. und 90. Perzentile der Bodenhintergrundwerte (siehe Tabelle 2 und Tabelle 3) mit aktuellen Depositionsraten in Beziehung gesetzt, um die Zeit zu ermitteln, in welcher die Vorsorgewerte erreicht werden würden. Zwar überschreiten die aus dem 90. Perzentil der Hintergrundwerte abgeleiteten PAK-Bodenvorräte die aus der aktuellen Depositionsrate berechneten Werte (siehe Tabelle 2), stellen jedoch unter dem Gesichtspunkt der Speicherauffüllung aufgrund ihrer Höherbelastung die sensibelsten Standorte und somit ein Frühwarnsystem für den Beginn des flächenhaften Erreichens der Vorsorgewerte dar.

In Abb. 4 werden skizzenhaft verschiedene Szenarien für die zukünftige Entwicklung der PAK-Bodenkonzentrationen dargestellt, die zwei Faktoren berücksichtigen: Maßnahmen zur Emissionsreduktion (die zu sinkenden Depositionsraten führen) und mikrobieller Abbau der PAK in den Böden. Bei dem hier im weiteren Verlauf diskutierten Szenario wird einerseits vorausgesetzt, dass die aktuellen Depositionsraten auf dem heutigen Niveau bleiben (d.h. $200 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ für PAK_{12} -Summe bzw. $10 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ für Benzo(a)pyren) und dass andererseits kein biologischer Abbau der eingetragenen PAK stattfindet (dies entspricht dem Szenario 'keine Maßnahmen' in Abb. 4). In vielen Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von PAK konnte zwar ein aerober und anaerober Abbau festgestellt werden (Cerniglia 1992, Potter et al. 1999, Yuan et al. 2000, Leblond et al. 2001, Rockne & Strand 2001, Chang et al. 2002, Dean-Ross et al. 2002, Hwang & Cutright 2002, Hinga 2003). Dabei wird der PAK-Abbau vor allem in hochkontaminierten Bodenproben beobachtet. Unklar ist, ob die aus diesen Untersuchungen resultierenden Halbwertszeiten auf die Situation im ländlichen Raum mit vergleichsweise niedrigen Konzentrationen im Boden übertragbar sind (Nam et al. 2003). Des weiteren werden vor allem die PAK mit hohem Molekulargewicht (5 und mehr Ringe) in der Atmosphäre fast ausschließlich partikelassoziiert transportiert (Franz & Eisenreich 1998, Dachs et al. 2002). Dabei spielen kohlige Partikel, die wie die PAK bei der Verbrennung generiert werden, eine große Rolle (Dachs & Eisenreich 2000, Fernandez et al. 2002). Diese stark sorbierenden kohligen Partikel konnten auch in Böden und Sedimenten als die Hauptträger der PAK-Belast-

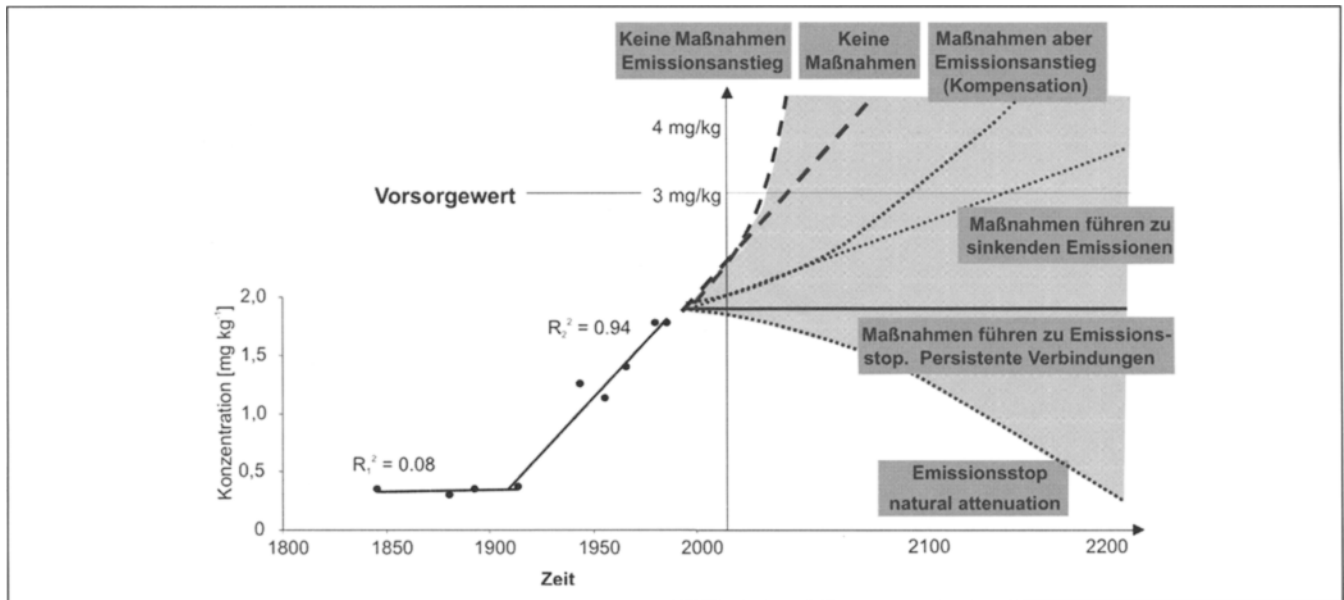


Abb. 4: Szenarien für die Entwicklung von Schadstoffkonzentrationen im Boden (rechter Bereich) in Verbindung mit der historischen Entwicklung von Bodenkonzentrationen (linker Bereich). Die Schattierung deutet darauf hin, dass zwischen den Szenarien durch Degradation alle Übergangsstadien möglich sind. Zwischen 1840 und 1900 kann keine Korrelation zwischen der Zunahme von PAK-Bodenkonzentrationen und der Zeit festgestellt werden ($R_1^2 = 0,08$), zwischen 1900 und 1980 ist ein starker Zusammenhang festzustellen ($R_2^2 = 0,94$). Datenquelle: Jones et al. 1989

tion identifiziert werden (Gustaffson et al. 1997, Kleineidam et al. 1999, Rügner et al. 1999). Daher ist davon auszugehen, dass die PAK-Deposition an die Deposition der kohlgigen Partikel gekoppelt ist. Dann ist die Bioverfügbarkeit der PAK in den Böden des ländlichen Raumes als sehr gering einzustufen (Gustaffson et al. 1997, Talley et al. 2002). Daher wird in dem weiter verfolgten Szenario davon ausgegangen, dass kein PAK-Abbau im Anschluss an die Deposition stattfindet.

Unter den beschriebenen Randbedingungen errechnet sich die Zeit (t) bis zum Erreichen der Vorsorgewerte in diesem sehr einfachen Szenario nach Gleichung (2):

$$t = \frac{(C_{\text{Vor}} - C_H) M \rho_{\text{TR}}}{\text{Dep}} \quad (2)$$

wobei C_{Vor} die Konzentration der Vorsorgewerte, C_H die Konzentration der Hintergrundwerte (50. u. 90. Perzentil), M die Horizontmächtigkeit, ρ_{TR} das Trockenraumgewicht sowie Dep die Depositionsrate bezeichnet. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen.

Dem beschriebenen Szenario folgend ist in ca. 300 Jahren mit dem Erreichen der Vorsorgewerte für PAK₁₆ in den Humusaufgaben der Böden in Waldgebieten Deutschlands zu rechnen (für 10% der Flächen wird dann der BaP-Vorsorgewert erreicht), sofern die Hintergrundkonzentrationen nach LABO im Einzelfall zutreffen. Aus oben genannten Gründen sollten die ermittelten Zeiten für die Humusaufgaben und die Oberböden nicht addiert werden. Innerhalb von entwickelten Humusprofilen steigen die PAK-Konzentrationen von den L- über die Of- zu den Oh-Horizonten generell an (Pichler et al. 1996, Krauss et al. 2000). Dies wird auf sekundäre Anreicherung der PAK durch Zersetzung der organischen Substanz zurückgeführt (Pichler et al. 1996). Der weitergehende Transfer in die Oberböden (durch Bioturbation und Leaching) ist als relativ langsam anzusehen. Demgegenüber erfolgt bei nur schwach entwickelten Humusaufgaben eine viel schnellere Einarbeitung der organischen Substanz mit ihren assoziierten Schadstoffen in die Oberböden (Pichler et al. 1996). Es soll nicht bestritten werden, dass in den ermittelten Zeitspannen ein PAK-Transfer innerhalb der Bodenprofile stattfinden kann. Die Quantifizierung der prozess-

Tabelle 3: Aus Hintergrundwerten (50. und 90. Perzentil) berechnete Zeiträume bis zum Erreichen der Vorsorgewerte unter Annahme einer konstanten Depositionsrate von $200 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ für die PAK₁₂-Summe bzw. $10 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ für Benzo(a)pyren

Kompartment	Perzentil	M [m]	ρ_{TR} [kg m ⁻³]	Hintergrundkonzentration [$\mu\text{g kg}^{-1}$]		Vorsorgewert ^{c)} [$\mu\text{g kg}^{-1}$]		Zeit [a]	
				PAK ₁₆ ^{a)}	BaP ^{b)}	PAK ₁₆	BaP	PAK ₁₆	BaP
Humusaufgabe	50.	0,05	150	1147	120	10 000	1000	332	660
Oberböden	50.	0,05	1200	254	24	3000	300	824	1656
Humusaufgabe	90.	0,05	150	2977	608	10 000	1000	263	294
Oberböden	90.	0,05	1200	1993	127	3000	300	302	1038

^{a)} Hintergrundwerte für Waldböden Baden-Württemberg, 16 EPA-PAK (LABO 1998)

^{b)} Länderübergreifender Hintergrundwert für Waldböden in der BRD (LABO 1998)

^{c)} $3000 \mu\text{g kg}^{-1}$ (PAK₁₆) bzw. $300 \mu\text{g kg}^{-1}$ (BaP) bei Humusgehalt < 8%; $10\,000 \mu\text{g kg}^{-1}$ (PAK₁₆) bzw. $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ (BaP) bei Humusgehalt > 8% (BBodSchV)

steuernden Größen geht jedoch weit über das hinaus, was mit der stark generalisierenden Abschätzung des Erreichens der Vorsorgewerte auf der Grundlage der flächenrepräsentativen Hintergrundwerte geleistet werden kann. Auch die geringe Zeitspanne zwischen dem Erreichen der Vorsorgewerte für die 90. Perzentile der PAK-Summe in den Humusaufgaben (263 Jahre) und den Oberböden (302 Jahre) spricht für diese entkoppelte Betrachtung. Dies bedeutet, dass an Standorten mit stark entwickelten Humusprofilen innerhalb ähnlicher Zeiten die Vorsorgewerte erreicht werden wie an Standorten mit schwach entwickelten Humusaufgaben.

In eigenen Untersuchungen wurden PAK₁₆-Konzentrationen in den Humusaufgaben von Waldböden im Nordschwarzwald von bis zu 5500 µg kg⁻¹ ermittelt (Gocht & Grathwohl 2002). Für diese Standorte verkürzt sich die Zeit bis zum Erreichen der Vorsorgewerte entsprechend Gleichung 2 auf ca. 170 a. In Untersuchungen im Fichtelgebirge wurden in den Humusaufgaben von Waldböden mit Werten von bis zu 19 000 µg kg⁻¹ (EPA-PAK + Benzo(e)pyren + Perylen) bereits Überschreitungen der Vorsorgewerte festgestellt (Krauss et al. 2000). Damit wird deutlich, dass auch durch diffuse atmosphärische Einträge bodenschutzrelevante Konzentrationen im Boden erreicht werden. Aktuell ist allerdings nur von punktuellen Überschreitungen der Vorsorgewerte auszugehen. Abschließend wird nun der Frage nachgegangen, welche Konsequenzen die Überschreitung der Vorsorgewerte nach BBodSchG hat.

4 Rechtliche Regelungen bei Überschreiten der Vorsorgewerte nach BBodSchG

Vorsorgewerte sind so definiert, dass ökotoxikologische Wirkungsschwellen nicht überschritten werden, keine schädlichen Auswirkungen auf relevante Rezeptoren zu besorgen sind sowie ein Abgleich mit Hintergrundkonzentrationen vorgenommen wurde, da die Festlegung von Vorsorgewerten auf einem Niveau unterhalb der Hintergrundkonzentrationen als nicht sinnvoll angesehen wird (Bachmann et al. 1997). Werden Vorsorgewerte nach BBodSchV (Anhang 2 Nr. 4) überschritten, dann ist das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen nach § 7 des BBodSchG in der Regel zu besorgen (BBodSchV, § 9, 1). Bei natur- und siedlungsbedingt erhöhten Schadstoffgehalten besteht die Besorgnis des Entstehens einer schädlichen Bodenverunreinigung jedoch nur, wenn eine erhebliche Freisetzung von Schadstoffen oder zusätzliche Einträge durch die direkte Grundstücksnutzung nachteilige Auswirkungen auf die Bodenfunktionen erwarten lassen (BBodSchV, § 9, 2). Besteht die Besorgnis einer schädlichen Bodenverunreinigung, dann haben nach § 10 BBodSchV die nach § 7 BBodSchG Verpflichteten Vorkehrungen zu treffen, Schadstoffeinträge zu vermeiden oder wirksam zu vermindern (unter Berücksichtigung der Verhältnismäßigkeit). Einträge von Stoffen, für die noch keine Vorsorgewerte festgelegt sind, sind soweit technisch möglich und wirtschaftlich vertretbar zu begrenzen, insbesondere wenn es sich um kanzerogene und mutagene Stoffe handelt. Allerdings begründet § 7 BBodSchG keine Anforderungen zur Vorsorge bei sogenannten Summations- und Distanzschäden (z.B. atmosphärische Deposition) (Holzwarth et al. 1998). Nach Hipp et al. (2000) ist bei einer großflächig siedlungsbedingten Überschreitung der Vorsorgewerte durch diffuse Einträge eine schädliche Bodenveränderung nach BBodSchV per se nicht gegeben. Damit schließt die Bodenschutzgesetzgebung das Ent-

stehen schädlicher Bodenveränderungen durch diffuse Einträge z.B. durch atmosphärische Deposition aus.

Im Zusammenhang mit Schadstoffeinträgen aus der Luft ist jedoch der Kontext der Umweltgesetzgebung zu berücksichtigen, in den das BBodSchG eingebettet ist. Für die hier geführte Diskussion ist die Verzahnung mit dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) relevant, dem das BBodSchG subsidiär ist (§ 3 (1) BBodSchG). In der 'Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz', der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) wird als Anwendungsbereich u.a. die Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen bezeichnet. Zum Zweck der Festlegung niederschlagsbezogener Depositionswerte nach TA Luft wurde eine gemeinsame Arbeitsgruppe aus Teilnehmern der Landesarbeitsgemeinschaft Immissionsschutz (LAI) und der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) eingerichtet (WBB 2000). In der aktuellen Fassung der TA Luft vom 24.07.2002 sind diese niederschlagsbezogenen Depositionswerte für POP jedoch nicht enthalten. Unter 4.2.1 TA Luft 'Immissionswerte' wird darauf verwiesen, dass bei Bestimmung von Grenzwerten in Richtlinien der Europäischen Gemeinschaften u.a. für PAK diese als Immissionswerte ab dem Zeitpunkt gelten, ab dem die zugehörige nationale Umweltschutzvorschrift in Kraft tritt (Anonym 2002).

5 Ausblick

Bei der beschriebenen Abschätzung der Zeiten bis zum flächenhaften Erreichen der Vorsorgewerte ist bezüglich der zukünftigen Entwicklung der Depositionsraten mit großen Unsicherheiten zu rechnen. Einerseits zeigen die retrospektiven Daten aus Sedimentuntersuchungen den Zusammenhang zwischen sozioökonomischen Faktoren, die den Verbrauch von fossilen Brennstoffen und somit die Emission von PAK beeinflussen, und deren Depositionsraten. Eine zukünftige Abschätzung der Entwicklung dieser sozioökonomischen Faktoren wird in diesem Rahmen jedoch nicht versucht. Andererseits existieren keine längeren Zeitreihen über mehrere Jahre für die atmosphärische Deposition von POP, die mit validierten direkten Messverfahren ermittelt wurden (wie dies z.B. für den Säureeintrag im Zusammenhang mit der Versauerungsproblematik der Böden der Fall ist). Dies ist dem Umstand zuzuschreiben, dass für die Stoffgruppe der organischen Spurenstoffe lange kein routinetaugliches Sammelverfahren zur Verfügung stand (LAWA 1998). Inzwischen existiert jedoch eine DIN für ein zeitlich integrierendes Sammelverfahren von POP (DIN 19739-1 bzw. DIN 19739-2), dass den Empfehlungen der LAWA folgend für den Aufbau eines Messnetzes in Verknüpfung mit Bodendauerbeobachtungsflächen geeignet ist. Zusammen mit der entsprechenden Bodenanalytik kann daher nun ein Frühwarnsystem für das rechtzeitige Erkennen flächenhafter schädlicher Bodenveränderungen durch atmosphärische Deposition von POP etabliert werden.

Die angestellten Überlegungen beziehen sich ausschließlich auf die Hintergrundgebiete, stellen also unter Immissionsgesichtspunkten den 'best-case' dar, wobei allerdings für die Abschätzung des Erreichens der Vorsorgewerte in den Hintergrundgebieten mit der Annahme einer konstanten Deposition auf heutigem Niveau ein 'worst-case-nahes' Szenario gewählt wurde. Für stadtnahe Gebiete ergeben sich aufgrund höherer

Depositionsraten und höherer Vorbelastung viel kürzere Zeiträume, sofern aufgrund der bereits vorhandenen PAK-Konzentrationen die Vorsorgewerte nicht ohnehin schon ausgeschöpft sind. Ausgehend von den in Tabelle 3 gezeigten Hintergrundwerten würde die Zeit bis zum Erreichen der Vorsorgewerte bei einer 10fach höheren Depositionsrate (siehe Tabelle 1) nur wenige Jahrzehnte betragen. Tatsächlich treten im urbanen Raum in vielen Umweltmatrices bereits erhebliche PAK-Konzentrationen auf (Niederer et al. 1995, LABO 1998, Walker et al. 1999, Krein & Shorer 2000, Gryniewicz et al. 2002) und es ist davon auszugehen, dass die Dispersion solcher Stoffe in die Umwelt noch über sehr lange Zeiten anhält.

Literatur

- Anonym (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002. <<http://www.bmu.de/download/dateien/taluft.pdf>>
- Bachmann G, Bannick C-G, Giese E, Glante F, Keine A, Konietzka R, Rück F, Schmidt S, Terytze K, Borries D (1997): Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes. In: Rosenkranz D, Bachmann G, Einsele G, Harress H-M (Hrsg): Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser, 1 (3500), 19 S., Berlin
- Bamford HA, Offenberg JH, Larsen RK, Ko F-C, Baker JE (1999): Diffusive exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-water interface of the Patapsco River, an urbanized subestuary of the Chesapeake Bay. *Environ Sci Technol* 33, 2138–2144
- BBodSchG, Anonym (1998): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten vom 17. März 1998. *Bundesgesetzblatt (Teil I)*, 502–526
- BBodSchV, Anonym (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999. *Bundesgesetzblatt (Teil I)*, 1554–1582
- Berset JD, Kuehne P, Shoty W (2001): Concentration and distribution of some polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an ombrotrophic peat bog profile of Switzerland. *Sci Total Environ* 267, 78–85
- Brorström-Lunden E, Lindskog A, Mowrer J (1994): Concentrations and fluxes of organic compounds in the atmosphere of the Swedish west coast. *Atmos Environ* 28, 3605–3615
- Brorström-Lunden E, Löfgren C (1998): Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles. *Environ Poll* 102, 139–149
- Carrera G, Fernandez P, Vilanova RM, Grimalt JO (2001): Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmos Environ* 35, 245–254
- Cerniglia CE (1992): Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 3, 351–368
- Chang BV, Shiung LC, Yuan SY (2002): Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. *Chemosphere* 48, 717–724
- Cousins IT, Jones KC (1998): Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK. *Environ Poll* 102, 105–118
- Dachs J, Eisenreich SJ (2000): Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 34, 3690–3697
- Dachs J, Glenn TR, Gigliotti CL, Brunciak P, Totten LA, Nelson ED, Franz TP, Eisenreich SJ (2002): Processes driving the short-term variability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baltimore and northern Chesapeake Bay atmosphere, USA. *Atmos Environ* 36, 2281–2295
- Dean-Ross D, Moody J, Cerniglia CE (2002): Utilization of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria isolated from contaminated sediment. *FEMS Microbiol Ecol* 41, 1–7
- Detzel A, Patyk A, Fehrenbach H, Franke B, Giegrich J, Lell M, Voigt R (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für POPs in der Bundesrepublik Deutschland. UBA-Texte 74/98
- Dickhut RM, Canuel EA, Gustafson KE, Liu K, Arzayus KM, Walker SE, Edgcombe G, Gaylor MO, MacDonald EH (2000): Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region. *Environ Sci Technol* 34, 4635–4640
- DIN 19739-1 (2002): Luftbeschaffenheit und Bodenbeschaffenheit. Messen der atmosphärischen Deposition organischer Spurenstoffe – Trichter-Adsorber-Verfahren. Teil 1: Sammelgeräte – Anforderungen, Aufbau, Anwendung. 11 S., Berlin
- DIN 19739-2 (2003): Luftbeschaffenheit und Bodenbeschaffenheit. Messen der atmosphärischen Deposition organischer Spurenstoffe – Trichter-Adsorber-Verfahren. Teil 2: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. 17 S., Berlin
- Fernandez P, Vilanova RM, Grimalt JO (1999): Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude lakes. *Environ Sci Technol* 33, 3716–3722
- Fernandez P, Vilanova RM, Martinez C, Appleby P, Grimalt JO (2000): The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environ Sci Technol* 34, 1906–1913
- Fernandez P, Grimalt JO, Vilanova RM (2002): Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe. *Environ Sci Technol* 36, 1162–1168
- Fernandez P, Carrera G, Grimalt JO, Ventura M, Camarero L, Catalan J, Nickus U, Thies H, Psenner R (2003): Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas. *Environ Sci Technol* 37, 3261–3267
- Franz TP, Eisenreich SJ (1998): Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota. *Environ Sci Technol* 32, 1771–1778
- Garban B, Blanchoud H, Motelay-Massei A, Chevreuil M, Ollivon D (2002): Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: Trends from urban to remote sites. *Atmos Environ* 36, 5395–5403
- Glatke D (2000): Messungen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Bestandteil des Staubbiederschlags. In: Landesumweltamt Nordrhein Westfalen (Hrsg): Jahresbericht '99, S. 127–136
- Gocht T, Moldenhauer K-M, Püttmann W (2001): Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany). *Appl Geochem* 16, 1707–1721
- Gocht T, Grathwohl P (2002): Soil contamination due to atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural areas. *Proceedings of the 6th International Conference on Diffuse Pollution*, 161–169
- Gocht T, Martin H, Grathwohl P (2002): Atmosphärische Deposition von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen – Entwicklung und Einsatz von Adsorberkartuschen als Passivsammler zum zeitlich integrierenden Langzeitmonitoring. In: Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): VDI-Berichte 1656. Neure Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität, 163–178
- Gocht T (2004): Massenbilanzierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kleinzugsgebieten des ländlichen Raumes: Atmosphärische Deposition, Anreicherung in Böden und Transport in das Grundwasser. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten*, C79: 115 S., Tübingen
- Grathwohl P (1998): Diffusion in Natural Porous Media. 1. Aufl.: 184 S., Dordrecht
- Gryniewicz M, Polkowska Z, Namiesnik J (2002): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland). *Atmos Environ* 36, 361–369
- Guggenberger G, Pichler M, Hartmann R, Zech W (1996): Polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest soils: Mineral horizons. *Journal Plant Nutr Soil Sci* 159, 565–573
- Gustafsson Ø, Haghseta F, Chan C, Macfarlane J, Gschwend PM (1997): Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability. *Environ Sci Technol* 31, 203–209
- Halsall CJ, Coleman PJ, Jones KC (1997): Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities. *Atmos Environ* 35, 1919–1931
- Hawthorne SB, Grabanski CB (2000): Vaporization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from sediments at ambient conditions. *Environ Sci Technol* 34, 4348–4353
- Hayakawa K, Tang N, Akutsu K, Murahashi T, Kakimoto H, Kizu R, Toriba A (2002): Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates

- collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan. *Atmos Environ* 36, 5535–5541
- Hinga KR (2003): Degradation rates of low molecular weight PAH correlate with sediment TOC in marine subtidal sediments. *Marine Poll Bull* 46, 466–474
- Hipp L, Rech B, Turian G (2000): Das Bundes-Bodenschutzgesetz mit Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Leitfaden. 1. Aufl.: 428 S., München
- Hites R, Laflamme R, Windsor J (1980): Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt river (Rhode Island, U. S. A.). *Geochim Cosmochim Acta* 44, 873–878
- Horstmann M, McLachlan MS (1998): Atmospheric deposition of semivolatiles organic compounds to two forested canopies. *Atmos Environ* 32, 1799–1809
- Holzwarth F, Radtke H, Hilger B (1998): Bundes-Bodenschutzgesetz: Handkommentar. Bodenschutz und Altlasten, 5: 237 S., Berlin
- Hwang S, Cutright TJ (2002): Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil. *Chemosphere* 47, 891–899
- Jones KC, Stratford JA, Waterhouse KS, Furlong ET, Giger W, Hites RA, Schaffner C, Johnston AE (1989): Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. *Environ Sci Technol* 23, 95–101
- Jüttner I (1995): Rekonstruktion und Ursachenermittlung der Versauerung ausgewählter Seen im Nordschwarzwald. Dissertation TU München, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau: 168 S., München
- Kleineidam S, Rügner H, Ligouis B, Grathwohl P (1999): Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene. *Environ Sci Technol* 33, 1637–1644
- Krauss M, Wilcke W, Zech W (2000): Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: Depth distribution as indicator of different fate. *Environ Poll* 110, 79–88
- Krein A, Schorer M (2000): Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Wat Res* 34, 4110–4115
- LABO: Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (1998): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. In: Rosenkranz D, Bachmann G, Einsele G, Harress H-M (Hrsg): Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser, 3 (9006): 115 S., Berlin
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg [Hrsg.] (2003): Umweltdaten 2003 Baden-Württemberg. 272 S., Karlsruhe
- Larsen RK, Baker JE (2003): Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods. *Environ Sci Technol* 37, 1873–1881
- LAWA: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998): Atmosphärische Deposition. Richtlinie für Beobachtung und Auswertung der Niederschlagsbeschaffenheit. 65 S., Berlin
- Leblond JD, Schultz TW, Sayler GS (2001): Observations on the preferential biodegradation of selected components of polyaromatic hydrocarbon mixtures. *Chemosphere* 42, 333–343
- Lima ALC, Eglinton TI, Reddy CM (2003): High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environ Sci Technol* 37, 53–61
- Lockhart WL, Wilkinson P, Billeck BN, Brunskill GJ, Hunt RV, Wagemann R (1993): Polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury in sediments from two isolated lakes in central and northern Canada. *Water Sci Technol* 28, 43–52
- MacRae JD, Hall KJ (1998): Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in marine sediment under denitrifying conditions. *Water Sci Technol* 38 (11) 177–185
- Martin H (2000): Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Depositions- und Grundwassermonitoring. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, C56: 71 S., Tübingen
- Martin H, Grathwohl P (2002): Entwicklung von Adsorberkartuschen als Passivsammler zum zeitlich integrierenden Depositionsmonitoring für Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. *Bodenschutz* 7, 18–22
- Martin H, Prüß A, Grathwohl P (2002): Depositionsraten Polyzyklischer Aromatischer Kohlenwasserstoffe an verschiedenen Standorten bestimmt während der Entwicklung der DIN 19739-2 (Entwurf). *Bodenschutz* 7, 50–54
- Matzner E (1984): Annual rates of deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest ecosystems. *Water Air Soil Poll* 21, 425–434
- Motelay-Massei A, Ollivon D, Garban B, Chevreuil M (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. *Atmos Environ* 37, 3135–3146
- Müller G, Grimmer G, Böhnke H (1977): Sedimentary record of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Constance. *Naturwiss* 64, 427–431
- Nam K, Kim JY, Oh DI (2003): Effect of soil aggregation on the biodegradation of phenanthrene aged in soil. *Environ Poll* 121, 147–151
- Nelson ED, McConnell LL, Baker JE (1998): Diffusive exchange of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of the Chesapeake Bay. *Environ Sci Technol* 32, 912–919
- Niederer M, Maschka-Selig A, Hohl C (1995): Monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals in urban soil, compost and vegetation. *ESPR – Environ Sci & Pollut Res* 2, 83–89
- Pichler M, Guggenberger G, Hartmann R, Zech W (1996): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in different forest humus types. *Environ Sci & Poll Res* 3, 24–31
- Potter CL, Glaser JA, Chang LW, Meier JR, Dosani MA, Herrmann RF (1999): Degradation of polynuclear aromatic hydrocarbons under bench-scale compost conditions. *Environ Sci Technol* 33, 1717–1725
- Richter S, Kallweit D, Wiandt S (2001): POPs – Stand der Entwicklung zur Emissionsinventarisierung. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 13, 165–170
- Rockne KJ, Strand SE (2001): Anaerobic biodegradation of naphthalene, phenanthrene, and biphenyl by a denitrifying enrichment culture. *Wat Res* 35, 291–299
- Rügner H, Kleineidam S, Grathwohl P (1999): Long term sorption kinetics of phenanthrene in aquifer materials. *Environ Sci Technol* 33, 1645–1651
- Sanders G, Jones KC, Hamilton-Taylor J, Dorr, H (1993): Concentrations and deposition fluxes of polynuclear aromatic hydrocarbons and heavy metals in the dated sediments of a rural English lake. *Environ Toxicol Chem* 12, 1567–1581
- Schauer JJ, Cass GR (2000): Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environ Sci Technol* 34, 1821–1832
- Schauer C, Niessner R, Pöschl U (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artefacts. *Environ Sci Technol* 37, 2861–2868
- Schneider AR, Stapleton HM, Cornwell J, Baker JE (2001): Recent declines in PAH, PCB and toxaphene levels in the northern Great Lakes as determined from high resolution sediment cores. *Environ Sci Technol* 35, 3809–3815
- Simcik MF, Eisenreich SJ, Golden KA, Liu S-P, Lipiatou E, Swackhamer DL, Long DT (1996): Atmospheric loading of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments. *Environ Sci Technol* 30, 3039–3046
- Simcik MF, Zhang H, Eisenreich SJ, Franz TP (1997): Urban contamination of the Chicago / Coastal Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS. *Environ Sci Technol* 31, 2141–2147
- Talley JW, Ghosh U, Tucker SG, Furey JS, Luthy RG (2002): Particle-scale understanding of the bioavailability of PAHs in sediment. *Environ Sci Technol* 36, 477–483
- Van Metre PC, Mahler BJ, Furlong ET (2000): Urban sprawl leaves its PAH signature. *Environ Sci Technol* 34, 4064–4070
- Walker WJ, McNutt RP, Maslanka CK (1999): The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic River: Sources and chemical characteristics. *Chemosphere* 38, 363–377
- WBB: Wissenschaftlicher Beirat Bodenschutz (2000): Wege zum vorsorgenden Bodenschutz. 1. Aufl.: 213 S., Berlin
- Wickström K, Tolonen K (1987): The history of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and perylene as recorded in dated lake sediments. *Water Air Soil Poll* 32, 155–175
- Wild SR, Jones KC (1995): Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environ Poll* 88, 91–108
- Yuan SY, Wei SH, Chang BV (2000): Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture. *Chemosphere* 41, 1463–1468

Eingegangen: 23. Januar 2004
 Akzeptiert: 16. März 2004
 OnlineFirst: 17. März 2004