



Geofakten 17

■ Boden

Hinweise zur Entnahme und zur Beurteilung von Bodenproben im Kontext von Bodenbelastungsuntersuchungen zu Dioxinen (PCDD/F) und dioxinähnlichen PCB (dl-PCB)

Schneider, J. & Severin, K.

Januar 2013

Allgemeines

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) sowie dioxinähnliche (dioxin-like) polychlorierte Biphenyle (dl-PCB) sind toxische chlororganische Verbindungen, die aus unterschiedlichen Quellen und in unterschiedlichen Konzentrationen in die Umwelt eingetragen wurden.

Die Stoffgruppe der Dioxine umfasst 210 chemisch ähnliche Verbindungen, 75 PCDD- und 135 PCDF-Kongenere. Dioxine und Furane sind nicht zweckgebunden hergestellt worden, jedoch bis zu einem bestimmten Grad im Rahmen von technischen Prozessen unvermeidbar. Sie können in Anwesenheit von Chlor vor allem bei (unvollständigen) Verbrennungsvorgängen, z. B. bei Müllverbrennungsanlagen, mit fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftwerken, bei chemischen Prozessen, dem Autoverkehr oder auch dem Hausbrand, entstehen.

Im Gegensatz zu den PCDD/F wurden polychlorierte Biphenyle (PCB) zielgerichtet hergestellt, aufgrund ihrer Eigenschaften (schwer entflammbar, nicht leitend etc.) industriell eingesetzt und z. T. auch darüber in die Umwelt eingetragen.

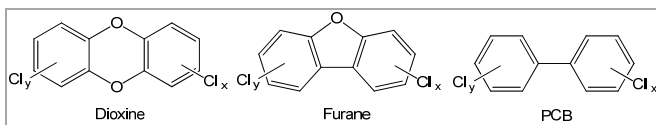


Abb. 1: Strukturformeln PCDD/F und dl-PCB (RIBBECK et al. 2012).

Zwölf der 209 PCB-Verbindungen werden auf Grund ihrer chemischen Struktur und ihrer dem Seveso-Dioxin (2,3,7,8 TCDD) vergleichbaren Wirkung als dioxinähnlich (dioxin-like) eingestuft. Entscheidend hierfür ist, ob und in welcher Anzahl an den ortho-Positionen der Benzolringe Chloratome substituiert sind (mono-ortho PCB-Nr. 105,

114, 118, 123, 156, 157, 167, 189; non-ortho PCB-Nr. 77, 81, 126, 169).

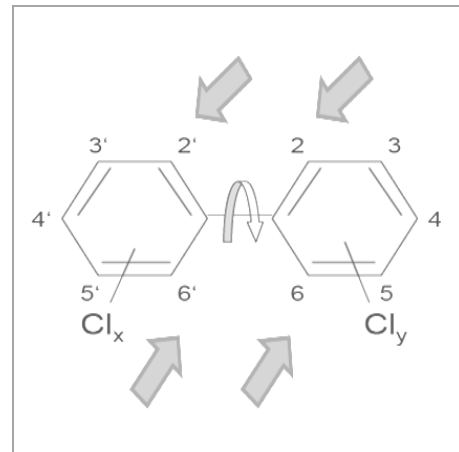


Abb. 2: Dioxinähnliche PCB (vgl. BRUNS-WELLER 2011).

PCDD/F und PCB können über den Luftpfad, den Wasserpfad oder auch über den Partikelpfad in die Böden eingetragen werden. Hier sind sie i. d. R. an die organische Substanz und/oder die Tonminerale weitgehend persistent gebunden (LFU 1995).

Die Stoffgruppe der Dioxine gelangte in Europa im Jahr 1976 in den Fokus der Öffentlichkeit, als im italienischen Seveso nach einem Unfall aus einem Reaktor einer Chemiefabrik 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (sogenanntes Seveso-Dioxin) austrat, demzufolge exponierte Personen zunächst an Chlorakne und später an Krebs erkrankten (UBA 2011).

Mit PCB kontaminierte Lebensmittel waren 1968 Auslöser einer Massenvergiftung in Japan. Die Herstellung und Anwendung von PCB wurde daraufhin in Deutschland zunächst eingeschränkt und später verboten.

Um Dioxine, Furane und dl-PCB toxikologisch bewerten zu können, wurden sogenannte Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (TEF) eingeführt, die zur Ermittlung der Toxizitätsäquivalente (TE) herangezogen werden. Für eine vergleichende Interpretation der TE- oder ITE-Werte ist es notwendig, dass neben den verwendeten Äquivalentfaktoren (NATO/CCMS 1988, WHO 1998 (VAN DEN BERG et al. 1998) bzw. WHO 2005 (VAN DEN BERG et al. 2006)) auch der Umgang mit den Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze berücksichtigt wird.

Bodenuntersuchungen

Zur Ermittlung des Stoffinventars und zur Gefährdungsbeurteilung ggf. vorhandener PCDD/F- bzw. dl-PCB-Belastungen sind Bodenuntersuchungen sinnvoll bzw. notwendig.

Dabei ist die bodenkundliche Beschreibung (Kartierung) der zu beprobenden Standorte anhand fachlich festgelegter Regeln durchzuführen. Der Ablauf dieser Arbeiten ist in der Bodenkundlichen Kartieranleitung der staatlichen Geologischen Dienste (AG BODEN 1994, AD-HOC-AG BODEN 2005) geregelt.

Die Beschreibung der bodenkundlichen Merkmale wird in der Regel anhand eines/r Bohrstocks/Rammkernsonde oder an einer Profilgrube durchgeführt. Die erhobenen Geländebefunde sind in entsprechenden Formblättern bzw. DV-Programmen zu dokumentieren (vgl. Abb. 5 bzw. Aufschlusstyp KABoden in GeoDin-Shuttle, LBEG 2012).

Bei der Ermittlung der Schadstoffbelastungen ist im Gelände insbesondere darauf zu achten, ob Hinweise auf anthropogene Bodenveränderungen am Profil festzustellen sind. Entsprechende Hinweise sind zu dokumentieren und für die Interpretation der Stoffgehalte heranzuziehen. Bei den Materialien kann es sich sowohl um ortsfremde natürliche Materialien (z. B. Ton, Lehm, Schluff, Sand, Kies, Stein, Torf) als auch um technogene Materialien (Schlacken, Aschen, Bauschutt etc.) handeln. Sind Hinweise auf vorhergehende Nutzungen oder anthropogene Veränderungen der Untersuchungsstandorte recherchierbar (z. B. ehemaliger Maschinenbereich, ehemaliger Lager-

platz, ehemaliger Brennplatz etc.), so sind diese ebenfalls zu dokumentieren.

Probenahmestrategie

Prinzipiell hat die Konzeption der Probenahmestrategie einschließlich der Auswahl der Standorte, der Festlegung des Probenahmedesigns, der Bestimmung der relevanten Entnahmetiefen, der Verwendung geeigneter Geräte etc. in Abhängigkeit von der jeweiligen Fragestellung zu erfolgen.

Als Probenahmedesign zur Ermittlung von PCDD/F- wie dl-PCB-Belastungen im Boden hat sich in Niedersachsen das radiale Probenahmedesign, der sogenannte „Dioxinzirkel“, bewährt.

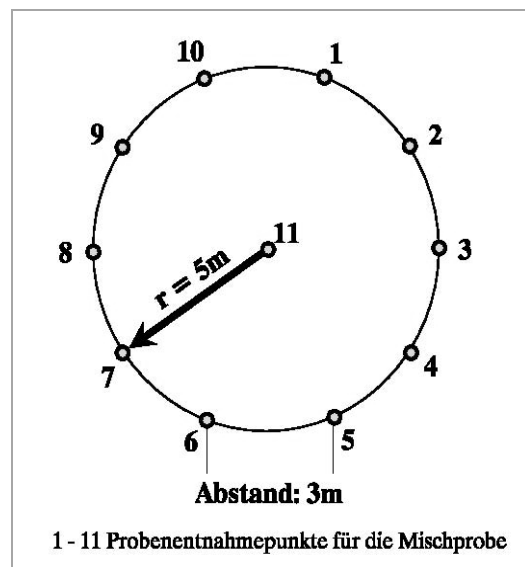


Abb. 3: Radiales Probenahmedesign (SCHULZ et al. 1993).

Entsprechend dem Muster in Abbildung 3 wird die Probenahme an zehn Punkten kreisförmig um einen Mittelpunkt vorgenommen. Die empfohlene bodenkundliche Kartierung wird am Mittelpunkt des Kreises durchgeführt, wo auch die letzte Probe entnommen wird. Insgesamt werden pro Standort elf Proben entnommen, in einer braunen Weithalsglasflasche zu einer Probe vereinigt und anschließend zur Analyse ins Labor verbracht.

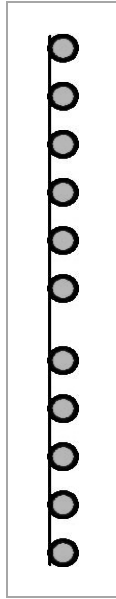


Abb. 4: Lineares Probenahmedesign.

An Standorten, an denen Inhomogenitäten innerhalb des zu beprobenden Areals kein einheitliches Belastungsbild erwarten lassen, ist das kreisförmige Muster durch das lineare Probenahmedesign zu ersetzen (Abb. 4).

Probenahme

Der Ablauf der Probenahme lässt sich für die Ermittlung von organischen Schadstoffgehalten wie folgt skizzieren:

- Festlegung der Probenahmestrategie unter Berücksichtigung der Fragestellung und verfügbarer Vorinformationen,
- Konzeption des Probenahmedesigns,
- Festlegung der Probenahmetiefen, gemäß BBodSchV z. B. 0–2 cm, 0–10 cm, 0–30 cm. Werden die Dioxin- und/oder dl-PCB-Gehalte im Rahmen spezieller Transferbetrachtungen (z. B. Pfaduntersuchungen Boden/Tier) untersucht, sollte auch das Fraß- und/oder Scharverhalten der Tiere für die Probenahme berücksichtigt werden. In diesen Fällen kann es sinnvoll sein, von den Vorgaben der BBodSchV abzuweichen.
- Auswahl der Probenahmegeräte (Edelstahl) sowie der Probenahmegefäße (Glas).

Für eine standortübergreifende Interpretation von Schadstoffkonzentrationen ist eine Vergleichbarkeit der Datenkollektive sicherzustellen. Dazu sind neben den bei der bodenkundlichen Kartierung zu erhebenden Parameter wie Landnutzung, Horizontierung, Entnahmetiefe, Bodentyp, Humusgehalte etc. vor allem auch ggf. vorhandene Unterschiede

hinsichtlich der Trockenraumgewichte zu berücksichtigen.

Für den Fall, dass im Rahmen der Bodenuntersuchungen technogene Materialien angetroffen werden, sind die Proben nicht nur für den Feinboden (<2 mm), sondern auch für den Grobboden zu entnehmen. Die gesonderte Betrachtung des Grobbodens ist notwendig, um ggf. auch das davon ausgehende Gefährdungspotenzial berücksichtigen zu können.

Richt- und Grenzwerte für den Boden

Als Beurteilungsgrundlagen für Schadstoffgehalte im Boden sind – soweit vorhanden – Richt- und Grenzwerte heranzuziehen. Alternativ können auch Hintergrundwerte genutzt werden.

Für PCDD/F hat die Arbeitsgemeinschaft Dioxine der Umweltministerkonferenz Anfang der 90er Jahre PCDD/F-Konzentrationen im Boden und damit korrespondierende Nutzungsmöglichkeiten zusammengestellt (BUNDESUMWELTMINISTERIUM 1992):

- bis 5 ng I-Teq/kg: uneingeschränkte Nutzung,
- 5–40 ng I-Teq/kg: Prüfaufträge und Handlungsempfehlungen im Sinne der Vorsorge bei landwirtschaftlicher und gärtnerischer Bodennutzung,
- ab 40 ng I-Teq/kg: Einschränkung auf bestimmte landwirtschaftliche und gärtnerische Bodennutzung (uneingeschränkte Nutzung bei minimalem Dioxintransfer).

Die hier zitierte Orientierungshilfe basiert zwar auf einer fachlichen Expertise, hat jedoch keine gesetzlich verbindliche Wirkung. Verbindliche Grenzwerte sind hingegen die Maßnahmewerte nach § 8 Abs. 1 Satz 2 Nr. 2 des Bundes-Bodenschutzgesetzes.

Die Maßnahmewerte für die direkte Aufnahme von Dioxinen/Furanen sind nutzungsdifferenziert an folgende Konzentrationen gebunden (BBODSCHV 1999):

- 100 ng I-Teq/kg TM für Kinderspielflächen,
- 1000 ng I-Teq/kg TM für Wohngebiete sowie Park- und Freizeitanlagen,
- 10 000 ng I-Teq/kg TM für Industrie- und Gewerbegrundstücke.

Sowohl die Richtwerte der Arbeitsgemeinschaft Dioxine der Umweltministerkonferenz als auch die Maßnahmewerte der BBodSchV berücksichtigen Schadstoffkonzentrationen im Feinboden.

Die Maßnahmewerte der BBodSchV beziehen sich ausschließlich auf PCDD/F. Anders als z. B. bei Richt- und Grenzwerten aus der Lebensmittel- oder Futtermittelkontrolle sind dioxinähnliche PCB hier nicht berücksichtigt.

Für transferpfadspezifische Interpretationen und den Abgleich neu gewonnener Analyseergebnisse mit geeigneten Vergleichskollektiven sind neben dem Summenparameter PCDD/F und dl-PCB auch kongenerenspezifische Datenaufbereitungen sinnvoll.

Vergleichskollektive

Da die Dioxin- und dl-PCB-Konzentrationen im Boden für landwirtschaftliche Nutzflächen in der BBodSchV nicht geregelt sind, sind für fachliche Beurteilungen geeignete Vergleichskollektive (Hintergrundwerte) heranzuziehen.

In Niedersachsen existieren beim Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) umfangreiche Datenbestände zur Charakterisierung der Hintergrundbelastung der Böden. Ergebnisse zu PCDD/F-Untersuchungen in land- und forstwirtschaftlich genutzten Böden liegen seit Anfang der 90er Jahre vor. Die Untersuchungen hierzu wurden sowohl im Rahmen von Gefährdungsabschätzungen für Deponien oder Industrieanlagen als auch zur Charakterisierung der ubiquitären Hintergrundbelastung durchgeführt (vgl. GFA 1991, SCHNEIDER 1991, MÜLLER, HENNINGS & HORN 1992, SCHULZ et al. 1993, BACHMANN, FILIUS & WILLENBOCKEL 1994, MÜLLER 1994). In jüngerer Zeit wurden auch Ergebnisse zu dl-PCB-Konzentrationen im Boden erarbeitet und publiziert (SCHNEIDER 2009, RIBBECK et al. 2012).

Neben Untersuchungen, bei denen Einträge über den Luftpfad im Fokus standen, wurden auch Untersuchungen im Überschwemmungsbereich von Flüssen durchgeführt. Gerade diese Untersuchungsanstrengungen wurden nach dem Inkrafttreten des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBODSCHG 1998) und bedingt durch die Hochwasserereignisse 2002 intensiviert und aktualisiert (SEVERIN et al. 2003).

Kontinuierliche Untersuchungen zur Dioxin- und dl-PCB-Belastung der Böden des Landes werden in Niedersachsen im Rahmen des Umweltmonitorings auf repräsentativen Bodendauerbeobachtungsflächen oder einzelfallbezogen fortgeführt und verdichtet.

Literatur

AG BODEN (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung. – 4. Aufl.; Hannover (NLFb).

AD-HOC-AG BODEN (2005): Bodenkundliche Kartieranleitung. – 5. Aufl., 438 S., 41 Abb., 103 Tab., 31 Listen; Hannover (BGR).

BACHMANN, J. V., FILIUS, A. & WILLENBOCKEL, I. (1994): Untersuchung der Bodenbelastung in der Umgebung von Metallsinteranlagen in Niedersachsen. – 84 S. [Unveröff.].

BALLSCHMITER, K. (1991): Chemie und Vorkommen der halogenierten Dioxine und Furane. – Nachr. Chem. Tech. Lab. **39**: 988.

BUNDESUMWELTMINISTERIUM (Hrsg.) (1992): Umweltpolitik - Bericht der Bund-/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE. – Bonn.

BBODSCHG (1998): Gesetz zum Schutz des Bodens. – BGBl I 1998: 502.

BBODSCHV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. – BGBl I 1999: 1554.

BRUNS-WELLER, E. (2011): Tagung Lebensmittel Muttermilch, neues und zukünftige Entwicklungen in Würzburg. – URL: <http://www.lgl.bayern.de/aus_fort_weiterbildung/veranstaltungen/kongresse_veranstaltungen/doc/muttermilch2003_dioxine_brunsweller.pdf>.

FIEDLER, H., LAU, C. & HUTZINGER, O. (1994): Dioxinmobilität im Umfeld der Altlast Mönchshagen. – Umweltgeologie heute **4**: 95–103.

GFA - GESELLSCHAFT FÜR ARBEITSPLATZ UND UMWELTANALYTIK (1991): Bestimmung von PCDD in Bodenproben aus der Umgebung einer Aluminiumschmelzanlage in Lingen. – Bericht IM-9101-0335-06 [Unveröff.].

KAUNE, A. & FIEDLER, H. (1991): Ein Überblick über Eintrag und Verhalten von PCDD/F in Böden. – Organohalogen Compounds **7**: 275.

LBEG (2012): Profildatenbank des NIBIS®. – http://www.lbeg.niedersachsen.de/portal/live.php?navigation_id=612&article_id=671&psmand=4.

LFU (1995): Dioxine in Böden Baden-Württembergs. – URL: <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/17073/dioxine_in_boeden.pdf?command=downloadContent&filename=dioxine_in_boeden.pdf>.

- MÜLLER, U., HENNINGS, V. & HORN, A. (1992): Hintergrundbelastung niedersächsischer Böden mit PCB und PCDD/F. – *Wasser & Boden* **9**: 571–577.
- MÜLLER, U. (1994): Bodenuntersuchungsprogramm Altlast MÜNCHENHAGEN. – *Umweltgeologie heute* **4**: 81–88.
- NATO/CCMS (1988): International Toxicity Equivalency Factors (I-TEF) - Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds - Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds. – North Atlantic Treaty Organization, Committee on Challenges of Modern Society, Report No. **176**, August 1988.
- RIBBECK, F., STEFFEN, D., POST, D., SCHNEIDER, J., GÜNTHER, W. J. & ROSS, W. (2012): Ergebnisse Niedersächsischer Untersuchungsprogramme zur Charakterisierung der Stoffgehalte von Dioxinen (PCDD/F) und dioxinähnlichen (dl-)PCB-Belastungen in Sedimenten, Schwebstoffen, Böden und der Luft. – *GeoBerichte* **25**: 46 S., 30 Abb., 9 Tab.; Hannover (LBEG).
- SCHNEIDER, J. (1991): Bericht über die Beprobung von Böden und Humusaufgaben in Lingen. – NLF-Bericht, Archiv-Nr. **108836** [Unveröff.].
- SCHNEIDER, J. (2009): Aktivitäten des Landesamtes für Bergbau, Energie und Geologie (Ref. Landwirtschaft und Bodenschutz, Landesplanung) zur Ermittlung der dl-PCB/PCDD/F-Gehalte im Boden (Untersuchungsgebiet Ems). – <http://www.lbeg.niedersachsen.de/portal/live.php?navigation_id=710&article_id=790&psmand=4>.
- SCHULZ, J., SCHNEIDER, J., KUES, J. W. & PREHN, H.-J. (1993): Niedersächsischer Untersuchungsbericht zur Bodenbelastung durch Dioxine im Überschwemmungsbereich der Elbe, Teil I und II. – Bericht des Niedersächsischen Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten; Hannover [Unveröff.].
- SEVERIN, K., HAAREN, J. V., HEUER, H. J., SCHNEIDER, J., KAMPHUES, J. & SCHULZ, J. (2003): Ermittlung der Belastung von Boden und Aufwuchs mit polychlorierten Dibenzo-P-Dioxinen und polychlorierten Dibenzo-Furanen sowie Schwermetallen in den Überschwemmungsflächen der Elbtalauen und in weiteren niedersächsischen Flussauen. – Bericht der Landwirtschaftskammer Hannover [Unveröff.].
- UBA - UMWELTBUNDESAMT (1985): Sachstand Dioxine – Berichte **5/85**; Berlin.
- UBA - UMWELTBUNDESAMT (2011): Chemikalienpolitik und Schadstoffe, REACH - Dioxine. – <<http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/dioxine.htm#1>>.
- VAN DEN BERG, M., BIRNBAUM, L., BOSVELD, B.T.C., BRUNSTRÖM, B., COOK, P., FEELEY, M., GIESY, J. P., HANBERG, A., HASEGAWA, R., KENNEDY, S. W., KUBIAK, T., LARSEN, J. C., VAN LEEUWEN, F.X.R., LIEM, A.K.D., NOLT, C., PETERSON, R. E., POELLINGER, L., SAFE, S., SCHRENK, D., TILLITT, D., TYSKLIND, M., YOUNES, M., WAERN, F., ZACHAREWSKI, T. (1998): Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. – *Environmental Health Perspective* **106** (12): 775–792.
- VAN DEN BERG, M., BIRNBAUM, L. S., DENISON, M., DE VITO, M., FARLAND, W., FEELEY, M., FIEDLER, H., HAKANSSON, H., HANBERG, A., HAWS, L., ROSE, M., SAFE, S., SCHRENK, D., TOHYAMA, C., TRITSCHER, A., TUOMISTO, J., TYSKLIND, M., WALKER, N. & PETERSON, R. E. (2006): The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. – *Toxicological Sciences* **93** (2): 223–241.

Tab. 1: Hintergrundbelastung von PCDD/F in Böden Niedersachsens (vgl. MÜLLER, HENNINGS & HORN 1992).

PCDD/F-Konzentrationen (TE BGA 1985) [ng/kg TS], exkl. Bestimmungsgrenze (BG)				
Ländlicher Raum	Probenanzahl	Mittelwert	Median	90. Perzentil
Acker	19	1,4	1,3	1,8
Grünland	15	2,3	2,2	3,0
Forst (Oh)	8	18,7	13,8	38,1
Forst (Ah)	8	26,5	16,9	58,5
Ballungsraum				
Acker	19	2,3	1,9	4,1
Grünland	15	4,1	4,5	5,9
Forst (Oh)	8	22,5	15,8	41,5
Forst (Ah)	8	20	15,9	39,5

Tab. 2: PCDD/F-Gehalte der Böden in den Überschwemmungsbereichen der Elbtalaue (SEVERIN et al. 2003).

PCDD/F-Konzentrationen (I-TE nach NATO 1988) [ng/kg TS], inkl. Bestimmungsgrenze (BG)				
Ländlicher Raum	Probenanzahl	Mittelwert	Median	90. Perzentil
Grünland	24	451	280	1016

Tab. 3: PCDD/F- und dl-PCB-Konzentrationen in niedersächsischen Böden (vgl. SCHNEIDER 2009).

PCDD/F-Konzentrationen (TEQ nach WHO 1998) [ng/kg TS], exkl. Bestimmungsgrenze (BG)				
Ländlicher Raum	Probenanzahl	Mittelwert	Median	90. Perzentil
Grünland				
im Überflutungsbereich niedersächsischer Flüsse (ohne Elbtalaue)	140	8,6	7,0	18,0
außerhalb des Überflutungsbereiches	126	2,2	2,0	4,1
dl-PCB-Konzentrationen (TEQ nach WHO 1998) [ng/kg TS], exkl. Bestimmungsgrenze (BG)				
Grünland				
im Überflutungsbereich niedersächsischer Flüsse (ohne Elbtalaue)	140	1,6	1,2	3,7
außerhalb des Überflutungsbereiches	126	0,2	0,02	0,7
Summe der PCDD/F- und dl-PCB-Konzentrationen (TEQ nach WHO 1998) [ng/kg TS], exkl. Bestimmungsgrenze (BG)				
Grünland				
im Überflutungsbereich niedersächsischer Flüsse (ohne Elbtalaue)	140	10,1	8,6	20,5
außerhalb des Überflutungsbereiches	126	2,4	2,1	4,7

Impressum

Die Geofakten werden vom Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) herausgegeben und erscheinen unregelmäßig bei Bedarf. Der Bezug beim LBEG ist kostenlos.

Die bisher erschienenen Geofakten können unter <http://www.lbeg.niedersachsen.de> abgerufen werden.

© LBEG Hannover 2012

Version: 28.01.2013

Autoren

- Dr. Jürgen Schneider, Tel.: 0511/ 643-3593
mail: Juergen.Schneider@lbeg.niedersachsen.de
Landesamt für Bergbau,
Energie und Geologie
Stilleweg 2, 30655 Hannover
Internet: <http://www.lbeg.niedersachsen.de>
- Dr. Karl Severin, Tel.: 0511/ 3665-4296
mail: karl.severin@lwk-niedersachsen.de
Landwirtschaftskammer Niedersachsen
Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover
Internet: <http://www.lwk-niedersachsen.de>