

Untersuchungen zu Fremdstoffbelastungen im Straßenseitenraum

Berichte der
Bundesanstalt für Straßenwesen

Verkehrstechnik Heft V 122

The logo consists of the word "bast" in a bold, lowercase, green sans-serif font. The letters are slightly shadowed, giving it a 3D appearance. The logo is positioned in the bottom right corner of the page, partially overlapping a vertical white line that runs down the right edge of the cover.

Untersuchungen zu Fremdstoffbelastungen im Straßenseitenraum

Band 1 bis Band 5

mit Beiträgen von

Frank Beer
Stephan Herpertz
Karl Moritz
Angela Peters
Gabriele Saltzmann-Koschke
Udo Tegethof
Herrmann Wirtz

**Berichte der
Bundesanstalt für Straßenwesen**

Verkehrstechnik Heft V 122

bast

Die Bundesanstalt für Straßenwesen veröffentlicht ihre Arbeits- und Forschungsergebnisse in der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen**. Die Reihe besteht aus folgenden Unterreihen:

A - Allgemeines
B - Brücken- und Ingenieurbau
F - Fahrzeugtechnik
M- Mensch und Sicherheit
S - Straßenbau
V - Verkehrstechnik

Es wird darauf hingewiesen, dass die unter dem Namen der Verfasser veröffentlichten Berichte nicht in jedem Fall die Ansicht des Herausgebers wiedergeben.

Nachdruck und photomechanische Wiedergabe, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Bundesanstalt für Straßenwesen, Referat Öffentlichkeitsarbeit.

Die Hefte der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen** können direkt beim Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bgm.-Smidt-Str. 74-76, D-27568 Bremerhaven, Telefon (04 71) 9 45 44 - 0, bezogen werden.

Über die Forschungsergebnisse und ihre Veröffentlichungen wird in Kurzform im Informationsdienst **BAST-Info** berichtet. Dieser Dienst wird kostenlos abgegeben; Interessenten wenden sich bitte an die Bundesanstalt für Straßenwesen, Referat Öffentlichkeitsarbeit.

Impressum

Bericht zu den Forschungsprojekten 99.656, 99.657, 99.658, 99.659, 01.360:

Herausgeber

Bundesanstalt für Straßenwesen
Brüderstraße 53, D-51427 Bergisch Gladbach
Telefon: (0 22 04) 43 - 0
Telefax: (0 22 04) 43 - 674

Redaktion

Referat Öffentlichkeitsarbeit

Druck und Verlag

Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Postfach 10 11 10, D-27511 Bremerhaven
Telefon: (04 71) 9 45 44 - 0
Telefax: (04 71) 9 45 44 77
Email: vertrieb@nw-verlag.de
Internet: www.nw-verlag.de

ISSN 0943-9331

ISBN 3-86509-280-2

Bergisch Gladbach, Mai 2005

Kurzfassung – Abstract

Untersuchungen zu Fremdstoffbelastungen im Straßenseitenraum

Wie alle anthropogenen Fremdstoffquellen zeigt auch der Straßenverkehr aufgrund neuer Werkstoffe sowie neuer Technologien ein sich zeitlich änderndes Emissionsverhalten. Das Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen hat deshalb die Bundesanstalt für Straßenwesen beauftragt, vor dem Hintergrund aktueller Umweltgesetzgebung für verschiedene Fremdstoffe im Straßenseitenraum stichprobenartig oder in Form von Literaturlauswertungen Aussagen über Quantitäten und Auswirkungen zu erarbeiten. Im Einzelnen handelt es sich um die Platingruppenelemente (PGE), Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW).

Die Elemente der Platingruppe, eingesetzt als Katalysatoren in Abgas-Konvertern, reduzieren unerwünschte gasförmige (NO_x , KW, CO) sowie Dioxin- und PAK-Emissionen. PGE besitzen einige aus humantoxikologischer Sicht kritisch zu bewertende Eigenschaften. Beim regelmäßigen Umgang mit Platinverbindungen treten häufig allergische Reaktionen von Hautreizungen bis zu asthmaähnlichen Erstickungsanfällen auf, auch wurden Anzeichen für kanzerogene Wirkungen vermutet. Die Ergebnisse der durchgeführten Literaturlauswertung lassen den Schluss zu, dass die emittierte Menge an PGE für Mensch und Umwelt unerheblich und die Einführung von PGE-Grenzwerten für Böden oder organische Reststoffe nicht erforderlich ist.

Bekanntes aus der Kraftstoffverbrennung resultierende Stoffe sind durch die Einführung des Abgas-Katalysators zurückgegangen, andere hinzugekommen. Einer dieser Stoffe ist Methyl-tertiär-Butylether (MTBE), der Kraftstoffen als Antiklopffmittel zugesetzt wird. In untersuchten Pflanzen und Böden neben Autobahnen wurde keine messbare Anreicherung von MTBE festgestellt. Dennoch ist aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit und Leichtflüchtigkeit von MTBE eine Anreicherung im Regenwasser nicht auszuschließen. Ein Linieneintrag von MTBE ins Grundwasser über den unmittelbaren Straßenseitenraum scheint zum jetzigen Zeitpunkt jedoch ausgeschlossen.

Für Naphthalin als Einzelparameter ist in der BBodSchV ein Sickerwasser-Prüfwert von $2 \mu\text{g/l}$ festgeschrieben. In Gras- und Bodenproben aus dem Straßenseitenraum (Bankett) konnte kein Naphthalin nachgewiesen werden. Es ist somit davon auszugehen, dass Sickerwässer aus Straßenabflüssen den in der Bodenschutzverordnung (BBodSchV) festgeschriebenen Prüfwert von $0,2 \mu\text{g/l}$ nicht überschreiten.

Der Straßenverkehr gehört zu den Hauptemittenten von PAK. Obwohl in Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, dass die auf die Kraftstoffverbrennung zurückzuführenden spezifischen „heißen“ PAK-Emissionen als Folge der Einführung des Abgas-Konverters zurückgegangen sind, muss aufgrund des steigenden Verkehrsaufkommens und der damit einhergehenden Zunahme anderer verkehrsbedingter PAK-Quellen (Fahrbahn- und Reifenabrieb) mittelfristig eher mit einer Zunahme verkehrsbedingter PAK-Emissionen gerechnet werden.

Im Rahmen früherer Untersuchungen wurden u. a. MKW-Gehalte von $> 3 \text{ g/kg}$ Trockensubstanz an/in Grasproben aus dem Intensiv-Pflegebereich von Autobahnen bestimmt. Bei derartig hohen Messwerten schien ein Überschreiten des in der BBodSchV für MKW in Sickerwasser festgeschriebenen Prüfwertes von $0,2 \text{ mg/l}$ möglich. Die damals gefundenen Werte wurden mit dem Analyseverfahren gemäß DIN 38409 H18 und alternativ mit dem Verfahren nach DIN EN ISO 9377-2 überprüft. Die Untersuchungen zeigen einen Rückgang von KW im Grünut des Intensivpflegebereiches an BAB auf ca. $1/5$ der Werte der Voruntersuchung. Die Ergebnisse machen jedoch deutlich, dass mit geringen personellen und finanziellen Mitteln keine gesicherten Aussagen möglich sind.

Investigations into foreign substance contamination in road-side areas

The emission behaviour of road traffic has, as with all sources of anthropogenic foreign substances, changed over time due to new materials and new technologies. The Federal Ministry for Transport, Building and Housing (Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen) has therefore, in view of current environmental legislation,

commissioned the Federal Highway Research Institute (Bundesanstalt für Straßenwesen – BASt), to draw up statements on the quantities and effects of various foreign substances in road-side areas, based on random samples or literature evaluations. The substances involved comprised the platinum group elements (PGE), methyl tertiary-butyl ether, naphthalene, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and mineral oil hydrocarbons (Mineralölkohlenwasserstoffe – MKW).

The elements of the platinum group, used as catalysts in exhaust converters, reduce undesired gaseous (NO_x , KW, CO) emissions as well as dioxin and PAH emissions. PGEs have some properties which are to be regarded critically from the point of view of human toxicology. Regular exposure to platinum compounds often produces allergic reactions, from skin irritations to suffocation attacks similar to asthma; carcinogenic effects are also suspected. The results of the literature analysis carried out permit the conclusion to be drawn that the amount of PGEs emitted is insignificant for people and the environment and the introduction of PGE limit values for soil or residual organic substances is not necessary.

Well-known substances produced by fuel combustion have been reduced by the introduction of the exhaust-gas catalytic converter, others have now appeared on the scene. One of these substances is methyl tertiary-butyl ether (MTBE), which is added to fuels as an anti-knock additive. In investigated plants and soils near autobahns, no measurable accumulation of MTBE was ascertained. However, due to MTBE's high water solubility and high volatility, the possibility of there being an accumulation in rain water cannot be excluded. However, it seems at present that the possibility of there being a direct entry of MTBE into ground water via the immediate roadside area can be excluded.

The Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung – BBodSchV) lays down a seepage water threshold value of 2 $\mu\text{g/l}$ for naphthalene as an individual parameter. No naphthalene was detected in grass and soil samples from the roadside area (verge). It is therefore to be assumed that levels in seepage water from road drains does not exceed the threshold value of 0.2 $\mu\text{g/l}$ laid down in the Federal

Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (Bodenschutzverordnung – BBodSchV).

Road traffic is one of the main emitters of PAH. Although it was proved in investigations that the specific "hot" PAH emissions which are to be put down to fuel combustion have been reduced due to the introduction of the exhaust-gas catalytic converter, an increase in PAH emissions caused by traffic must be expected in the medium term on account of the increasing traffic volume and the consequential increase in other PAH sources caused by traffic (roadway and tyre wear).

Earlier investigations detected MKW levels of > 3 g/kg solids in grass samples taken from the intensive maintenance area of autobahns. With such high levels, it seemed possible that the threshold level of 0.2 mg/l for MKWs in seepage water laid down in the Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV) might be exceeded. The levels found at the time were checked using the analysis procedure pursuant to DIN 38409 H18 or alternatively with the procedure under DIN EN ISO 9377-2. The investigations show a decrease of hydrocarbons in greenery in the intensive maintenance area of federal autobahns to approx. 1/5 of the levels of the prior investigations. The results do, however, make clear that no sound statements are possible with low staff and financial resources.

Inhalt

Vorwort	8	6.2 Aufnahme und Wirkung von PGE in Tieren sowie dem Menschen	35
Band 1: Verkehrsbedingte Einträge der Platingruppen- enelemente in die straßenbegleitenden Flächen – Analytik und Abschätzung der Folgen für die stra- ßenbunahen Ökosysteme und den Menschen – Literaturstudie –		6.2.1 Exposition	35
1 Einleitung	13	6.2.2 Verteilung und toxikologische Wirkungen der PGE	36
2 Ziel der Untersuchung und Vorgehen	13	7 Diskussion	37
3 Eigenschaften, Verwendung und Analytik der Platingruppen- elemente	14	7.1 Emissionen und Immissionen	37
3.1 Eigenschaften und Verwendung der Platingruppenenelemente	14	7.2 Die Folgen der betriebsdienst- lichen Tätigkeit für die Verteilung von PGE	39
3.2 Analytik der Platingruppenenelemente ...	15	7.3 Das von PGE ausgehende Gefährdungspotenzial	39
4 Die Emissionsquelle – der Katalysator	18	8 Schlussfolgerungen	40
4.1 Der Katalysator und seine Wirkungsweise	18	8.1 Der Einsatz des Katalysators aus dem Blickwinkel einer auf Nachhaltig- keit ausgelegten Entwicklung	40
4.1.1 Aufbau des Katalysators und Verfahrenstypen	18	8.2 Die Einführung von Grenzwerten für PGE	40
4.1.2 Die Abgasreinigung	19	8.3 Weiterführende Forschung	41
4.2 PGE-Emissionen – Art der Austräge und Quellenstärken	20	9 Zusammenfassung	41
5 Transport und Immissionen	22	10 Literatur	45
5.1 Gehalte an PGE im Luftstaub und Straßenabfluss, Deposition	22	Band 2: Verkehrsbedingte Einträge von Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether im Aufwuchs stra- ßenbegleitender Grünflächen und Bankette	
5.2 Einträge in straßennahe Böden	24	1 Anlass und Ziel	51
5.3 PGE-Gehalte in Sedimenten von Entwässerungsbecken an Bundes- autobahnen und in Klärschlämmen	28	2 Eigenschaften und verkehrs- bedingte Quellen der Stoffe	51
5.4 PGE-Immissionen in den pflanzlichen Aufwuchs auf straßennahen Böden	29	2.1 Naphthalin	51
5.5 Übersicht der Ergebnisse	30	2.2 Methyl-tertiär-Butylether (MTBE)	53
6 Umweltauswirkungen und toxi- kologische Wirkung der PGE	31	3 Auswahl der Untersuchungs- flächen	54
6.1 Auswirkungen der PGE auf straßennahe Ökosysteme	32	4 Untersuchungsmethoden	54
6.1.1 Boden-Pflanze-Transfer	32	4.1 Allgemeines	54
6.1.2 Wirkung der PGE auf Pflanzen	34	4.2 Probenahme	55
		4.2.1 Grasproben	55
		4.2.2 Bodenproben	55
		4.3 Analytische Verfahren	56
		4.3.1 Nachweis von Methyl-tertiär- Butylether	56

4.3.2	Nachweis von Naphthalin	57
5	Ergebnisse und Diskussion	58
6	Zusammenfassung	59
7	Ergänzende Literatur	60

Band 3: Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen

1	Einleitung	65
2	Kohlenwasserstoffe im Straßenbegleitgrün	65
3	Probenahme und Analyse	66
3.1	Auswahl der Probenahmestellen	66
3.2	Durchführen der Probenahme	69
3.3	Grundlegende Prinzipien der Messverfahren	70
3.3.1	Das Verfahren nach DIN 38409 H 18	70
3.3.2	Das Verfahren nach EN ISO 9377-2	70
4	Ergebnisse und Diskussion der Kohlenwasserstoffgehalte	71
4.1	Methodenvergleich DIN 38409 H 18/ EN ISO 9377-2	71
4.2	Änderungen gegenüber der Voruntersuchung	73
4.3	Beurteilung der Analyseverfahren	75
4.4	Bewertung der Ergebnisse bezüglich der Anforderungen der BBodSchV	76
5	Ausblick	77
6	Zusammenfassung	77
7	Literatur	80

Band 4: Verkehrsbedingte Quellen und Eintrag von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) auf Nutz- und Seitenflächen an Bundesfernstraßen

1	Einleitung	83
2	Ziel der Untersuchung und Vorgehen	83
3	Quellen für verkehrsbedingte PAK-Emissionen	83
3.1	PAK-Emissionen infolge der Kraftstoffverbrennung und Tropfverlusten	84
3.2	PAK-Emissionen durch den Fahrbahnabrieb	85
3.3	PAK-Emissionen infolge Reifenabriebs	86
4	Transportwege und Immissionen	87
4.1	Luftgetragener Transport und Umwandlung	87
4.2	Straßenabfluss	89
4.3	Deposition	90
4.4	Immission	92
4.4.1	Einträge in den Boden	92
4.5	Übergang Boden-Pflanze	95
4.6	Einträge in/auf die Pflanzen	95
4.6.1	Einträge in den Grünland- und Gehölzaufwuchs straßennaher Flächen	95
4.6.2	Abschätzung der Einträge von PAK auf Nutzpflanzen	98
5	Abschätzung der Gefährdung des Menschen durch verkehrsbedingte PAK-Immissionen	100
5.1	Der Belastungspfad Tierfutter – tierische Nahrungsmittel – Mensch	100
6	Synopsis	100
7	Zusammenfassung	102
8	Literatur	102

Band 5: Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette

1	Einführung und Zielsetzung	109
2	Nachweis von Methyl-teritär-Butylether in Gras- und Bodenproben	109
2.1	Bestimmung von MTBE in Grasproben mittels SPME-GC/MC	109
2.2	Bestimmung von MTBE in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID	110
3	Bestimmung von Naphthalin in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID	110
4	Nachweis von Mineralölkohlenwasserstoffen in Grasproben mittels GC/FID	111
5	Zusammenfassung	113
6	Literatur	113

Vorwort

Wie alle anthropogenen Fremdstoffquellen zeigt auch der Straßenverkehr aufgrund der Einführung neuer Werkstoffe sowie neuer Technologien ein sich zeitlich änderndes Emissionsverhalten. Im Jahr 1999 beauftragte deshalb das Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen die Bundesanstalt für Straßenwesen, vor dem Hintergrund aktueller Umweltgesetzgebung (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIV) u. a.) für verschiedene Fremdstoffe im Straßenseitenraum zumindest stichprobenartig oder in Form von Literaturauswertungen Aussagen über Quantitäten und Auswirkungen zu erarbeiten. Im Rahmen des Auftrages wurden insgesamt 4 Projekte bearbeitet:

- „Verkehrsbedingte Einträge der Platingruppenelemente in die straßenbegleitenden Flächen – Analytik und Abschätzung der Folgen für die straßennahen Ökosysteme und den Menschen (Literaturstudie)“

Zu den „neuen“ in die nähere Umgebung der Straße eingetragenen Fremdstoffen gehören infolge des Einsatzes von Katalysatoren in Kraftfahrzeugen die chemischen Elemente der Platingruppe (PGE). Katalysatoren reduzieren unerwünschte gasförmige (NO_x , KW, CO) sowie Dioxin- und PAK-Emissionen. Der Straßenverkehr stellt somit eine bedeutende Quelle dieser PGE dar.

PGE besitzen einige aus humantoxikologischer Sicht kritisch zu bewertende Eigenschaften. Beim regelmäßigen Umgang mit Platinverbindungen treten häufig allergische Reaktionen von Hautreizungen bis zu asthmaähnlichen Erstickungsanfällen auf, auch wurden Anzeichen für kanzerogene Wirkungen von PGE gefunden bzw. vermutet. Der Zugang zu der einschlägigen Fachliteratur ist den Entscheidungsträgern in den Straßenbauverwaltungen meist durch das Fehlen spezieller Fachkenntnisse erheblich erschwert. Auf Veranlassung des Bundesministeriums für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen wurde daher eine Literaturliteraturanalyse durchgeführt, die mittels einer verständlichen Zusammenfassung den aktuellen Wissensstand aufzeigen und darlegen soll, ob im Hinblick auf dieses Problemfeld seitens des Straßenbetriebsdienstes Handlungsbedarf besteht.

Auch in einer vereinfachenden Darstellung ist die Verwendung von Fachtermini nicht immer zu vermeiden. Verwendete Fachtermini werden deshalb bei ihrem ersten Auftreten im Text erläutert.

- „Verkehrsbedingte Einträge von Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“

Die Ergebnisse der von der BAST durchgeführten „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung – Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“ an Gras- und Gehölzproben aus dem Straßenbegleitgrün zeigten ebenso wie andere Untersuchungen, dass sich das Emissionsverhalten von Kfz nach Einführung des Abgaskatalysators geändert hat. Bekannte, aus der Kraftstoffverbrennung resultierende Stoffe (Blei, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Dioxine) sind zurückgegangen, andere hinzugekommen. Als ein solcher Stoffe wird Methyl-tertiär-Butylether (MTBE) angesehen, der Kraftstoffen als Antiklopfmittel zugesetzt wird. Darüber hinaus erlangt Naphthalin zunehmend Bedeutung.

Für Naphthalin als Einzelparameter ist in der BBodSchV ein Sickerwasser-Prüfwert von 2 $\mu\text{g/l}$ festgelegt. Für MTBE ist bisher kein Grenzwert für Gehalte in Umweltmedien festgeschrieben, allerdings gilt diese Substanz als persistent und besitzt wie Naphthalin eine für organische Verbindungen vergleichsweise hohe Wasserlöslichkeit, sodass ein Eintrag in das Grundwasser nicht ausgeschlossen werden kann. Auch wenn beide Verbindungen leicht flüchtig sind, ist nicht auszuschließen, dass sie sich an den Pflanzenaufwuchs des unmittelbaren Straßenseitenraumes anlagern und/oder in die Bankettböden gelangen.

- „Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“

Im Rahmen der vorgenannten Untersuchungen zur Schnittgutverwertung wurden u. a. MKW-Gehalte an/in Grasproben aus dem Intensivpflegebereich von Autobahnen bestimmt. Zur Analyse wurde das Verfahren gemäß DIN 38409 H18 angewendet. Dabei wurden MKW-Gehalte von > 3 g/kg Trockensubstanz gefunden. Bei derart hohen Messwerten scheint ein Über-

schreiten des in der BBodSchV für MKW in Sickerwasser festgelegten Prüfwertes von 0,2 mg/l möglich.

Die DIN 38409 H18 wurde in erster Linie zur Untersuchung von Wasserproben entwickelt, so dass hinsichtlich der Anwendbarkeit dieser Norm für die Analyse von Grasproben in der Fachwelt Bedenken auftauchen könnten. In diesem Projekt wurden nun 10 der Standorte, auf denen MKW-Gehalte von > 1.800 mg/kg TS gefunden wurden, erneut beprobt. Die Proben sollten auftragsgemäß sowohl mit dem genannten DIN-Verfahren als auch mit dem in der BBodSchV für Bodenproben festgeschriebenen Verfahren nach ISO/TR 11046 auf MKW-Gehalte analysiert werden. Das Verfahren nach ISO/TR 11046 (eine technische Richtlinie) wurde zur Bestimmung von MKW-Gehalten in Böden entwickelt. Deshalb wurde für diese Untersuchung alternativ das für die Untersuchung von Wasserproben genormte Verfahren nach DIN EN ISO 9377-2 herangezogen, das sich von dem der ISO/TR 11046 vornehmlich durch eine auf Grund der unterschiedlichen Materialien andere Probenvorbereitung unterscheidet.

Zur Analyse von MKW, MTBE und Naphthalin in bzw. an Gras- und Bodenproben aus dem Straßenseitenrau (Intensivpflegebereich, Bankett) wurden in der BAST im Rahmen eines Projektes spezielle Verfahren entwickelt (AP 01360 „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Buthylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“). Es handelt sich dabei um zwei gaschromatografische Methoden, basierend auf der GC/FID- bzw. GC/MS-Technik (GC = Gaschromatografie, FID = Flammenionisationsdetektion, MS = Massenspektrometrie) in Verbindung mit SPME (Festphasenmikroextraktion).

- „Verkehrsbedingte Quellen und Einträge von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) auf Nutz- und Seitenflächen an Bundesfernstraßen – Beurteilung anhand der Prüf- und Maßnahmenwerte der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung“

Der Straßenverkehr gehört zu den Hauptemittenten von PAK. Bei vielen Einzelkomponenten dieser Stoffgruppe besteht der begründete Verdacht einer Kanzerogenität. Dies wirkt sich auch in der umweltrechtlichen Praxis aus, in der so-

wohl für einzelne Verbindungen als auch für die Stoffgruppe in fast allen umweltrechtlichen Regelwerken Grenzwerte festgelegt sind. Obwohl in Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, dass die auf die Kraftstoffverbrennung zurückzuführenden spezifischen „heißen“ PAK-Emissionen als Folge der Einführung des Katalysators zurückgegangen sind, muss aufgrund des steigenden Verkehrsaufkommens und der damit einhergehenden Zunahme anderer verkehrsbedingter PAK-Quellen (Fahrbahn- und Reifenabrieb) mittelfristig eher mit einer Zunahme der verkehrsbedingten PAK-Emissionen gerechnet werden. Im Rahmen der Untersuchungen zur Schnittgutverwertung ergaben sich Hinweise, dass PAK-Einträge in die straßennahen Flächen wesentlich von diesen „kalten“ Quellen bestimmt werden.

Die Arbeit berücksichtigt den Beitrag der „kalten“ PAK-Quellen auf die Gesamtemission an PAK und erlaubt eine Aussage über PAK-Einträge in straßennahe Flächen. Sie fasst neuere Literatur (1990-1999) sowie aktuelle Ergebnisse aus laufenden Forschungsvorhaben zusammen und wertet sie aus, wobei auf eine einfache und auch für den Laien verständliche Darstellung des Themengebietes Wert gelegt wird. Die Beurteilung der in straßennahen Böden gefundenen Fremdstoffgehalte erfolgt anhand der Prüfwerte der BBodSchV.

Band 1

**Verkehrsbedingte Einträge der Platingruppenelemente
in die straßenbegleitenden Flächen – Analytik und
Abschätzung der Folgen für die straßennahen Ökosysteme
und den Menschen
– Literaturstudie –**

Bericht zum Projekt 99 656

von

Stephan Herpertz

Karl Moritz

1 Einleitung

Wie alle anthropogenen Fremdstoffquellen zeigt auch der Straßenverkehr aufgrund der Einführung neuer Werkstoffe sowie neuer Technologien ein sich zeitlich änderndes Emissionsverhalten. Zu den „neuen“ in die nähere Umgebung der Straße eingebrachten Fremdstoffen gehören infolge des Einsatzes von Katalysatoren in Kraftfahrzeugen zur Reduzierung unerwünschter gasförmiger Emissionen (Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid) die Platingruppenelemente (PGE). Außer der genannten Hauptzielrichtung des Katalysators (Reduzierung der NO_x , KW, CO) ergeben sich durch seinen Einsatz und die Notwendigkeit der Verwendung bleifreien Benzins die aus Umweltsicht erfreulichen Effekte der Reduzierung der Blei-, Dioxin- und PAK-Emissionen. Der Straßenverkehr stellt eine bedeutende Quelle dieser PGE dar. Als weitere PGE-Quellen sind vor allem die Edelmetall verarbeitende Industrie sowie Krankenhäuser zu nennen. Auf die beiden letztgenannten Einträge wird aber im Rahmen dieser Untersuchung nur am Rande eingegangen.

PGE besitzen jedoch einige aus humantoxikologischer Sicht kritisch zu bewertende Eigenschaften. Beim regelmäßigen Umgang mit Platinverbindungen treten bei rund der Hälfte der exponierten Personen allergische Reaktionen (Platinosen) von Hautreizungen bis zu asthmaähnlichen Erstickungsanfällen auf. Außerdem wurden Anzeichen für kanzerogene Wirkungen von PGE gefunden bzw. vermutet. Deshalb werden Einträge von PGE in die Umwelt von der Fachöffentlichkeit zunehmend beobachtet. Erste umfangreichere Untersuchungsergebnisse liegen vor. Allerdings wird der Zugang zu dieser Fachliteratur meist durch das Fehlen spezieller Fachkenntnisse seitens der Entscheidungsträger in den Straßenbauverwaltungen erheblich erschwert. Daher ist eine verständliche Zusammenfassung der Fachliteratur zu diesem Themenbereich von grundsätzlicher Bedeutung, um so auf entsprechende Änderungen der vorhandenen gesetzlichen Regelwerke frühzeitig reagieren bzw. beurteilen zu können, inwieweit im Hinblick auf dieses Problemfeld Handlungsbedarf besteht.

Auf Veranlassung des Bundesministeriums für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen wurde daher eine Literaturanalyse mit dem Thema „Verkehrsbedingte Einträge der Platingruppenelemente (PGE) in straßenbegleitende Flächen – Analytik und Ab-

schätzung der Folgen auf die straßennahen Ökosysteme und den Menschen“ durchgeführt, die den aktuellen Wissenstand sowie Defizite auf diesem Forschungsfeld aufzeigen soll. Die hier vorgestellte Literaturanalyse stellt in verständlicher und gestraffter Form die bisher zu diesem Thema in der Fachliteratur beschriebenen Ergebnisse externer und BAST-eigener Forschungsvorhaben dar und bewertet diese hinsichtlich der Konsequenzen für den Straßenbetriebsdienst sowie in Bezug auf die zu erwartenden direkten und indirekten Folgen dieser Einträge für den Menschen. Zugleich soll dieses Projekt als Grundlage für ggf. nachfolgende experimentelle Arbeiten dienen.

Auch in einer vereinfachenden Darstellung ist die Verwendung von Fachtermini oft unabdingbar. Sie erschweren jedoch oftmals das Verständnis des Textes. Entsprechende in den Text eingebundene notwendige Erläuterungen stören oftmals den Textfluss und erschweren damit ebenfalls das Verständnis des Textes. Deshalb werden die verwendeten Fachtermini bei ihrem ersten Auftreten im Text in grau hinterlegten Kästen erläutert. Diese Vorgehensweise soll dazu beitragen, auch für „Nicht-Fachleute“ einen leichten Zugang zu dem Problemfeld zu schaffen.

2 Ziel der Untersuchung und Vorgehen

Als wesentliches Ziel dieses Projektes sollten im Rahmen einer Literaturanalyse in verständlicher Form die Einträge der verkehrsbedingten PGE-Emissionen in die straßenbegleitenden Grünflächen beschrieben, die Auswirkungen auf die Vegetation beurteilt sowie mögliche Folgen für den Menschen dargestellt werden. Dafür wurde zunächst in den Datenbanken UFODAT des Umweltbundesamtes sowie TRANSPORT der OECD recherchiert und die Literatur im Hinblick auf die

- umweltrelevanten Stoffeigenschaften der PGE,
- Emissionsraten der verkehrsbedingten Quellen (Katalysatoren),
- Nachweisverfahren (kurze Übersicht),
- Immissionen in die straßenbegleitenden Grünflächen,
- die Wirkung der PGE in der Umwelt
- sowie die von diesen Stoffen ausgehende mögliche Gefährdung des Menschen

ausgewertet. Dabei fanden im Rahmen dieser Untersuchung nur die drei in Katalysatoren eingesetzten PGE Rhodium (Rh), Palladium (Pd) sowie Platin (Pt) Beachtung. Darüber hinaus werden auf der Grundlage eigener Untersuchungen Abschätzungen über die Höhe der Einträge durchgeführt und, soweit dies möglich und sinnvoll ist, mit den Abschätzungen aus fremden Untersuchungen verglichen. Daran anschließend werden die Ergebnisse hinsichtlich der betriebsdienstlichen Praxis diskutiert sowie Forschungsdefizite aufgezeigt.

3 Eigenschaften, Verwendung und Analytik der Platingruppenelemente

3.1 Eigenschaften und Verwendung der Platingruppenelemente

Die sechs Platingruppenelemente (PGE) Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt) gehören zusammen mit den drei Münzmetallen Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Gold (Au) zu der Gruppe der Edelmetalle. Die mittleren geogenen Gehalte an PGE in der Erdkruste sind sehr gering. In GREENWOOD (GREENWOOD und EARNSHAW 1988) werden für Platin Gehalte von 0,01 µg/kg bzw. für Palladium von 0,015 µg/kg angegeben. In Lagerstätten finden sich jedoch um mehrere Größenordnungen höhere Gehalte an PGE, sodass nur dort ein wirtschaftlicher Abbau der Metalle möglich wird. In ABTHOFF (ABTHOFF, ZAHN et al. 1994) werden die weltweiten Vorkommen von Platin mit 30.000 Mg und die von Palladium mit 20.000 Mg angegeben.

Die PGE weisen neben den typischen metallischen Eigenschaften, wie der elektrischen Leitfähigkeit des Festkörpers, der sehr hohen Dichte und dem metallischen Glanz, eine vergleichsweise hohe chemische Resistenz sowie ein hohes Redox-Potenzial auf. Zum Beispiel lassen sich Palladium und Platin ebenso wie Gold und im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen nicht in verdünnten Mineralsäuren wie Salz- oder Salpetersäure lösen, wohl aber in Königswasser (einer Mischung aus drei Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil konzentrierter Salpetersäure) bei Temperaturen oberhalb von 100 °C, wobei sich so genannte Platin- oder Palladiumchlor-Komplexe bilden (Struktur in Bild 1). Diese Komplexe besitzen aus öko- und

humantoxikologischer Sicht die größte Bedeutung. Dagegen ist bei PGE – wie bei allen Metallen – die Neigung, Moleküle zu bilden, im Gegensatz zum Kohlenstoff wenig ausgeprägt.

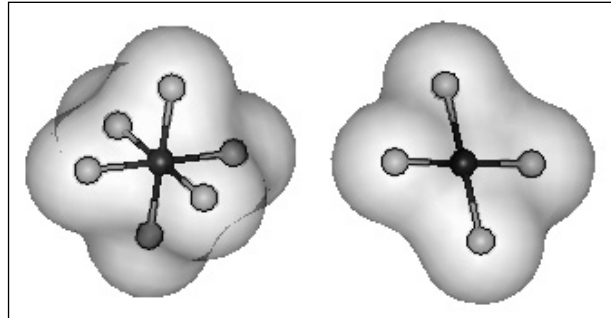


Bild 1: Modell eines sechsfach koordinierten PGE-Komplexes am Beispiel des Hexachloroplatinats $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (Oktaeder – links) und eines vierfach koordinierten PGE-Komplexes am Beispiel des Tetrachloroplatinats $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (quadratisch planar – rechts). Das Platinzentralatom ist dunkelgrau gefärbt; die Chlorid-Liganden sind hellgrau eingefärbt. Die graue Hülle entspricht der räumlichen Ausdehnung der Komplexe

Moleküle sind Verknüpfungen von Atomen, die i. d. R. als Einzelteilchen im Normalzustand nicht stabil sind. Die Verknüpfung wird über die äußeren Elektronen der Atome vermittelt. Die Moleküle bilden somit die kleinste Struktureinheit einer Verbindung. Die Verbindung ist wiederum eine „Ansammlung“ von Molekülen einer Art. Die Maßeinheit zur Bestimmung der Anzahl der Moleküle ist das Mol. Die Stoffeigenschaften werden durch die Art und Weise der Verknüpfung bestimmt. Die Moleküle eines Stoffes sind im Raum relativ frei beweglich und wechselwirken vergleichsweise geringfügig untereinander. Diese Eigenschaft unterscheidet die Molekülanisammlungen grundlegend von Festkörpern. Die Art und Anzahl der ein Molekül aufbauenden Atome werden in einer verkürzten Schreibweise wie folgt dargestellt: Die Atomspezies (Elemente) werden durch ein Buchstabensymbol wiedergegeben, wobei diese Kürzel im Periodensystem der Elemente zu finden sind; die Anzahl der Atome einer Spezies wird durch eine tiefgestellte Zahl dargestellt; auf die Eins als Indexzahl wird verzichtet.

Komplexe sind wie die Moleküle kleinste Struktureinheiten, aus denen chemische Verbindungen bestehen. Komplexe sind unter vorgegebenen Bedingungen (Umgebungstemperatur, Umgebungsdruck) in der betrachteten Phase (Gas oder Lösung) aus an sich auch einzeln bestehenden Untereinheiten (Ionen oder Molekülen) zusam-

mengesetzt, wobei meist ein Zentralteilchen, i. d. R. ein Metallkation, von so genannten Liganden (Nichtmetallmoleküle z. B. NO_3^- , Cl^- oder NH_3 sowie organische Verbindungen, z. B. Huminsäuren) umgeben wird. Die Art und Anzahl der Liganden sowie die räumliche Lage der Liganden und Zentralteilchen sind für jeden Komplex charakteristisch und prägt dessen chemische Eigenschaften. Platin als Zentralteilchen wird meist von vier bzw. sechs Liganden umgeben. Palladium wird dagegen meist von zwei bis vier Teilchen umgeben, und in Rhodium-Komplexen ist darüber hinaus auch die Koordinationszahl drei anzutreffen. Komplexe können ebenso wie Moleküle eine positive oder negative Ladung tragen.

Redox-Potenzial: Die meisten chemischen Reaktionen müssen als Umgruppierung von Verknüpfungen zwischen Atomen und Molekülen und damit als Verschiebung von Ladungsträgern (Elektronen) aufgefasst werden. Als Maß für die Triebkraft dieser Verschiebung zwischen zwei Reaktionspartnern (Molekülen oder Komplexen) kann in Lösung die elektrische Spannung (Potential-Differenz), die sich zwischen diesen aufbaut, herangezogen und auch gemessen werden. Diese Spannungsdifferenz wird als Redox-Potenzial bezeichnet. Die Kenntnis des Redox-Potenzials erlaubt eine Vorhersage über den Ablauf von Reaktionen. Als Bezugssystem wird die (formale) „Verknüpfung“ von zwei Wasserstoffionen mit Hilfe von zwei Elektronen zu einem Wasserstoffmolekül gewählt und dessen Potenzial gleich null gesetzt. Ein positives Redox-Potenzial bedeutet, dass dieser Stoff leicht Elektronen aufnehmen kann; dieser Vorgang wird als Reduktion bezeichnet. Ein negatives Redox-Potenzial bedeutet demzufolge, dass der Reaktionspartner Elektronen leichter abgibt; diesen Vorgang bezeichnet man als Oxidation. Reduktion und Oxidation können niemals unabhängig voneinander ablaufen: M. a. W., eine Oxidation tritt immer neben einer Reduktion auf; ein solches Reaktionspaar wird als Redox-Reaktion bezeichnet.

Darüber hinaus sind die PGE auch physikalisch sehr beständig. Dies äußert sich beispielsweise in den hohen Schmelz- und Siedepunkten. In Tabelle 1 werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften der durch verkehrsbedingte Quellen eingetragenen PGE Platin, Palladium und Rhodium sowie von Eisen einander gegenübergestellt.

Element	Symbol	Schmelzpunkt [°C]	bevorzugte Oxidationsstufen (Wertigkeit)	Dichte (20 °C) in g/cm ³	molare Masse in [g/mol]
Platin	Pt	1.769	+2 +4	7,87	195,09
Palladium	Pd	1.552	+2 +4	12,39	106,40
Rhodium	Rh	1.960	+1 +3	11,99	102,91
Eisen	Fe	1.535	+2 +3	21,41	55,85

Tab. 1: Physikalische Eigenschaften der PGE im Vergleich zu Eisen. Quellen: SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994, HOLLEMAN und WIBERG 1985, GREENWOOD und EARNSHAW 1988

Besonders hervorzuheben sind die katalytischen Eigenschaften der PGE. Diese Eigenschaften werden nicht nur bei der Reinigung von Abgasen ausgenutzt, sondern auch in der chemischen Industrie verwendet. Außerdem wird Platin in der Schmuckindustrie verwendet. Palladium findet Anwendung in der Elektroindustrie als Material für Elektroden und Kontakte sowie in der Zahnmedizin. Die wesentlichen industriellen Anwendungen sowie die zeitliche Entwicklung des Bedarfs für die PGE Palladium und Platin werden in Bild 2 dargestellt.

Katalytische Eigenschaften bzw. Katalysator: Katalysatoren sind Stoffe, die chemische Reaktionen bei vorgegebenen Parametern initiieren bzw. beschleunigen können, ohne jedoch selbst während der Reaktion „verbraucht“ zu werden. Dies bedeutet, dass der Katalysator am Ende eines Reaktionsdurchlaufes wieder für eine neue Umsetzung bereitsteht. Demzufolge genügen sehr geringe Mengen eines Katalysators, um auch große Mengen von Stoffen umsetzen zu können. In Abgaskatalysatoren für Kraftfahrzeuge werden z. B. nur 2-5 g katalytisch aktive Substanzen eingesetzt.

3.2 Analytik der Platingruppenelemente

Da genormte Verfahren für die Analytik von PGE bisher fehlen, und für den Fall, dass die Straßenaufsichtsbauverwaltungen in ihrem Zuständigkeitsbereich die „Belastung“ der straßenbegleitenden Grünflächen durch PGE bestimmen lassen möchten, sind für eine kosten sparende Auftragsvergabe die Bewertung der Angebote sowie zur Gewährleistung aussagekräftiger Ergebnisse bei den Entscheidungsträgern grundlegende Kenntnisse über

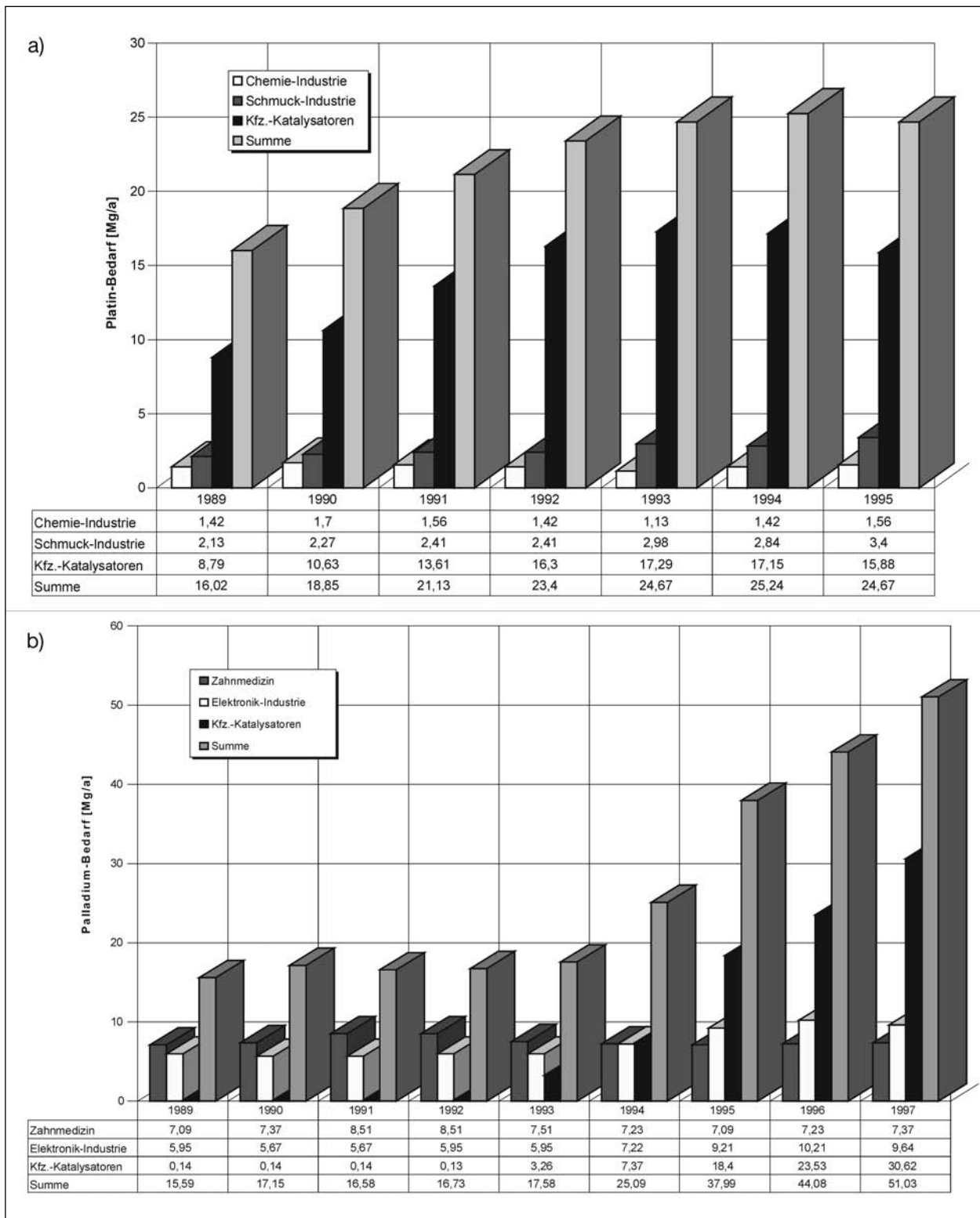


Bild 2a und 2b: Anwendungsbereiche und zeitliche Entwicklung des Bedarfs von Platin a.) und Palladium b.)
 Quelle: KAISER, SCHWARZ et al. 1998 und darin zitierte Literatur

die Art und die Grenzen der für diese Aufgabenstellung anzuwendenden analytischen Verfahren erforderlich. Jedoch ist eine umfassende Darstellung der analytischen Verfahren zum Nachweis von PGE in einer Literaturarbeit, wie sie hier vorliegt,

wenig sinnvoll, da eine solche Darstellung aufgrund des erforderlichen Umfangs und der Darstellung der notwendigen Grundlagen das Verständnis und die Lesbarkeit des Textes erheblich erschweren würde. Hierzu sei auf die anschaulichen und ver-

ständlichen Darstellungen von BÖCKER (BÖCKER 1997 a, BÖCKER 1997 b) zu diesen Themen verwiesen. Dennoch soll auf einige grundlegende Bemerkungen zu diesem Themenbereich nicht verzichtet werden.

Der Probenahme sowie den hierfür verwendeten Gerätschaften und Transportgefäßen kommt eine besondere Bedeutung zu. Daher sollte die eigentliche Probenahme möglichst von fachkundigem Personal der mit der Analyse der Proben beauftragten Institution ausgeführt werden.

PGE kommen in den Umweltmedien, auch wenn sie infolge von Emissionen angereichert wurden, nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Beispielsweise finden sich in straßennahen Böden Gehalte von bis zu 250 µg Platin/kg Trockensubstanz (TS) und im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen Gehalte von 1-9 µg Platin/kg TS. Die Folge ist, dass die chemisch-analytischen Routineverfahren nicht über hinreichend tiefe Nachweisgrenzen verfügen, um diese PGE-Gehalte bestimmen zu können. Daher mussten für die Abtrennung, die Anreicherung sowie den Nachweis dieser Elemente zunächst neue analytische Methoden(-Kombinationen) entwickelt und validiert werden. Zum besseren Verständnis für die Größenordnungen der Gehalts- und Konzentrationsangaben, in denen die PGE vorliegen, sowie des Leistungsvermögens der modernen Analytik in diesem Bereich dient die Tabelle 2.

Bei der Entwicklung von Verfahren konnte man auf die Erfahrungen der Edelmetall verarbeitenden Industrie zurückgreifen, sodass in vergleichsweise kurzer Zeit nachweisstarke Methoden zur Verfügung standen. Die folgenden Methoden werden überwiegend in der PGE-Analytik eingesetzt:

- die Nickeldikomase zur Anreicherung der PGE in Verbindung mit beispielsweise der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie (Graphitrohr-AAS) als Nachweismethode (ZEREINI und URBAN 1999),
- Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) (BEGEROW, J. und D. L. 1999) sowie die
- voltammetrische Bestimmung von PGE (HOPPSTOCK und ALT 1999).

Eine Übersicht über die bisher verwendeten Verfahren gibt die Tabelle 3.

Gehaltsbereich		anschauliche Bedeutung	Beispiele
1 ppm (parts per million)	1 mg/kg 10 ⁻³ g/kg	1 Tippfehler auf 500 Seiten mit jeweils 2.000 Anschlägen	MKW, SM
1 ppb (parts per billion)	1 µg/kg 10 ⁻⁶ g/kg	6 Einwohner von den 6 Milliarden Einwohnern der Erde	PGE im Boden
1 ppt (parts per trillion)	1 ng/kg 10 ⁻⁹ g/kg	1 Roggenkorn in einem 20 km langen Güterzug mit 100.000 Tonnen Weizen	Dioxine im Boden
1 ppq (parts per quadrillion)	1 pg/kg 10 ⁻¹² g/kg	ca. 0,15 mm auf der Strecke zwischen der Erde und Sonne (ca. 148 Mio. km)	Dioxine in menschlichen Organen

Tab. 2: Gegenüberstellung verschiedener Konzentrations- und Gehaltsangaben umweltrelevanter Fremdstoffgruppen. SM – Schwermetalle; MKW – Mineralölkohlenwasserstoffe

Methode	Nachweisgrenze	Quelle
HR-ICP-MS Hoch auflösende Plasma-Massenspektrometrie (Erläuterung siehe Text)	Pt: 0,06 ng/l, Pd: < 10 ng/l	BERGEROW, J.; TURFELD, M.; M.; DUNEMANN, L. (1997): FRESENIUS J. Anal Chem 359: 427 SCHRAMMEL, P. (1998): personal communication
DPCSV- Differenzielle kathodische Puls-Voltammetrie (Rh, Pt)	Pt: 21 µg/l, Rh: 5,6 µg/l	LEON, C.; H., OSTAPZUK, P.; HOPPSTOCK, K. (1997): Anal Chimica Acta 356; 99
Differenzielle anodisch Puls-Voltammetrie (Pd)	Pd: 50 ng/l	GEORGIEVA, M.; PIHLAR, B. (1997): Fresenius J Anal Chem 357: 874
HPLC Hochdruckflüssigkeitschromatografie	Pt: 0,2 mg/l Rh: 0,2 mg/l Pd: 0,1 mg/l als 8-Hydroxyquinolinat-Komplex	ALIMARIN, I. P.; BASOVA, E. M. MALYKHIN, A. Y.; BOLSHOVA, T. A. (1990): Talanta 5:489
HPLC-ICP-MS Hochdruckflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit der ICP-Massenspektrometrie	Pt: 4 µg/l	KLÜPPEL, D. (1997): presented at: 4 th Noble Metals Forum, Siegen
SFE-SPE-HPLC HPLC mit superkritischen Fluiden gekoppelt mit einer Festphasenextraktion	Rh: 1 mg/kg Pd: 1 mg/kg	WENCLAWIAK, B. W.; HEES, T.; ZÖLLER, E. C.; KABUS, H. P. (1997): Fresenius J Chem 358:471
SPE-GF AAS Festphasenextraktion mit anschließendem Einsatz einer Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie	Pd: 10 ng/l	SCHWARZER, M.; SCHUSTER, M. (1996): Anal Chim Acta 328:1
SPE-HPLC Festphasenextraktion als vorbereitende Methode kombiniert mit der Hochdruckflüssigkeitschromatografie	Rh: 0,6 µg/l	WENCLAWIAK, B. W.; HEES, T. (1998): Talanta (im Druck)
Nickelsulfide Docimasy gekoppelt mit GF-AAS, ICP-MS (Erläuterungen siehe Text)	Pt: 0,4 µg/kg, Rh: 0,1 µg/kg, Pd: 0,4 µg/kg	CUBELIC, M.; PECORONI, R.; SCHÄFER, J.; ECKHARDT, J. D.; BERNER, Z.; STÜBEN, D. (1997): UWSF – Z Umweltchem Ökotox 9:249

Tab. 3: Vergleich der Nachweisgrenzen verschiedener in der Analytik der PGE eingesetzten Methoden
Quelle: HELMERS 1998. Die hier genannten Quellen werden im Literaturverzeichnis nicht mehr gesondert aufgeführt, insofern sie nicht im Text zitiert werden

4 Die Emissionsquelle – der Katalysator

Platingruppenelemente werden durch verschiedene anthropogene Quellen in die Umwelt abgegeben. Als PGE-Quellen wurden im Wesentlichen Klinikabwässer (z. B. KÜMMERER 1999), die Edelmetall verarbeitende Industrie (ZEREINI, DIRKSEN et al. 1998) und (DIRKSEN, ZEREINI et al. 1999) erkannt. So wurden in Abwässern von Großkliniken beispielsweise nach HELMERS (HELMERS 1997) 110-176 ng Platin/l gefunden. Die Hauptemissionsquelle ist jedoch der Straßenverkehr. Die verkehrsbedingten Emissionen von PGE bestehen im Wesentlichen aus dem durch das Abgas bedingten Abrieb des Katalysatormaterials. LUSTIG (LUSTIG 1997) schätzt, dass sich seit der Einführung des Katalysators die Platingehalte in Proben aus straßennahen Standorten alle 2 bis 3 Jahre verdoppeln. In verschiedenen Arbeiten wurden auch andere verkehrsbedingte Fremdstoffquellen wie Bremsbeläge (ALT et al. 1997) diskutiert. Wie jedoch neuere Untersuchungen (HELMERS 1997) zeigten, sind die aus diesen Quellen resultierenden Einträge vernachlässigbar. Der Katalysator und seine Bedeutung als Fremdstoffquelle werden daher im Folgenden ausführlich beschrieben. Diese Beschreibung basiert auf der zurzeit der Berichtslegung verfügbaren und gesichteten Literatur. Aktuelle Entwicklungen der Katalysatortechnik ändern allerdings nicht die grundlegende Arbeitsweise und die Art der Emissionen. Daran anschließend werden die Emissionen und die sie beeinflussenden Größen dargestellt.

4.1 Der Katalysator und seine Wirkungsweise

4.1.1 Aufbau des Katalysators und Verfahrenstypen

Ein Katalysator muss, als nachgeschaltetes Verfahren („End-of-Pipe-Technology“), die limitierten Schadstoffe (CO, HC, NO_x) aus dem Abgas von Kraftfahrzeugmotoren möglichst vollständig entfernen. Dieses Ziel wird durch die Verwendung der PGE Platin, Rhodium sowie Palladium erreicht. Dabei müssen die Abgase mit einer möglichst großen katalytischen Oberfläche in Kontakt kommen, damit eine wirksame Reduzierung der unerwünschten Abgaskomponenten erfolgen kann. Diese physikalisch-chemischen bzw. konstruktiven

Vorgaben können durch zwei Bauweisen umgesetzt werden (DOMESLE 1996),

- den vormals überwiegend in Nordamerika im Fahrzeugbau eingesetzten Schüttgut-Katalysator (Das Schüttgut besteht hier aus Aluminiumoxid (Al₂O₃)-Kügelchen mit einem Durchmesser von 2-3 mm, die mit PGE imprägniert werden. Dieses Schüttgut wird zwischen Siebplatten in den Katalysator (Abgaskonverter) eingebaut.)
- und den vorwiegend in Europa und gegenwärtig auch in den USA im Fahrzeugbau verwendeten Katalysator in monolithischer Bauweise. Dieser Bautyp wird aufgrund seiner Bedeutung näher beschrieben.

Die Abmessungen des Monolithen sind frei wählbar (i. d. R. Längen zwischen 5-20 cm), ebenso wie die Stirnfläche variabel gestaltet werden kann. Der Monolith wird beispielsweise durch Keramikfaserplatten schwingend gelagert in ein Metallgehäuse eingebaut. Diese gesamte Baugruppe wird als Abgaskonverter oder kurz als Konverter bezeichnet.

Das wabenartige Trägermaterial des Monolithen, dessen Kanäle parallel zum Abgasstrom verlaufen, besteht überwiegend aus einer Keramik (Cordierit), die einen geringen Temperatur-Ausdehnungs-Koeffizienten besitzt; es werden aber auch hochtemperaturfeste Metalllegierungen eingesetzt. In den Wänden der Kanäle befinden sich die quadratischen Zellen (Zellweite 1 mm; Wandstärke zwischen den Zellen 150 µm, Zelldichte 62 Z/cm²). Diese Struktur führt zu einer deutlichen Vergrößerung der wirksamen Oberfläche. Auf dieses Trägermaterial ist eine Zwischenschicht aufgetragen, der so genannte „washcoat“, die aus temperaturstabilen Oxiden besteht, die je nach Funktionstyp des Katalysators bzw. Abgasreinigungsverfahrens ausgewählt werden. Ggf. werden in der Zwischenschicht auch so genannte Promotoren eingesetzt. In dem oberen Bereich der Zwischenschicht befinden sich die katalytisch wirksamen PGE (zum Aufbau eines Katalysators vergleiche auch Bild 3; zur Zusammensetzung der Zwischenschicht siehe auch Tabelle 4). Platin und Rhodium werden meist im Verhältnis 5:1 in die Zwischenschicht eingebaut. Dies ist für die nachfolgende Darstellung von besonderer Bedeutung.

In fabrikneuen Katalysatoren werden Platinteilchen mit einem Durchmesser von 1-5 nm gefunden (1 nm entspricht 10⁻⁹ m). Während der Betriebs-

phase lagern sich jedoch diese Teilchen zu Teilchen mit einem Durchmesser von 10-40 nm zusammen, was aufgrund der Verminderung der katalytisch wirksamen Oberfläche zu Wirkungsgradverlusten führt. Dieser Vorgang wird als Alterung des Katalysators bezeichnet und hat einen deutlichen Einfluss auf die PGE-Emissionsraten (Kapitel 4.3).

Gegenwärtig werden drei Hauptverfahren zur Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren eingesetzt:

- Der Oxidationskatalysator ist dadurch gekennzeichnet, dass dem Abgas vor dem Eintritt in den Konverter Sekundärluft beigemischt wird, sodass Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC) mit einem hohen Wirkungsgrad zu Wasser und Kohlendioxid (CO₂) umgesetzt werden. Dieses Verfahren wird überwiegend zur

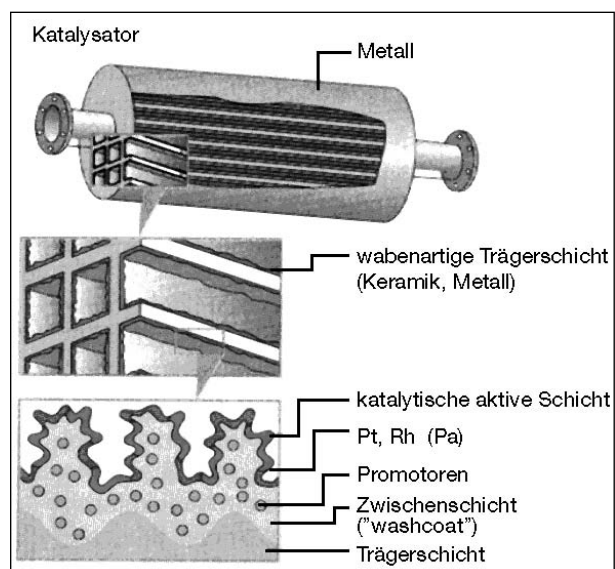


Bild 3: Aufbau eines Abgaskonverters am Beispiel des Drei-Wege-Katalysators (vereinfachte Darstellung); Erläuterungen im Text

Quelle: REICHEL et al. 1997

Stoff	Herkömmliche Drei-Wege-Katalysatoren [g/l Hubraum]	Neue Drei-Wege-Katalysatoren [g/l Hubraum]
Platin (Pt)	0,5 – 2,0	0 – 0,3
Palladium (Pd)	0	1,5 – 5
Rhodium (Rh)	0,1 – 0,4	0,1 – 0,4
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	90 – 160	90 – 160
Ceroxid (CeO ₂)	30 – 80	30 – 80
Zirkonoxid (ZrO ₂)	0 – 20	10 – 50

Tab. 4: Zusammensetzung der Beschichtung („washcoat“) in Drei-Wege-Katalysatoren
Quelle: DOMESLE 1996

Reinigung von Abgasen aus Dieselmotoren verwendet. Stickoxide (NO_x) und Schwefeldioxid (SO₂) können allerdings hierdurch nicht aus dem Abgas entfernt werden.

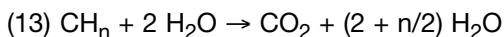
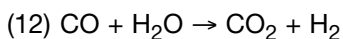
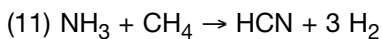
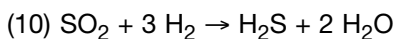
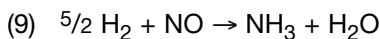
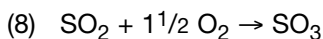
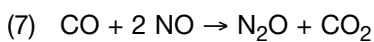
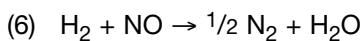
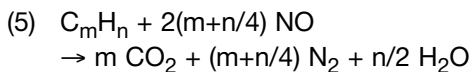
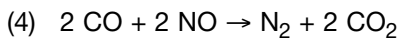
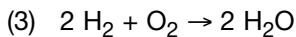
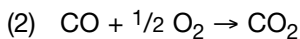
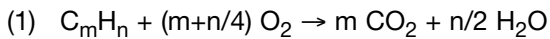
- In dem Doppelbett-Verfahren wird dem oben beschriebenen Oxidationskatalysator ein Reduktionskatalysator vorgeschaltet. Der Reduktionskatalysator überführt die NO_x in Stickstoff (N₂), sodass mit Hilfe dieses Verfahrens im Vergleich zu dem Oxidationskatalysator zusätzlich die NO_x weitgehend aus dem Abgas entfernt werden können. Darüber hinaus arbeitet dieses Verfahren in einem weiten Luft-Kraftstoff-Verhältnis, d. h., dass sowohl magere Kraftstoff-Luft-Gemische (im Verbrennungsgemisch ist ein Luftüberschuss vorhanden) als auch fette Kraftstoff-Luft-Gemische die Funktionsweise des Abgaskonverters nicht beeinträchtigen. Eine Regelung der Zusammensetzung des Kraftstoff-Luft-Gemisches innerhalb weiter Grenzen ist nicht nötig.
- Als Standardverfahren zur Reinigung von Verbrennungsmotorabgasen wird der Drei-Wege-Katalysator eingesetzt. Dieses Verfahren erlaubt die gleichzeitige Entfernung von CO, HC und NO_x mit einem einzigen Katalysatortyp. Allerdings muss in diesem Abgasreinigungsverfahren eine aufwändige Steuerung eingesetzt werden, da dieser Abgaskonvertertyp nur in einem sehr engen Fenster für das Kraftstoff-Luft-Gemisch von ca. 1 arbeitet (λ -Wert \approx 1). Die Steuerung der Gemischzusammensetzung wird mit Hilfe einer λ -Sonde erreicht, sodass man in diesem Zusammenhang auch von einem geregelten Drei-Wege-Katalysator spricht. Eine Darstellung der Funktionsweise der λ -Sonde findet sich z. B. in ESCHNAUER (ESCHNAUER 1999). Der geregelte Drei-Wege-Katalysator besitzt den höchsten Wirkungsgrad hinsichtlich der Entfernung unerwünschter Stoffe aus dem Abgas und stellt somit die effektivste Möglichkeit zur Reinigung der Abgase dar.

4.1.2 Die Abgasreinigung

Auf der Katalysatoroberfläche des Drei-Wege-Katalysators läuft eine Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionen ab. Diese werden nachfolgend kurz beschrieben.

Nach GIFHORN (GIFHORN und MEYER-PITROFF 1998) und DOMESLE (DOMESLE 1996) werden die

unerwünschten Abgaskomponenten im Katalysator gemäß den chemischen Reaktionen (1) – (13) wie folgt umgesetzt:



Die Reaktionen (1), (5), (13) sind maßgebend für die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe (unverbrannte MKW und flüchtige KW (VOC = volatile organic compound) zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O); die umweltrelevanten Stickoxide (NO_x) werden nach (4) – (6) aus dem Abgas entfernt, wobei als Produkt das umweltneutrale Stickstoff-Gas (N₂) entsteht. Die Entfernung des toxischen Kohlenmonoxids (CO) erfolgt gemäß den Reaktionsgleichungen (2), (4), (7), (12). Neben diesen erwünschten Reaktionen laufen im Besonderen auf der Oberfläche des Drei-Wege-Katalysators Nebenreaktionen ab, durch die teilweise überaus toxische Substanzen wie die Blausäure (HCN – Reaktionen (9) und (11)), und Schwefelwasserstoff (H₂S) (Reaktion (10)) – wenn auch in Spuren – gebildet werden. Darüber hinaus wird infolge der Reaktion (8) das Gas Schwefeltrioxid (SO₃) gebildet, das in der Atmosphäre mit Wasser zu Schwefelsäure (H₂SO₄) weiter reagiert, einer wesentlichen Komponente des sauren Regens (STUMM 1994). Eine Beschreibung der Betriebsbedingungen, unter denen H₂S auf dem Katalysator gebildet wird, findet sich beispielsweise bei ABTHOFF (ABTHOFF, ZAHN et al. 1994).

Als Nebenprodukt während der Umsetzung der Stickoxide auf dem Katalysator fällt Lachgas (N₂O) an, eine Verbindung, die ebenfalls zu dem durch anthropogene Quellen bedingten Treibhauseffekt

beiträgt (HOUGHTON 1997). Mit Abgaskonvertern ausgestattete Fahrzeuge weisen demzufolge eine um den Faktor 5-10 höhere N₂O-Emission auf als Fahrzeuge ohne einen Katalysator (GIFHORN und MEYER-PITROFF 1998). Daher werden, wie Schätzungen zeigen, 3-7 % der gesamten anthropogenen N₂O-Emissionen infolge des Einsatzes des Katalysators in die Atmosphäre eingetragen. Über die Mengen der anderen unerwünschten gasförmigen Emissionen, die infolge des Einsatzes des Katalysators in die Umwelt eingetragen werden, wurden in der Literatur keine Angaben gefunden.

4.2 PGE-Emissionen – Art der Austräge und Quellenstärken

Die in Abgaskonvertern verwendeten PGE werden, wie in vielen Untersuchungen (s. beispielsweise INACKER et al. (INACKER und MALESSA 1996)) gezeigt werden konnte, nahezu ausschließlich als Partikel emittiert. Die Emissionen der Schüttgut-Katalysatoren können nach ROSNER (ROSNER und MERGET 1999) zu 1-1,9 µg/km abgeschätzt werden und weisen damit bezüglich der PGE um eine bis zu zwei Größenordnungen höhere Emissionen auf als der Katalysator in monolithischer Bauweise (s. KÖNIG et al. (KÖNIG, HERTEL et al. 1992)).

Zur Messung der Emissionen von PGE werden Untersuchungen auf Rollenprüfständen durchgeführt. Auf eine genauere Beschreibung der Messanordnung wird an dieser Stelle verzichtet, da die Durchführung derartiger Versuche aus der Sicht der Straßenunterhaltung sowie der dort zur Untersuchung anstehenden Materialien von geringer Bedeutung ist. Dennoch werden aufgrund ihrer Bedeutung für den toxikologischen Teilaspekt dieser Untersuchung wesentliche Ergebnisse der Untersuchungen auf Rollenprüfständen dargestellt.

ARTELT et al. (ARTELT, KÖNIG et al. 1999) zogen insgesamt 400 Partikelproben aus dem Abgasstrom von mit geregelterm Drei-Wege-Katalysator ausgerüsteten Motoren. Die Analyse der Proben ergab, dass je nach Motortyp, den gewählten Betriebsbedingungen des Motors oder dem Katalysatoralter im Abgasstrom Platinkonzentrationen von 7-123 ng/m³ (arithmetische Mittelwerte) zu finden sind (Tabelle 5).

Die Partikelfractionen mit einem Durchmesser von >10,2 µm dominieren dabei in allen Fällen die Plattingesamtemissionen (Tabelle 6). Die Platinemissio-

Betriebsbedingung (Fahrzyklus)	Motortyp	Katalysatoralter	Konzentration im Abgas		Emissionsfaktor**)
			16-84 Perzentile (ng/m ³)	Arithmet. Mittel (ng/m ³)*	Arith. Mittel (ng/km)
US 72	1,8 L	Neu	11 bis 44	28	37
		Mittel***	25 bis 134	83	108
			(1) 38 bis 152	(1) 96	(1) 125
			(2) 13 bis 31	(2) 22	(2) 29
		Alt	6 bis 33	20	26
80 km/h	1,8 l	Neu	3 bis 24	15	12
		Mittel	4 bis 34	21	17
		Alt	3 bis 17	11	9
US72-EUDC	1,8 L	Neu	7 bis 34	16	19
		Mittel	8 bis 60	36	43
		Alt	10 bis 24	17	20
130 km/h	1,8 L	Neu	41 bis 135	89	90
		Mittel	27 bis 203	123	124
		Alt	7 bis 28	18	18
US72	1,4 L	Gering	4 bis 11	7	9
140 km/h	1,4 L	Gering	10 bis 34	23	22
Gesamt (alle Tests)	1,4 u.1,8 L	Alle Altersstufen	7 bis 72	44	k. A.

Anmerkungen:
k. A. keine Angaben; *): Arithmetisches Mittel der Log-Normalverteilung, berechnet als Integral der Häufigkeiten gewichtet mit den entsprechenden Emissionskonzentrationen; **): Berechnet aus dem arithmetischen Mittel der Platinkonzentration, dem Abgasvolumen von 11,86 m³ pro Liter Benzin und dem durchschnittlichen Benzinverbrauch (in l/100 km) von 11 (US72), 7 (80 km/h(1)), 10 (US72-EUDC), 8,5 (130 km/h(1)) und 8 (140 km/h (1)); ***): (1) Erster Testlauf mit acht Katalysatoren von vier Herstellern, (2) zweiter Testlauf mit zwei Katalysatoren von zwei Herstellern nach Abschluss aller Versuchsreihen

Tab. 5: Platinemissionen aus Abgaskonvertern von Kraftfahrzeugmotoren unter Berücksichtigung verschiedener Betriebsbedingungen und Alterungsgrade des Katalysators
Quelle: ARTELT, KÖNIG et al. 1999

Motortyp	Katalysatoralter	Betriebszustand (Fahrzyklus)	Partikeldurchmesser in µm		
			> 10,2	3,14 bis 10,2	< 3,14
Passat (1,8L)	Neu	US72	66,6	18,6	14,8
	Mittel	US72	70,7	15,9	13,4
	Alt	US72	50,9	23,2	25,9
Corsa (1,4 L)	Gering	US72	53,7	25,4	20,9
Passat (1,8L)	Neu	80 km/h	66,6	19,3	14,1
	Mittel	80 km/h	69,1	18,5	12,4
	Alt	80 km/h	73,9	13,6	12,5
Passat (1,8L)	Neu	US72-EUDC	62,4	26,9	10,7
	Mittel	US72-EUDC	48,6	26,9	24,5
	Alt	US72-EUDC	67	13,4	19,6
Passat (1,8L)	Neu	130 km/h	66,9	19,1	14
	Mittel	130 km/h	70,6	17,5	11,9
	Alt	130 km/h	65,4	11,3	23,3
Corsa (1,4 L)	Gering	140 km/h	42,8	21,3	35,9

Tab. 6: Prozentualer Anteil der platinhaltigen Partikelfractionen an den Gesamtemissionen (Mittelwerte)
Quelle: ARTELT, KÖNIG et al. 1999

nen korrelieren darüber hinaus, wie die Experimente von KÖNIG et al. (KÖNIG, HERTEL et al. 1992)

sowie die Berechnungen von HELMERS (HELMERS 1997) zeigen, positiv mit der Fahrge-

schwindigkeit der Fahrzeuge, da mit steigender Fahrgeschwindigkeit aufgrund der höheren Motorlast die Temperatur im Abgaskonverter zunimmt. Dadurch ist die Zwischenschicht einer erhöhten thermischen Belastung ausgesetzt. Diese führt dann zu einem erhöhten Abrieb auf der Oberfläche des Monolithen.

In HELMERS et al. (HELMERS und KÜMMERER 1999) werden die folgenden Emissionsraten für Platin angegeben:

- Bundesautobahnen: 0,65 µg/Kfz-km
- Bundes- und Landesstraßen: 0,18 µg/Kfz-km
- Kreisstraßen, innerörtliche Straßen: 0,065 µg/Kfz-km

Als ein weiterer bedeutender Faktor beeinflusst das Betriebsverhalten des Motors die PGE-Emissionen eines Fahrzeuges wesentlich. Fehlfunktionen des Motors führen nach HELMERS (HELMERS 1997) im Vergleich zu der Emissionsrate während des Normalbetriebs zu einer um den Faktor 100 höheren Platinemissionsrate.

Die jährlichen Gesamtemissionen von Platin werden durch die Anzahl der Fahrzeuge bestimmt, die mit Abgaskonvertern ausgerüstet sind. Wie Schätzungen von HELMERS (HELMERS und KÜMMERER 1999) zeigen, führt die ständig zunehmende Anzahl von Fahrzeugen zu einer drastischen Erhöhung der verkehrsbedingten Platinemissionen von 100 kg/a im Jahr 1990 auf 2.100 kg/a im Jahr 2018. Für die beiden anderen in Abgaskonvertern eingesetzten PGE, Palladium und Rhodium, fehlen bisher entsprechende Daten. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund des festen Verhältnisses, in dem Platin und Rhodium in die Abgaskonverter eingebaut werden (s. Kapitel 4.1), die verkehrsbedingten Rhodiumemissionen von ca. 20 kg/a (1990) auf 400 kg/a (2018) ansteigen werden. Für Palladium ist der Umfang der Datenbasis zu gering, als dass eine Abschätzung der zeitlichen Entwicklung der Emissionen möglich wäre.

5 Transport und Immissionen

In der bisherigen Darstellung wurde davon ausgegangen, dass die im Straßenseitenraum gemessenen PGE-Gehalte nahezu ausschließlich auf die PGE-Emissionen infolge des Einsatzes von Abgaskonvertern zurückgeführt werden können. Diese Annahme wird jedoch durch nahezu alle nachfol-

gend dargestellten Untersuchungsergebnisse bestätigt.

5.1 Gehalte an PGE im Luftstaub und Straßenabfluss, Deposition

Der Eintrag von verkehrsbedingten PGE-Emissionen in die straßennahen Flächen erfolgt überwiegend über zwei Pfade:

- den kontinuierlichen, aber in seiner Intensität schwankenden Eintrag von PGE über den Luftpfad und
- den diskontinuierlichen Eintrag von PGE durch Oberflächenabflüsse nach Niederschlagsereignissen.

Beide Haupteintragspfade werden durch den kurzen Abstand zwischen Emissionsquelle und Immissionsort geprägt.

ALT et al. (ALT, BAMBAUER et al. 1993) bestimmten zwischen Oktober 1991 und November 1992 in einer Zeitreihenmessung die Konzentrationen von Platin in der Außenluft, die Plattingehalte im Luftstaub (Bild 4) sowie den Anteil des „löslichen“ Platins (Plattingehalte an Partikeln mit einem Durchmesser von $< 0,45 \mu\text{m}$). Die Probenahme erfolgte in einer Höhe von 1,5 m auf dem Gelände des Institutes in Dortmund. Die Autoren fanden Gehalte von 0,6-130 µg/kg TS im Luftstaub und 0,02-5,1 pg/m³ Platin in der Außenluft, wobei die Messwerte der Luftstaubproben insgesamt eine auffallend breite Streuung über zwei Größenordnungen aufwiesen. Eine Anreicherung von Platin in einer bestimmten Kornfraktion konnte nicht beobachtet werden. Der Anteil an „löslichem“ Platin betrug 30-43 % am Gesamtgehalt im Luftstaub. Darüber hinaus wurden Einzelproben von Tunnelstäuben untersucht. Im Vergleich zu den Luftstaubproben betrug der Anteil von Platin in der löslichen Fraktion der Tunnelstäube nur 2,5-6,9 %. In dieser Arbeit fehlen jedoch Angaben zum Gesamtgehalt von Platin in Tunnelstäuben.

Für Palladium liegen zu den oben beschriebenen vergleichbare Untersuchungen vor. SCHUSTER et al. (SCHUSTER, SCHWARZER et al. 1999) entnahmen zwischen dem 25.3.1996 und dem 3.2.1997 an der A 8 an der Stadtgrenze von Stuttgart Luft- und Luftstaubproben sowie Proben von Tunnelstäuben von Straßentunneln aus dem Stadtgebiet von Stuttgart. Auch diese Staubproben wiesen eine sehr breite Streuung auf; Einzelproben diffe-

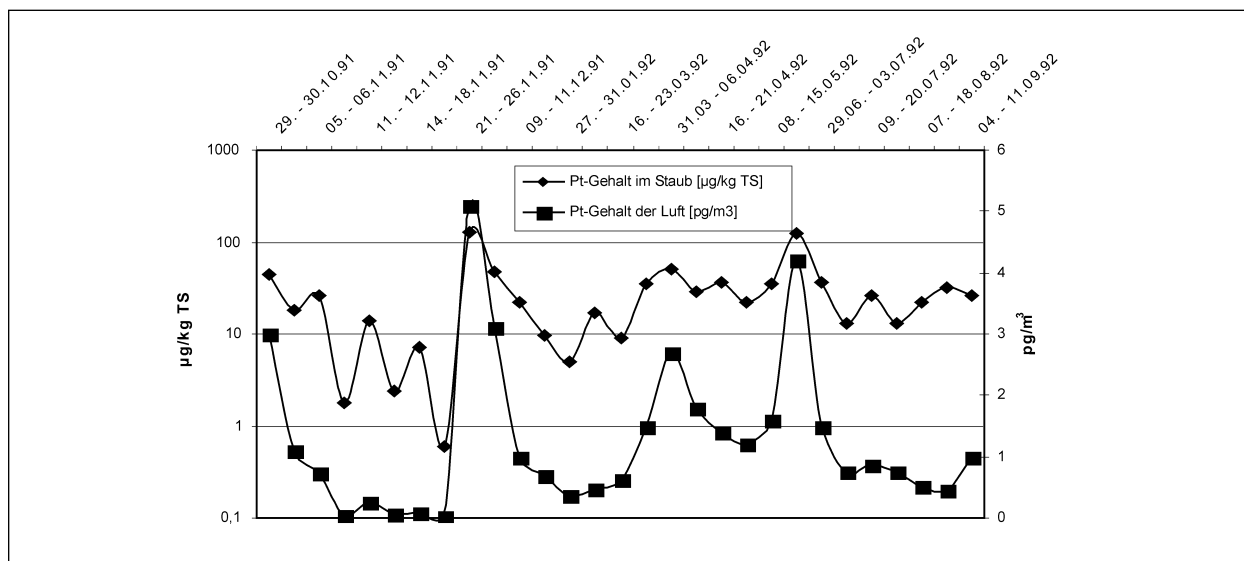


Bild 4: Zeitliche Ganglinie für die Platingehalte in der Luft und im Luftstaub. Die Konzentrationen (Luft) in pg/m^3 und die Gehalte im Staub in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz werden in einer logarithmischen Skalierung angegeben. Erläuterungen im Text
Quelle: ALT, BAMBAUER et al. 1993

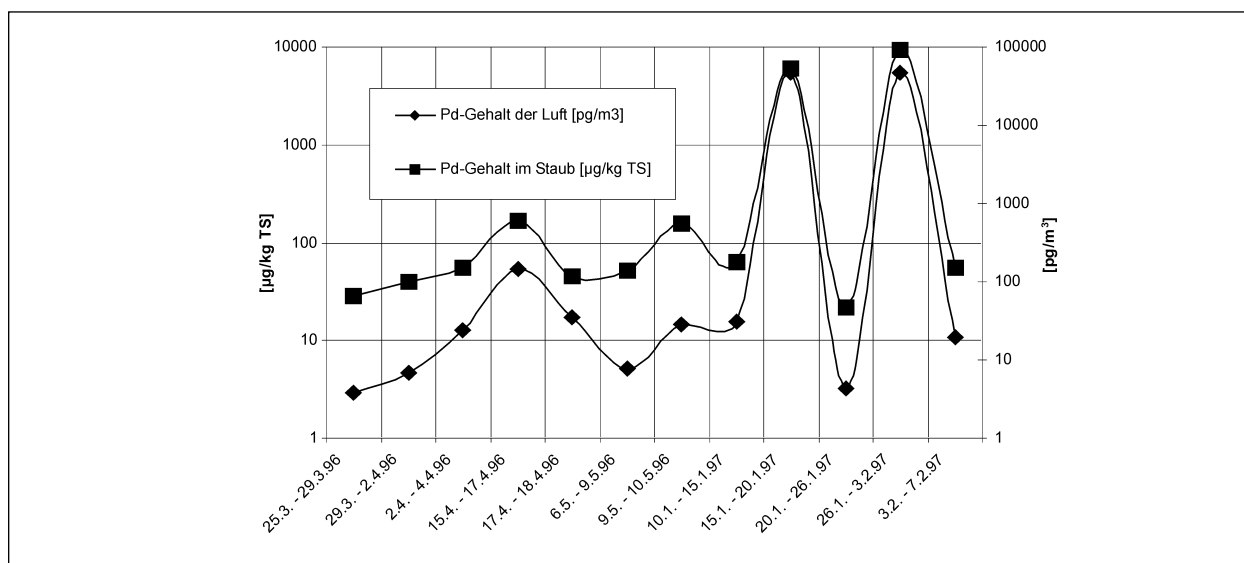


Bild 5: Zeitliche Ganglinie für die Palladiumgehalte in der Luft und im Luftstaub. Die Darstellungsform entspricht weitgehend der aus Bild 4. Erläuterungen im Text
Quelle: SCHUSTER, SCHWARZER et al. 1999

rierten dabei um den Faktor 10.000, wobei Palladiumgehalte von bis zu $93 \text{ mg}/\text{kg}$ Luftstaub gemessen wurden (Bild 5). Die Autoren führten sowohl die breite Streuung der Messwerte als auch die hohen Einzelmesswerte auf den partikulären Charakter der Palladiumemissionen zurück. Eine Korrelation der Ergebnisse mit vorangegangenen Niederschlagsereignissen konnten die Autoren nicht beobachten.

In Tunnelstaubproben von 1994 fanden SCHUSTER et al. (SCHUSTER, SCHWARZER et al. 1999) Palladiumgehalte von $13,48$ bis $21,84 \mu\text{g}/\text{kg}$, in den

Proben von 1997/98 fanden sich hingegen Gehalte von $47,72$ bis $100,45 \mu\text{g}/\text{kg}$. Die Autoren führen diese deutliche Zunahme der Messwerte nicht allein auf die rasche Zunahme der Verkehrsdichte zurück, sondern auch auf den zunehmenden Einsatz von Palladium in den Abgaskonvertern der Kraftfahrzeuge.

LASCHKA et al. (LASCHKA, STRIEBEL et al. 1996) untersuchten die Platingehalte im Straßenabfluss der Königsallee in Bayreuth mit einer Verkehrsbelastung von $16.000 \text{ Kfz}/\text{d}$. Das Einzugsgebiet der Probenahmestelle betrug ca. 35 m^2 . Insgesamt

wurden 18 Abwasserproben aus 6 verschiedenen Regenereignissen beprobt. In den Abflussproben fanden sich Werte von 8,2-1.120 ng Platin/l. Darüber hinaus konnte im Vergleich zu der bleihaltigen Partikelfraktion mit einem Durchmesser von > 12 µm ein noch deutlicher ausgeprägter Spülstoß (First-Flush-Effekt) beobachtet werden (Bild 6). Das Abspülverhalten von Platin ist nach Ansicht der Autoren vergleichbar mit dem Abspülverhalten von Schwebstoffen und korreliert zudem gut mit dem Oberflächenabfluss (Bild 7). Die Abschätzungen der Autoren aus diesen Ergebnissen ergaben Fahrbahndepositionsraten für Platin (trockene Deposition) von ca. 14 ng/m² Straßendeckschicht und Tag.

In Ergänzung zu der Untersuchung von WÄBER et al. (WÄBER, PEICHL et al.) (siehe Kapitel 5.4) ermittelten LASCHKA et al. (LASCHKA et al. 1999) an denselben Standorten die Gesamtdeposition von Platin gemäß der VDI-Richtlinie 1972 und bestimmten die Gesamtdeposition im Einflussbereich von Straßen im Stadtgebiet von München mit einer Verkehrsbelastung von 110.000 Kfz/d zu 20 ng Platin/m²d. Dagegen wurden in städtischen Randlagen Depositionsraten zwischen 0,6 bis zu 1,2 ng Platin/m²d bestimmt.

5.2 Einträge in straßennahe Böden

Die Einträge von PGE in straßennahe Böden und Bankette sind vergleichsweise gut untersucht.

BEYER et al. (BEYER, ZEREINI et al. 1999) untersuchten zeit- und ortsgleich entnommene Staub- und Bodenproben von Banketten (Entnahmetiefe 0-2 cm) am Frankfurter Kreuz (BAB A 3/A 5) und verglichen diese im Hinblick auf die Platingehalte. Die Straßenstäube wiesen Platingehalte zwischen 100 bis 600 µg/kg TS auf, wohingegen in den Banketten Platingehalte zwischen 30 und 170 µg/kg TS gemessen wurden (Bild 9). Darüber hinaus wurde mit Hilfe der Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) die Korngrößenverteilung der Staubpartikel durch Auszählen definierter Bildausschnitte untersucht.

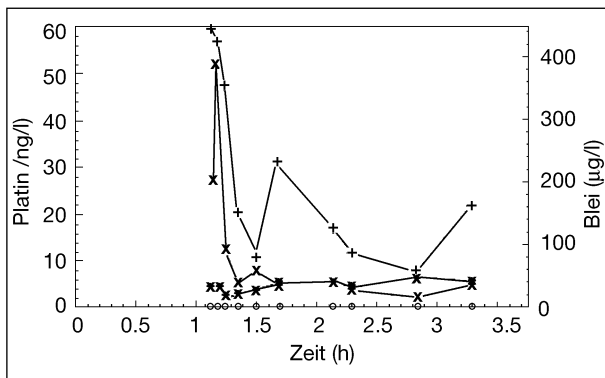


Bild 6: Abspülverhalten von Platin (x) im Vergleich zu Blei unterschiedlicher Fraktionen (+ Bleipartikel > 12µm; * Bleipartikel 0,45-12 µm; ° Blei gelöst)
Quelle: LASCHKA, STRIEBEL et al. 1996

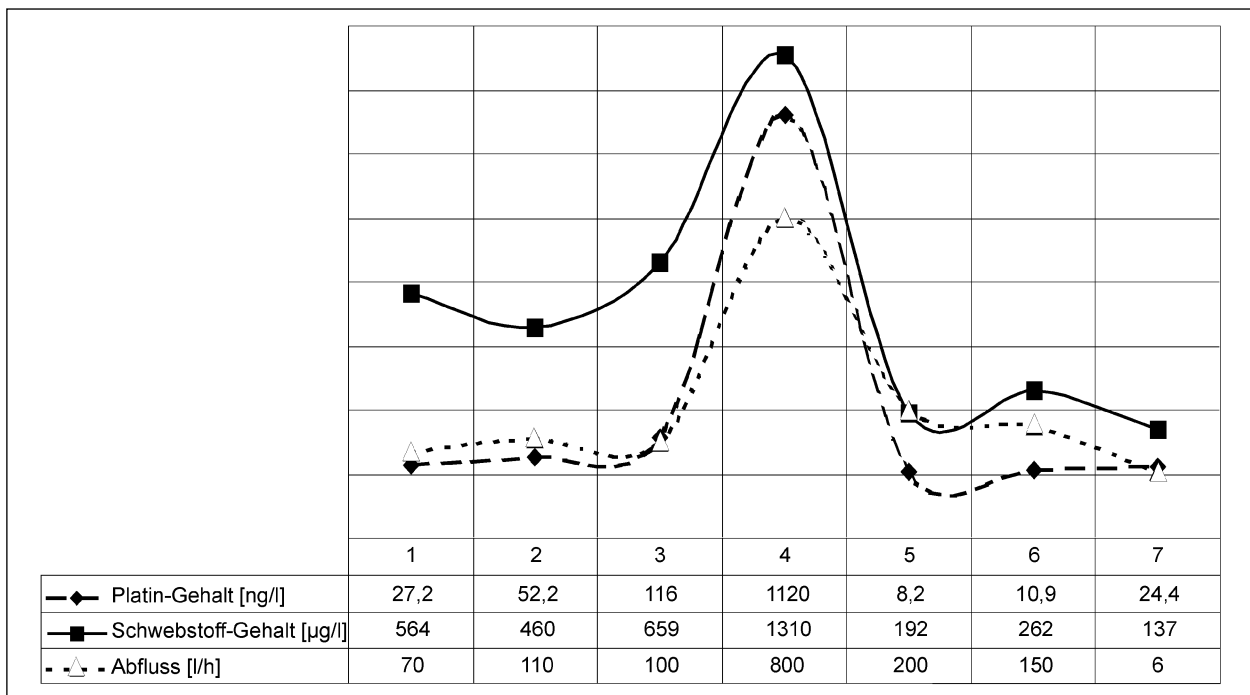


Bild 7: Vergleich von Platin- und Schwebstoffgehalt sowie den zugehörigen Abflüssen in verschiedenen Proben
Quelle: LASCHKA, STRIEBEL et al. 1996

Die Straßenstaubpartikel wiesen gegenüber den platinhaltigen Partikeln im Abgasstrom eine deutliche Verschiebung zu größeren Teilchendurchmessern auf (Häufigkeitsmaximum bei 10-25 µm – Bild 8).

RANKENBURG und ZEREINI (RANKENBURG und ZEREINI 1999) beprobten 1994/95 straßennahe Böden eines 62 km langen Autobahnabschnittes zwischen Frankfurt und Mannheim (BAB A 5, A 67, A 6) und bestimmten die Gehalte von Platin, Palladium sowie Rhodium. Aufgrund der vorherrschenden Westwinde wurden lediglich an der Ostseite der Autobahn Bodenproben entnommen, da hier die höheren Gehalte an PGE erwartet werden konnten. Die Verteilung der PGE wurde sowohl in Tiefen- als auch in Querprofilen bestimmt. Die Verkehrsbelastung auf diesem Teilstück schwankte zwischen 59.000 Pkw/d auf dem Teilstück Gernsheim – Lorsch und 152.000 Pkw/d am Frankfurter Kreuz.

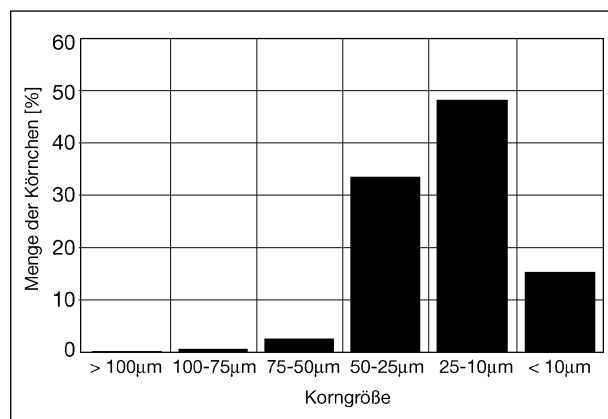


Bild 8: Korngrößenverteilung von platinhaltigen Straßenstäuben

Quelle: BEYER, ZEREINI et al. 1999

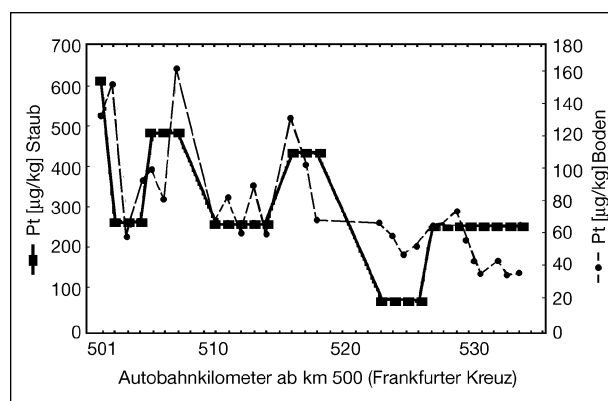


Bild 9: Vergleich der Platingehalte von Straßenstäuben und Bodenproben. Erläuterungen im Text

Quelle: BEYER, ZEREINI et al. 1999

Die Aufnahme der Quer- und Tiefenprofile zeigt, dass verkehrsbedingte PGE-Immissionen bis zu einer Tiefe von 12 cm und einem Fahrbahnabstand von 8 m nachzuweisen waren (Bild 10).

CUBELIC et al. (CUBELIC, PECERONI et al. 1997) untersuchten an drei straßennahen Standorten (Stuttgart-Vaihingen – A 8; Walldorf – A 6; Freiburg – B 31A) Böden auf PGE, wobei neben Quer- und Tiefenprofilen auch der Einfluss der Hauptwindrichtung ermittelt wurde. Darüber hinaus wurden Straßenstäube beprobt.

In den Straßenstäuben (d. h. auf der Fahrbahnoberfläche deponierten Stäuben) variierten die Platingehalte zwischen 47,3 und 198,0 µg/kg TS, die Rhodiumgehalte zwischen 7,8 und 30,5 µg/kg TS und die Palladiumgehalte zwischen 3,9 und 11,6 µg/kg TS. In den Oberböden (Entnahmetiefe der Proben 0-2 cm) wurden Platingehalte von bis zu 250 µg/kg TS gefunden. Die Aufnahme der Querprofile zeigte eine deutliche Abhängigkeit der PGE-Gehalte im Oberboden von der Hauptwindrichtung (Bild 11). Eine signifikante Abhängigkeit der PGE-Gehalte von der Verkehrsbelastung konnte nicht nachgewiesen werden. Zur Klärung der Querverteilung, also des lateralen Transportes, müssen nach Ansicht der Autoren andere Effekte herangezogen werden. Hier sind insbesondere die Stauhäufigkeit am Probenahmeort sowie Barriere- und Auskämmeffekte zu berücksichtigen. Als Barriere- und Auskämmeffekt wird in diesem Zusammenhang das Filtern von partikulären Emissionen aus der Atmosphäre durch Hindernisse wie beispielsweise Lärmschutzwälle oder Aufwuchs infolge der trägen Masse der Partikel bezeichnet. Die Autoren fanden in den Tiefenprofilen keine asymptotische Abnahme der PGE-Gehalte, sondern bereits ab 5 cm Tiefe eine Störung dieser Funktion (Bild 10). Darüber hinaus lagen die Gehalte an Platin und Rhodium in den Böden in einem konstanten Verhältnis von 6:1 vor. Dieses Verhältnis entspricht in etwa dem Verhältnis der beiden PGE, das in der Zwischenschicht der Abgaskonverter zu finden ist (Pt/Rh = 5:1). Die geringfügige Verschiebung führen die Autoren auf den Einsatz moderner Abgaskonverter zurück. In diesen Abgaskonvertern wird zunehmend Platin durch Palladium substituiert bzw. Palladium zusätzlich eingebaut.

DIRKSEN et al. (DIRKSEN, ZEREINI et al. 1999) untersuchten straßennahe Böden an der A 3 (Verkehrsbelastung: 70.000 – 72.000 Kfz/d) sowie an der A 45 (Verkehrsbelastung: 25.500 – 42.500

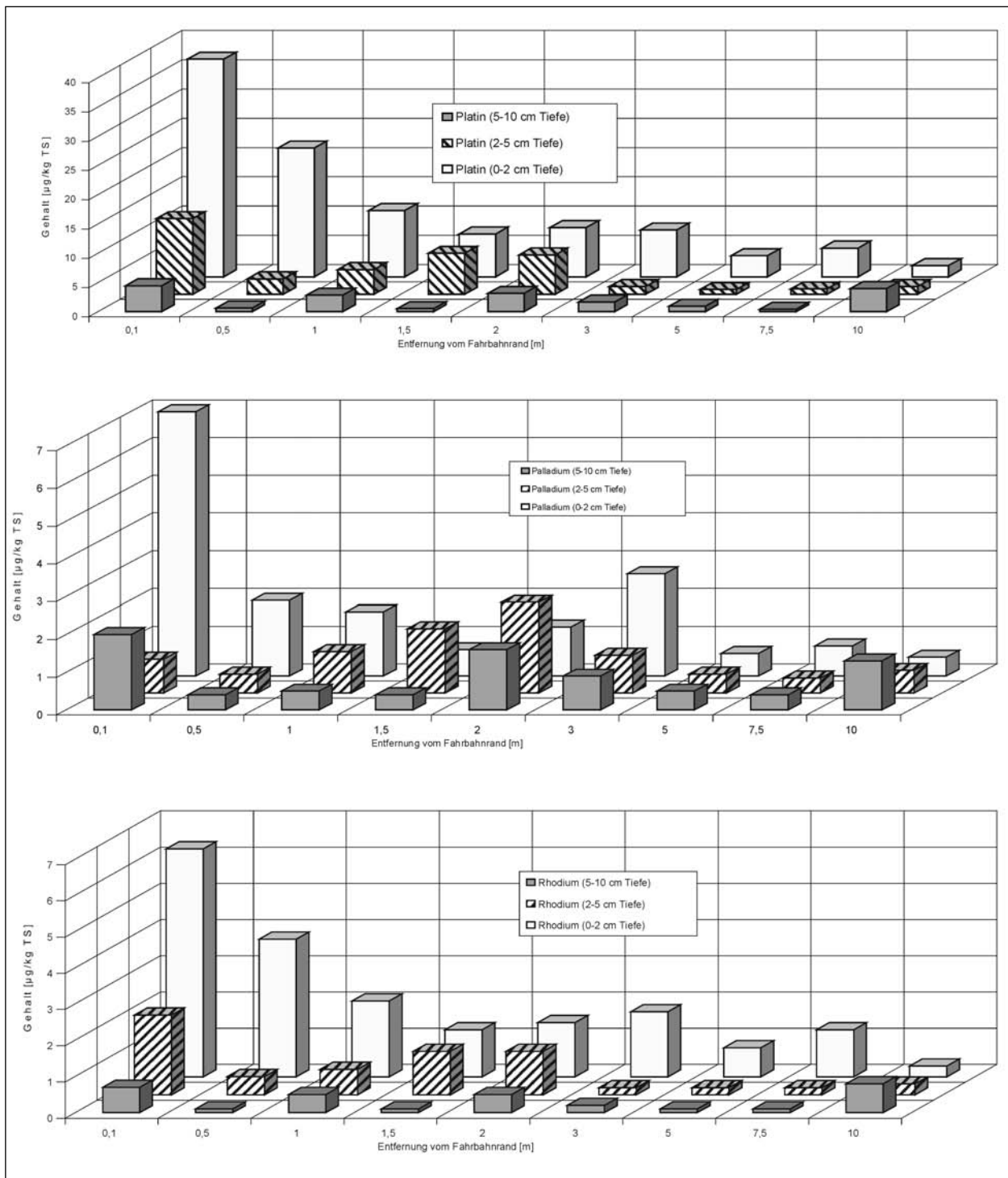


Bild 10: Quer- und Tiefenprofile der PGE Platin, Palladium und Rhodium im straßennahen Boden der A 6 bei Walldorf
Quelle: CUBELIC, PECERONI et al. 1997

Kfz/d). Darüber hinaus wurden auch straßennahe Böden im Einflussbereich Edelmetall verarbeitender Industriestandorte beprobt (B 8 und B 43). In Übereinstimmung mit den genannten Arbeiten wurden auch in dieser Untersuchung für die PGE Platin, Palladium und Rhodium stark streuende Messwerte entlang der untersuchten Autobahnabschnitte gefunden. Das Verhältnis zwischen Platin- und

Rhodiumgehalten im Boden betrug hier ca. 5,5/1. Auf den beiden straßennahen Probenahmestellen in der Nähe von Industriestandorten fanden sich vergleichsweise hohe Gehalte aller in Abgaskonvertern eingesetzten PGE, obwohl die Probenahmestandorte an Bundesstraßen lagen, die im Vergleich zu Bundesautobahnen i. d. R. eine deutlich geringere Verkehrsbelastung aufweisen. Darüber

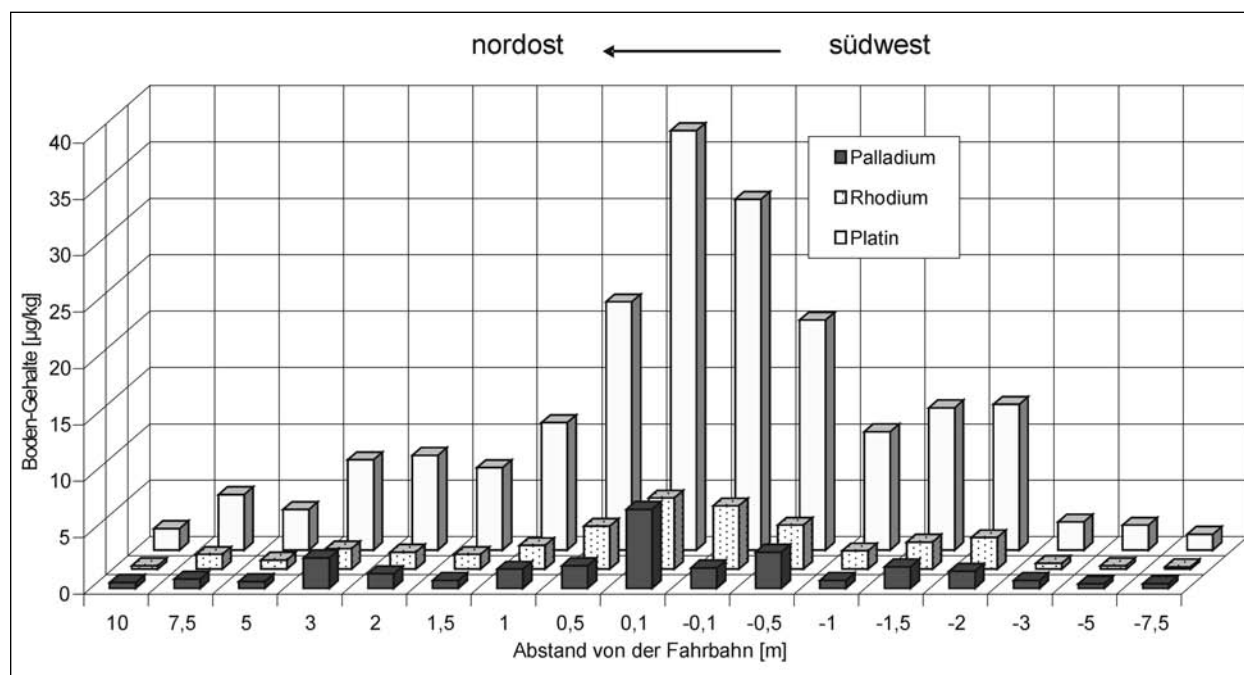


Bild 11: Einfluss der Hauptwindrichtung auf die Bodenanteile von Palladium, Rhodium sowie Platin am Standort Walldorf (Entnahmetiefe 2 cm). Die auf der Südwestseite der Autobahn gelegenen Beprobungspunkte sind mit einem negativen Vorzeichen versehen
Quelle: CUBELIC, PECERONI et al. 1997

hinaus konnten auch Ruthenium und Iridium nachgewiesen werden. Diese PGE werden bisher nicht in Abgaskonvertern eingesetzt. Infolgedessen ist davon auszugehen, dass die PGE-Gehalte auf diesen Probenahmestandorten durch Emissionen aus dem Edelmetall verarbeitenden Gewerbe deutlich beeinflusst werden.

FARAGO et al. (FARAGO 1996) führten in südlichen Teilen von London Untersuchungen mit dem Ziel durch, die Belastungen von Straßenstaub und straßennahen Böden mit Platin zu erfassen. In den Bodenproben fanden sich Platiningehalte zwischen 0,6 und 7,99 µg/kg TS und in den Straßenstaubproben Gehalte zwischen 0,35 und 32,7 µg/kg TS. Auch hier war eine breite Streuung der Messwerte zu beobachten, wobei die Gehalte in den Staubproben in weiteren Grenzen streuten als die Gehalte in den Bodenproben.

In Übereinstimmung mit den beschriebenen Untersuchungen fanden auch HEINRICH et al. (HEINRICH, SCHMIDT et al. 1996) in Böden an der A 3 (Wiesbadener Kreuz) mit der Entfernung vom Straßenrand annähernd exponentiell abnehmende Gehalte an Platin (bis 330 µg/kg), Palladium (bis 6,6 µg/kg) sowie Rhodium (bis 7,5 µg/kg). Die Autoren konnten jedoch kein festes Verhältnis zwischen den Gehalten von Platin und Rhodium in den Böden nachweisen.

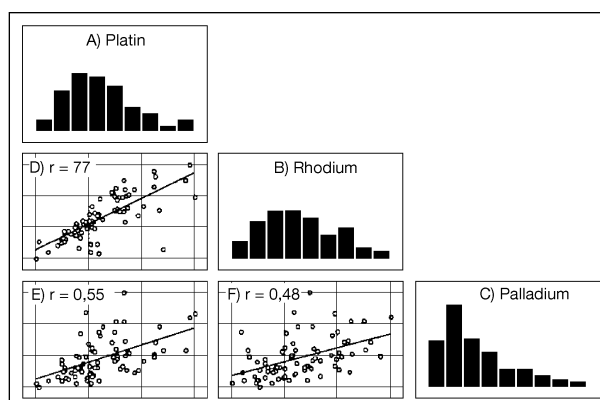


Bild 12: Häufigkeitsverteilung der Messwerte sowie Korrelation Kfz-bürtiger PGE
Quelle: RANKENBURG und ZEREINI 1999

Sowohl DIRKSEN (DIRKSEN, ZEREINI et al. 1999) als auch RANKENBURG und ZEREINI (RANKENBURG und ZEREINI 1999) stellten fest, dass eine signifikante Korrelation zwischen den Kfz-bürtigen PGE Platin und Rhodium besteht. Die Korrelationskoeffizienten zwischen Palladium und Platin bzw. Palladium und Rhodium fallen demgegenüber deutlich geringer aus (Bild 12). Die Autoren stellen fest, dass alle Korrelationskoeffizienten auf dem 95%-Niveau signifikant sind.

PUCHELT et al. (PUCHELT, ECKERHARDT et al. 1995) untersuchten im Auftrag des LFU Baden-Württemberg die verkehrsbedingten PGE-Einträge

(Platin, Palladium sowie Rhodium) auf einer landeseigenen Bodendauerbeobachtungsfläche an der BAB A 5 bei Forst zwischen Bruchsal und Kronau (Verkehrsbelastung 93.000 Kfz/d – Stand 1992) sowie nördlich der BAB-Auffahrt Pforzheim-Ost an der A 8 (Verkehrsbelastung 90.000 Kfz/d – Stand 1990). Darüber hinaus wurden Proben aus der Grasauflage sowie aus dem Straßensediment entnommen. Die Autoren ermittelten auf der Probenahmestelle Forst in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den beschriebenen Untersuchungen einen steilen Abfall der PGE-Gehalte im Boden (Beprobungstiefe: 0-10 cm) innerhalb der ersten fünf Meter neben der Fahrbahn. Eine weitere signifikante Abnahme der PGE-Gehalte konnte mit zunehmender Entfernung nicht mehr beobachtet werden. Jedoch waren verkehrsbedingte Einträge von PGE bis in eine Entfernung von 14 m nachzuweisen. Für Platin wurden die höchsten Werte zu 18 µg/kg TS bestimmt, für Palladium wurden Werte bis zu 4 µg/kg TS gefunden und für Rhodium Werte von bis zu 2,5 µg/kg TS. Die in der Grasauflage bestimmten Werte für Platin lagen um eine Größenordnung (Faktor 10) oberhalb der in den darunter liegenden Böden ermittelten Werte. Die Rhodiumwerte in der Auflage waren sogar um den Faktor 45 höher als die entsprechenden Bodengehalte; für

Palladium wurde jedoch nur ein Faktor von 2 ermittelt.

5.3 PGE-Gehalte in Sedimenten von Entwässerungsbecken an Bundesautobahnen und in Klärschlämmen

Platin kann in zunehmendem Umfang auch in Klärschlämmen nachgewiesen werden, wobei Klärschlämme von Großstädten Gehalte von bis zu 150 µg/kg aufweisen können (s. beispielsweise LUSTIG et al. (LUSTIG, SCHIERL et al. 1997) sowie HELMERS et al. (HELMERS, MERGEL et al. 1994)). Diese Einträge sollten zum einen über die Entwässerung innerörtlicher sowie außerörtlicher Straßen in die Kläranlagen gelangen. Zum anderen sind die erheblichen PGE-Emissionen in Abwässern aus Einrichtungen des Gesundheitswesens (Platin aus Klinikabwässern sowie Palladium aus Abwässern von Zahnarztpraxen und Zahnkliniken) für die Klärschlammbelastung mit PGE verantwortlich HEES et al. (HEES, WENCLAWIAK et al. 1998).

Von GOLWER (GOLWER und ZEREINI 1998) sowie ZEREINI und GOLWER (ZEREINI und GOLWER 1999) wurden die Sedimentkerne eines Entwässerungsbeckens an der A 3 auf PGE untersucht. Die-

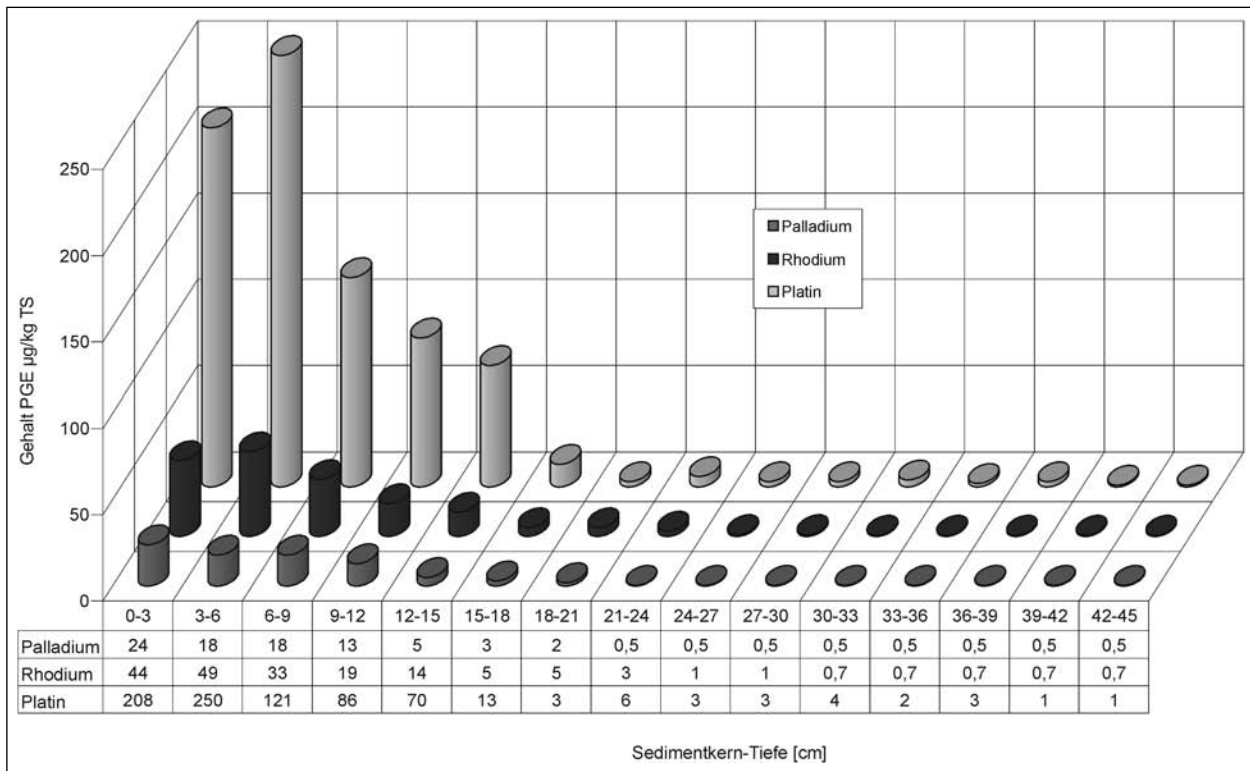


Bild 13: Gehalte verschiedener PGE im Sedimentkern im unmittelbaren Bereich des Zulaufes eines Entwässerungsbeckens in Abhängigkeit von den Sedimentkern-Tiefenstufen
Quelle: ZEREINI und GOLWER 1999

ses Becken entwässert neben einem 3 km langen Autobahnabschnitt auch einen 8.600 m² großen Parkplatz sowie einen 2,4 km langen Abschnitt der nahe gelegenen B 43. Die Tiefenprofile der Sedimentkerne liefern Hinweise über die zeitliche Entwicklung des über Niederschläge verfrachteten Anteils verkehrsbedingter PGE-Emissionen, da jeder Tiefenstufe des Sedimentkernes ein bestimmter Zeitraum der diesen Teil des Kerns bildenden Sedimentationsvorgänge zugeordnet werden kann (Bild 13).

Die Ergebnisse zeigten, dass erst seit dem Jahr 1989 – dies entspricht in diesem Fall einer Sedimentkerntiefe von > 15 cm – eine deutliche Zunahme der PGE-Einträge in das Entwässerungsbecken zu verzeichnen ist. Vor diesem Zeitpunkt waren die Gehalte an Platin sehr gering und lagen für Palladium und Rhodium unterhalb der Nachweisgrenze des für diese Untersuchung verwendeten analytischen Verfahrens. Dies bedeutet, dass PGE-Einträge erst fünf Jahre nach der Einführung des Katalysators in größeren Mengen in Medien nachgewiesen werden konnten, die keiner direkten PGE-Emission ausgesetzt waren.

5.4 PGE-Immissionen in den pflanzlichen Aufwuchs auf straßennahen Böden

In den bisher abgeschlossenen Untersuchungen wurden zur Bestimmung der PGE in pflanzlichen Materialien überwiegend Grasproben aus dem Intensiv-Pflegebereich an Bundesautobahnen herangezogen.

HELMERS und MERGEL (HELMERS, MERGEL et al. 1994) ermittelten 1992 in einer Untersuchung Platingehalte in Gräsern aus dem Intensivpflegebereich an der A 8 (Probenahmestandort südlich von Stuttgart; Verkehrsbelastung 60.000 Kfz/d). Die Ergebnisse zeigten, dass die Platingehalte auf den Pflanzen nur wenig von Niederschlagsereignissen beeinflusst werden. Darüber hinaus entnahmen die Autoren auch Grasproben in unterschiedlichen Abständen vom Fahrbahnrand und fanden auch hier in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Bodenproben eine signifikante Abnahme der Platingehalte mit der Entfernung. Die Gehalte von Platin in den straßennahen Gräsern reduzierten sich bereits in 1 m Entfernung vom Fahrbahnrand um den Faktor 2.

In einer nachfolgenden Untersuchung bestimmten die genannten Autoren (HELMERS und MERGEL 1997) bis 1995 Platin in ungewaschenen Grasproben aus dem genannten BAB-Abschnitt und fanden einen kontinuierlichen Anstieg der Platingehalte von 2,94 µg/kg TS (1992) auf 7,71 µg/kg TS (1995). Die Entnahme dieser Proben erfolgte in einem Abstand von 0,2 m vom Fahrbahnrand. Auf Palladium und Rhodium wurden die Grasproben nicht untersucht.

WÄBER et al. (WÄBER, PEICHL et al.) exponierten 1992 und 1993 an neun Standorten im Bereich von Hauptverkehrsstraßen im Stadtgebiet von München Weidelgras-Kulturen, die im Wesentlichen gemäß den Vorgaben der VDI-Richtlinie 3792 Blatt 1 angezogen wurden (siehe dazu auch PEICHL et al. (PEICHL, WÄBER et al. 1994), in 1,8 m Höhe und bestimmten aus den Mischproben jeder Expositionsserie die Platingehalte als Mittelwerte. Die Expositionszeit jeder Einzelkultur der Expositionsserie betrug 14 Tage. Die Autoren fanden Platingehalte zwischen 0,2 und 2,9 µg/kg TS. Die Werte korrelierten signifikant mit den Aluminium- sowie Bleigehalten in den Weidelgrasproben. Eine Abhängigkeit der Platingehalte von der Verkehrsbelastung ist nicht zu erkennen. Auch in dieser Untersuchung wurden Palladium und Rhodium als Parameter nicht in das Untersuchungsprogramm aufgenommen.

In der bereits beschriebenen Untersuchung von PUCHELT et al. (PUCHELT, ECKERHARDT et al. 1995) (s. Kapitel 5.2) wurden zusätzlich Grasproben aus dem straßennahen Bereich (Entfernung der Beprobungspunkte von der Fahrbahn: 0,1-6 m) auf die PGE Platin, Palladium sowie Rhodium untersucht. Auf der Untersuchungsfläche an der A 8 konnte im Gegensatz zu den dort entnommenen Bodenproben keine Abnahme der PGE-Gehalte mit zunehmender Entfernung beobachtet werden.

Auch im Rahmen einer BAST-eigenen Untersuchung (HERPERTZ und KRIEGER 1999) wurden 1994 21 Grasproben aus den Intensivpflegebereichen an BAB u. a. auf die Gehalte an Platin überprüft, wobei Gehalte von 1,6 µg Platin/kg TS bis zu 6,4 µg Platin/kg TS gefunden wurden (Ausreißermesswerte wurden hierbei nicht berücksichtigt). Der arithmetische Mittelwert betrug 3,4 µg Platin/kg TS. Eine signifikante Korrelation der Verkehrsbelastung mit den Platingehalten der Grasproben war nicht zu erkennen.

SCHUSTER et al. (SCHUSTER, SCHWARZER et al. 1999) untersuchten neben Luftstäuben im Rahmen

eines Biomonitoring an einer Probenahmestelle auch Gras im straßennahen Bereich an der A 8 auf Palladium und führten mit diesem Material Mehrfachbestimmungen durch. Im Abstand von 0,2 m wurden Palladiumgehalte von 1,31 µg/kg TS gefunden; im Abstand von 0,5 m Gehalte von 0,7 µg/kg TS. Im Abstand von 1 m vom Fahrbahnrand war das Palladium nicht mehr nachzuweisen.

5.5 Übersicht der Ergebnisse

In Tabelle 7 wird ein zusammenfassender Überblick über die bisher durchgeführten Forschungsarbeiten zu in diesem Kapitel dargestellten Themenkomplex sowie deren Ergebnissen gegeben.

Matrix	Quelle	Pt	Rh	Pd	Einheit	Bemerkungen
Gras *)						
	HEES, T.: Dissertation Universität Siegen (1998)	17,0 – 95,6	2,5 – 14,9		µg/kg	Probenahme Januar 1998 an einer BAB bei Siegen
	HERPERTZ (1999) Vortrag auf dem Straßenbetriebsdienst-Kolloquium in Darmstadt	3,2			µg/kg	21 Einzelproben von verschiedenen BAB-Abschnitten im LV Reinland; Probenahme 1994
	HELMERS, E.; N. MERGEL (1997): UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (3), 147-148	3,4 – 7,7		< 0,5	µg/kg	Probenahme im Oktober 1995 an BAB
	SCHÄFER, J.; J.-D. ECKHARDT, H. PUCHELT (1995): Texte und Berichte zum Bodenschutz 2/95: Landesanstalt für Bodenschutz Baden-Württemberg	5		0,6	µg/kg	Probenahme im Juni 1995
	VERSTRAETE, D. (1996): Ergebnispräsentation auf dem 3. Edelmetall-Forum in München	1,4 – 1,7			µg/kg	
wässrige Matrices						
Klinikabwässer	KÜMMERER, K.; HELMERS, E. (1997): Sci. Tot. Environ. (193)	bis zu 3.000			ng/l	
Trinkwasser	LASCHKA, D.; NACHTWEY, (1993): Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, Ergebnisbericht	< 0,1			ng/l	Trinkwasser für die Stadt München
Grundwasser	LASCHKA, D.; NACHTWEY, (1993): Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, Ergebnisbericht	3-38			ng/l	
Seewasser	BERTIN, K. K.; KOIDE, M.; GOLDBERG, E. D. (1993): Marine Chem. 42, 199	0,1	0,03-0,1	0,02	ng/l	
Regenwasser	LASCHKA, D.; NACHTWEY, (1993): Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, Ergebnisbericht	1,4 – 75			ng/l	Regenwasser aus der Stadt München
Regenwasser	HELMERS, E.; SCHWARZER, M.; SCHUSTER, M. (1997): ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. 5 (1), 44-50	< 5		< 5	ng/l	Probenahme in Stuttgart im Juli 1996
Boden **)						
fahrbahnnahe	CLAUS (London 1997): Ergebnispräsentation auf dem 4. Edelmetall-Forum in Siegen	21 – 196	4 – 37	1 – 9	µg/kg	
fahrbahnnahe	ZEREINI, F.; F. ALT; K. RANKENBURG; J.-M. BEYER; S. ARTELT (1997): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (4), 193-200	arith. M. 4		arith. M. 5	µg/kg	Probenahme 1990-1994
fahrbahnnahe	CUBELIC, M.; PERCORN, R., SCHÄFER, J.; ECKHARDT, J.-D.; BERNER, Z.; STÜBEN, D. (1997): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (5), 249-258	bis zu 253	bis zu 40	bis zu 19	µg/kg	Probenahme im Sommer 1995, Entnahmetiefe 0-2 cm
fahrbahnnahe	HEINRICH, E.; SCHMIDT, G.; K.-L. KRATZ (1996): Fres. J. Anal. Chem. 354: 883-885	330		6,6	µg/kg	genaueres Datum nicht angegeben
fahrbahnnahe	ZEREINI, F.; ZIENTEK, H. URBAN (1993): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 5 (3), 130-134	arith. M. 10		arith. M. 2	µg/kg	genaueres Datum nicht angegeben
Staub						
urbaner atmosphärischer Staub	ALT, F.; BAMBAUER, A.; HOPPSTOCK, K.; MERGELER, B., MESSERSCHMIDT, G.; TÖLG, G. (1993): Fresenius J. Anal. Chem., 346, 693	34			µg/kg	Stadt Dortmund
atmosphärischer Staub	SCHWARZER, M. (1998): Persönliche Mitteilungen			50 – 590	µg/kg	
Tunnelstaub	HELMERS, E.; SCHWARZER, M.; SCHUSTER, M. (1997): ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. 5 (1), 44-50	170		20	µg/kg	siehe Tabelle 2 erstellt 1994 in (München)
fahrbahnnahe	ZEREINI, F.; F. ALT; Y. YE, H. URBAN (1994): Ber. Dt. Min. Ges. 1 (Europ. J. Mineralogy 6), 318	105		2495	µg/kg	genaueres Datum nicht angegeben
fahrbahnnahe	SCHÄFER, J.; J.-D. ECKHARDT, H. PUCHELT (1995): Texte und Berichte zum Bodenschutz 2/95: Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg	310		10	µg/kg	Probenahme Juni 1995
urbaner Straßenstaub	ZEREINI, F.; F. ALT; Y. YE, H. URBAN (1994): Ber. Dt. Min. Ges. 1 (Europ. J. Mineralogy 6), 318	99		601	µg/kg	
urbaner Straßenstaub	ZEREINI, F.; F. ALT; K. RANKENBURG; J. M. BEYER; S. ARTELT (1997): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9(4), 193-200	arith. M. 51	1 – 26	arith. M. 5	µg/kg	
urbaner Straßenstaub	CUBELIC, M.; PERCORN, R., SCHÄFER, J.; ECKHARDT, J.-D.; BERNER, Z.; STÜBEN, D. (1997): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (5), 249-258	bis zu 198	bis zu 31			Probenahme entlang einer Autobahn
*) Die Grasprobenentnahme erfolgte fahrbahnnahe aus dem Intensivpflegebereich straßenbegleitender Grünflächen						
**) Die Bodenproben wurden ausnahmslos im Bankettbereich an Bundesautobahnen entnommen						

Tab. 7: Übersicht über die PGE-Einträge in verschiedenen Umweltmedien sowie bedeutende PGE-Quellen. Diese Übersicht basiert auf Zusammenstellungen von HEES (HEES, WENCLAWIAK et al. 1998) sowie HELMERS (HELMERS, SCHWARZER et al. 1998). Darüber hinaus werden Daten aus BAST-eigenen Untersuchungen verwendet

Matrix	Quelle	Pt	Rh	Pd	Einheit	Bemerkungen
Straßenstaub	HODGE, V. F.; STALLARD, M. O., (1986): Environ.Sci. Techn. 20(10): 1058-1060	arith. M. 360		arith. M. 150	µg/kg	Probenahme Feb. 1993
Schlamm/Sedimente						
Klärschlamm- asche	HELMERS, E.; SCHWARZER, M.; SCHUSTER, M. (1998): ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. 5 (1), 44-50	arith. M. 220		arith. M. 240-	µg/kg	siehe Text und Diagramm 1
Klärschlamm	LOTTERMOSE, B. G. (1994): Intern. J. Environ. Studies 46, 167-171	arith. M. 35	5	arith. M 260	µg/kg	Klärschlamm von 31 deutschen Städten
Sedimente aus Entwässerungs- becken	ZEREINI, F.; H. URBAN (1994): Platingruppen- elemente (PGE) in Schlamm- und Abwasser- proben aus Absetzbecken der Autobahnen A 8 und A 66. In: Geowissenschaften und Umwelt (Ed. J. Mtschullat, G. Müller), Springer-Verlag, Berlin	39,5		< 1	µg/kg	Datum nicht genau angegeben
Sedimente aus Entwässerungs- becken	ZEREINI, F.; F. ALT; K. RANKENBURG; J.-M. BEYER; S. ARTELT (1997): UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (4), 193-200	< 2		< 6	µg/kg	Probenahme Feb. 1993
Flusssedimente	LASCHKA, D. (1997): Ergebnispräsentation auf dem 4. Edelmetall-Forum in Siegen	0,4-10			ng/l	
Treibstoffe						
Otto-Kraftstoff	SCHWARZER, M. (1998): Persönliche Mitteilungen			< 3,4	ng/l	
Diesel- und Otto-Kraftstoffe	HELMERS, E. (1997): ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. (4), 100	0,5-5				
Autoabgase						
	LÜDKE, C.; E. HOFFMANN; J. SKOLE; S. ARTELT (1996): Fres. J. Anal. Chem. 355: 261-263	120		0,3	ng/m ³	moderner 3-Wege- Pt-Katalysator
	HILL; R. F.; W. J. MAYER (1977): TEEE Transactions on nuclear science 24 (6), 2549-2554	700		480	ng/mg ³	ehemaliger U.S.- Pd/Pt-Kugel- Katalysator
Geologischer Hintergrund						
Kontinentale Kruste	WEDEPOHL, K. H. (1995): The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta 59 (7): 1217-1232	0,4	0,6	0,4	µg/kg	
Platinerze	Referenz-Material (nicht näher bezeichnet)	3,74 +/- 0,045		1,53 +/- 0,032	mg/kg	
	Referenz-Material SARM 7	3,75 +/- 0,56		1,2 +/- 0,2	mg/kg	

Tab. 7: Fortsetzung

6 Umweltauswirkungen und toxi- kologische Wirkung der PGE

Die toxikologischen Eigenschaften beschreiben im eigentlichen Sinne immer eine Wechselwirkung zwischen dem Stoff und dem Zielorganismus und können demzufolge nur in Abhängigkeit von dem zu untersuchenden Organismus oder der Organismengruppe beschrieben werden. Daher sind Bewertungen, wie beispielsweise die folgende Formulierung: „... der höchst toxische Stoff wird durch den Straßenverkehr im verstärkten Maß freigesetzt ...“, zumindest fragwürdig.

Da die Schädigung eines oder mehrerer Organismen immer auch zu direkten und indirekten, meist erst langfristig erkennbaren Folgeschäden für die Biozönose oder das großräumige Ökosystem führt, in der dieser Organismus eingebunden ist, sind diese Wirkungen in den meisten Fällen nur sehr schwer vorherzusagen.

Darüber hinaus hängt die Wirkung eines Stoffes nach MARQUADT et al. (MARQUARDT und SCHÄFFER 1994) von folgenden Parametern ab:

- dem Kontaminationspfad (Art und Weise der Aufnahme),

- der Dosis (die pro Zeiteinheit aufgenommene (molare) Masse eines Stoffes),
- der Dauer der Exposition des Organismus in Bezug auf den zu betrachtenden Stoff,
- der Häufigkeit der Exposition
- sowie den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Stoffes.

Als ein weiterer wesentlicher Gesichtspunkt muss berücksichtigt werden, dass im Besonderen die Gesamtgehalte der Metalle, für die in gesetzlichen Regelwerken Grenzwerte festgelegt sind, nicht dem toxikologisch wirksamen Gehalt entsprechen. In der Regel wirken nur ganz bestimmte charakteristische Bindungsformen der Metalle (Spezies) auf den Organismus. Die Konzentration oder der Gehalt dieser Spezies am Immissionsort ist jedoch empfindlich von der Matrix abhängig, die am Immissionsort vorliegt. Daher besteht neben dem im Zuge der Grenzwertfindung formal festgelegten Sicherheitsabstand zwischen dem Grenzwert und der möglichen toxikologischen Wirkung des Stoffes ein zusätzlicher, allerdings nur schwer zu bestimmender Sicherheitsabstand. Dieser Sicherheitsabstand führt am Immissionsort zu einer weite-

ren Risikoverminderung des von diesem Stoff ausgehenden „realen“ Gefährdungspotenzials.

Darüber hinaus ist auch zu berücksichtigen, dass verschiedene, zeitgleich auf einen Organismus einwirkende Stoffe entweder eine gegenüber der Summe der Einzelwirkungen erhöhte Wirkung aufweisen (synergetische Wirkung), oder aber sie kompensieren sich in ihrer Wirkung (antagonistische Effekte). Über diese Wechselwirkungen liegen derzeit nur unzureichende Kenntnisse vor.

Zudem macht der beschriebene Sachverhalt deutlich, dass die Wirkung von Einträgen des zu betrachtenden Stoffes auf/in die Organismen, die zuerst mit diesem Stoff in Kontakt kommen, von besonderer Bedeutung ist, da hier am ehesten mit einer zu beobachteten Wirkung zu rechnen ist. Diese Organismen oder Biozosen bilden gleichsam eine Art Wirkindikator für die zu untersuchenden Stoffe. Im Hinblick auf die verkehrsbedingten PGE-Einträge kommt diese „Aufgabe“ den straßennahen Grünflächen zu.

6.1 Auswirkungen der PGE auf straßennahe Ökosysteme

Nur wenige Publikationen beschäftigen sich mit den Auswirkungen des Eintrags von PGE auf die betroffenen Ökosysteme. Dies mag zum einen daran liegen, dass erst in neuerer Zeit Analyseverfahren zur Verfügung stehen, die hinreichend große Nachweisstärke besitzen, sodass die PGE in biologischen Matrices quantitativ nachgewiesen werden können. Zum anderen sind die Einträge der PGE an sich erst in neuerer Zeit in verstärktem Maße aufgetreten.

6.1.1 Boden-Pflanze-Transfer

Damit überhaupt eine Wirkung der PGE auf Pflanzen beobachtet werden kann, muss zunächst eine Aufnahme durch die Pflanzen erfolgen können. Hierfür sind im Wesentlichen zwei Transportmechanismen verantwortlich:

- die Aufnahme über die Spaltöffnungen der Blätter (Stomata),
- die Aufnahme über die Wurzelhaare.

Der erste Weg ist grundsätzlich gasförmigen Stoffen vorbehalten, die dann zusammen mit den Nährstoffen Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Sauerstoff (O₂) in die Pflanze aufgenommen werden können. Über

den zweiten Weg werden die in der Bodenlösung vorliegenden Nährstoffe in die Pflanzen aufgenommen, zusammen mit den löslichen Anteilen der Stoffe, die Schädwirkungen auf die Pflanzen ausüben können. Da die PGE im Wesentlichen als Partikel emittiert werden (s. Kapitel 4.2), kommt für diese Stoffgruppe ausschließlich der zweite Aufnahmepfad in Betracht. In diesem Zusammenhang muss die Frage geklärt werden, inwieweit die aus Abgaskonvertern emittierten PGE im Boden in eine lösliche Form überführt werden können.

LUSTIG et al. (LUSTIG, ZANG et al. 1997) bestimmten in Modellversuchen, in denen tonige, humusreiche Böden u. a. mit fein verteiltem (hochdisperssem) Platin (Platin-Schwarz) sowie Tunnelstäuben als Realprobe beaufschlagt wurden, die löslichen Anteile von Platin nach definierten Inkubationszeiten. Die Autoren zeigen, dass lediglich 0,01-0,3 % des beaufschlagten Platin-Schwarz in eine lösliche Form überführt wurden. Nach einer Inkubationszeit von sieben Tagen war der Maximalwert für die Löslichkeit erreicht. Der Anteil des löslichen Platins in den Tunnelstäuben betrug ca. 0,7-7,1 %. Das Maximum der Löslichkeit wurde nach 14 Tagen erreicht. Ein Einfluss von Mikroorganismen auf die veränderte Löslichkeit konnte nicht nachgewiesen werden. Rhodium und Palladium wurden in der genannten Untersuchung nicht berücksichtigt.

NACHTIGALL et al. (NACHTIGALL, KOCK et al. 1996) synthetisierten und charakterisierten eine platinhaltige Modellsubstanz, die in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften in etwa den partikulären PGE-Emissionen aus Abgaskonvertern entsprach, und untersuchten die Lösungseigenschaften dieser Substanz in Abhängigkeit von der Partikelgröße sowie von dem eingesetzten Lösungsmittel. Sie fanden zum einen, dass die Löslichkeit des Platins mit zunehmender Größe der Trägerpartikel abnahm. Zum anderen konnten die Autoren zeigen, dass die maximale Löslichkeit von Platin in der Modellsubstanz bei Verwendung einer 1,5%-wässrigen Natriumchloridlösung erreicht wurde. Höhere Natriumchloridkonzentrationen führten zu einem Abfall der Löslichkeit des Platins.

Auch ZEREINI et al. (ZEREINI, SKERSTRUPP et al. 1997) sowie ZEREINI (ZEREINI 1997) führten Untersuchungen zum Einfluss von Chlorid auf das Lösungsverhalten der PGE Platin sowie Rhodium durch. Dieses Szenario ist aus der Sicht des Betriebsdienstes insofern von Bedeutung, als gerade

im Winter durch den Einsatz von Taustoffen im Straßenabfluss erhöhte Chloridkonzentrationen auftreten. Darüber hinaus bilden die PGE mit Chlorid stabile lösliche Komplexe (s. Kapitel 3.1 und Bild 1). Die Autoren verwendeten für diese Experimente als Modellsubstanz eine Mischung aus einem fein gemahlenden Abgaskonverter und einem Waldboden.

Modellsubstanz, Modellversuch: Eine zentrale Aufgabe der Ökosystem-Forschung besteht in der Untersuchung der Wechselwirkungen von Stoffen mit der Umwelt. In Feldversuchen sind jedoch nicht alle Einflussgrößen bestimmbar und im Labor können Wechselwirkungen des Stoffes mit dem System nicht in allen Einzelheiten nachgebildet werden. Daher greift man oftmals auf so genannte Modellsubstanzen zurück, die in ihren Eigenschaften dem zu untersuchenden Stoff möglichst nahe kommen, oder aber man entwickelt Modellversuche, in denen ein Laborsystem zur Anwendung kommt, welches nur die charakteristischen Eigenschaften des Ökosystem aufweist, die näher untersucht werden sollen. Die Ergebnisse aus diesen Modelluntersuchungen lassen dann Rückschlüsse auf die „wahren“ Wechselwirkungen zu.

Die Konzentrationen von Platin und Rhodium in dieser Modellsubstanz wurden so gewählt, dass sie in etwa den Konzentrationen entsprachen, wie sie in straßennahen Böden gefunden wurden. Darüber hinaus wurden auch Lösungsversuche mit „realem“ Regenwasser durchgeführt. Die Autoren fanden nach einer 3-monatigen Exposition mit Regenwasser nur eine geringe Abhängigkeit der Löslichkeit des Platins und Rhodiums vom Natriumchloridgehalt und eine maximale Löslichkeit des Rhodiums von 1 % sowie eine Löslichkeit von 0,35-0,5 % für das Platin. Für einen pH-Wert von 1 wurde die höchste Löslichkeit der PGE beobachtet. Mit zunehmendem pH-Wert nahm die Löslichkeit der untersuchten PGE um den Faktor 10 ab. Oberhalb eines pH-Wertes von 3 war kein weiterer Abfall der Löslichkeit zu beobachten. Vergleichbare Ergebnisse fanden sie auch im Hinblick auf die Löslichkeit der PGE in einem Ansatz, dem Waldboden zugegeben wurde. Die relative Löslichkeit der PGE im zuvor beschriebenen Regenwasseransatz ist allerdings auf Grund des Retentionsvermögens des Bodens deutlich erhöht. Auch die Zugabe von Natriumchlorid in unterschiedlichen Konzentrationen von 0 mg bis zu 1.000 mg zu dem Waldbodenansatz führte zu einer Erhöhung der Löslichkeit von Platin und Rhodium, wobei der löslichkeitsstei-

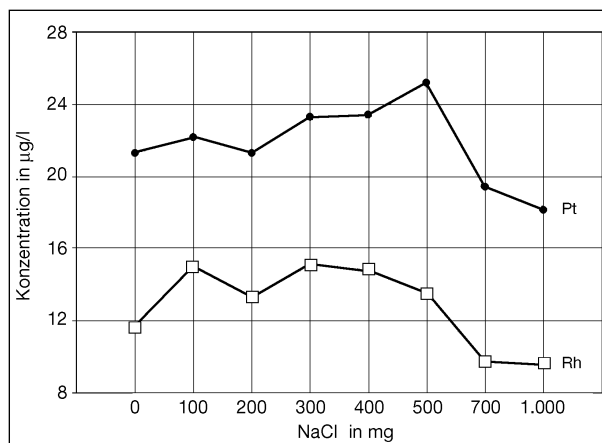


Bild 14: Modellversuch zur Löslichkeit von Platin und Rhodium in Böden unter Einfluss von Natriumchlorid; Ansatz: 100 g Boden, 200 ml Regenwasser sowie 10 g Katalysatormaterial; pH 6,5
Quelle: ZEREINI 1997

gernde Effekt von Natriumchlorid auf die Metalle abhängig war von der zugegebenen Menge. Die absolute Löslichkeit von Platin ist jedoch deutlich größer als die von Rhodium (s. Bild 14).

ECKHARDT und SCHÄFER (ECKHARDT und SCHÄFER 1999) untersuchten die Pflanzenverfügbarkeit von Platin, Palladium sowie Rhodium und verglichen diese mit der Pflanzenverfügbarkeit anderer Schwermetalle, indem verschiedene Pflanzen (Brennnessel – *Urtica Dioica*, Büschelkraut – *Phacelia*, Spinat – *Spinacia oleracea* sowie Kresse – *Lepidium*) sowohl auf Referenzböden als auch auf straßennahen Böden angezogen und zuvor die Gehalte der Metalle in den Böden bestimmt wurden. Danach bestimmten sie die Metallgehalte in den Pflanzen.

Die Autoren fanden zunächst, dass die Gehalte der Metalle in den Pflanzen von der Bodenart geprägt werden. Darüber hinaus sind die Transferkoeffizienten auch von der Pflanzenart selbst abhängig. Wie in Bild 15 zu erkennen ist, zeigen die Pflanzen im Hinblick auf die Metallaufnahme ein zum Teil gegensätzliches Transferverhalten. Im Besonderen fällt auf, dass die Transferkoeffizienten der PGE eher in den Bereichen der Transferkoeffizienten der meist in einer löslichen Form emittierten Metalle Kupfer, Zink sowie Cadmium und um ca. eine Größenordnung über dem Transferkoeffizienten des in partikulärer Form eingetragenen Bleis liegen, obwohl die PGE in partikulärer Form eingebracht wurden und zudem ein hohes Redox-Potenzial besitzen, sodass sie sich gegenüber chemischen Umwandlungen als weitestgehend inert zeigen müssten.

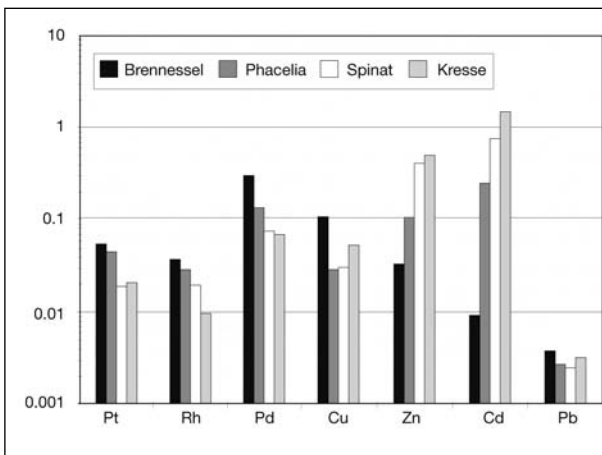


Bild 15: Transferkoeffizienten verschiedener Metalle für unterschiedliche Pflanzenarten, die auf Banketttböden angezogen wurden
Quelle: ECKHARDT und SCHÄFER 1999. Man beachte die logarithmische Darstellung

SKERSTUPP und URBAN (SKERSTUPP und URBAN 1999) berichteten über die Ergebnisse von Modellversuchen, in denen sie untersuchten, inwieweit PGE-Partikel aus Abgaskonvertern durch Huminsäuren, die als organische Komponente in allen Oberböden vorkommen, in lösliche Spezies überführt werden können. Dazu brachten sie das katalytische Material eines Platin-Palladium-Rhodium-Katalysators in feindisperser Form mit einer wässrigen Huminsäurelösung in Kontakt (Inkubationszeit insgesamt 8 Tage) und untersuchten die Veränderungen auf der Oberfläche des eingesetzten Materials. Sie fanden, dass nur noch 13 % des ursprünglich vorhandenen Platins auf der Oberfläche nachzuweisen waren. Dieses Platin lag zudem noch in einer chemisch veränderten Form als Platin(IV)oxid vor (Wechsel der Wertigkeit des Platins von 0 nach IV). Palladium und Rhodium konnten mit dieser Messanordnung auf dem Ausgangsmaterial nicht detektiert werden. Zudem war der Rhodiumnachweis nach der Inkubation nicht möglich. Das Palladium lag überwiegend als Palladium(0) in elementarer Form vor. Darüber hinaus konnten die Autoren in der Huminsäurelösung nach der Inkubation im Vergleich zu den Platinkonzentrationen höhere Palladiumkonzentrationen finden, obwohl der Platingehalt im Ausgangsmaterial deutlich über dem Gehalt des Palladiums lag. Aufgrund dieser Ergebnisse können nach Ansicht der Autoren die in Oberböden vorkommenden Huminsäuren chemische Veränderungen des Platins verursacht haben sowie für das Herauslösen des Palladiums aus dem Trägermaterial (Al_2O_3) eine Reaktion-vermit-

telnde Wirkung zugeschrieben wird. Diese Ergebnisse würden daher auch die hohen Transferfaktoren für das Palladium erklären können.

6.1.2 Wirkung der PGE auf Pflanzen

Zu diesem Themenkomplex wurden bisher nur wenige Arbeiten veröffentlicht. Im Besonderen sind hier die Arbeiten von BALLACH sowie BALLACH und WITTIG (BALLACH und WITTIG 1996, BALLACH 1999) zu nennen. Die Autoren untersuchten die Anreicherung und Aufnahme sowie die Toxikologie löslicher Platinsalze (Platintetrachlorid – PtCl_4) auf Pflanzen am Beispiel von Pappelsprösslingen. Bei der nachfolgenden Darstellung ist zu berücksichtigen, dass bei den durchgeführten Modellversuchen im Vergleich zu den bisher tatsächlich gemessenen Plattingehalten im Straßenabfluss (s. Kapitel 5.1) eine um den Faktor 10^3 höhere Konzentration in der Nährlösung vorgelegt wurde (die Behandlung der Sprösslinge erfolgte mit einer Nährlösung, die $34,8 \mu\text{g}$ Platinsalz/l Nährlösung enthielt). Nach einer Expositionsdauer von sechs Wochen bestimmten die Autoren einen Anreicherungsfaktor des Platins von ca. 6.600 auf dem Wurzelsystem der Sprösslinge in Bezug auf die Gehalte in der Nährlösung, wobei die für die Wasseraufnahme entscheidenden Feinwurzeln im Vergleich zu den Haltewurzeln eine um den Faktor vier höhere Anreicherung zeigten. Darüber hinaus beobachteten die Autoren, dass Platin das Blei von der Oberfläche der Wurzeln verdrängt hatte. Allerdings konnten die Autoren zeigen, dass die Affinität des löslichen Platins zu Bodenpartikeln im Vergleich zu Feinwurzeln deutlich erhöht ist. In den beschriebenen Modellversuchen konnten nach BALLACH (BALLACH und WITTIG 1996) die folgenden Wirkungen auf Pflanzen beobachtet werden:

- reduziertes Blattwachstum sowie
- gleichzeitige Vergrößerung der Wurzelbiomasse.

Diese Reaktionen sind typische Kennzeichen für Pflanzen mit einem gestörten Wasserhaushalt (Wasserstress). In den beschriebenen Modellversuchen muss der Wasserstress auf Behandlung der Sprösslinge mit platinhaltiger Nährlösung zurückgeführt werden. Jedoch weisen die Autoren darauf hin, dass unter realen Bedingungen für die Pflanzen an Straßen andere Faktoren wie beispielsweise die fortschreitende Bodenverdichtung und die Bodenversiegelung eher zu einem Wasserstress

führen. Den Einträgen von Platin kommt zurzeit dagegen nur eine untergeordnete Bedeutung als Wasserstress auslösender Faktor zu.

Darüber hinaus kann Platin – wie von KLÜPPEL et al. aufgrund der von ihnen durchgeführten Untersuchungen vermutet wurde (KLUEPPEL, JAKUBOWSKI et al. 1999) – an schwefelhaltige Proteine in Pflanzen gebunden und so dem Stoffwechselgeschehen in den pflanzlichen Zellen entzogen werden. Dieser Entgiftungsmechanismus wurde schon für andere Schwermetalle wie Cadmium beschrieben (BRUNOLD, RÜEGSEGGER et al. 1996).

Aufgrund von Expositionsversuchen mit *Welschem Weidelgras*, welches mit durch einen Abgaskonverter gereinigtem Motorenabgas beaufschlagt wurde, zeigte ARTELT (ARTELT 1996), dass u. a. platinhaltiges Autoabgas zu Wachstumsverminderung bei diesen Pflanzen führen kann.

Ergebnisse über die Wirkung von Palladium und Rhodium auf Pflanzen liegen bisher nicht vor.

6.2 Aufnahme und Wirkung von PGE in Tieren sowie dem Menschen

Die Aufnahme der PGE aus den Umweltmedien Boden und Atmosphäre in den menschlichen Körper kann grundsätzlich über zwei Wege erfolgen. Die PGE können zum einen aus dem Boden über Pflanzen, die als Nahrungsmittel dienen, in den menschlichen Körper gelangen. Zum anderen können die PGE inhalativ aufgenommen werden. Wie die bisher dargestellten Ergebnisse zeigen, wäre eine Aufnahme von verkehrsbedingten PGE-Emissionen über die Nahrung ausschließlich dann zu erwarten, wenn Ackerflächen unmittelbar am Fahrbahnrand von Straßen mit hoher Verkehrsbelastung lägen. Daher wird der Mensch den verkehrsbedingten PGE-Emissionen im Wesentlichen über den letztgenannten Aufnahmepfad ausgesetzt.

6.2.1 Exposition

ROSNER und MERGET (ROSNER und MERGET 1999) schätzten ab, inwieweit durch inhalative Aufnahme verkehrsbürtiger Platinpartikel eine Gefährdung für Menschen ausgeht. Diesen Abschätzungen legten sie die Ausbreitungsmodelle nach INGALLS und GRABE (INGALLS und GRABE zitiert in (ROSNER und MERGET 1999)) sowie die Emissionsfaktoren aus Motorstandversuchen zugrunde. Für Bundesautobahnen errechneten die Autoren

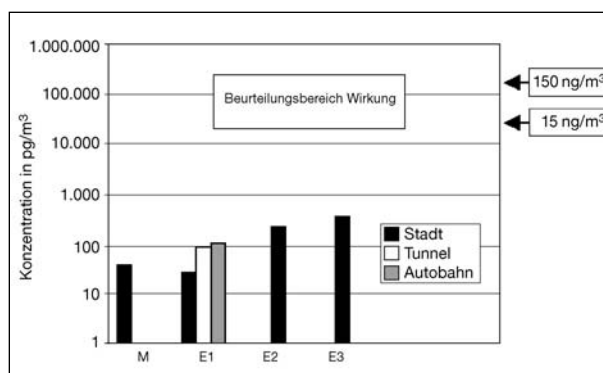


Bild 16: Platinkonzentration in der Umgebungsluft von Straßen und Nebenbauwerken sowie deren Abstand zu dem Beurteilungsbereich für eine mögliche Sensibilisierung von Menschen durch Platin; man beachte den logarithmischen Maßstab; M – Ausbreitungsrechnung mit Hilfe von Messwerten; E1 – Ausbreitungsrechnung mit Hilfe von Emissionsfaktoren aus Motorstandversuchen; E2 und E3 – Ausbreitungsmodelle auf Grundlage eines Emissionsfaktors von 270 ng/km bzw. eines Emissionsfaktors von 50 ng/km
Quelle: ROSNER und MERGET 1999 und darin zitierte Literatur

mit Emissionsfaktoren von 140 ng/km und einer Verkehrsbelastung von 28.000 Kfz/d Luftstaubkonzentrationen von 51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Für eine Verkehrsbelastung von 200.000 Kfz/d („worse-case-Szenario“) errechneten sie eine Luftstaubkonzentration von 112 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Diese Ergebnisse verglichen sie mit den Ergebnissen von Ausbreitungsrechnungen auf Grundlage von Daten anderer Autoren (s. Bild 16). Die Autoren geben an, dass diese Werte gut vergleichbar seien mit den an Autobahnen gemessenen Werten (Platingehalte von bis zu 308 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS). Der Vergleich der gemessenen bzw. berechneten Umgebungsluftkonzentrationen von Platin mit dem zzt. gültigen Beurteilungsbereich zeigt, dass ein Abstand von zwei Größenordnungen zwischen zu erwartenden sensibilisierenden Wirkungen von Platin auf Menschen und den Umgebungsluftkonzentrationen von Platin an Straßen zu finden ist.

Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass die verschiedenen Kornfraktionen des Luftstaubes in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser in unterschiedlichen Stellen des Atmungssystems deponiert werden (s. Bild 17). Partikel, die im oberen Bereich des Atmungssystems abgelagert werden, können meist durch Auswurf (Husten) wieder entfernt werden. Lediglich Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 10 μm verbleiben in dem tief liegenden, fein verästelten Bronchialsystem oder in den Lungenalveolen und können dort eine toxische Wirkung hervorrufen.

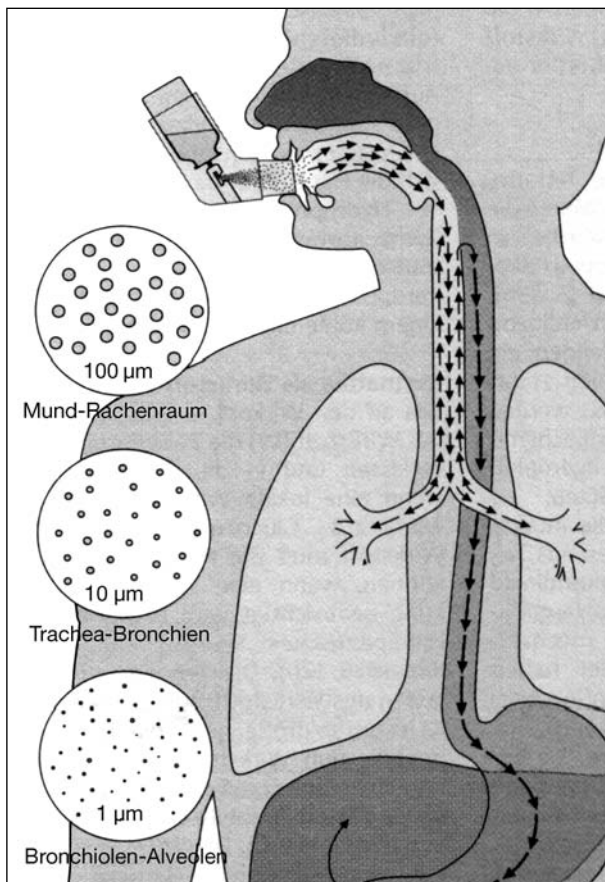


Bild 17: Verbleib von Aerosolpartikeln im Atmungssystem in Abhängigkeit von dem Partikeldurchmesser
Quelle: LÜLLMANN, MOHR et al. 1996

Substanz	MAK-Wert in mg/m ³ (bezogen auf das Metall)
Rhodium (metallischer Staub)	0,1
Rhodium-Verbindungen	0,001
Platin (metallischer Staub)	1,0
Platin-Verbindungen	0,002

Tab. 8: MAK-Werte für humantoxikologisch relevante PGE
Quelle: SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994

Entsprechende Untersuchungen zu Palladium und Rhodium liegen zurzeit nicht vor.

Für relevante PGE-Verbindungen werden von SCHÄFER (SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994) die in Tabelle 8 genannten MAK-Werte angegeben.

Hierzu ist jedoch anzumerken, dass nach Angaben von ROSNER und MERGET (ROSNER und MERGET 1999) aufgrund von neueren Erkenntnissen die MAK-Werte von Platin und seinen Verbindungen ausgesetzt wurden.

6.2.2 Verteilung und toxikologische Wirkungen der PGE

Quantitative Daten über die akute Toxizität von PGE und deren Verbindungen bei Menschen liegen nicht vor, jedoch sind Daten über die toxische Wirkung von PGE-Verbindungen bei Nagetieren verfügbar. Diese Tiergattung reagiert vergleichsweise empfindlich auf die Gabe von PGE-Verbindungen, was durch den Vergleich ausgewählter toxikologischer Daten der PGE mit denen von Arsen gezeigt wird (Tabelle 9). Die akute toxische Wirkung von PGE und deren Verbindungen auf den Menschen wird hingegen – mit Ausnahme der Stäube – eher als gering eingestuft.

Im Tierversuch werden als Folgen der akuten Vergiftung meist Nierenschäden beobachtet. Für Rhodiumverbindungen werden darüber hinaus als Folgen einer akuten Vergiftung auch Wirkungen auf das Zentralnervensystem diskutiert.

Die chronische Toxizität von PGE auf den Menschen wird durch zwei Wirkungen geprägt:

- Platin, Platinverbindungen, Palladium und seine Verbindungen – im Besonderen die Chloridhaltigen Komplexe – können bei sensibilisierten Personen allergische Reaktionen hervorrufen.
- Für Platinverbindungen mit quadratisch-planarer Struktur (s. Bild 1) sowie für Rhodiumchloride wird eine kanzerogene Wirkung diskutiert.

Als Folgen einer chronischen Intoxikation mit PEG treten bei Menschen u. a. Hautekzeme, Rhinitis (Nasenschleimhautentzündung), Entzündungen des oberen und unteren Rachenraums sowie Bronchialasthma auf. Rhodiumtrichlorid (RhCl_3) sowie Dichloro-diamino-Platin (kurz cis-Platin – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$) wurden als kanzerogen wirkende Substanzen identifiziert. RhCl_3 verursacht nach einer Gabe über das Trinkwasser in einer Konzentration von 5 mg/l bei Mäusen Lymphoma-Leukämie-Tumore. Cis-Platin, das eine ähnliche Struktur wie Tetrachloroplatinat $[\text{PtCl}_4]$ besitzt, induziert ebenfalls bei Mäusen Lungenadenome und Hautpapillome (SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994, REICHEL 1997). Dieser Befund ist insofern von Bedeutung, als die Verbindung als ein sehr wirksames Cytostatikum in der Therapie von Hoden-, Eierstock- sowie Gehirntumoren eingesetzt wird. Da bei der Anwendung von Cis-Platin in der Tumorthherapie mit erheblichen Nebenwirkungen gerechnet werden muss, ist sein therapeutischer Anwendungsbereich begrenzt.

Verbindung	Tierspezies	LD ₅₀ -Wert* (mg Metall/kg Körpergewicht)
Rhodiumtrichlorid	Ratte (i. p.)	138
Palladiumdichlorid	Kaninchen (i. v.)	11
Platindichlorid	Kaninchen (i. v.)	17
Dichlorodiaminoplatin	Ratte (i. p.)	8
Arsen als Arsenat (III)	Kaninchen (i. v.)	4

*) LD₅₀-Wert: Die Dosis nach deren Verabreichung 50 % der Versuchstiere sterben. (i. v.): Intravenöse Verabreichung (entspricht einer Verabreichung direkt in den Blutkreislauf; (i. p.): intraperitoneale Verabreichung (Verabreichung über das Bauchfell)

Tab. 9: Toxikologische Parameter von PGE, die in Abgaskatalysatoren verwendet werden (Auswahl) und Arsen (III) als Vergleich
Quelle: SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994

EDER und KIRCHGEßNER (EDER und KIRCHGEßNER 1996) untersuchten die Dosis-Wirkungsbeziehung von mit der Nahrung zugeführten Platinverbindungen und metallischem Platin auf wachsende, gravide sowie laktierende Ratten. Sie zeigten, dass die Verteilung des Platins wesentlich von der zugeführten Platin-Spezies abhängt. Die höchste Resorption sowie die höchste Konzentration in den einzelnen Organen der Ratten wies Platin(IV)-Chlorid auf, gefolgt von Platin(II)-Chlorid und metallischem Platin. Die Autoren zeigten darüber hinaus, dass selbst Platindosen von bis zu 50 mg/kg Körpergewicht zu keiner nennenswerten Beeinträchtigung der Stoffwechselfunktionen der Ratten führten.

SCHÄFER (SCHÄFER, ELSENHANS et al. 1994) stellte die Verteilung von PGE im Menschen dar. Danach verbleiben ca. 50 % der inhalativ aufgenommenen Menge von Platin und Rhodium im Lungengewebe. Die restliche Menge wird langsam resorbiert und im Körper verteilt. Palladium wird demgegenüber zum weitaus größten Teil in der Lunge deponiert, ohne dass eine weitere Resorption beobachtet werden kann. Nach einer intravenösen Gabe werden Nierenschäden infolge einer akuten Intoxikation beschrieben.

Das größte toxikologische Gefährdungspotenzial geht von dem in der Tumorthherapie eingesetzten cis-Platin-Komplex (cis-Dichloro-diamino-Platin) aus. Die LD₅₀-Dosis (Tod der Hälfte der Versuchstiere) von Ratten beträgt ca. 8 mg/(kg Körpergewicht). Diese vergleichsweise hohe Toxizität wirkt auch als begrenzender Faktor für den Einsatz dieser Verbindung in der Tumorthherapie. Für Rhodiumsalze wird neben der akuten nierenschädigen-

den Wirkung auch eine neurotoxische Wirkung im Besonderen im Zentralnervensystem beschrieben. Darüber hinaus können Chloro-Platin-Komplex, Palladium in metallischer Form sowie lösliche Palladiumsalze neben diesen akuten Wirkungen allergische Reaktionen hervorrufen.

7 Diskussion

Die Diskussion der oben dargestellten Ergebnisse wird sich im Wesentlichen auf die folgenden Punkte konzentrieren:

- Wie sind die Ergebnisse der bisher gemessenen Emissionen und Immissionen zu beurteilen?
- Welche Folgen sind ggf. durch Maßnahmen des Straßenbetriebsdienstes auf die Gehalte von PGE in den straßennahen Ökosystemen zu erwarten?
- Besteht ein akutes gesundheitliches Risiko für das im Rahmen der Straßenunterhaltung eingesetzte Personal und die Bevölkerung im Allgemeinen?

Die ursprünglich im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchende Frage, inwieweit Verfrachtungen der PGE in tiefere Bodenschichten oder das Grundwasser möglich sind, ist gerade im Hinblick auf den Boden- und Grundwasserschutz von besonderer Bedeutung. Jedoch liegen gegenwärtig hierzu in der recherchierten Literatur keinerlei Daten vor, so dass diese Frage nicht diskutiert werden kann.

7.1 Emissionen und Immissionen

Ein wesentliches Ziel der Emissions- und Immissionsüberwachung ist – neben der Bestandsaufnahme gegenwärtig vorhandener „Belastungen“ – die Vorhersage der Entwicklung der Fremdstoffeinträge sowie daraus resultierend eine Risikoabschätzung der Folgen dieser Einträge.

Ogleich PGE-Einträge in die Umwelt zunehmend Beachtung finden und demzufolge immer häufiger zum Gegenstand von Untersuchungen werden, weisen die in Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse insgesamt erhebliche Lücken auf, sodass eine fundierte und gesicherte Beurteilung der mittel- und langfristig auftretenden Folgen dieser Einträge nicht möglich ist. Dieses folgt unmittelbar aus der den meisten Untersuchungen zu Grunde liegenden stichprobenartigen Entnahme der Proben. Jedoch

lässt zumindest die vergleichsweise umfangreiche Datenbasis für Platin eine Bestandsaufnahme und erste Schlussfolgerungen über die weitere Entwicklung zu. Demgegenüber sind für Rhodium und Palladium nur sehr wenige Datensätze verfügbar.

Darüber hinaus bleibt für die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen festzustellen, dass aufgrund der breiten Streuung der Messwerte für eine bestimmte Matrix (z. B. für Böden) die Ergebnisse nicht miteinander verglichen werden dürfen. Als Ursachen hierfür sind zu nennen:

- Die Untersuchungen wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten an verschiedenen Orten durchgeführt.
- Den Untersuchungen liegen oftmals unterschiedliche Messverfahren und dadurch bedingt verschiedene Probenaufbereitungsverfahren zu Grunde.

Trotz dieser Einschränkungen sind jedoch einige wichtige Erkenntnisse hervorzuheben:

- Aus dem Einsatz von PGE in Katalysatoren resultieren neben PGE-Emissionen auch die indirekte Emissionen von Lachgas (N_2O) und Schwefelwasserstoff (H_2S) durch Motorabgase. Das N_2O trägt mit ca. 4 % zur Verstärkung des Treibhauseffektes bei (WOKAUN 1999). Demnach würde eine Erhöhung der N_2O -Gesamtemission um 10 % infolge des Einsatzes des Katalysators in Kraftfahrzeugen den Treibhauseffekt um 0,4 % verstärken, da zugleich prinzipbedingt die Emissionen von Kohlenstoffdioxid (CO_2) nicht reduziert werden (siehe Kapitel 4). H_2S wirkt auf Menschen ab einer Konzentration von 710 mg/m^3 (entspricht 500 ppm) tödlich (EYER 1994). Darüber hinaus reichert sich dieses Gas aufgrund seines im Vergleich zu Luft höheren spezifischen Gewichtes in Bodennähe an. Die H_2S -Emissionen durch Fahrzeuge, die mit Katalysatoren ausgerüstet sind, werden maßgeblich durch den Schwefelgehalt der Kraftstoffe bestimmt. Obwohl keine Daten über die Höhe der H_2S -Emissionen verfügbar sind, ist nicht davon auszugehen, dass diese Emissionen ein kritisches Niveau erreichen. Diese Annahme kann damit begründet werden, dass H_2S durch den Luftsauerstoff leicht zu Schwefelsäure (H_2SO_4) oxidiert und so aus der Atmosphäre entfernt wird.
- Wie die Arbeiten von ARTELT (ARTELT, KÖNIG et al. 1999), KÖNIG (KÖNIG, HERTEL et al.

1992) und HELMERS (HELMERS 1997) zeigen, werden die PGE-Emissionen wesentlich durch die Durchschnittsgeschwindigkeit eines Fahrzeuges, den Betriebszustand des Motors sowie die Gesamtzahl der Fahrzeuge bestimmt, die mit Katalysatoren ausgerüstet sind. Sowohl die Durchschnittsgeschwindigkeit eines Fahrzeuges auf dem zu untersuchenden Streckenabschnitt als auch der Betriebszustand des Motors beeinflussen die spezifische Emission. Demzufolge spiegeln die bisher aus Motorstandversuchen ermittelten spezifischen Emissionen für Platin eher idealisierte Bedingungen wider, da mit Hilfe dieses Verfahrens zum einen keine Geschwindigkeiten von $> 130 \text{ km/h}$ simuliert wurden. Zum anderen können in Motorstandversuche keine zufällig auftretenden Fehlfunktionen des Motors integriert werden. Dies hat zur Folge, dass sowohl die auf diesen Ergebnissen beruhenden Abschätzungen für Platineinträge in die Umwelt als auch die davon abgeleiteten Abschätzungen für die Rhodiumeinträge nach oben korrigiert werden müssten.

- Wie die im Kapitel 4.3 dargestellten Untersuchungen zeigen, wurde der überwiegende Anteil der PGE als sedimentationsfähige Partikel (d. h. Partikel mit einem Durchmesser von $> 10 \mu\text{m}$) emittiert, sodass der überwiegende Anteil der verkehrsbedingten PGE-Emissionen in den straßennahen Flächen deponiert werden wird. Ein Ferntransport dieser Emissionen ist eher unwahrscheinlich.
- Die in der Untersuchungen von Luftstaubproben an der A 8 (SCHUSTER, SCHWARZER et al. 1999) gefundenen Streuungen der Messwerte um den Faktor 10.000 und die hohen Einzelwerte belegen den partikulären Charakter von Palladiumemissionen. Denn nur in Größe und Anzahl variierende Abriebpartikel aus Abgas-konvertern können zu solchen Ergebnissen führen. Die Untersuchungen von Luftstaubproben durch ALT et al. (ALT, BAMBAUER et al. 1993) zeigen ein analoges Bild für die Platinemissionen auf. Die Ergebnisse der Untersuchungen von LASCHKA (LASCHKA, STRIEBEL et al. 1996) zeigen zudem, dass auf der Fahrbahndeckschicht deponiertes Platin an Partikel mit einem Durchmesser von $> 12 \mu\text{m}$ gebunden ist. Diese Ergebnisse werden durch die Raster-Elektronen-mikroskopischen Untersuchungen von Straßenstäuben (BEYER, ZEREINI et al. 1999) bestätigt.

7.2 Die Folgen der betriebsdienstlichen Tätigkeit für die Verteilung von PGE

Die Verteilung der in die straßenbegleitenden Grünflächen eingetragenen Stoffe wird zwangsläufig durch die Pflegearbeiten des Straßenbetriebsdienstes in diesen Flächen beeinflusst. Die unten dargestellten Thesen ergeben sich direkt aus der Art der Durchführung der Pflegearbeiten sowie den physikalisch-chemischen Eigenschaften der PGE. Die folgenden Tätigkeiten können sich i. A. direkt auf die Fremdstoffgehalte im Pflegebereich straßenbegleitender Grünflächen auswirken:

- die zweimal im Jahr jeweils im Frühling und Sommer während der Vegetationsperiode stattfindende Mahd,
- der jeweils alle 4 – 8 Jahre durchgeführte Gehölzschnitt,
- die Schälung der Straßenbankette (alle 8 – 20 Jahre),
- straßennahe Bodenbewegungen infolge von Umbau-, Erweiterungs- und Instandhaltungs- und baulichen Unterhaltungsmaßnahmen.

Wird der anfallende und mit Fremdstoffen kontaminierte Grasschnitt im Extensivpflegebereich abgelagert und dort verrottet (Flächenkompostierung), wird zusätzlich schätzungsweise die halbe Jahresfracht der in den Intensivpflegebereichen eingetragenen PGE in den Extensivpflegebereichen deponiert. Während der Verrottung tritt ein Gewichtsverlust der organischen Matrix (Mahd) ein, da ein Teil der Matrix zu CO_2 und Wasser abgebaut wird und der Wasseranteil der Matrix als Silagewasser austritt. Infolgedessen werden die PGE ebenso wie alle anderen schwerlöslichen Metalle dort angereichert, da die PGE grundsätzlich nicht abgebaut werden können. Jedoch können die PGE während des Ab- und Umbaus der sie umgebenden Matrix in andere Bindungsformen (Spezies) überführt werden. Damit kann u. U. eine Zunahme der Mobilität einhergehen. KLÜPPEL et al. (KLÜPPEL, JAKUBOWSKI et al. 1999) haben zu diesem Themenkomplex erste Untersuchungen durchgeführt.

Werden nach dem Gehölzschnitt kontaminierte Holzhackschnitzel (HHS) in den Extensivpflegebereich der straßenbegleitenden Grünflächen verblasen, anstatt gesammelt und zu einer Deponie transportiert zu werden, führen diese HHS im Extensivpflegebereich zu einer zusätzlichen „Belas-

tung“ mit PGE. Da über die Kontamination der Gehölze mit PGE keinerlei Daten vorliegen, ist eine Abschätzung nur schwer durchzuführen. Jedoch ist es aufgrund vorliegender Daten über die Einträge anderer verkehrsbedingter, partikulär emittierter Stoffe (HERPERTZ und KRIEGER 1999) nahe liegend anzunehmen, dass die Gehölze weitaus weniger mit PGE kontaminiert sind als die Mahd oder das Bankettschälgut aus den straßennahen Böden.

Wird beim Schälen der Bankette das Schälgut nicht wie üblich zur Deponie gefahren, sondern im Straßenseitenraum „verschleudert“, werden zusammen mit den übrigen Fremdstoffen auch PGE in den Straßenseitenraum verfrachtet.

Grundsätzlich führen die genannten Pflege Techniken zu einer Verlagerung der PGE vom unmittelbaren Straßenrand in den etwas entfernteren Bereich der Straßenböschungen; diese Verlagerung ist jedoch auf das straßeneigene Grundstück beschränkt. Über die Größe der bei den drei Pflege Techniken verfrachteten Fremdstoffmengen ist nichts bekannt, da keine zielgerichteten Untersuchungen vorliegen. Tendenziell dürfte diese Art der Verfrachtung gegenüber der Verlagerung auf dem Wasser- bzw. Luftpfade relativ gering sein, da die genannten Pflege Techniken selten praktiziert werden. Insbesondere dürfte durch Bankettschälgut, das wie Böden generell höhere PGE-Gehalte aufweist als Grasschnitt und Holzhackschnitzel, nur eine sehr geringe Verfrachtung erfolgen, da das Verschleudern – wenn überhaupt – sehr selten praktiziert wird und die Bankette in der Regel nur in sehr großen Zeitabständen gepflegt werden müsse.

7.3 Das von PGE ausgehende Gefährdungspotenzial

Die in Kapitel 6 dargestellten Untersuchungen lassen die folgenden Beurteilungen zu:

Aufgrund der hohen Affinität von Platin zu Feinwurzeln (BALLACH 1999) und der hohen Transferfaktoren für den Übergang Boden/Pflanze (ECKHARDT und SCHÄFER 1999) können grundsätzlich hohe Einträge von Platin in die Pflanzen auf den straßenbegleitenden Grünflächen erwartet werden. Jedoch wurden bei Pflanzen Stresssymptome erst bei Konzentrationen von Platin in Nährlösungen beobachtet, die schätzungsweise um den Faktor 1.000 über der Konzentrationen liegen, die für das Bodenwasser in straßennahen Böden zu erwarten

sind (BALLACH 1999). Die geringen Konzentrationen des Platins im Bodenwasser können – wie Modellversuche zeigten – darauf zurückgeführt werden, dass maximal 7 % des Platins in löslichen Spezies vorliegen (LUSTIG, ZANG et al. 1997).

Nagetiere reagieren sehr empfindlich auf die Applikation von PGE. Kaninchen sind häufig im straßen nahen Bereich anzutreffen und eignen sich daher für eine Abschätzung des Gefährdungspotenzials der PGE. Die LD₅₀-Dosis für ein 2 kg schweres Kaninchen ergibt sich gemäß Tabelle 9 zu 34 mg Platin(-metall). Bei einem mittleren Gehalt von 3,2 µg/kg Trockensubstanz im Grasschnitt des Intensivpflegebereiches von Autobahnen (HERPERTZ und KRIEGER 1999) müsste einem Kaninchen das Platinextrakt von ca. 105 Mg frischer Mahd aus straßenbegleitenden Grünflächen intravenös appliziert werden, und zwar in Form giftigen Platindichlorides (PtCl₂), damit der Tod des Tieres mit 50-prozentiger Wahrscheinlichkeit eintritt. Dies lässt erkennen, dass für diese Tiere von den Platineinträgen keine Gefahr ausgeht. Die Auswirkungen der PGE-Einträge auf die übrige Fauna kann nicht beurteilt werden, da hierzu keine Daten vorliegen.

Eine Gefährdung des Menschen durch verkehrsbedingte Platineinträge ist, wie die in Kapitel 6 dargestellten Untersuchungen zeigen, zum gegenwärtigen Zeitpunkt nahezu ausgeschlossen. Allerdings ist es ungewiss, wie sich diesbezüglich die weiter steigenden PGE-Einträge auswirken werden. Eine Beurteilung des von Palladium und Rhodium ausgehenden Gefährdungspotenzials ist aufgrund der lückenhaften Datenbasis nicht möglich.

8 Schlussfolgerungen

8.1 Der Einsatz des Katalysators aus dem Blickwinkel einer auf Nachhaltigkeit ausgelegten Entwicklung

Als Folgen des Einsatzes von PGE-haltigen Abgaskonvertern sind nicht allein die PGE-Emissionen zu nennen. Darüber hinaus werden weitere verkehrsbedingte gasförmige Emissionen freigesetzt. Hier sind in erster Linie Lachgas (N₂O) sowie Schwefelwasserstoff (H₂S) zu nennen. Daneben fallen bei der Gewinnung und Verarbeitung von PGE weitere Fremdstoffemissionen an (dieser Themenkomplex war jedoch nicht Gegenstand der hier vorliegenden Arbeit). Der Abgaskonverter stellt demnach aus der Sicht des nachhaltigen Umweltschutzes keine op-

timale Lösung zur Reduzierung der verkehrsbedingten Abgasemissionen dar.

Die mittel- bis langfristige Substitution der bisher verwendeten Kraftstoffe auf Basis fossiler Energieträger durch Wasserstoff (H₂) in Verbindung mit dem System Brennstoffzelle/Elektromotor als Antrieb würde nicht nur die Emission der Treibhausgase reduzieren. Ein Verzicht auf den Abgaskonverter als Reinigungstechnologie wäre dadurch ebenso möglich. Durch diese „Maßnahme“ würde, neben der Vermeidung der Emissionen aus dem Abgaskonverter, die Bildung der mutmaßlich bzw. erwiesenermaßen als toxisch wirkende Stoffe erkannten chemischen Verbindungen, wie Dioxine, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Kohlenwasserstoffe und Stickoxide (NO_x), deutlich reduziert bzw. verhindert werden können. Die betriebliche Straßenunterhaltung würde ebenfalls von der Substitution der bisher verwendeten Kraftstoffe profitieren. Die Entsorgung der anfallenden Reststoffe wäre aufgrund der geringeren Kontamination mit umweltrelevanten Stoffen weniger problematisch durchzuführen. Darüber hinaus wäre ein Verzicht auf Entwässerungseinrichtungen möglich, die der Vorreinigung des Oberflächenabflusses dienen (Abscheider und Absetzbecken). Damit ließen sich die Unterhaltungs- und Betriebskosten für diese Bauwerke reduzieren.

Daher sind Entwicklungen der Automobilindustrie zu begrüßen, die das Ziel haben, Fahrzeuge mit Brennstoffzellen-Antrieben zu verwirklichen.

8.2 Die Einführung von Grenzwerten für PGE

Die Arbeiten des Straßenbetriebsdienst werden in erheblichem Umfang von umweltrechtlichen Auflagen geprägt, da im Rahmen dieser Arbeiten erhebliche Stoffströme zur Verwertung oder Beseitigung anfallen. Die Einführung neuer bzw. die Verschärfung existierender Bestimmungen führt oft zu einer zunehmenden Belastung der Budgets.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass zzt. die Einführung von PGE-Grenzwerten für Böden oder organische Reststoffe wie die Mahd oder die Holzhackschnitzel nicht sinnvoll ist, da gegenwärtig eine Gefährdung durch PGE für die straßenbegleitenden Ökosysteme und den Menschen wenig wahrscheinlich ist. Dieser Schluss folgt unmittelbar aus den geringen Einträgen der PGE, die zudem noch in wenig löslichen metalli-

schen Spezies vorliegen. Jedoch ist die Datenbasis insgesamt noch zu lückenhaft, als dass eine endgültige Beurteilung gegeben werden könnte. Die zu erwartenden Zunahme von PGE-Einträgen aus dem Straßenverkehr lässt auch zukünftig eine Überwachung dieser Einträge in die Umwelt ratsam erscheinen.

8.3 Weiterführende Forschung

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass Forschungsbedarf bezüglich der Verteilung und Wirkungen der PGE in der Umwelt besteht. Während für Platin vergleichsweise viele Daten vorliegen, sind für Palladium und Rhodium nur wenig Daten verfügbar. Allerdings sind die meisten der zu untersuchenden Fragestellungen dem Bereich der Grundlagenforschung zuzuordnen. Im Einzelnen sind die folgenden grundlegenden Fragestellungen von Interesse:

- Werden die PGE während des atmosphärischen Transportes und während der Bodenpassage umgewandelt?
- Welche Auswirkungen haben PGE-Einträge auf die Qualität des Grundwassers?
- Welche PGE-Spezies sind für toxische Wirkungen auf Pflanzen und Tieren verantwortlich?
- Welche Folgen haben Wechselwirkungen der PGE mit anderen Stoffen oder untereinander für Organismen?

Die Beobachtung von verkehrsbedingten Stoffeinträgen in das straßennahe Umfeld im Allgemeinen und der PGE im Besonderen ist dagegen auch von praktischer Bedeutung für die betriebliche Straßenunterhaltung. Die so gewonnenen Daten dienen als Grundlage zur Diskussion und Festlegung von Grenzwerten; sie dienen darüber hinaus auch der Abschätzung des Gefährdungspotenzials, welches von der untersuchten Stoffgruppe ausgeht. Stichproben sind jedoch aufgrund ihrer beschränkten Aussagekraft (s. Kap. 7) nur in geringem Maße für diese Aufgaben heranzuziehen. Wesentlich aussagekräftiger sind die Messungen der PGE-Gehalte im Rahmen von Zeitreihen auf Dauermessstellen. Diese Messungen wurden bisher für Platin und Palladium über eine vergleichsweise kurze Zeit von ca. einem Jahr jeweils an verschiedenen Orten durchgeführt. Um die Einträge der PGE kostengünstig zu erfassen und aussagekräftige

Daten zu erhalten, müssen folgende Bedingungen eingehalten werden:

- Eine quellennahe Messung von PGE im Luftstaub oder/und auf standardisierten Pflanzkulturen (d. h. Messung unmittelbar am Straßenrand) muss gewährleistet sein.
- Das Vorhandensein einer Messstelle zur Ermittlung der Verkehrsbelastung in unmittelbarer Nähe der Dauermessstelle ermöglicht die Bestimmung der Einträge in Abhängigkeit von der Verkehrsbelastung.
- Die Messstelle sollte mit einer Wetterstation zur Erfassung der meteorologischen Randbedingungen kombiniert werden.
- Durch die Einrichtung der Messstelle in der Nähe der mit der Untersuchung beauftragten Institution und/oder durch den Rückgriff auf bereits vorhandenen Messeinrichtungen können Kosten reduziert werden.

Dauermessstellen bieten darüber hinaus gegenüber den auf Stichprobenentnahmen basierenden Untersuchungen den Vorteil, dass die das Ergebnis beeinflussenden Randbedingungen größtenteils erfasst werden können und damit vergleichbare Daten erhalten werden. Eine Dauermessstelle, die die genannten Bedingungen erfüllt, könnte mit relativ geringem Aufwand in die bereits von der Bundesanstalt für Straßenwesen an der A 4 in der Höhe der Ausfahrt Bensberg betriebene Messstelle zur Abgasuntersuchung integriert werden.

9 Zusammenfassung

Der Abgaskonverter, Katalysator oder kurz „Kat“ genannt, stellt das zzt. effektivste Verfahren zur Reinigung der Abgase von mineralölbetriebenen Kraftfahrzeugmotoren dar. Die angewendete Technik führt zu einem erhöhten Stoffumsatz der in den Abgaskonvertern als Katalysator eingesetzten Metalle der Platingruppe. Das Vorhaben, unerwünschte gasförmige Emissionen (Stickoxide, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe) zu verringern bzw. zu vermeiden, führt somit unmittelbar zu einer neuen Quelle von für den Straßenseitenraum fremden Stoffen.

Die Platingruppenelemente (PGE) gehören zu den Schwermetallen, die infolge einer zellphysiologischen Unverträglichkeit mehr oder weniger toxisch sind. Bei regelmäßigem Umgang können allergi-

sche Reaktionen (Reizungen der Haut oder der Schleimhäute, Schnupfen, asthmatische Anfälle) auftreten. Außerdem wurden Anzeichen für kanzerogene Wirkungen von PGE gefunden. Einträge von PGE in die Umweltmedien werden deshalb zunehmend beobachtet und untersucht.

Das Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen hat daher eine Literaturanalyse mit dem Thema „Verkehrsbedingte Einträge der Platingruppenelemente (PGE) in straßenbegleitende Flächen – Analytik und Abschätzung der Folgen auf die straßennahen Ökosysteme und den Menschen“ in Auftrag gegeben, die den aktuellen Wissensstand auf diesem Forschungsfeld aufzeigen soll. Wesentliches Ziel dieser Arbeit war es,

- die Einträge verkehrsbedingter PGE-Emissionen in die straßenbegleitenden Grünflächen zu beschreiben,
- ihre Auswirkungen auf die Vegetation zu beurteilen sowie
- mögliche Folgen für den Menschen darzustellen.

Der Katalysator

Abgaskonverter sollen als nachgeschaltetes Verfahren toxische und andere umweltrelevante Fremdstoffe aus dem Abgas von Kraftfahrzeugmotoren (Stickoxide, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe) entfernen. Dieses Ziel wird durch die Verwendung der PGE Platin, Rhodium sowie Palladium als Katalysatoren erreicht. Dabei müssen die Abgase mit einer möglichst großen katalytisch wirksamen Oberfläche in Kontakt kommen, um eine wirksame Reduzierung der Schadstoffe zu erzielen. Überwiegend werden Konverter in monolithischer Bauweise verwendet. Als Standardverfahren wird der geregelte Drei-Wege-Katalysator eingesetzt, der in einem sehr engen Fenster des Kraftstoff-Luft-Gemisches von ca. 1 (λ -Wert \approx 1) arbeiten muss. Dieses Verfahren besitzt den höchsten Wirkungsgrad hinsichtlich der Entfernung unerwünschter Stoffe aus dem Abgas. Die Aussagen dieses Berichtes basieren auf der verfügbaren und gesichteten Literatur. Aktuelle Entwicklungen ändern nicht die grundlegende Arbeitsweise und die Art der Emissionen eines Katalysators. Eher ist davon auszugehen, dass die Höhe der Emissionsraten gesenkt wird.

Auf der Katalysatoroberfläche des Drei-Wege-Katalysators läuft eine Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionen ab. Kohlenwasserstoffe (unverbrannte

MKW und flüchtige KW) werden zu Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) umgesetzt. Stickoxide (NO_x) werden ebenso wie das toxische Kohlenmonoxid (CO) entfernt. Allerdings laufen auch Nebenreaktionen ab, durch die teilweise – wenn auch in Spuren – toxische Substanzen wie Blausäure (HCN) und Schwefelwasserstoff (H_2S) gebildet werden. Außerdem entsteht Schwefeltrioxid (SO_3), das in der Atmosphäre mit Wasser zu Schwefelsäure (H_2SO_4) reagiert. Als Nebenprodukt der Umsetzung der Stickoxide fällt Lachgas (N_2O) an, eine Verbindung, die (geringfügig) zum Treibhauseffekt beiträgt.

Eigenschaften von PGE

Die sechs Platingruppenelemente (PGE) Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt) gehören zusammen mit den drei Münzmetallen Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Gold (Au) zu der Gruppe der Edelmetalle. Ihr Vorkommen in der Erdkruste ist sehr gering. Das weltweite Vorkommen von Platin wird mit 30.000 Mg und das von Palladium mit 20.000 Mg abgeschätzt. PGE weisen neben den typischen metallischen Eigenschaften wie der Festkörpereigenschaft, der sehr hohen Dichte, dem metallischen Glanz und der elektrischen Leitfähigkeit eine vergleichsweise hohe chemische Resistenz auf. Darüber hinaus sind die PGE auch physikalisch sehr beständig. Besonders hervorzuheben sind die katalytischen Eigenschaften der PGE.

Analytik

Genormte Verfahren für die Analytik von PGE fehlen bisher. Es existiert jedoch eine Reihe verschiedener Analyseverfahren, die in der Lage sind, auch die sehr geringen Mengen zumindest der PGE Platin, Rhodium und Palladium zu bestimmen und zu quantifizieren. Überwiegend werden folgenden Verfahren eingesetzt:

- die Nickeldikomassie in Verbindung mit beispielsweise der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie,
- die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS),
- die voltammetrische Bestimmung.

Eine umfassende Darstellung der analytischen Verfahren zum Nachweis von PGE findet sich in BÖCKER (BÖCKER 1997 a, BÖCKER 1997 b).

Art und Menge der PGE-Emissionen

Die in Abgaskonvertern verwendeten PGE werden nahezu ausschließlich als Partikel emittiert. Zum Bestimmen der Emissionen von PGE werden Versuche auf Rollenprüfständen durchgeführt. Untersuchungen an geregelten Drei-Wege-Katalysatoren ergaben, dass je nach Motortyp, den gewählten Betriebsbedingungen und dem Katalysatoralter im Abgasstrom mittlere Platinkonzentrationen von 7-123 ng/m³ zu finden sind.

Partikelfractionen mit einem Durchmesser von > 10,2 µm dominieren die Platingesamtemissionen. Die Platinemissionen korrelieren dabei auf Grund erhöhter thermischer Belastung und einer dadurch bedingten erhöhten Abriebs auf der Oberfläche des Monolithen positiv mit der Fahrgeschwindigkeit. Aus den Versuchen können folgende Emissionsraten für Platin abgeleitet werden:

- Bundesautobahnen: 0,65 µg/Kfz-km
- Bundes- und Landesstraßen: 0,18 µg/Kfz-km
- Kreisstraßen, innerörtliche Straßen: 0,065 µg/Kfz-km

Fehlfunktionen des Motors können im Vergleich zum Normalbetrieb zu einer um den Faktor 100 höheren Platinemissionsrate führen.

Die jährlichen Gesamtemissionen von Platin werden von HELMERS (HELMERS und KÜMMERER 1999) für das Jahr 1990 mit 100 kg/a, für das Jahr 2018 mit 2.100 kg/a abgeschätzt. Auf Grund des festen Einbauverhältnisses Platin/Rhodium von ca. 5/1 bei der Produktion von Konvertern ergibt sich entsprechend eine Rhodiumemission von ca. 20 kg/a für 1990 und 400 kg/a für 2018.

Transport und Immissionen

Verkehrsbedingte PGE-Emissionen werden über zwei Pfade in die straßennahen Flächen eingetragen:

- den kontinuierlichen, in seiner Intensität schwankenden Luftpfad,
- den diskontinuierlichen Weg durch Oberflächenabflüsse nach Niederschlagsereignissen.

Beide Eintragungspfade werden durch den kurzen Abstand zwischen Emissionsquelle und Immissionsort geprägt.

Da PGE nahezu unlöslich sind, kumulieren die von den Konvertern emittierten Metalle (Größenordnung im Bereich von ppt = ng/m³ Abgas) in den untersuchten Umweltmedien. So werden bereits im Luftstaub Konzentrationen im ppb-Bereich (µg/kg) festgestellt. Die im Grasschnitt aus dem Intensivpflegebereich und in den Banketten von Autobahnen festgestellten Gehalte liegen um 1-2 Zehnerpotenzen höher. Eine weitere Anreicherung insbesondere in Böden und Banketten ist zu erwarten. Auch in Sedimenten von Entwässerungs- bzw. Regenrückhaltebecken wurden Platingehalte in der Größenordnung von ppb gefunden. Die Anreicherung von Platin in Oberböden nimmt mit zunehmenden Abstand von Straßenrand allerdings sehr schnell ab. Vermutlich auf Grund der schlechten Löslichkeit von PGE wurden in untersuchten Straßenabwässern auch nur Gehalte im Bereich von ppt gefunden.

Umweltauswirkungen

PGE können von Pflanzen entweder über die Spaltöffnungen der Blätter (Stomata) oder über die Wurzelhaare aufgenommen werden. Da PGE im Wesentlichen als Partikel und nicht gasförmig emittiert werden, kommt ausschließlich der zweite Aufnahmepfad in Betracht. In Untersuchungen wurde festgestellt, dass insbesondere im Boden vorhandene Huminsäuren, aber auch das auf Bundesfernstraßen als Taustoff eingesetzte Natriumchlorid (NaCl) die Löslichkeit von Platin-, Palladium- und Rhodiumpartikeln begünstigen.

In Modellversuchen wurden an Pflanzen Anlagerungen von Platinsalzen an den Feinwurzeln festgestellt. Als Reaktion auf diese Anlagerungen kommt es zu den bei einem gestörten Wasserhaushalt (Wasserstress) üblichen Schadsymptomen wie

- reduziertes Blattwachstum,
- gleichzeitige Vergrößerung der Wurzelbiomasse und
- Wachstumsverminderung.

Dabei ist zu beachten, dass bei den Modellversuchen die Nährlösungen im Vergleich zu den im Straßenabfluss gemessenen Platingehalten eine um den Faktor 10³ höhere Konzentration aufwiesen.

Ergebnisse über die Wirkung von Palladium und Rhodium auf Pflanzen liegen bisher nicht vor.

Aufnahme von PGE durch Tiere und Menschen

Die chronische Toxizität von PGE auf den Menschen wird durch zwei Wirkungen geprägt:

- Platin, Platinverbindungen, Palladium und seine Verbindungen – im Besonderen die chloridhaltigen Komplexe – können bei sensibilisierten Personen allergische Reaktionen hervorrufen.
- Für Platinverbindungen mit quadratisch-planarer Struktur sowie für Rhodiumchloride wird eine kanzerogene Wirkung diskutiert.

Als Folgen einer chronischen Intoxikation mit PEG treten bei Menschen u. a. Hautekzeme, Rhinitis (Nasenschleimhautentzündung), Entzündungen des oberen und unteren Rachenraums sowie Bronchialasthma auf. Rhodiumtrichlorid sowie Dichlorodiamino-Platin (Cis-Platin) wurden als kanzerogen wirkende Substanzen identifiziert. Cis-Platin wird allerdings auch in der Tumorthherapie (Hoden-, Eierstock- sowie Gehirntumore) eingesetzt.

PGE können von Tieren und Menschen entweder über die Nahrungskette oder inhalativ aufgenommen werden. Verkehrsbedingte PGE-Emissionen gelangen im Wesentlichen über die Atmung in den Körper. Der Vergleich von gemessenen bzw. berechneten Umgebungsluftkonzentrationen von Platin mit dem zzt. gültigen Beurteilungsbereich zeigt, dass die Umgebungsluftkonzentrationen von Platin an Straßen um zwei Größenordnungen kleiner sind als diejenigen, bei denen sensibilisierende Wirkungen von Platin auf Menschen zu erwarten sind. Entsprechende Untersuchungen zu Palladium und Rhodium liegen nicht vor.

Im Tierversuch wurde gezeigt, dass selbst Platindosen von bis zu 50 mg/kg Körpergewicht zu keiner nennenswerten Beeinträchtigung der Stoffwechselfunktionen von Ratten führt. Das größte toxikologische Gefährdungspotenzial geht von dem in der Tumorthherapie eingesetzten cis-Platinkomplex aus.

Diskussion

Zur Frage der Verfrachtung von PGE in tiefere Bodenschichten oder das Grundwasser liegen in der recherchierten Literatur keine Daten vor. Auch eine fundierte und gesicherte Beurteilung der mittel- und langfristigen Folgen dieser Einträge ist nicht möglich. Die vergleichsweise umfangreiche Datenbasis für Platin erlaubt jedoch eine Bestandsauf-

nahme und erste Schlussfolgerungen über die weitere Entwicklung.

Der überwiegende Anteil der PGE wird als sedimentationsfähige Partikel (d. h. Partikel mit einem Durchmesser von $> 10 \mu\text{m}$) emittiert. Es ist davon auszugehen, dass diese Partikel in den straßennahen Flächen deponiert werden. Hochrechnungen der Depositionsmengen von Platin im Intensivpflegebereich des deutschen Fernstraßennetzes kommen auf Werte von ca. 13 kg bis 55,2 kg für das Jahr 1994.

Die in die straßenbegleitenden Grünflächen eingebrachten Stoffe werden durch die Pflegearbeiten des Straßenbetriebsdienstes (Mäharbeiten, Gehölzschnitt, Bankettschälarbeiten) z. T. verlagert: Der kontaminierte Grasschnitt wird häufig im Extensivpflegebereich deponiert, kontaminierte Holzhackschnitzel werden in den Extensivpflegebereich verblasen. Im Falle einer flächigen Verteilung des Bankettschälgutes im Extensivpflegebereich werden PGE auch dorthin verfrachtet. Doch auch diese mögliche Kumulierung von PGE wird in absehbarer Zeit nicht zu Schäden bei dort wachsenden Pflanzen führen. Stresssymptome an Pflanzen wurden erst bei Konzentrationen von Platin in Nährlösungen beobachtet, die um den Faktor 10^3 über der Konzentration liegen, die für das Bodenwasser in straßennahen Böden zu erwarten ist.

Nagetiere reagieren sehr empfindlich auf PGE. Kaninchen sind häufig im straßennahen Bereich anzutreffen und eignen sich daher für eine Abschätzung des Gefährdungspotenzials. Die LD_{50} -Dosis für ein 2 kg schweres Kaninchen ergibt sich aus Versuchen zu 24.888,5 μg Platin (als $[\text{PtCl}_2]$). Demnach müsste einem Kaninchen das Platinextrakt von ca. 39 t frischer Mahd aus straßenbegleitenden Grünflächen intravenös appliziert werden, damit der Tod des Tieres mit 50-prozentiger Wahrscheinlichkeit eintritt.

Eine Gefährdung des Menschen durch verkehrsbedingte Platineinträge ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nahezu ausgeschlossen.

Folgerungen

PGE-haltige Abgaskonverter reinigen nicht nur Motorabgase. Aus ihrem Einsatz resultiert neben PGE-Emissionen auch die indirekte Emission von Lachgas (N_2O), Blausäure (HCN) und Schwefelwasserstoff (H_2S). N_2O trägt zur Verstärkung des Treibhauseffektes bei, HCN und H_2S wirken auf Men-

schen toxisch. Daneben fallen bei der Gewinnung und Verarbeitung von PGE weitere Fremdstoffemissionen an. Der Abgaskonverter stellt aus der Sicht des Umweltschutzes zwar eine geeignete Lösung zur Reduzierung der verkehrsbedingten Abgasemissionen dar, seine erwünschten Effekte werden jedoch mit Nachteilen erkauft. Die mittel- bis langfristige Substitution der bisher verwendeten Kraftstoffe auf Basis fossiler Energieträger durch Wasserstoff in Verbindung mit dem System Brennstoffzelle/Elektromotor als Antrieb könnte ein umweltgerechterer Lösungsansatz sein.

Die Arbeiten des Straßenbetriebsdienstes werden in erheblichem Umfang von umweltrechtlichen Auflagen geprägt. Die Einführung neuer bzw. die Verschärfung existierender Bestimmungen führt oft zu zusätzlichen Ausgaben. Aus der Literaturanalyse sind keine Hinweise zu entnehmen, dass durch eine Festlegung angemessener Grenzwerte für PGE für Böden oder organische Reststoffe mit zusätzlichen Ausgaben zu rechnen ist.

Die vorliegende Untersuchung offenbart einen erheblichen Forschungsbedarf bezüglich der Verteilung und der Wirkungen der PGE in der Umwelt. Dabei kommt der Beobachtung verkehrsbedingter PGE-Emissionen erhebliche praktische Bedeutung zu. Aussagekräftig wären vor allem Messungen im Rahmen von Zeitreihen an Dauermessstellen.

10 Literatur

- ABTHOFF, J., W. ZAHN et al. (1994): „Serieneinsatz von Palladium in Drei-Wege-Katalysatoren mit hoher Leistungsfähigkeit.“ *MTZ – Motor-technische Zeitschrift* 55: 292-297
- ALT, F. et al. (1997): „A contribution to the ecology and enology of platinum.“ *Fresenius J. Anal. Chem.* 357: 1013-1019
- ALT, F., A. BAMBAUER et al. (1993): „Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum.“ *Fresenius J Anal. Chem.* (346): 693-696
- ARTELT, S. (1996): Untersuchungen zur Frage des Gefährdungspotenzials von Katalysator-bürtigen Edelmetall – Emissionen (VPT 05). Edelmetall-Emissionen Abschluss-Präsentationen, Hannover, GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH; Projekträger des BMBF für „Umwelt- und Klimaforschung“
- ARTELT, S., H.-P. KÖNIG et al. (1999): Quantitative Motorstand-Reihenuntersuchungen zur Bestimmung der Platinemissionen aus Automobilabgaskatalysatoren. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 117-128
- BALLACH, H.-J. (1999): Automobilverkehr und Störungen im Wasserhaushalt von Pflanzen. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 217-228
- BALLACH, H.-J. und R. WITTIG (1996): „Reciprocal effects of platinum and lead on the water household of popular cuttings.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 3 (1): 3-9
- BEGEROW, J. und D. L. (1999): Anwendung der Sektorfeld-ICP-MS zur Bestimmung der Hintergrundgehalte der Bevölkerung mit Platinmetallen. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 3-14
- BEYER, J.-M., F. ZEREINI et al. (1999): Platinkonzentrationen in Staubproben aus Frankfurt am Main und Umgebung. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 131-145
- BÖCKER, J. (1997 a): Chromatografie – Instrumentelle Analytik mit Chromatografie und Kapillarelektrophorese. Würzburg, Vogel-Verlag
- BÖCKER, J. (1997 b): Spektroskopie. Würzburg, Vogel-Verlag
- BRUNOLD, C., A. RÜEGSEGGER et al. (1996): Stress bei Pflanzen. Bern-Stuttgart-Wien, Verlag Paul Haupt
- CUBELIC, M., R. PECERONI et al. (1997): „Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallmissionen in Böden.“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 9 (5): 249-258
- DINTER, S. und K. MORITZ (1987): Untersuchung zur Schnittgutbeseitigung. Bergisch Gladbach, BAST: 1-28
- DIRKSEN, F., F. ZEREINI et al. (1999): PGE-Konzentrationen in Böden entlang der Autobahn

- A 45 und A 3 im Vergleich zu Böden im Einflussbereich der Edelmetall verarbeitenden Industrie in Hanau. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 161-169
- DOMESLE, R. (1996): Katalytische Reinigung von Kraftfahrzeug-Abgasen. Edelmetall-Emissionen Abschluss-Präsentationen, Hannover, GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH; Projektträger des BMBF für „Umwelt- und Klimaforschung“
- ECKHARDT, J.-D. und J. SCHÄFER (1999): Pflanzenverfügbarkeit, Boden-Pflanze-Transfer. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 229-238
- EDER, K. und M. KIRCHGEßNER (1996): Metabolische Dosis-Wirkungsbeziehung verschiedener Pt-Verbindungen bei wachsenden, graviden und lactierenden Ratten (VPT 04). Edelmetall-Emissionen, Abschluss-Präsentationen, Hannover, GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH; Projektträger des BMBF für „Umwelt- und Klimaforschung“
- ESCHNAUER, H. R. (1999): Schadstoff-Verminderung in Kfz-Abgasen durch Regelung des Kraftstoff-Gemisches mit der Lambda-Abgas-Sonde. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 107-116
- EYER, P. (1994): Gasförmige Verbindungen. Lehrbuch der Toxikologie. H. MARQUARDT und S. G. SCHÄFER. Mannheim, BI Wissenschaftsverlag. 1: 550-570
- FARAGO, M. E. (1996): „Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom.“ *Fresenius J Anal Chem* 354: 660-663
- GIFHORN, A. und R. MEYER-PITROFF (1998): „Einfluss Abgas-spezifischer Parameter auf die N₂O-Bildung am Pd/Rh-Katalysator.“ *MTZ motortechnische Zeitschrift* 59 (6): 378-383
- GOLWER, A. und F. ZEREINI (1998): „Anreicherung anorganischer Stoffe in Sedimenten eines Versickerungsbeckens der Bundesautobahn A 3 bei Frankfurt am Main.“ *Straße und Autobahn* (4): 189-199
- GREENWOOD, N. N. und A. EARNSHAW (1988): *Chemie der Elemente*. Weinheim, VCH – Verlag Chemie
- HEES, T., B. WENCLAWIAK et al. (1998): „Distribution of PGE in environmental and clinical matrices.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 5 (2): 105-111
- HEINRICH, E., G. SCHMIDT et al. (1996): „Determination of Platin-Group-Elements (PGE) from catalytic converters in soil by means of dicomasy and INAA.“ *Fresenius J Anal Chem* 354: 883-885
- HELMERS, E. (1997): „Platinum emission rate of automobiles with catalytic converters.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 4 (2): 100-103
- HELMERS, E. und K. KÜMMERER (1999): „Anthropogenic platinum fluxes: quantification of sources and sinks, and outlook.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 6 (1): 29-36
- HELMERS, E. und N. MERGEL (1997): „Platin in belasteten Gräsern – Anstieg der Emissionen aus PKW-Abgaskatalysatoren.“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 9 (3): 147-148
- HELMERS, E., N. MERGEL et al. (1994): „Platin in Klärschlammasche und an Gräsern.“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 6 (3): 130-134
- HELMERS, E., M. SCHWARZER et al. (1998): „Comparison of palladium and platinum in environmental matrices: palladium pollution by automobile emissions?“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 5 (1): 44-50
- HERPERTZ, S. und B. KRIEGER (1999): Untersuchungen zur Schnittgut-Verwertung Teil IV. Bergisch Gladbach, Bundesanstalt für Straßenwesen
- ELSENHANS, A. F. und E. WIBERG (1985): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin, Walter de GRUYTER
- HOUGHTON, J. (1997): *Globale Erwärmung*. Berlin, Springer
- INACKER, O. und R. MALESSA (1996): Experimental-Studie zum Austrag von Platin aus Automobil-Abgaskatalysatoren (VPT 03). Edelmetall-Emissionen, Abschluss-Präsentationen, Hannover, GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH; Projektträger des BMBF für „Umwelt- und Klimaforschung“

- KAISER, T., W. SCHWARZ et al. (1998): Platingruppenelemente. Einträge von Stoffen in Böden – eine Abschätzung des Gefährdungspotenzials. L. Verlag. Berlin: 1-31
- KLÜPPEL, D., N. JAKUBOWSKI et al. (1999): Platin-Speziation in pflanzlichen Material mittels HPLC-ICP-MS. Emissionen von Platinmetallen-Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer
- KÖNIG, H. P., R. F. HERTEL et al. (1992): „Determination of Platinum Emissions from a Three-Way-Catalyst-Equipped Gasoline Engine.“ *Atmospheric Environment* 26A (5): 741-745
- KÜMMERER, K. (1999): Relevanz von Platinemissionen durch Krankenhäuser. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 191-203
- LASCHKA, D. et al. (1999): Biomonitoring verkehrsbedingter Platin-Immissionen. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 181-189
- LASCHKA, D., T. STRIEBEL et al. (1996): „Platin im Regenabfluss einer Straße.“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 8 (3): 124-129
- LÜLLMANN, H., K. MOHR et al. (1996): Taschenatlas der Pharmakologie. Stuttgart, Thieme-Verlag
- LUSTIG, S. (1997): Platinum in Environment – Car-Catalyst Emitted Platinum: Transformation Behaviour in Soil and Accumulation in Plants (Speciation Investigations). Dissertation an der Univ. München, Herbert Utz Verlag Wissenschaft
- LUSTIG, S., R. SCHIERL et al. (1997): „Platin in Umweltkompartimenten: Deposition, Verteilung sowie Bedeutung für den Menschen und sein Arbeitsnetz – Stand und Forschungsbedarf.“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 9 (3): 149-152
- LUSTIG, S., S. ZANG et al. (1997): „Influence of micro-organisms on the dissolution of metallic platinum emitted by automobile catalytic converters.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 4 (3): 141-145
- MARQUARDT, H. und S. G. SCHÄFER (1994): Grundzüge der Toxikologie. Lehrbuch der Toxikologie. H. MARQUARDT und S. G. SCHÄFER. Mannheim, BI Wissenschaftsverlag. 1: 1-4
- NACHTIGALL, D., H. KOCK et al. (1996): „Platinum solubility of a substance designed as a model for emission of automobile catalytic converters.“ *Fresenius J Anal Chem* (354): 742-746
- PEICHL, L., M. WÄBER et al. (1994): „Schwermetallmonitoring mit der Standardisierten Graskultur im Untersuchungsgebiet München – Kfz-Verkehr als Antimonquelle?“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 6 (2): 63-69
- PUCHELT, H., J.-D. ECKERHARDT et al. (1995): Texte und Berichte zum Bodenschutz – Einträge von Platingruppenelementen (PGE) aus Kfz-Abgas-Katalysatoren in straßennahe Böden. Karlsruhe, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: 15
- RANKENBURG, K. und F. ZEREINI (1999): Verteilung und Konzentration von Platingruppenelementen (PGE) im Boden entlang der Autobahn Frankfurt-Mannheim. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 205-214
- REICHEL, F.-X. (1997): Taschenatlas der Toxikologie. Stuttgart, Thieme-Verlag
- ROSNER, G. und R. MERGET (1999): Abschätzung des Gesundheitsrisikos von Platinemissionen aus Automobilabgaskatalysatoren. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 293-313
- SCHÄFER, S. G., B. ELSENHANS et al. (1994): Metalle. Grundzüge der Toxikologie. H. MARQUARDT und S. G. SCHÄFER. Mannheim, BI Wissenschaftsverlag. 1: 504-549
- SCHUSTER, M., M. SCHWARZER et al. (1999): Bestimmung von Palladium in Umweltkompartimenten. Emissionen von Platinmetallen-Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 55-66
- SKERSTUPP, B. und H. URBAN (1999): Zur Löslichkeit und Speziestransformation von Platin aus Abgaskatalysatoren durch Huminsäuren. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 249-258

- STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie – eine Einführung in die Chemie der wässrigen Lösungen. Stuttgart, Teubner Verlag
- WÄBER, M., L. PEICHL et al. Biomonitoring verkehrsbedingter Platin-Emissionen im Untersuchungsgebiet München mit dem Verfahren der standardisierten Graskultur. München, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz und Wasserforschung: 1-13
- WOKAUN, A. (1999): Erneuerbare Energien. Stuttgart, Teubner-Verlag
- ZEREINI, F. (1997): Zur Analytik der Platingruppenelemente (PGE) und ihrer geochemischen Verteilungsprozesse in ausgewählten Sedimentgesteinen und anthropogen beeinflussten Umweltkompartimenten Westdeutschlands. Aachen, Shaker Verlag
- ZEREINI, F., F. DIRKSEN et al. (1998): „Sources of Anthropogenic Platinum-Group Elements (PGE): Automotive Catalysts versus PGE-Processing Industries.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 5 (4): 223-230
- ZEREINI, F. und A. GOLWER (1999): Geochemisches Verhalten von Platinmetallen aus Autoabgaskatalysatoren in Sedimenten und im Wasser aus einem Versickerbecken. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 259-266
- ZEREINI, F., B. SKERSTRUPP et al. (1997): „Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations.“ *The Science of the Total Environment* (206): 137-146
- ZEREINI, F. und H. URBAN (1999): Anwendung der Nickelsulfid-Dokimasie zur Bestimmung von Platingruppenelementen (PGE) in Umweltmaterialien mittels Graphitrohr-AAS. Emissionen von Platinmetallen – Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. F. ZEREINI und F. ALT, Heidelberg, Springer: 97-104

Band 2

**Verkehrsbedingte Einträge von Naphthalin
und Methyl-tertiär-Butylether im Aufwuchs
straßenbegleitender Grünflächen und Bankette**

Bericht zum Projekt 99 657

von

Karl Moritz

Frank Beer

Herrmann Wirtz

1 Anlass und Ziel

Im Rahmen der „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung – Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“ wurden Gras- und Gehölzproben aus dem Straßenbegleitgrün auf ihren Gehalt an verschiedenen, für verkehrsbedingte Emissionen typischen Stoffen und Stoffgruppen untersucht. Die Ergebnisse zeigen ebenso wie andere Untersuchungen aus letzter Zeit zu derselben Fragestellung, dass sich das Emissionsverhalten der Kfz nach Einführung des Abgaskatalysators wesentlich geändert hat. Bekannte, aus der Kraftstoffverbrennung resultierende Stoffe wie z. B. Blei oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Dioxine sind rückläufig, andere Stoffe und Stoffgruppen kommen als verkehrsbedingte Emission neu hinzu. Hierzu gehört insbesondere Methyl-tertiär-Butylether (MTBE), der Kraftstoffen als Antiklopffmittel zugesetzt wird. Darüber hinaus erlangt Naphthalin zunehmend Bedeutung. Für Naphthalin ist in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) ein Prüfwert in Sickerwasser festgeschrieben. Es ist in bituminösen Fahrbahndecken enthalten.

Daten über Gehalte dieser beiden organischen Fremdstoffe in Aufwuchs und Boden straßenbegleitender Grünflächen fehlen bisher. Für Naphthalin als Einzelparameter ist in der BBodSchV ein Sickerwasser-Prüfwert von 2 µg/l festgelegt. Für MTBE ist bisher noch kein Grenzwert für Gehalte in Umweltmedien festgeschrieben, allerdings gilt diese Substanz als persistent und besitzt wie Naphthalin eine für organische Verbindungen vergleichsweise hohe Wasserlöslichkeit, sodass ein Eintrag in das Grundwasser nicht ausgeschlossen werden kann.

Auch wenn beide Verbindungen leichtflüchtig sind, ist nicht auszuschließen, dass sie sich an den Pflanzenaufwuchs des unmittelbaren Straßenseitenraumes anlagern und/oder in die Bankettböden gelangen. Eine so mögliche zusätzliche Verunreinigung dieser Materialien mit den genannten Fremdstoffen erschwert ihre Entsorgung.

Auf Veranlassung des Bundesministeriums für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen (BMVBW) sollen daher im Rahmen des Projektes „Verkehrsbedingte Einträge von Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ Immissionen dieser Verbindungen zunächst stichprobenartig ermittelt werden.

2 Eigenschaften und verkehrsbedingte Quellen der Stoffe

2.1 Naphthalin

Der Straßenverkehr gehört (neben dem Hausbrand) zu den Hauptverursachern der Emission von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Bei vielen Mitgliedern dieser Stoffgruppe besteht der begründete Verdacht einer Krebs erzeugenden Wirkung. Dies wirkt sich auch in der umweltrechtlichen Praxis aus. Sowohl für einzelne Verbindungen als auch für die Stoffgruppe sind in fast allen umweltrelevanten Regelwerken Grenzwerte festgelegt. Obwohl in Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, dass die auf die Kraftstoffverbrennung zurückzuführenden spezifischen „heißen“ PAK-Emissionen als Folge der Einführung des Katalysators zurückgehen, muss aufgrund des steigenden Verkehrsaufkommens und der damit einhergehenden Zunahme anderer verkehrsbedingter PAK-Quellen (Fahrbahn- und Reifenabrieb) kurz- und mittelfristig eher mit einer Zunahme der verkehrsbedingten Emissionen gerechnet werden. Im Rahmen des Projektes „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung – Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“ [HERPERTZ/KRIEGER, 1999] ergaben sich Hinweise, dass die PAK-Einträge in die straßennahen Flächen auch wesentlich von diesen „kalten“ Quellen bestimmt werden.

Über den Oberflächenabfluss gelangen diese PAK in den Straßenrandbereich. Naphthalin als einfachster PAK zeichnet sich durch eine im Vergleich zu anderen PAK hohe Wasserlöslichkeit aus, sodass eine Kontamination des Grundwassers und eine Aufnahme durch Pflanzen möglich scheinen. Naphthalin setzt sich aus zwei Benzolkernen zusammen (2-Ring-System). Bild 1 zeigt eine schematische Darstellung des Naphthalin-Moleküls.

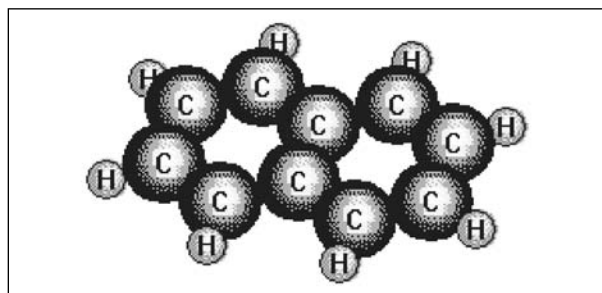


Bild 1: Schematische Darstellung von Naphthalin

Fahrbahnabrieb

Bindemittel für Fahrbahndeckschichten enthalten je nach verwendetem Produkt eine unterschiedliche Verteilung von PAK-Verbindungen. Das zurzeit im Straßenbau verwendete Bitumen (alt: B80, nach DIN EN 12591: Bitumen 70/100) weist gegenüber früher verwendeten Materialien um bis zu drei Zehnerpotenzen geringere PAK-Gehalte auf (Bild 2). Bitumen 70/100 enthält als wesentlichen Anteil der PAK-Verbindungen neben Phenanthren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen auch Naphthalin. Die Gehalte liegen im Bereich zwischen 1 und 8 mg/kg. Diese Daten reichen jedoch nicht aus, um Emissionsraten für PAK infolge des Fahrbahnabriebs zu bestimmen, da auch zeitabhängige Umwandlungsprozesse in der bituminösen Deckschicht infolge von Licht und Wärmestrahlung berücksichtigt werden müssen. Die Identifikation von Naphthalin als wesentlicher Anteil der PAK-Verbindungen ist insofern von Bedeutung, als für Naphthalin in der BBodSchV ein Sickerwasser-Prüfwert festgelegt ist.

Reifenabrieb

Bei der Reifenherstellung werden den Rohstoffen zur Verbesserung der Laufeigenschaften ca. 10-Gew.-% so genannte Weichmacher zugegeben. Die Gruppe der Weichmacher umfasst unterschiedliche Öle, in denen PAK-Konzentrationen von bis zu ca. 600 mg/kg gefunden werden. Als PAK-Hauptkomponenten können Triphenylen,

Chrysen und Benzo[b/j/k]fluoranthen identifiziert werden. Naphthalin ist im Reifenabrieb nicht enthalten [HERPERTZ/TEGETHOF, 2001].

Kanzerogenität

Das Handbuch der Umweltmedizin diskutiert ausführlich die Frage der Kanzerogenität von PAK. PAK können Haut- und Lungenkrebs hervorrufen, wobei die Gefahr von Hautkrebs durch leicht anwendbare Schutzmaßnahmen relativ gering geworden ist. Die Gefahr von Lungenkrebs hingegen ist durch die Aufnahme von Staub- und Rußpartikeln über den Luftweg wesentlich größer. Als Maßstab für die kanzerogene Belastung durch PAK-Immisionen wird Benzo[a]pyren verwendet. In der qualitativen Einstufung der Gefährdung (MAK-Werteliste) wird Naphthalin nicht erwähnt [POTT/HEINRICH, 1992].

Toxizität

Für den Menschen kann eine potenzielle Aufnahme von PAK über die Nahrungskette (Fleisch von landwirtschaftlichen Nutztieren, die PAK-belastetes Futter aufgenommen haben) „... als völlig unbedenklich gewertet werden“ [LUSKY et al., 1993]. Die für den Menschen unmittelbar tödlich wirkende Dosis („LD 50 – Letale Dosis für 50 % der Versuchstiere“) an Naphthalin liegt bei 5-15 g/kg Körpergewicht.

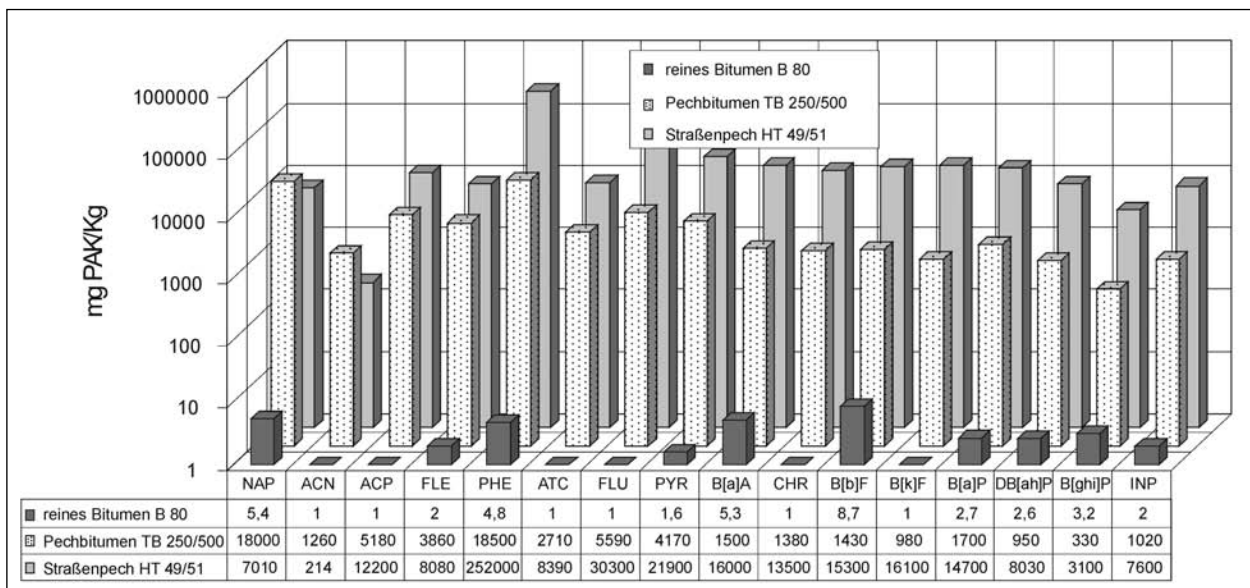


Bild 2: PAK-Gehalte in heutigen (Bitumen 80, neu 70/100) und früher verwendeten Deckschicht-Bindemitteln. Die Ordinate ist logarithmisch skaliert. Quelle: GRAF/IMRECKE, 1998

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass verkehrsbedingte Emissionen von Naphthalin im Wesentlichen durch Fahrbahnabrieb verursacht werden. Als der einfachste PAK weist es große Wasserlöslichkeit sowie einen hohen Dampfdruck auf. Ein Transport in das Grundwasser sowie den pflanzlichen Aufwuchs neben Verkehrswegen kann aufgrund von Untersuchungsergebnissen nicht ausgeschlossen werden.

Für Naphthalin wurde deshalb in der BBodSchV ein Sickerwasser-Grenzwert von 2 µg/l festgelegt.

Abschätzungen zeigen allerdings, dass schon 10 Meter neben viel befahrenen Straßen die zusätzlichen verkehrsbedingten PAK-Belastungen von Pflanzen die Größenordnung der Hintergrundbelastung erreichen und mit weiterer Entfernung rasch noch weiter abnehmen [HERPERTZ/TEGETHOF, 2001], sodass eine eventuelle Überschreitung des Prüfwertes nur in unmittelbarer Nähe der Straßen zu besorgen ist. Dieses Projekt soll deshalb Voraussetzungen für eine Abschätzung des Einflusses der Fahrbahndeckschichten auf die Immissionen von PAK schaffen.

2.2 Methyl-tertiär-Butylether (MTBE)

Ein wichtiges Qualitätsmerkmal eines Vergaserkraftstoffes ist seine Klopfestigkeit¹, die von der chemischen Zusammensetzung des Kraftstoffes abhängig ist. Die Bewertung erfolgt durch Vergleichen des zu prüfenden Benzins mit einer Referenzmischung von 2.2.4-Trimethylpentan mit der definierten Researchoktanzahl (ROZ) 100 und n-Heptan mit ROZ 0 in genormten Testmotoren. Die Klopfestigkeit eines Benzins kann durch Zusatz von Antiklopfmitteln erhöht werden. Das bewährteste und wirksamste, Bleitetraethyl $Pb(C_2H_5)_4$, wurde aus Gründen des Umweltschutzes verboten. Eine der Möglichkeiten zur Benzinveredelung ist der Zusatz von Ethern. Zu ihrer Herstellung werden Olefine (wie Isobuten) mit Alkoholen (vorzugsweise billigem Methanol) an sauren Ionenaustauschkatalysatoren umgesetzt. Die entstehenden Ether sind niedrigsiedende, hochoktanige Kraftstoffkomponenten.

¹ Die Klopfestigkeit ist ein Maß für die Neigung eines Benzins, im Ottomotor zu „klopfen“. Unter Klopfen versteht man durch vorzeitige Zündung (Selbstzündung) des Benzindampf-Luft-Gemisches im Motor hervorgerufene Schläge auf den Kolben, während sich dieser noch im Kompressionstakt befindet.

Einer der billigsten und am einfachsten herzustellenden Ether ist Methyl-tertiär-Butylether. MTBE hat einen Siedepunkt von 55 °C und eine ROZ von 108. Außerdem weist MTBE hervorragende Eigenschaften im Treibstoff auf (keine Entmischung sowie tieferer Benzingemischdampfdruck als bei Verwendung von Ethanol). Nach der „Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe“ (VwVwS vom 17.5.1999) ist MTBE der Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend) zuzuordnen, löst sich aber relativ gut in Wasser (51 g/l bei 20 °C), führt zu schlechtem Geruch und Geschmack, wandert schnell in den Grundwasserleiter, ist resistent gegen mikrobiellen Abbau und sehr schwer mittels Wasseraufbereitung zu entfernen [ROESSLER, 1999]. Bild 3 zeigt eine schematische Darstellung.

MTBE wird seit Ende der 70er Jahre in den USA und seit Mitte der 80er Jahre in Deutschland dem Kraftstoff zugesetzt, um die Oktanzahl zu erhöhen und – als Folge eines verbesserten Verbrennungsverhaltens – den Schadstoffausstoß von Kraftfahrzeugen zu verringern. Nach einer Information des Instituts für Mineralogie/Umweltanalytik der Universität Frankfurt enthalten in Deutschland vertriebene Super-Plus-Kraftstoffe durchschnittlich 7,7 Prozent MTBE; aus Messungen der Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle aus den Jahren 1992/93 (Forschungsbericht 502, 1994) gehen MTBE-Gehalte von 0,2 Prozent für das bleifreie Normalbenzin und 1,7 Prozent für das bleifreie Superbenzin hervor. Aus diesen Zahlen errechnet sich für das Jahr 1997 in Deutschland ein Gesamtverbrauch von ca. 450.000 Tonnen MTBE als Kraftstoffzusatz [PÜTTMANN/EICHLER].

Toxizität, Kanzerogenität

Über mögliche toxische oder kanzerogene Auswirkungen auf Menschen liegen bislang keine gesi-

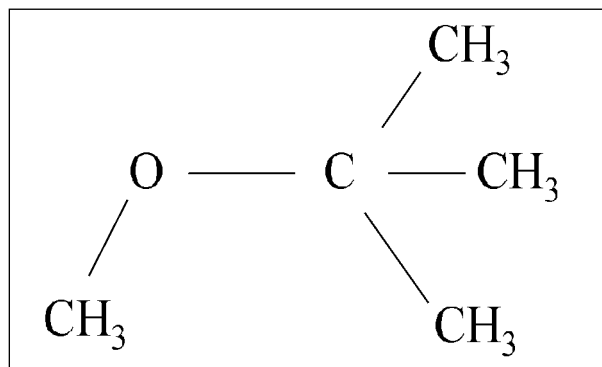


Bild 3: Schematische Darstellung von MTBE

cherten Erkenntnisse vor. MTBE wird im Handbuch der Umweltmedizin [WICHMANN et al., 1992] noch nicht erwähnt. Bereits aus dem Jahr 1992 stammen allerdings erste Berichte über Gesundheitsbeschwerden, die mit MTBE in der Luft in Verbindung gebracht wurden. In Fairbanks, Alaska, wurden Probleme von Raffineriearbeitern wie Kopfschmerzen, Schwindel, Augenreizung, Nasen- und Rachenbrennen sowie Übelkeit auf MTBE in der Luft zurückgeführt. Untersuchungen zur akuten Toxizität bei Versuchstieren (Ratten, Kaninchen) führten bei subkutaner Applikation von MTBE ab Werten von 4 – 10 g/kg Körpergewicht zum Tod (LD50) [Chemische Datenblätter MTBE, UBA, 1999].

Eine kanzerogene Wirkung von MTBE wird diskutiert [SQUILLACE et al., 1998], ist aber bislang nicht nachgewiesen.

3 Auswahl der Untersuchungsflächen

Im Rahmen dieses Projektes wurden zunächst Gras- und Bodenproben von Untersuchungsflächen an der A 4 zwischen den Anschlussstellen Moitzfeld und Bensberg genommen und für die Entwicklung der Analyseverfahren genutzt. An diesen Proben konnten weder Naphthalin noch MTBE nachgewiesen werden.

Im Rahmen der „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung – Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“ wurden u. a. MKW-Gehalte an/in Grasproben aus dem Intensiv-Pflegebereich von Autobahnen bestimmt. Dabei wurden auch MKW-Gehalte von > 3 g/kg Trockensubstanz (TS) gefunden. Eine gesicherte Korrelation zwischen der Höhe der Analysenwerte und der Verkehrsbelastung konnte nicht nachgewiesen werden. Im Rahmen des Projektes „Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“ wurden die zehn Untersuchungsflächen der Untersuchungen zur Schnittgutverwertung mit den höchsten MKW-Gehalten erneut beprobt und die Grasproben für den Methodenvergleich herangezogen.

Für dieses Projekt wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass hohe MKW-Gehalte auch hohe MTBE-Gehalte erwarten lassen. Als Folge der

Untersuchungsfläche	DTV (2000)
A 1, Fahrtrichtung Bremen/Höhe Osnabrück, km 243,5 – 242,5	60.364
A 2, Fahrtrichtung Dortmund/Höhe Beckum, km 388,5 – 389,5	64.849
A 3, Fahrtrichtung Emmerich/Höhe Hünxe, km 51 – 50	53.832
A 3, Fahrtrichtung Duisburg/Höhe Mettmann, km 88 – 87	102.304
A 4, Fahrtrichtung Köln/Höhe Freudenberg, km 145 – 144	31.027
A 4, Fahrtrichtung Köln/Höhe Bensberg, km 93 – 92	71.686
A 4, Fahrtrichtung Olpe/Höhe Bensberg, km 92 – 93	52.592
A 59, Fahrtrichtung Düsseldorf/Höhe Monheim, km 11 – 10	39.365
A 59, Fahrtrichtung Leverkusen/Höhe Benrath, km 2,5 – 3,5	47.686
A 61, Fahrtrichtung Köln/Höhe Großheide, km 19,5 – 20,5	47.146

Tab. 1: Zusammenstellung der Untersuchungsflächen

knappen finanziellen und personellen Ressourcen wurde deshalb entschieden, dieselben Untersuchungsflächen zu beproben wie für den Methodenvergleich und die erforderlichen Gras- und Bodenproben gleichzeitig zu nehmen. Insgesamt wurden 10 Strecken in die Untersuchung einbezogen.

Einzelheiten zu den Untersuchungsflächen sind im Bericht zum Projekt „Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“ [MORITZ/WIRTZ, 2002] enthalten. Tabelle 1 stellt die Untersuchungsflächen zusammen. Naphthalingehalte wurden nur für die UFL an der A 1, A 4, A 59 und A 61 bestimmt.

4 Untersuchungsmethoden

4.1 Allgemeines

Das Untersuchungsprogramm sah vor, an insgesamt 10 Probenahmestellen jeweils eine Gras- und eine Bodenprobe zu nehmen und diese Proben jeweils auf ihre Gehalte an Naphthalin und MTBE analysieren zu lassen. Die insgesamt 40 Analysen wurden ausgeschrieben. Fünf Labors wurden aufgefordert, ein Angebot abzugeben; drei Labors haben schriftlich abgesagt, zwei Labors haben auf die Ausschreibung nicht geantwortet. Der Grund für diese Zurückhaltung scheint darin zu liegen, dass es in Deutschland zzt. kein genormtes Verfah-

ren für die analytische Bestimmung von MTBE gibt [BEER et al., 2002]. Das Institut für Mineralogie/ Umweltanalytik der Universität Frankfurt hat zwar ein Verfahren entwickelt, MTBE in Wasserproben in Konzentrationen von weniger als 0,1 Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$) direkt zu bestimmen. Das Verfahren, eine Kopplung von Gaschromatografie mit Massenspektrometrie, wird erfolgreich eingesetzt. Das Institut war jedoch auf Grund der Aktualität des Themas MTBE ausgelastet und hat deshalb kein Angebot abgegeben. Zudem wurde das Verfahren speziell für die Untersuchung von Wasserproben entwickelt; die Bestimmung von MTBE an/in Pflanzen und Böden scheint zwar möglich, war aber nicht Entwicklungsziel.

Ein gleichartiges Problem existiert bei der quantitativen Bestimmung von an Grünschnitt angelagerten, verkehrsbedingten Mineralölkohlenwasserstoffen. Hier gibt es zwar eine europäische Empfehlung für die Untersuchung von Böden (ISO/TR 11046) und eine europäische Norm für die Untersuchung von Wasser (EN ISO 9377-2), die mengenmäßige Bestimmung des verkehrsbedingten Anteiles von MKW ist bislang jedoch nicht möglich.

Zum Zeitpunkt der Ausschreibung wurde in der BASt vom Referat „Chemische Grundlagen, Umweltschutz, Labordienst“ ein Gaschromatograf mit massenselektiver Detektion (GC/MSD) beschafft. Dieses Gerät erlaubt die quantitative Detektion der nachgefragten Verbindungen (Naphthalin, MTBE). Im Rahmen des Projektes „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ wurde deshalb ein speziell auf die Untersuchung von für den Straßenbetrieb interessanten Materialien ausgerichtetes Analyseverfahren entwickelt (s. Kapitel 4.3). Das für die Beschaffung und Vorbereitung der zu untersuchenden Materialien notwendige Probennahmeverfahren wurde in Zusammenarbeit mit dem Referat „Betriebliche Straßenunterhaltung, Naturschutz“ erarbeitet und erprobt. Die Probenahme für die Projekte „Verkehrsbedingte Einträge von Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ und „Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“ erfolgte nach diesem Verfahren.

4.2 Probenahme

Die Proben für diese Untersuchung wurden im August 2001 (nach Ende der Sommerferien) unmittelbar vor der praxisüblichen Mahd von Hand gezogen. Dazu wurden innerhalb eines 1 km langen Streckenabschnittes (UFL) fünf verschiedene Probenahmeflächen (PNF) festgelegt (Entfernung zwischen den einzelnen PNF jeweils 200 m). Jede dieser PNF war 1 x 1 m groß.

4.2.1 Grasproben

An den fünf ausgewählten PNF einer UFL wurde der Pflanzenaufwuchs bis auf eine Höhe von 2 bis 3 cm von Hand (Schiere, Akku-betriebener Grasschneider) abgemäht und das Schnittgut aufgenommen.

Mischproben

Jeweils die Hälfte des Schnittgutes jeder PNF wurde in einer Edelstahlschüssel (Inhalt ca. 30 l) zu einer Mischprobe vereinigt, die die gesamte UFL repräsentierte. Diese Schnittgutmenge wurde manuell durchgemischt und in Probenbehälter mit 2 l Rauminhalt gefüllt.

Einzelproben

Die zweite Hälfte des Schnittgutes wurde in eine kleinere Edelstahlschüssel (Inhalt 8,3 l) gefüllt und unmittelbar an der PNF manuell gemischt. Aus dieser Menge wurde ein Probenbehälter von 1 l Rauminhalt gefüllt.

Als Probenbehälter wurden Weithals-Standflaschen aus Duran-Braunglas mit Schliffstopfen verwendet. Die Probenbehälter wurden beschriftet und für den Transport zum Analysenort in eine mit Kühlelementen bestückte Styropor-Isobox gegeben. Um ein Verdunsten der leicht flüchtigen Verbindungen während des Transportes zu vermeiden, wurden die Schliffstopfen der Flaschen zusätzlich mit Teflonmanschetten abgedichtet. Am Analysenort wurden die Proben eingefroren und bis zu Analyse bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

4.2.2 Bodenproben

Die Bodenproben wurden unmittelbar nach den Grasproben entnommen. Dazu wurde die abgemähte Fläche in vier gleiche Teile (je $0,25\text{ m}^2$) geteilt und in der Mitte jeder Teilfläche mittels Probenbohrer eine Bodenprobe gezogen. Von den vier

Einstichen pro PNF wurden die jeweils diagonal liegenden mit A (von der Fahrbahn aus gesehen vorn links und hinten rechts) bzw. als B (vorn rechts, hinten links) bezeichnet.

Mischproben

Die Probenanteile A der fünf PNF pro UFL wurden aus dem Bohrstock in einer Kunststoffwanne gesammelt, manuell durchgemischt und aus der Gesamtmenge ein 2-l-Probenbehälter befüllt.

Einzelproben

Die Probenanteile B der PNF wurden aus dem Bohrstock entnommen, in einer Kunststoffwanne manuell gemischt und von dort in einen 1-l-Probenbehälter gefüllt.

Als Probenbehälter wurden Weithals-Standflaschen aus Duran-Braunglas mit Schliffstopfen verwendet. Die Probenbehälter wurden beschriftet und bis zur Analyse gleich behandelt wie die Grasproben.

4.3 Analytische Verfahren

4.3.1 Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether

Bestimmung von MTBE in Grasproben mittels SPME-GC/MS

Zur analytischen Bestimmung von MTBE wird in der Regel ein Gaschromatograf in Verbindung mit einem Massenspektrometer (GC/MS) eingesetzt. MTBE ist eine leichtflüchtige Verbindung mit einer Siedetemperatur von nur 55 °C. Das Entweichen von MTBE während der Probenvorbereitung und der analytischen Bestimmung muss deshalb unbedingt vermieden werden. Eine geeignete Probenvorbereitungstechnik ist die Anreicherung von MTBE aus dem wässrigen Eluat der Grasproben mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction, SMPE), bei der eine Carboxen-PDMS-Faser der Schichtdicke 75 µm eingesetzt wurde.

Dazu wurden 20 g einer Grasprobe mit 80 ml destilliertem Wasser eine Stunde auf der Schüttelmaschine eluiert und anschließend eine Stunde stehen gelassen. 4 ml der überstehenden Lösung wurden dekantiert, mit 1 g NaCl versetzt und anschließend unter Rühren eine Stunde mit der Mikrofaser extrahiert. Die Faser wurde in das Injektionssystem des GC/MS gebracht und die zuvor

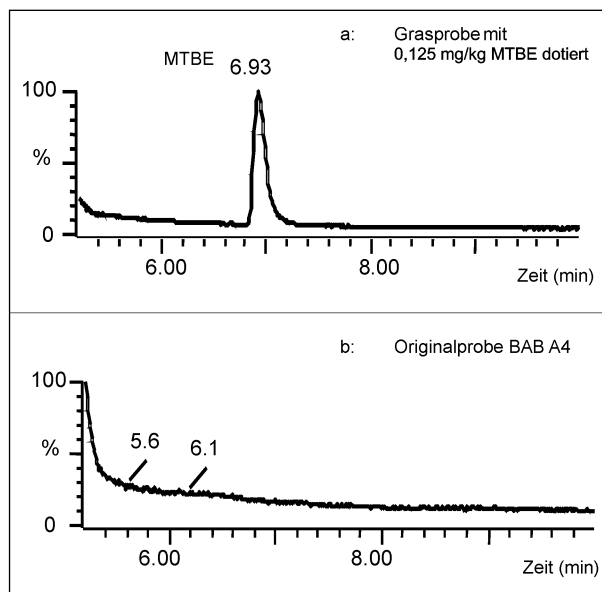


Bild 4: Gegenüberstellung der Chromatogramme von Grasproben mit und ohne MTBE

extrahierten Substanzen bei 200 °C desorbiert. Die auf der Säule getrennten Substanzen wurden bei folgenden Bedingungen massenselektiv detektiert: Probenaufgabe splitless, Injektortemperatur 250 °C, GC-Säule: SE 54 60 m x 0,25 mm, Temperaturprogramm: 35 °C (6 min halten), bis 250 °C (25 °C/min), 4 min halten. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Mehrere Grasproben, die auf Banketten der BAB A 4 genommen wurden, wurden auf diese Weise analysiert. In Bild 4 ist das Chromatogramm einer Originalprobe (b) dem einer mit 0,125 mg/kg MTBE dotierten Grasprobe (a) gegenübergestellt. Der massenselektive Peak für MTBE liegt bei einer Retentionszeit von 6,93 Minuten. Der Nachweis für MTBE in der Originalprobe ist negativ, da bei dieser Retentionszeit im Chromatogramm kein Signal gemessen wurde.

Die Nachweisgrenze von MTBE in den Grasproben betrug 0,0125 mg/kg. Die Nachweisgrenze ermöglicht, Gehalte in der Analysenprobe von denen der Blindprobe zu unterscheiden.

Bestimmung von MTBE in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID

Für die Bestimmung von MTBE hat sich die Methode der gaschromatografischen Dampfraumanalyse (Headspace-Technik) als besonders geeignet erwiesen. Der im Vergleich zur Festphasenmikroextraktion etwas ungünstigeren Bestimmungsgrenze steht der Vorteil einer einfachen, verlustarmen Pro-

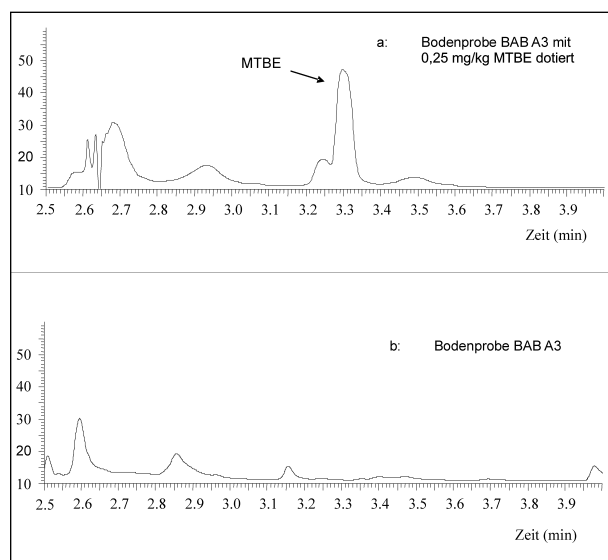


Bild 5: Gegenüberstellung der Chromatogramme von Bodenproben mit und ohne MTBE

benvorbereitung gegenüber. Die Probenvorbereitung beschränkte sich auf das Einfüllen von 1 bis 2,5 g einer Grasprobe oder 7,5 bis 16 g einer Bodenprobe in Headspacemessgefäße, die gasdicht verschlossen in den Autosampler gegeben wurden. Die Trennung erfolgte mit einem Gaschromatografen mit Headspace Sampler HS 40 unter folgenden Bedingungen: Probenaufgabe splitless, Injektortemperatur und Transferleitung 140 °C, GC-Säule: SE 54 50 m x 0,25 mm, Temperaturprogramm: 40 bis 90 °C (6 °C/min), bis 260 °C (20 °C/min), Trägergas Helium.

In Bild 5 sind die Chromatogramme einer mit 0,25 mg/kg MTBE dotierten Bodenprobe (a) und einer Originalprobe (b) vom Bankett der BAB A 3 abgebildet. Der Peak für MTBE liegt bei einer Retentionszeit von 3,3 Minuten. Der Nachweis für MTBE in der Originalprobe ist negativ, da bei dieser Retentionszeit im Chromatogramm kein Signal gemessen wurde.

Die Nachweisgrenze von MTBE in den Proben betrug 0,05 mg/kg.

4.3.2 Nachweis von Naphthalin

Naphthalin ist trotz seines hohen Siedepunktes von 218 °C sehr flüchtig. Probenvorbereitungsmethoden, wie sie z. B. in den für die Bestimmung von PAK vorgesehenen Normverfahren DIN 38407 Teil 18 (für Wasser und Trinkwasser) und DIN 38414 Teil 21 (für Klärschlämme und Gewässersedimente) beschrieben sind, führen zu erheblichen Minderbefunden an Naphthalin. Es wurde deshalb die be-

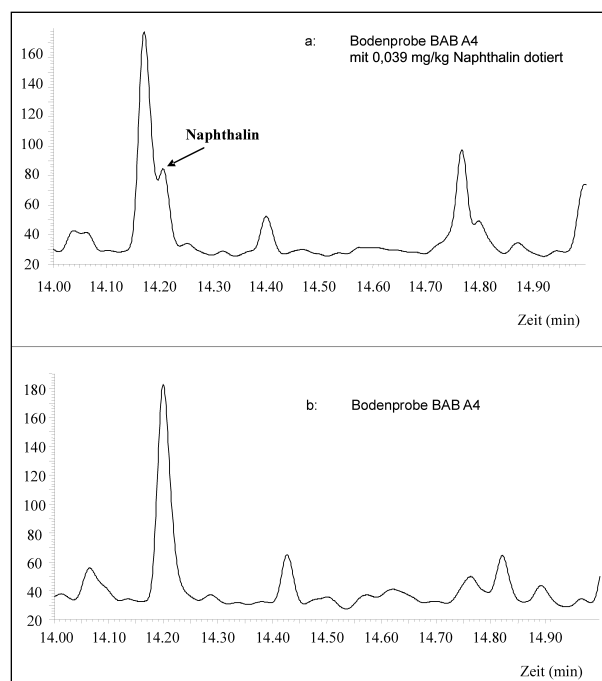


Bild 6: Gegenüberstellung der Chromatogramme von Grasproben mit und ohne Naphthalin

reits für die MTBE-Bestimmung angewandte gaschromatografische Dampfraumanalyse (Headspace-Technik) eingesetzt.

Die Messung erfolgte mit einem Gaschromatograf mit Headspace Sampler HS 40 bei folgenden Bedingungen: Probenaufgabe splitless, Injektortemperatur und Transferleitung 180 °C, GC-Säule: SE 54 50 m x 0,25 mm, Temperaturprogramm: 40 bis 150 °C (6 °C/min), bis 300 °C (20 °C/min), Trägergas Helium, Headspace HS 40: Helium 260 kPa, Proben temperatur 140 °C, Nadeltemperatur 150 °C, Thermostatisierzeit 15 min, Druckaufbauzeit 1 min, Injektionszeit 0,3 min, Verweilzeit 0,2 min.

In Bild 6 werden zwei Chromatogramme einer mit 0,039 mg/kg Naphthalin dotierten Bodenprobe (a) und einer Originalprobe (b) vom Bankett der BAB A 4 abgebildet. In der Bodenprobe wird Naphthalin als Schulter eines größeren Peaks bei einer Retentionszeit von 14,2 Minuten detektiert. Der größere Peak wurde nicht identifiziert. Der Nachweis für Naphthalin in der Originalprobe ist negativ, da im Chromatogramm kein Signal für Naphthalin gemessen wurde.

Die Nachweisgrenze von Naphthalin in den Proben betrug 0,02 mg/kg.

5 Ergebnisse und Diskussion

Daten über Gehalte der beiden organischen Fremdstoffe Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether im Aufwuchs und Boden straßenbegleitender Grünflächen fehlten bisher. Auf Veranlassung des Bundesministeriums für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen (BMVBW) sollten daher im Rahmen dieses Projektes zunächst stichprobenartig Immissionen dieser Verbindungen ermittelt werden, um auf vorhandene Grenz- und Prüfwerte reagieren und bei der Diskussion um die Festlegung neuer Grenzwerte mit Daten argumentieren zu können.

Naphthalin

Für Naphthalin als Einzelparameter ist in der BBodSchV ein Sickerwasser-Prüfwert von 2 µg/l festgelegt. Im Rahmen des Projektes „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ [BEER et al., 2002] wurde eine Methode zu Bestimmung von Naphthalin in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID entwickelt. Die Nachweisgrenze von Naphthalin in den Proben betrug 0,02 mg/kg. Nachweisgrenzen ermöglichen, Gehalte in der Analysenprobe von denen der Blindprobe zu unterscheiden.

In allen untersuchten Bodenproben konnte kein Naphthalin nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis stimmt mit Untersuchungen von KOCHER/WES-SOLEK [2002] überein, die in 30 Wasserproben oberflächennahen Grundwassers (1 m Entfernung zum Fahrbahnrand) bei einer Nachweisgrenze von 0,04 µg/l kein Naphthalin nachweisen konnten.

Es ist somit trotz der in dieser Untersuchung nur sehr geringen Anzahl von Analyseergebnissen davon auszugehen, dass in Sickerwässern aus Straßenabflüssen der in der BBodSchV festgeschriebene Prüfwert für Naphthalin von 2 µg/l nicht überschritten wird.

Methyl-tertiär-Butylether

Für MTBE ist in Deutschland bisher noch kein Grenzwert für Gehalte in Umweltmedien festgeschrieben. Der Geruchs- und Geschmacksschwellenwert in Wasser liegt bei > 20 µg/l [EFFENBERGER et al., 2001]. Allerdings gilt diese Substanz als persistent und besitzt wie Naphthalin eine für organische Verbindungen vergleichsweise hohe Was-

serlöslichkeit, sodass ein Eintrag in das Grundwasser nicht ausgeschlossen werden kann.

Im Rahmen des Projektes „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ [BEER et al., 2002] wurden spezielle Methode zu Bestimmung von MTBE in Gras- und Bodenproben entwickelt. Bei der Bestimmung von MTBE in Grasproben mittels SPME-GC/MS betrug die Nachweisgrenze 0,0125 mg/kg, bei der Bestimmung von MTBE in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID betrug die Nachweisgrenze 0,05 mg/kg.

In keiner der untersuchten Gras- und Bodenproben konnten MTBE-Gehalte oberhalb der Nachweisgrenze bestimmt werden.

Es ist somit trotz der in dieser Untersuchung nur sehr geringen Anzahl von Analyseergebnissen davon auszugehen, dass ein Linieneintrag von MTBE in das Grundwasser über den unmittelbaren Straßenseitenraum nicht zu besorgen ist.

Bewertung

Naphthalin ist Bestandteil des im Schwarzdeckenbau verwendeten Bitumens 70/100. Eine Verlagerung von Naphthalin in/an Pflanzen des Intensivpflegebereiches von BAB und in Bankettböden erfolgt nicht, sodass ein Überschreiten des Prüfwertes der BBodSchV infolge von Immissionen aus dem Straßenverkehr in Sickerwässern aus Regenabflüssen von der Straße nicht zu erwarten ist.

MTBE wird in Deutschland seit Mitte der 80er Jahre als sauerstoffhaltige Verbindung Kraftstoffen zugesetzt. Hochrechnungen ergaben, dass im Jahr 1997 ca. 450.000 Tonnen MTBE als Kraftstoffzusatz verwendet worden sind. Die Verbindung wird zunehmend als Risiko für die Umwelt betrachtet. Deshalb ist sie in Kalifornien ab 2003 als Kraftstoffzusatz verboten.

Die vorliegende Untersuchung hat MTBE im Intensivpflegebereich straßenbegleitender Grünflächen und Bankette mit den angewendeten Analyseverfahren nicht nachweisen können. Obwohl keine messbare Anreicherung von MTBE in den untersuchten Pflanzen und Böden festgestellt wurde, ist aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit und Leichtflüchtigkeit eine Anreicherung im Regenwasser zu erwarten, sodass MTBE so letztlich den Weg

ins Grundwasser findet. Um hier weitere Informationen zu gewinnen, ist vorgesehen, durch Messungen auf einer Dauerversuchsfläche den Weg von Fremdstoffen vom Fahrbahnrand in Richtung Grundwasser weiter zu verfolgen.

Schadensfälle mit MTBE-haltigem Benzin können weit reichende Verunreinigungen des Grundwassers verursachen. MTBE wird im Grundwasserleiter kaum retardiert und, wenn überhaupt, nur sehr langsam biologisch abgebaut. [EFFENBERGER et al., 2001]. Das Selbstreinigungsvermögen des Untergrundes als mögliche und kostengünstige Lösung bei Schadensfällen mit Benzin greift bei MTBE nicht [SCHIRMER, 1999]. Derartige Schadensfälle sind jedoch punktuell begrenzt und ihre Auswirkungen weniger aufwändig zu begrenzen, als es ein Linieneintrag von MTBE über den unmittelbaren Straßenseitenraum wäre.

Fazit

Wegen seines niedrigen Siedepunktes entweicht Naphthalin möglicherweise bereits beim Herstellen der Fahrbahn-Deckschichten zum großen Teil aus dem Bindemittel B 70/100.

MTBE gelangt – wenn es im Motor nicht verbrannt wird – gasförmig aus dem Abgaskatalysator in die Luft und verbleibt dort, genau so wie das beim Verbrennungsprozess im Motor entstehende Wasser.

Die Untersuchung bestätigt, dass beide Verbindungen im Intensivpflegebereich und den Banketten von BAB mit den eingesetzten Analyseverfahren und ihren Nachweisgrenzen nicht nachgewiesen werden können.

6 Zusammenfassung

Einleitung und Ziel

Das Emissionsverhalten von Kfz hat sich nach der Einführung des Abgaskatalysators wesentlich geändert. Bekannte, aus der Kraftstoffverbrennung resultierende Schadstoffe wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Dioxine sind rückläufig, andere verkehrsbedingte Stoffe und Stoffgruppen kommen hinzu. So wird Methyl-tertiär-Butylether (MTBE) Otto-Kraftstoffen als Antiklopfmittel zugesetzt. Für z. B. in bituminösen Fahrbahndecken enthaltenes Naphthalin ist in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung ein Prüfwert für Sickerwasser festgeschrieben.

Daten über Gehalte dieser beiden organischen Fremdstoffe im Aufwuchs und Boden straßenbegleitender Grünflächen fehlen bisher. Auf Veranlassung des Bundesministeriums für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen sollten daher im Rahmen dieses Projektes als orientierende Untersuchung Immissionen dieser Verbindungen im Intensivpflegebereich und Banketten von BAB ermittelt werden.

Eigenschaften und verkehrsbedingte Quellen der Stoffe

Verkehrsbedingte Emissionen von Naphthalin werden im Wesentlichen durch Fahrbahnabrieb verursacht. Das zurzeit im Straßenbau verwendete Bitumen 70/100 enthält neben anderen PAK auch ca. 7 mg/kg Naphthalin. Naphthalin weist große Wasserlöslichkeit und einen hohen Dampfdruck auf. Ein Transport in den pflanzlichen Aufwuchs neben Straßen sowie in das Grundwasser kann aufgrund vorliegender Untersuchungsergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Für Naphthalin ist in der BBodSchV ein Sickerwasser-Grenzwert von 2 µg/l festgeschrieben.

Die Klopfestigkeit von Benzin kann durch Zusatz von Antiklopfmitteln, z. B. von Ethern, erhöht werden. Einer der billigsten und am einfachsten herzustellenden Ether ist Methyl-tertiär-Butylether. MTBE ist nach der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe der Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend) zuzuordnen, löst sich gut in Wasser, führt dort zu schlechtem Geruch und Geschmack, wandert schnell in den Grundwasserleiter, ist resistent gegen mikrobiellen Abbau und sehr schwer mittels Wasseraufbereitung zu entfernen. Eine kanzerogene Wirkung von MTBE wird diskutiert, ist aber bislang nicht nachgewiesen.

Auswahl der Untersuchungsflächen

Für die Entnahme von Gras- und Bodenproben aus dem Intensivpflegebereich von BAB wurden dieselben Untersuchungsflächen vorgeschlagen wie für das Projekt „Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“. Dabei wurde davon ausgegangen, dass hohe MKW-Gehalte auch hohe MTBE-Gehalte erwarten lassen.

Probenahme

Die Grasproben für diese Untersuchung wurden im August 2001 nach Ende der Sommerferien unmit-

telbar vor der praxisüblichen Mahd von Hand gezogen. Auf den Untersuchungsflächen wurde der Pflanzenaufwuchs bis auf eine Höhe von 2 bis 3 cm von Hand abgemäht und das Schnittgut aufgenommen. Von jeweils fünf Probenahme­flächen je Untersuchungsfläche wurden Misch- und Einzelproben genommen.

Die Bodenproben wurden unmittelbar im Anschluss an die Grasproben entnommen. Dazu wurden mit einem Probenbohrer jeweils vier Entnahmen pro Einzelfläche durchgeführt und zu Einzel- und Mischproben zusammengestellt.

Untersuchungsmethoden

Im Rahmen des Projektes „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ wurden vom Referat „Chemische Grundlagen, Umweltschutz, Labordienst“ der BAST speziell auf die Belange der Straßenunterhaltung (Untersuchung von Pflanzen und Böden) ausgerichtete Analyseverfahren entwickelt.

Die Bestimmung von MTBE in Grasproben erfolgte einmal mittels SPME-GC/MS. Zur Probenvorbereitung wurde MTBE aus dem Eluat der Grasproben mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion angereichert. Die Nachweisgrenze in den Grasproben betrug bei diesem Verfahren 0,0125 mg/kg.

Zusätzlich wurde MTBE in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID bestimmt. Die Probenvorbereitung beschränkte sich auf das Einfüllen von 1 bis 2,5 g Gras oder 7,5 bis 16 g Boden in Headspacemessgefäße, die gasdicht verschlossen wurden. Die Trennung erfolgte mit einem Gaschromatografen mit Headspace Sampler. Die Nachweisgrenze bei diesem Verfahren betrug 0,05 mg/kg.

Der Nachweis von Naphthalin erfolgte mit der auch für die MTBE-Bestimmung angewandten gaschromatografischen Dampfmanalyse (Headspace-Technik). Die Nachweisgrenze betrug 0,02 mg/kg.

Ergebnisse

In sämtlichen untersuchten (Gras- und Boden-) Proben konnten mit den angewendeten Analyseverfahren weder Naphthalin noch MTBE nachgewiesen werden.

Es ist somit für Naphthalin davon auszugehen, dass Sickerwässer aus Straßenabflüssen den in der BBodSchV festgeschriebenen Prüfwert von 2 µg/l nicht erreichen.

Dass mit dem verwendeten Analyseverfahren kein MTBE in den untersuchten straßennahen Pflanzen nachgewiesen werden konnte, ist vermutlich auf seine Leichtflüchtigkeit zurückzuführen, die zusammen mit seiner hohen Wasserlöslichkeit zu einer Anreicherung im Niederschlag und somit zur Verbreitung über den unmittelbaren Straßenseitenraum hinaus führt.

7 Ergänzende Literatur

ACHTEN, C., PÜTTMANN, W.: „Method for Determination of Methyl tert-Butyl Ether in Gasoline by Gas Chromatography“, *Journal of Chromatography A*, 910, S. 377-383, 2001

ACHTEN, C., PÜTTMANN, W.: „Determination of Methyl tert-Butyl Ether in Surface Water by Use of Solid-Phase Microextraction“, *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, 7, S. 1359-1364, 2000

BEILSTEIN, F., PETERS, A., SALTZMANN-KOSCHKE, G.: „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“, Schlussbericht zum Projekt AP 01 360, Bundesanstalt für Straßenwesen, Berg. Gladbach, Juli 2002 (unveröffentlicht)

BETTS, K.: „Gasoline Additive gets Physical to Attack Pollution“, *Environmental Science and Technology*, 10, 34 (19), 412A-413A, 2000

BORDEN, R. C., DANIEL, R. A., LeBRUN IV, L. E., DAVIS, C. W.: „Intrinsic Biodegradation of MTBE and BTEX in a Gasoline-Contaminated Aquifer“, *Water Resources Research*, Vol. 33, No. 5, S. 1105-1115, Mai, 1997

CASSADA, D. A., ZHANG, Y., SNOW, D. D., SPALDING, R. F.: „Trace Analysis of Ethanol, MTBE, and Related Oxygenate Compounds in Water Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography, Mass Spectrometry“, *Analytical Chemistry*, Vol. 72, 19, S. 4654-4658, 2000

- Chemische Datenblätter MTBE (Quelle: BEILSTEIN), Schreiben des Umweltbundesamts an die Bundesanstalt für Straßenwesen vom 23.06.1999
- CHEN, C. S., DELFINO, J. J.: „Cosolvent Effects of Oxygenated Fuel on PAH Solubility“, *Journal of Environmental Engineering*, 4, 123 (4), S. 354-363, 1997
- DAVIS, S. W., POWERS, S. E.: „Alternative Sorbents for removing MTBE from Gasoline-Contaminated Ground Water“, *Journal of Environmental Engineering*, 4, 126 (4), S. 354-360, 2000
- ECKLUND, E. E., McCALLUM, P. W., TIMBARIO, T. J.: „Environmental Implications of the Use of Alcohol-Fueled Highway Vehicles“, *Proceedings of the Annual Meeting, Air Pollution Control Association*, June 27, 1982, Department of Energy, Washington D.C., USA, 1982
- EFFENBERGER, M., WEIß, H., POPP, P., SCHIRMER, M.: „Untersuchungen zum Benzinhaltstoff Methyltertiär-butylether (MTBE) in Grund- und Oberflächenwasser in Deutschland“, *Grundwasser*, 2, S. 51-59, 2001
- Environmental Protection Agency, Washington DC, USA: „The Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline: Executive Summary and Recommendations“, 07, 27, S. 12, 1999
- GABELE, P. A., PYLE, S. M.: „Emissions from two Outboard Engines operating on reformulated Gasoline containing MTBE“, *Environmental Science & Technology*, 2, 34 (3), S. 368-72, 2000
- Governor DAVIS, G.: „Executive Order D-5-99 by the Governor of the State of California“, S. 3 (MTBE), 1999
- GROSJEAN, E., GROSJEAN, D., GUNAWARDENA, R., RASMUSSEN, R. A.: „Ambient Concentrations of Ethanol and Methyl tert-Butyl Ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996-April 1997“, *Environmental Science and Technology*, 03, 15, 32 (6), S. 736-42, 1998
- GROSJEAN, E., GROSJEAN, D., RASMUSSEN, R. A.: „Ambient Concentrations, Sources, Emission Rates, and Photochemical Reactivity of C2-C10 Hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil“, *Environmental Science and Technology*, 07, 15, 32 (14), S. 2061-9, 1998
- HERPERTZ, St., KRIEGER, B.: „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung, Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“, Abschlussbericht zum Projekt 93 601, Berg. Gladbach, 1999 (unveröffentlicht)
- HERPERTZ, St., TEGETHOF, U.: „Verkehrsbedingte Quellen und Eintrag von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) auf Nutz- und Seitenflächen an Bundesfernstraßen – Beurteilung der Gehalte anhand der Prüf- und Maßnahmenwerte der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“, Schlussbericht zum Projekt AP 99659, Bundesanstalt für Straßenwesen, Berg. Gladbach, 2001 (unveröffentlicht)
- KIRCHSTETTER, T. W., SINGER, B. C., HARLEY, R. A., KENDALL, G. R., HESSON, J. M.: „Impact of California reformulated Gasoline on Motor Vehicle Emissions. 2. Volatile Organic Compound Specification and Reactivity“, *Environmental Science & Technology*, 01, 15, 33 (2), S. 329-36, 1999
- KOCHER, B., WESSOLEK, G.: „Verlagerung straßenverkehrsbedingter Stoffe mit dem Sickerwasser“, FE 05.118, 1997, GRB, Schlussbericht, TU Berlin, Institut für Ökologie und Biologie, Standortkunde, Bodenschutz, 2002
- KÖNIG, W.: „Schädliche Stoffeinträge in den Boden begrenzen“, *Bodenschutz*, 7. Jahrg., I, 02, S. 1, 2002
- LOPES, T. J., FALLON, J. D., RUTHERFORD, D. W., HIATT, M. H.: „Volatile Organic Compounds in Storm Water from a Parking Lot“, *Journal of Environmental Engineering*, 12, 126 (12), S. 1137-43, 2000
- LUSKY, K. et al. (1993): „Untersuchungen zum Vorkommen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in pflanzlichen Produkten und bei landwirtschaftlichen Nutztieren“, Institut für Veterinär-Pharmakologie und Toxikologie GmbH, 37, S. 539-542
- MAYER, S. L., KUMINS, L., SEGAL, M.: „Implementation of the Reformulated Gasoline Program“, Congressional Research Service, Washington D.C., USA, Report No. 95-850 ENR, 08, 21 S., 1995

- MORITZ, K., WIRTZ, H.: „Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“, Schlussbericht zum Projekt AP 99 658, Bundesanstalt für Straßenwesen, Berg. Gladbach, 2002 (unveröffentlicht)
- Office of Underground Storage Tanks (OUST) Fact Sheets: „MTBE Fact Sheet 1, Overview“ EPA United States Environmental Protection Agency, Current EPA Publications on MTBE, 510-F-97-014, Januar 1998
- POPP, P., PASCHE, H., EFFENBERGER, M., SCHIRMER, M., WEIß, H.: „Quantitative Bestimmung von Methyltertiärbutylether (MTBE) in Wässern“, GIT Labor-Fachzeitschrift 8, S. 840-844, 2001
- POTT, E., HEINRICH, U.: „VI – 2, Staub und Staubinhaltsstoffe, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)“, Handbuch der Umweltmedizin (WICHMANN, SCHLIPKÖTER, FÜLGRAFF), ecomed-Verlag, ISBN-Nr. 3-609-71180-9, S. 1-23, 1992
- POWERS, S. E., RICE, D., DOOHER, B., ALVAREZ, P. J. J.: „Will Ethanol-blended Gasoline affect Groundwater Quality?“ Environmental Science & Technology, 1, 35 (1), 24A-29A, 2001
- PÜTTMANN, W.: „Bioalkohol statt MTBE“, Umwelt, 19, 09, 99, S. 5, 1999
- PÜTTMANN, W., EICHLER, C.: „Diskussion um MTBE als Zusatz für Vergaser-Kraftstoffe“, Institut für Mineralogie, Umweltanalytik, Frankfurt
- RÖSSLER, A.: „Methyl-t-butylether als Treibstoffadditiv“, Chemie in unserer Zeit, 33. Jahrg., 5, S. 306-307, 1999
- SCHIFTER, I., DIAZ, L., AVALOS, S., VERA, M., KIRCHSTETTER, A., LOPEZ-SALINAS, E.: „Effect of Methyl Tertiary Butyl Ether Concentrations on Exhaust Emissions from Gasoline used in the Metropolitan Area of Mexico City“, Journal of the Air & Waste Management Association, 4, 50 (4), S. 488-494, 2000
- SCHIRMER, M.: „Das Verhalten des Benzininhaltsstoffes Methyltertiär-butylether (MTBE) in Grundwasser“, Grundwasser, 3, S. 95-102, 1999
- SQUILLACE, P. J., PANKOW, J. F., KORTE, N. E., ZOGORSKI, J. S.: „Environmental Behavior and Fate of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE)“, U.S. Dpt. of the Interior, U.S. Geological Survey, National Water Quality Assessment Program (NAWQA), Fact Sheet FS-203-96 (überarbeitet: 2, 98)
- SQUILLACE, P. J., ZOGORSKI, J. S., WILBER, W. G., PRICE, C. V.: „Preliminary Assessment of the Occurrence and Possible Sources of MTBE in Groundwater in the United States, 1993-1994“, Environmental Science & Technology, Vol. 30, No. 5, S. 1721-1730, 1996
- WANG, X., YANG, Y., SHENG, S., FENG, X.: „Study of the Performance of MTBE Blended Unleaded Gasoline“, Mobility: The Technical Challenge, Proceedings of the Fourth International Pacific Conference on Automotive Engineering, Melbourne, Australia, Nov. 8-14, 1987, Vol. 2, S. 268.1-9, 1987

Band 3

**Methodenvergleich zur Beurteilung der
Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW)
im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches
an Bundesautobahnen**

Bericht zum Projekt 99 658

von

Karl Moritz

Herrmann Wirtz

1 Einleitung

Straßenbegleitende Grünflächen erfüllen neben vielen anderen Funktionen den Zweck, als Filter für eine große Zahl von chemischen Verbindungen (Fremdstoffen) aus dem Straßenverkehr und damit als Immissionsschutz für angrenzende Ökosysteme (Grundwasser, Forste, landwirtschaftlich genutzte Flächen u. a. m.) zu dienen. Eine Gruppe dieser Fremdstoffe sind Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW). Sie können als gasförmige Emissionen (unvollständige Kraftstoffverbrennung) oder als Tropfverluste auftreten und durch Deposition und Abflusswasser in das Straßenbegleitgrün gelangen.

Im Rahmen der „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung – Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“ (nachfolgend „Voruntersuchung“ genannt) wurden u. a. MKW-Gehalte an/in Grasproben aus dem Intensiv-Pflegebereich von Autobahnen bestimmt. Zur Analyse wurde das Verfahren gemäß DIN 38409 H18 angewendet. Dabei wurden auch MKW-Gehalte von > 3 g/kg Trockensubstanz (TS) gefunden. Bei derartig hohen Messwerten scheint auch ein Überschreiten des in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) für MKW in Sickerwasser festgelegten Prüfwertes von 0,2 mg/l möglich.

Die DIN 38409 H18 wurde in erster Linie zur Untersuchung von Wasserproben entwickelt, sodass hinsichtlich der Anwendbarkeit dieser Norm für die Analyse von Grasproben in der Fachwelt Bedenken auftauchen könnten. Deshalb veranlasste das Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen (BMVBW) das Projekt „Methodenvergleich zur Beurteilung des Gehaltes an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“. In diesem Projekt sollten 10 der Standorte, auf denen MKW-Gehalte von > 1.800 mg/kg TS gefunden wurden, erneut beprobt und die Proben sowohl mit dem genannten DIN-Verfahren als auch mit dem in der BBodSchV für Bodenproben festgeschriebenen Verfahren nach ISO/TR 11046 auf MKW-Gehalte analysiert werden. Auf diese Weise sollen beide Verfahren miteinander verglichen werden.

Das Verfahren nach ISO/TR 11046 (eine technische Richtlinie) wurde zur Bestimmung von MKW-Gehalten in Böden entwickelt. Deshalb wurde für diese Untersuchung das für die Untersuchung von

Wasserproben genormte Verfahren nach DIN EN ISO 9377-2 herangezogenen, das sich von dem der ISO/TR 11046 vornehmlich durch die auf Grund der unterschiedlichen Materialien andere Probenvorbereitung unterscheidet.

2 Kohlenwasserstoffe im Straßenbegleitgrün

Mineralölkohlenwasserstoffe treten im Straßenverkehr zum einen als gasförmige Emissionen auf, die meistens leichtflüchtig sind und für den unmittelbaren Straßenseitenraum keine große Bedeutung haben. Zum anderen sind schwerere, langkettige MKW wie Öle, unverbrannte Treibstoffanteile und Aromaten (Benzol, Toluol) weniger flüchtig und darum straßennah im Begleitgrün und auf dem Boden zu finden.

Eine wesentliche MKW-Quelle sind Tropfverluste. Die Motoren und Getriebe moderner Fahrzeuge sind zwar gegenüber denen älterer Fahrzeuge besser abgedichtet, sodass vor allem aus Tropfverlusten stammende MKW in Bankettböden und Sickerwässern in neueren Untersuchungen erheblich niedrigere Konzentrationen aufweisen als noch in den 80er Jahren. Völlig zu vermeiden sind Tropfverluste jedoch nicht. Sie bestehen neben unvollständig verbrannten Treibstoffresten (Benzin, Diesel) im Wesentlichen aus Motoren- bzw. Getriebeölen.

Der Parameter „Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)“ ist ein Summenparameter, der sowohl die offenkettigen KW (C_6 - C_{16} -KW) als auch die einkernigen aromatischen Verbindungen wie Benzol, Toluol und Xylol erfasst. Benzin enthält MKW mit Kettenlängen von 6 bis 9 C-Atomen, Dieseldieselkraftstoff hauptsächlich MKW mit Kettenlängen von 10 bis 16 C-Atomen.

Der Verbleib von MKW in den unterschiedlichen Umweltmedien wird durch ihre Flüchtigkeit und ihre Verteilung in der wässrigen Phase (z. B. der Bodenlösung) sowie in der organischen Phase (z. B. der Zellmembran des Wurzelsystems) bestimmt. Aufgrund ihrer Flüchtigkeit und schlechten Wasserlöslichkeit verdrängen MKW Luft und Wasser aus dem Boden. MKW-Gehalte von 0,1-1 % wirken auf Pflanzen toxisch.

Auch die Pflanzen selbst produzieren KW, z. B. das Gas Ethen (C_2H_4 – ein Phytohormon) und länger-kettige KW (Lipide in den Zellmembranen oder Iso-

prenoide und Terpene) [HERPERTZ/KRIEGER, 1999]. Diese pflanzeneigenen KW und die aus dem Straßenverkehr stammenden MKW werden mit dem in der Voruntersuchung verwendeten Analyseverfahren (Infrarot(IR)-Spektroskopie) nur gemeinsam als Gesamtgehalt erfasst.

Um von dem Gesamtgehalt der KW an und in den Pflanzen auf den verkehrsbedingten Anteil der MKW schließen zu können, müsste dieser pflanzeneigene Hintergrundwert ermittelt werden.

3 Probenahme und Analyse

3.1 Auswahl der Probenahmestellen

Entsprechend dem mit dem Fachreferat des BMVBW abgestimmten Arbeitsplan sollten auf 10 der in der Voruntersuchung beprobten Strecken erneut Proben gezogen und mit den beiden vorgegebenen Verfahren (DIN 38409 H 18 und EN ISO 9377-2) analysiert werden. Dazu wurden Untersuchungsflächen (UFL) ausgewählt, auf denen der Analysewert bei der ersten Beprobung den Gehalt von 1.800 mg KW/kg TS überschritten hatte. Insgesamt 10 Ergebnisse der Voruntersuchung überschritten den vorgegebenen Wert, an einer der UFL wurden genau 1.800 mg/kg TS festgestellt. Bild 1 gibt einen Überblick über die Größe der KW-Gehalte der 60 Proben aus der Voruntersuchung.

Die vorgesehenen UFL wurden vor der Probenahme noch einmal vor Ort überprüft, um sicherstellen zu können, dass sie sich noch in einem mit der vorherigen Probenahme vergleichbaren Zustand befanden. Die UFL 13 (Bild 1) wurde nach der Ortsbesichtigung von der zweiten Beprobung ausgeschlossen, obwohl sie mit 3.040 mg KW/kg TS den zweithöchsten Wert aufwies, da der Streckenabschnitt inzwischen von zwei auf drei Fahrstreifen ausgebaut worden war. Die 10 ausgewählten UFL weisen mit 2.433 mg/kg TS einen Mittelwert auf, der um 71,6 % über dem Mittelwert der 60 Proben der Ausgangsuntersuchung liegt. Bild 2 fasst die ausgewählten Untersuchungsstrecken und die in

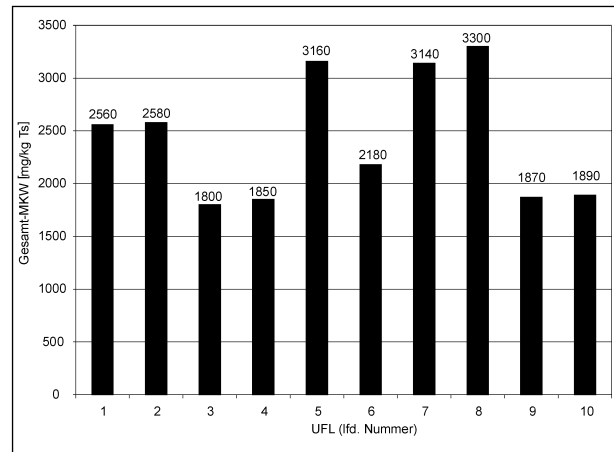


Bild 2: Zusammenstellung der ausgewählten UFL mit den Ergebnissen der Voruntersuchung

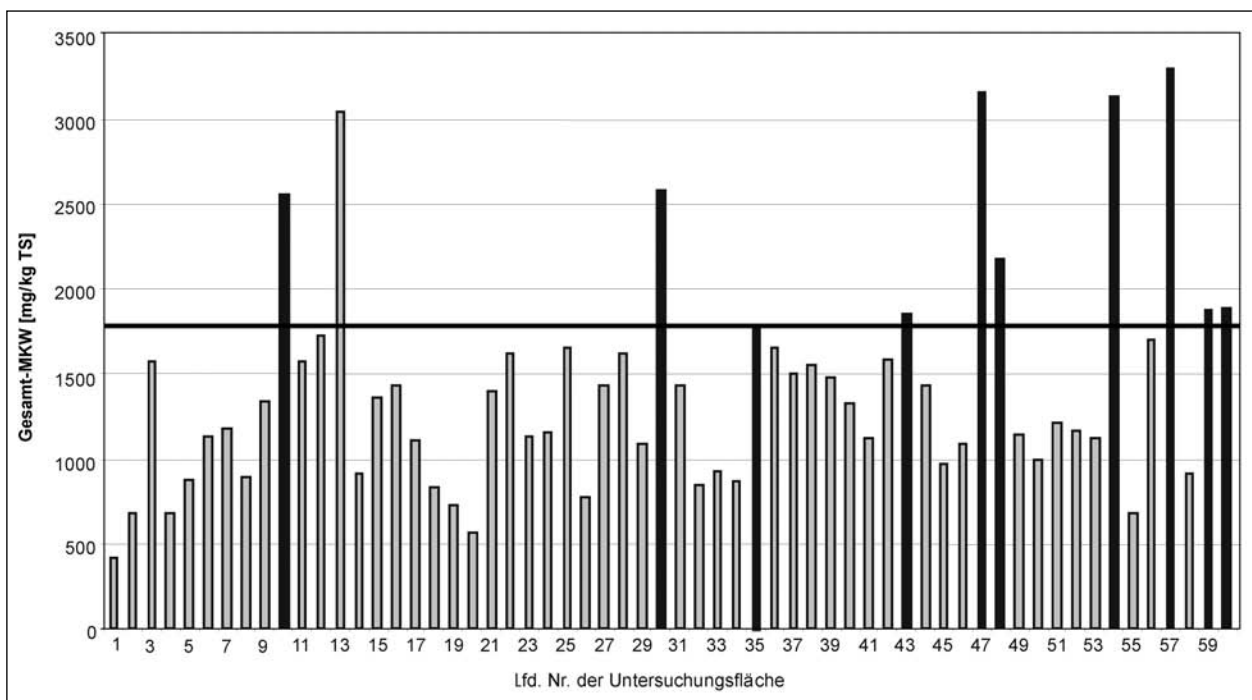


Bild 1: Analysenergebnisse der Voruntersuchung – der Querstrich kennzeichnet den Wert 1.800 mg KW/kg TS

der Voruntersuchung ermittelten MKW-Werte zusammen.

Die UFL 1 liegt an der BAB A 3, Fahrtrichtung Emmerich, zwischen den Anschlussstellen Hünxe und Wesel in verhältnismäßig ebenem Gelände. Die Straße, zweistreifige Richtungsfahrbahn mit Standstreifen, weist an dieser Stelle (km 51 – 50) eine Asphaltdecke auf, Schutzplanken sind unmittelbar an der UFL nicht vorhanden. Bild 3 vermittelt einen Gesamteindruck der Strecke.

Die UFL 2 liegt an der BAB A 4, Fahrtrichtung Köln, zwischen dem AK Olpe-Süd und der Anschlussstelle Eckenhagen in einem hügeligen Gelände mit Waldbestand. Die Straße, zweistreifige Richtungsfahrbahn mit Standstreifen, weist an dieser Stelle (km 145 – 144) eine Asphaltdecke auf, Schutzplanken sind vorhanden. Bild 4 vermittelt einen Gesamteindruck der Strecke.

Die UFL 3 liegt an der BAB A 61, Fahrtrichtung Köln, zwischen dem AK Mönchengladbach und der

Anschlussstelle Bockert am Fuß einer Böschung. Zwischen der BAB und der Böschung ist ein Wirtschaftsweg angelegt: Die Straße ist an dieser Stelle (km 19,5 – 20,5) zweistreifig mit Standstreifen. Bild 5 vermittelt einen Gesamteindruck der Strecke.

Die UFL 4 liegt an der BAB A 1, Fahrtrichtung Bremen, zwischen den Anschlussstellen Ladbergen und Lengerich in einem flachen, ländlichen Gebiet. Die Straße, zweistreifige Richtungsfahrbahn mit Standstreifen, weist an dieser Stelle (km 243,5 – 242,5) eine Asphaltdecke auf, Schutzplanken sind unmittelbar an der UFL nicht vorhanden. Bild 6 vermittelt einen Gesamteindruck der Strecke.

Die UFL 5 liegt an der BAB A 2, Fahrtrichtung Hannover, zwischen den Anschlussstellen Hamm und Hamm-Uentrop. Die Straße, zweistreifige Richtungsfahrbahn mit Standstreifen, weist an dieser



Bild 3: UFL 1



Bild 5: UFL 3



Bild 4: UFL 2



Bild 6: UFL 4

Stelle (km 388,5 – 3892,5) Schutzplanken auf. Bild 7 vermittelt einen Gesamteindruck der Strecke.

Die UFL 6 liegt an der BAB A 4, Fahrtrichtung Köln, zwischen den Anschlussstellen Moitzfeld und

Bensberg in einem flachen, offenen Gelände. Die Straße, zweistreifige Richtungsfahrbahn mit Standstreifen, weist an dieser Stelle (km 93 – 92) eine Asphaltdecke und Schutzplanken vor einer Lärm-



Bild 7: UFL 5



Bild 10: UFL 8



Bild 8: UFL 6



Bild 11: UFL 9



Bild 9: UFL 7



Bild 12: UFL 10

schutzwand auf. Bild 8 vermittelt einen Gesamteindruck der Strecke.

Die UFL 7 liegt ebenfalls an der BAB A 4, Fahrtrichtung Olpe, zwischen den Anschlussstellen Untereschbach und Overath in einem flachen, offenen Gelände. Die Straße, zweistreifige Richtungsfahrbahn mit Standstreifen, weist an dieser Stelle (km 92 – 93) eine Asphaltdecke und Schutzplanken auf. Bild 9 vermittelt einen Gesamteindruck der Strecke.

Die UFL 8 liegt an der BAB A 3, Fahrtrichtung Düsseldorf, zwischen der Anschlussstelle Duisburg-Wedau und dem AK Breitscheid in einem relativ flachen Gelände. Die Straße, dreistreifige Richtungsfahrbahn mit Standstreifen, weist an dieser Stelle (km 88 – 87) eine Asphaltdecke auf, Schutzplanken sind unmittelbar an der UFL nicht vorhanden. Bild 10 vermittelt einen Gesamteindruck der Strecke.

Die UFL 9 liegt an der BAB A 59, Fahrtrichtung Düsseldorf, zwischen den Anschlussstellen Monheim und Richrath relativ stadtnah in einem flachen, offenen Gelände. Die Straße, zweistreifige Richtungsfahrbahn mit Standstreifen, weist an dieser Stelle (km 11 – 10) eine Betondecke und Schutzplanken auf. Bild 11 vermittelt einen Gesamteindruck der Strecke.

Die UFL 10 liegt ebenfalls an der BAB A 59, Fahrtrichtung Leverkusen, zwischen den Anschlussstellen Düsseldorf-Benrath und Düsseldorf-Garath relativ stadtnah in einem offenen Gelände. Die Straße, zweistreifige Richtungsfahrbahn mit Standstreifen, weist an dieser Stelle (km 2,5 – 3,5) eine Betondecke und teilweise Schutzplanken auf. Bild 12 vermittelt einen Gesamteindruck der Strecke.

3.2 Durchführen der Probenahme

Im Rahmen der Voruntersuchung wurde im Jahr 1994 die praxisübliche 2. (Herbst-)Mahd (nach Ende der Sommerferien) aus dem Intensivpflegebereich beprobt. Dabei wurden auf einem 1 Kilometer langen Streckenabschnitt im Abstand von 50 Metern von dem Schnittgut insgesamt 20 Teilproben entnommen und zu einer Mischprobe vereinigt. Aus dieser Mischprobe wurden 1,5 bis 2 Liter Material in einen Kunststoffbehälter abgefüllt und bis zur Analyse bei -10 °C gelagert. Aufgrund unterschiedlicher Mähverfahren wurden die Probenahme auf den Untersuchungsflächen entsprechend variiert. Eine genaue Beschreibung der Mäh- und Probenahmeverfahren enthält der Bericht über die Voruntersuchung [HERPERTZ/KRIEGER, 1999].

Auch die Proben für diese Untersuchung wurden nach Ende der Sommerferien, allerdings nicht bei der praxisüblichen Mahd, sondern unmittelbar vorher gezogen (im Jahr 2001). Sie wurden von Hand genommen, um einen möglichen Einfluss unterschiedlicher Mähverfahren auf die Analyseergebnisse auszuschließen. Tabelle 1 stellt die Probenahmeterminale der Voruntersuchung und dieser Untersuchung vergleichend nebeneinander.

Die Grasproben wurden als Mischproben unmittelbar neben der befestigten Fahrbahnfläche entnommen. Dazu wurden innerhalb eines 1 km langen Streckenabschnittes (UFL) fünf verschiedene Probenahmeflächen (PNF) festgelegt (Entfernung zwischen den einzelnen PNF jeweils 200 m). Jede dieser PNF war 1 x 1 m groß. Auf jeder Fläche wurde der Pflanzenaufwuchs bis auf eine Höhe von 2 bis 3 cm per Hand abgemäht. Das Schnittgut wurde aufgenommen und in einer Edelstahlschüssel (In-

Entnahme von Grasproben			
UFL	BAB	Probenahmedatum	
		1994	2001
1	A 3 Richtung Emmerich/Höhe Hünxe, km 51-50	01.09.1994	21.08.2001
2	A 4 Richtung Köln/Höhe Freudenberg, km 145-144	19.09.1994	27.08.2001
3	A 61 Richtung Köln/Höhe Großheide, km 19,5-20,5	05.09.1994	16.08.2001
4	A 1 Richtung Bremen/Höhe Osnabrück, km 243,5-242,5	11.10.1994	20.08.2001
5	A 2 Richtung Dortmund/Höhe Beckum, km 388,5-389,5	06.10.1994	20.08.2001
6	A 4 Richtung Köln/Höhe Bensberg, km 93-92	24.08.1994	27.08.2001
7	A 4 Richtung Olpe/Höhe Bensberg, km 92-93	24.08.1994	27.08.2001
8	A 3 Richtung Duisburg/Höhe Mettmann, km 88-87	29.08.1994	21.08.2001
9	A 59 Richtung Düsseldorf/Höhe Monheim, km 11-10	24.08.1994	17.08.2001
10	A 59 Richtung Leverkusen/Höhe Benrath, km 2,5-3,5	24.08.1994	17.08.2001

Tab. 1: Gegenüberstellung der Probenahmedaten

halt ca. 30 l) zu einer Mischprobe vereinigt, die die gesamte UFL repräsentiert. Die Schnittgutmenge wurde manuell durchgemischt und in Probenbehälter mit 2 l Rauminhalt gefüllt. Als Probenbehälter wurden Weithals-Standflaschen aus Duran-Braunglas mit Schliffstopfen verwendet. Die Probenbehälter wurden beschriftet und für den Transport zum Analysenort in eine mit Kühlelementen bestückte Styropor-Isobox gegeben. Um ein Verdunsten leichtflüchtiger MKW zu vermeiden, wurden die Schliffstopfen der Flaschen zusätzlich mit Teflonmanschetten abgedichtet. Am Analysenort wurden die Proben eingefroren und bis zu Analyse bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

3.3 Grundlegende Prinzipien der Messverfahren

Auf eine exakte Darstellung der Messverfahren kann verzichtet werden, da diese durch die Normen vorgegeben werden.

3.3.1 Das Verfahren nach DIN 38409 H 18

Das infrarotspektrometrische Analyseverfahren nach DIN 38409 H 18 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18)“ ist vor allem für die Untersuchung von Wasserproben (Abwässer) konzipiert. KW sind in Wässern vorwiegend emulgiert, suspendiert, kolloidal oder auch gelöst enthalten. Das Analyseverfahren ist auf gering belastete und auf belastete Wässer anwendbar, die eine Massenkonzentration an KW von $\geq 0,1\text{ mg/l}$ haben. Dabei werden die IR-Spektren der charakteristischen Absorptionen der CH_3 -Gruppe, der CH_2 -Gruppe und der CH -Gruppe der Aromaten genutzt (Extinktion bei Wellenzahlen 3.030 , 2.958 und 2.925 cm^{-1}). Im Screening-Verfahren wird das IR-Spektrum im Bereich zwischen 3.125 cm^{-1} bis 2.800 cm^{-1} aufgenommen, die Berechnung des Mineralölgehaltes erfolgt mit empirischen Extinktionskoeffizienten. Die quantitative Bestimmung des Mineralölgehaltes erfolgt summarisch durch Flächenintegration. Bild 13 zeigt ein charakteristisches Infrarot-Spektrum.

Die quantitative Bestimmung von KW aus dem Mineralölbereich erfasst Benzine, Dieselmotorenstoffe, Heiz- und Schmieröle sowie Produkte mit überwiegendem Aromatengehalt (Teeröl, Aromatenextrakt

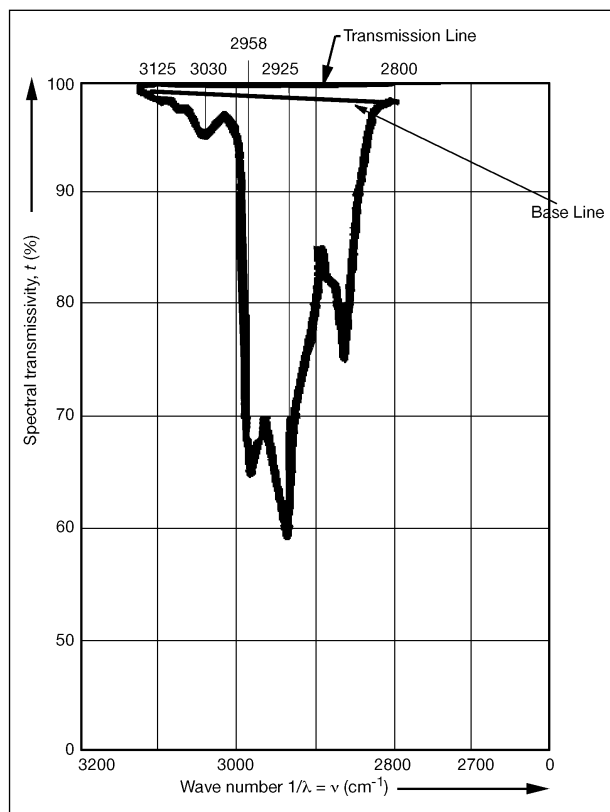


Bild 13: Beispiel eines IR-Spektrums [ISO/TR 11046]

u. a.) bis hin zu Paraffinen. In Pflanzen vorhandene KW werden nicht gesondert erfasst, denn sie sind aufgrund der vergleichbaren chemischen Eigenschaften während der Probenaufbereitung nicht von den zu bestimmenden MKW abzutrennen und werden so bei der Gehaltsbestimmung mit detektiert.

3.3.2 Das Verfahren nach EN ISO 9377-2

Um aus dem Gesamtgehalt an KW in/an Pflanzenproben den verkehrsbedingten Anteil der MKW zu ermitteln, müsste dieser Wert quantifiziert werden können. Ein Analyseverfahren, das die Unterscheidung zwischen verkehrsbedingten und pflanzeigenen Anteilen zumindest qualitativ ermöglicht, ist die Gaschromatografie.

Das infrarotspektrometrische Verfahren der DIN 38409 erfordert das Extraktionsmittel 1,1,2-Trichlor-Trifluorethan. Diese Verbindung gehört zur Gruppe der ozonschädigenden Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW). Die Norm wurde deshalb zurückgezogen. Für KW-Bestimmungen in Böden wird europaweit das GC/FID-Verfahren der ISO/TR 11046: „Soil quality – Determination of mineral oil content – Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method“ verwendet. Die auch in

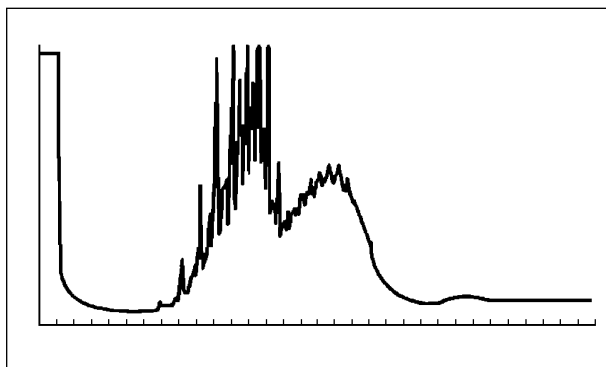


Bild 14: Beispiel: Chromatogramm eines MKW-Standards [ISO/TR 11046]

diesem Papier beschriebene Verwendung von FCKW als Extraktionsmittel hat zur Veröffentlichung als Technischer Bericht und nicht als Internationale Norm geführt. Für die Untersuchung wurde deshalb das für die Matrix Wasser validierte Verfahren nach DIN EN ISO 9377-2 „Wasserbeschaffenheit, Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index, Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatografie“ normiert. Da auch die Analysen der Voruntersuchung mit einem für Wasseruntersuchungen genormten Verfahren durchgeführt worden waren, wurde entschieden, für dieses Projekt das Verfahren nach DIN EN ISO 9377-2 zu verwenden. Die Bestimmung des MKW-Gehaltes der zu untersuchenden Grasproben erfolgte deshalb mittels GC/FID-Technik (Gaschromatografie/Flammenionisations-Detektion).

Ein Nachteil gaschromatografischer Verfahren bezüglich der speziellen Fragestellung dieser Untersuchung ist, dass nur Verbindungen ab $C_{10}H_{22}$ bis $C_{40}H_{82}$ erfasst werden. Das bedeutet, dass die Gruppe der Benzine (überwiegend C_6H_{14} bis C_9H_{20}), die im Straßenseitenraum von Wichtigkeit sind, mit der Gaschromatografie nicht detektiert und quantifiziert werden.

Auch die Gaschromatografie bestimmt den KW-Gehalt summarisch, sodass zumindest ohne die Kenntnis von pflanzeigenen KW-Gehalten keine quantitative Ermittlung von verkehrsbedingten MKW möglich ist. Bild 14 zeigt ein charakteristisches Chromatogramm eines MKW-Standards.

4 Ergebnisse und Diskussion der Kohlenwasserstoffgehalte

4.1 Methodenvergleich DIN 38409 H 18/EN ISO 9377-2

Im Rahmen dieses Projektes wurden im Jahr 2001 Schnittgutproben aus dem Intensivpflegebereich von 10 Standorten an BAB mit zwei verschiedenen, zur quantitativen Bestimmung von MKW entwickelten Analyseverfahren untersucht. Die Analysen erfolgten nach der DIN 38409 H 18 sowie parallel dazu nach der EN ISO 9377-2. Anhand der Ergebnisse der Analysen sollten beide Verfahren bezüglich ihrer Eignung zur Bestimmung von MKW-Gehalten an Pflanzenproben miteinander verglichen werden. Die Analysen nach DIN 38409 H 18 wurden von der GfA, Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik, in Münster durchgeführt, die auch die MKW-Bestimmungen für die Voruntersuchung durchgeführt hatte. Die Analysen gemäß EN ISO 9377-2 erfolgten im Referat „Chemische Grundlagen, Umweltschutz, Labordienst“ der BAST mittels eines Gaschromatografen mit massenselektiver Detektion (GC/MSD).

Tabelle 2 fasst die Analysergebnisse MKW-Gehalt und Trockenrückstand sowie die jeweiligen Verkehrsbelastungen (DTV) an den untersuchten Standorten zusammen. Die Tabelle zeigt zunächst, dass die Ergebnisse der Analysen mit den beiden angewendeten Verfahren erhebliche Unterschiede bezüglich des Gehaltes an KW aufweisen. Bild 15 lässt einen linearen Zusammenhang zwischen den Messwerten nicht erkennen. Das Bestimmtheits-

Unter-suchungs-fläche (UFL)	DIN 38409 H 18		EN ISO 9377-2		2000 [Kfz/24 h]
	MKW-Gehalt [mg/kg TS]	Trocken-rückstand [%]	MKW-Gehalt [mg/kg TS]	Trocken-rückstand [%]	
1	572	20,7	607	20,9	53.832
2	331	32,6	313	29,1	31.027
3	440	24,8	261	24,7	47.146
4	404	34,0	912	31,7	60.364
5	360	45,6	136	41,6	64.849
6	469	32,4	935	33,3	52.592
7	441	33,6	522	35,4	71.686
8	487	38,4	922	34,7	102.304
9	395	31,6	134	34,5	39.365
10	466	41,7	221	41,0	47.686
Mittelwert	437	33,5	496	32,7	

Tab. 2: Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse

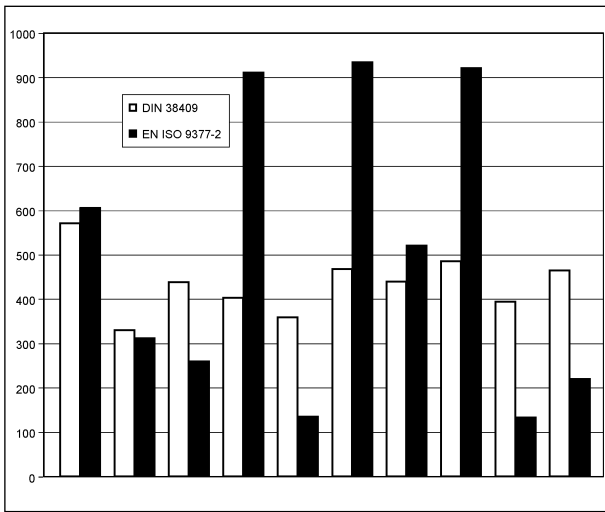


Bild 15: Gegenüberstellung der Messergebnisse – MKW in mg/kgTS

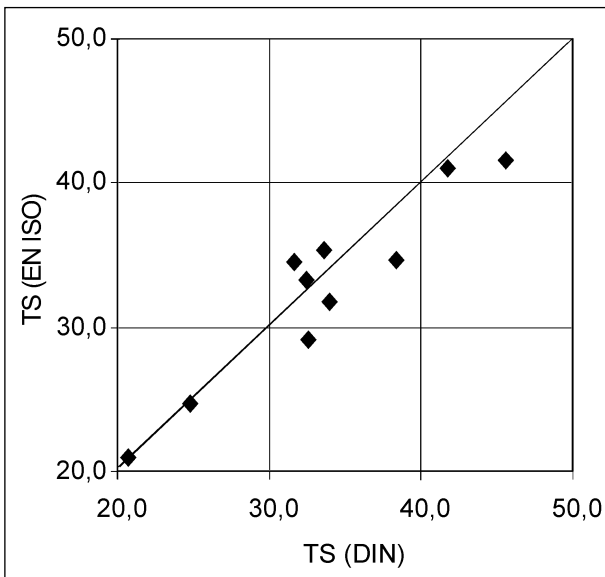


Bild 16: Zusammenhang der Trockensubstanz-Bestimmungen – TS in %

maß von nur 0,19 bei 10 Proben bestätigt diese Vermutung.

Die Mittelwerte aus beiden Messreihen liegen mit 437 mg/kg TS für die Analysen gemäß DIN 38409 H 18 und 496 mg/kg TS für die Analysen nach EN ISO 9377-2 in der gleichen Größenordnung, wobei der Wert der mit Gaschromatografie (EN ISO) bestimmten MKW-Gehalte um 13,5 % höher ist. Die höheren Werte aus der gaschromatografischen Bestimmung deuten darauf hin, dass die Belastung mit Benzin und Benzinresten im Straßenbegleitgrün nicht von ausschlaggebender Bedeutung für die Gesamt-MKW-Belastung ist, da Benzine nicht erfasst werden.

Die unterschiedlichen Ergebnisse wurden mit den beteiligten Labors diskutiert. Eine nicht fachgerechte Probenaufbereitung und Analyse können nach dieser Diskussion als mögliche Ursache für die aufgetretenen Differenzen ausgeschlossen werden.

Die Gaschromatografie ermöglicht, auch pflanzen-eigene KW qualitativ darzustellen. Inwieweit das Analysenergebnis auch Rückschlüsse auf die Quantität der verkehrsbedingten MKW zulässt, ist bislang nicht geklärt. Ein möglicherweise bestimmender Faktor für den Anteil an pflanzenbürtigen KW ist die Trockensubstanz der analysierten Grasprobe. Ein Vergleich der von beiden Labors bestimmten Trockensubstanz der angelieferten Proben zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (Tabelle 2; Bild 16). Das Bestimmtheitsmaß von 0,952 für 10 Werte bestätigt auch eine sorgfältige Probenahme und -teilung.

Vergleicht man jedoch die Zusammenhänge zwischen Trockensubstanz und Gesamt-KW-Gehalt (Bild 17), so wird deutlich, dass eine Abhängigkeit

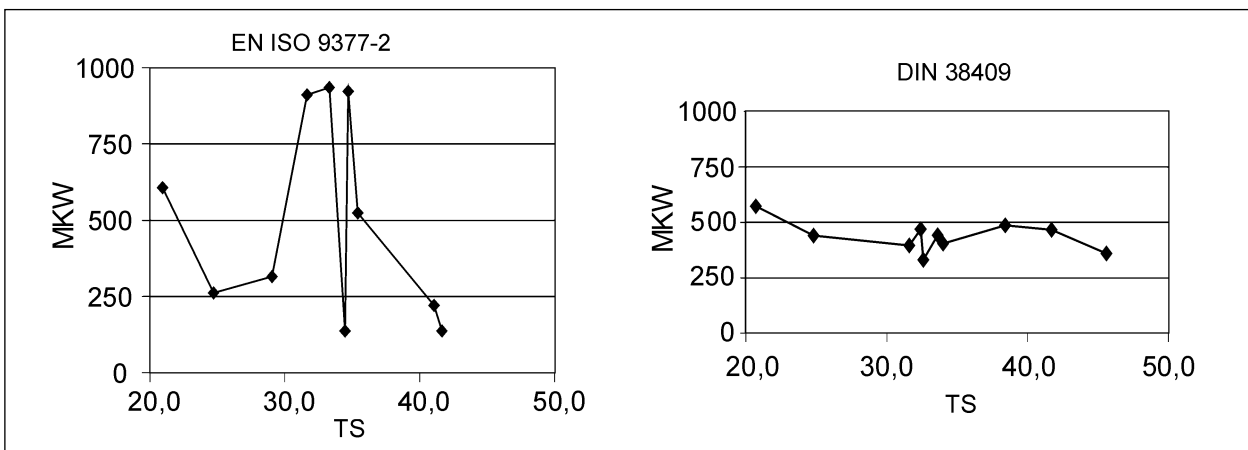


Bild 17: Gegenüberstellung der Abhängigkeiten MKW [mg/kgTS]/TS [%] für die angewendeten Analyseverfahren

zwischen diesen Messwerten nicht zu erkennen ist. Bei dem Analyseverfahren nach DIN wird der Gesamt-KW-Gehalt mit zunehmender Pflanzenmasse zwar etwas geringer, scheint allerdings von der bestimmten Trockensubstanz nahezu unabhängig zu sein. Die Regressionsanalyse ergibt einen funktionalen Zusammenhang (dimensionslos) von $MKW_{DIN} = 581 - 4,3 \times TS$ bei einem Bestimmtheitsmaß von 0,210.

Die nach EN ISO bestimmten KW-Gehalte folgen zwar – rechnerisch sogar deutlicher – derselben Tendenz ($MKW_{EN\ ISO} = 852 - 10,9 \times TS$), die Abhängigkeit ist jedoch statistisch nicht gesichert (Bestimmtheitsmaß 0,046). Insbesondere bei mittleren Trockensubstanz-Werten von 30 bis 35 % sind die (mit beiden Verfahren bestimmten) MKW-Gehalte für eine potenzielle Abhängigkeit nicht als Bestätigung heranzuziehen.

Zu erklären ist dieses Ergebnis möglicherweise mit dem doch vielfältigen Pflanzenbewuchs der UFL. Genauere Aussagen hierzu sind jedoch nicht möglich, da Untersuchungen zu dieser Fragestellung im Rahmen dieses Projektes nicht vorgesehen waren.

Eine andere Möglichkeit, die unterschiedlichen Analysenwerte zu interpretieren und auf die Eignung eines der angewendeten Verfahren für die Untersuchung pflanzlicher Träger von MKW zu schließen, ist ein potenzieller Zusammenhang zwischen den ermittelten MKW-Gehalten und den den UFL zuzuordnenden Verkehrsbelastungen. Die in Tabelle 2 aufgeführten DTV-Werte geben die Verkehrsbelastung der jeweiligen BAB-Strecken im Jahr 2000 wieder, also ein Jahr vor der Probenahme. In Bild 18 sind die mit beiden Verfahren ermittelten MKW-Gehalte über der jeweiligen Verkehrsbelastung aufgetragen.

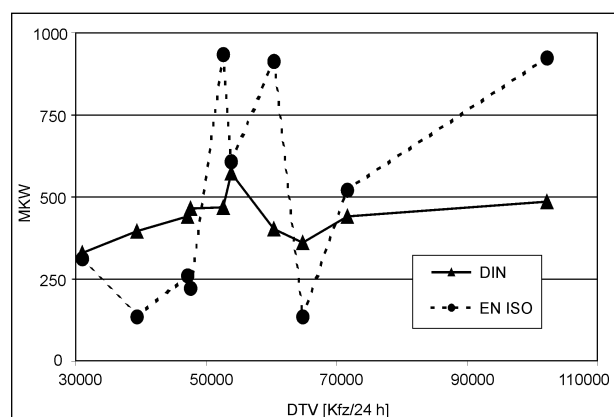


Bild 18: Abhängigkeit des MKW-Gehaltes [mg/kgTS] von der Verkehrsbelastung

Bild 18 zeigt für beide Analyseverfahren eine tendenzielle Zunahme der ermittelten MKW-Gehalte mit steigendem Verkehrsaufkommen. Die nach DIN 38409 bestimmten MKW-Gehalte scheinen zumindest von den im Bereich der UFL vorherrschenden Verkehrsdichten (DTV-Werte zwischen 30.000 und 105.000 Kfz/24 h) weitgehend unabhängig zu sein. Der Regressionskoeffizient einer (hypothetischen) linearen Abhängigkeit ($MKW = a + b \times DTV$) ist für die MKW-Werte nach DIN 38409 um den Faktor 7,5 ($b = 0,0012/b = 0,009$) geringer als der für diejenigen nach EN ISO 9377-2. Sämtliche statistischen Werte sind aber nicht gesichert, deshalb nicht weiter diskussionswürdig, bestätigen jedoch das entsprechende Arbeitsergebnis aus der Voruntersuchung.

4.2 Änderungen gegenüber der Voruntersuchung

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Methodenvergleiches denen der Voruntersuchung gegenübergestellt. Auch die Analysen für die Voruntersuchung waren nach der DIN 38409 H 18 durchgeführt worden. Diese Gegenüberstellung soll die damaligen sehr hohen Werte möglichst relativieren, aber auch die Entwicklung möglicher Schadstoffbelastungen (hier: MKW) auf den deutschen Autobahnen vor dem Hintergrund zunehmender Verkehrsdichte hinterfragen und verdeutlichen.

Tabelle 3 stellt die für diesen Schritt erforderlichen Daten zusammen.

Unter-suchungs-fläche	Vorunter-suchung	Untersuchung 2001		DTV	
		DIN 38 409 H 18	EN ISO 9377-2	1993	2000
		[mg/kg TS]		[Kfz/24 h]	
1	2.560	572	607	44.900	53.832
2	2.580	331	313	26.400	31.027
3	1.800	440	261	42.100	47.146
4	1.850	404	912	50.900	60.364
5	3.160	360	136	55.300	64.849
6	2.180	469	935	51.600	52.592
7	3.140	441	522	64.500	71.686
8	3.300	487	922	88.500	102.304
9	1.870	395	134	42.700	39.365
10	1.890	466	221	47.800	47.686
Mittelwert	2.433	437	496		

Tab. 3: Vergleich der Messwerte und der zugehörigen Verkehrs-dichten – Probenahme Voruntersuchung 1994, Probenahme Untersuchung 2001

Der Vergleich der Analysenwerte der beiden Untersuchungen zeigt ein ähnlich diffuses Bild wie der Methodenvergleich in Abschnitt 4.1. Zur Verdeutlichung sind die jeweils ermittelten MKW-Gehalte in Bild 19 noch einmal anschaulich gegenübergestellt.

Auch hier sind keine lineare Abhängigkeiten zwischen den verschiedenen Messreihen zu erkennen. Bild 20 zeigt anschaulich die punktwolkenartige Verteilungen der Messergebnisse der Voruntersuchung und der Messreihen dieses Projektes.

Deutlich wird nur ein erheblicher Rückgang der MKW-Belastungen im Schnittgut der Intensivpflegebereiche der untersuchten Streckenabschnitte. Der über die UFL gemittelte Gehalt an MKW (nach DIN 38409) betrug bei der aktuellen Untersuchung (Probenahme 2001) nur noch ca. 1/5 (17,9 %) des Gehaltes der Untersuchung von 1993 (Probenahme 1994). Dieser Rückgang erscheint bei einer durchschnittlichen Zunahme der Verkehrsbelastung von knapp 11 % erstaunlich, ist aber zu erklären durch die zwischen den Probenahmetermen zunehmende Ausstattung der Fahrzeugflotte mit Abgaskatalysatoren. Bild 21 zeigt, dass im Zeit-

raum zwischen den beiden Untersuchungen trotz eines Zuwachses des Pkw-Bestandes um ca. 7 % die Emissionen von Kohlenwasserstoffen (HC) rückläufig sind [SPALLEK, 1997].

Genauere Aussagen erlaubt das Rechenmodell „TREMOD“ (Transport Emission Estimation Model), das im Auftrag des Bundesumweltamtes entwickelt wurde. Die Entwicklung des Kfz-Bestandes fließt in das Rechenmodell ein. Bild 22 zeigt ausschnittsweise die Entwicklung der Kohlenwasserstoff-Emissionen in Deutschland für den Untersuchungs-

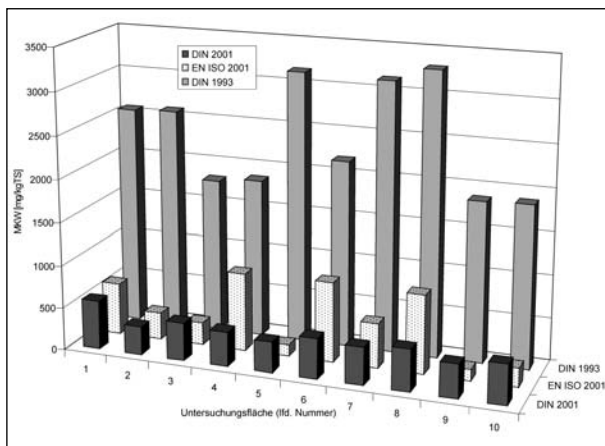


Bild 19: Vergleichende Gegenüberstellung der Messreihen

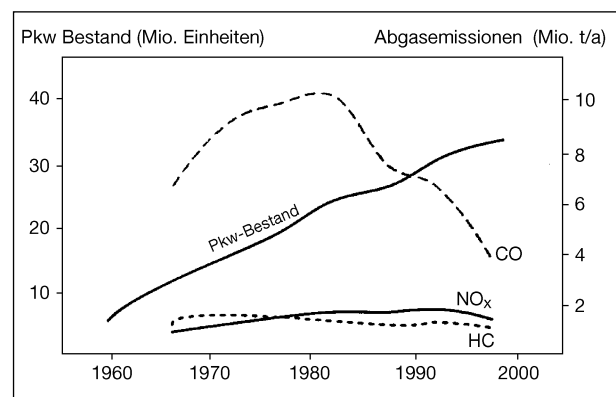


Bild 21: Entwicklung des Pkw-Bestandes und der Abgasemissionen in Deutschland [SPALLEK, 1997]

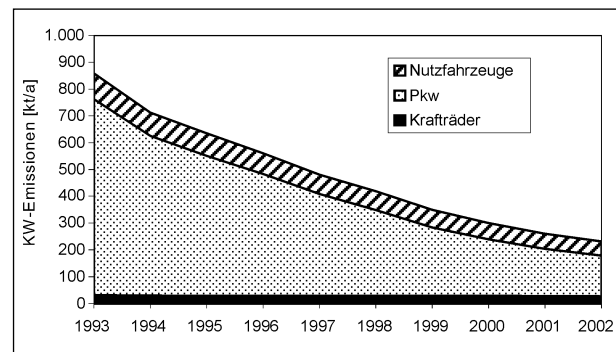


Bild 22: Kohlenwasserstoffemissionen des Straßenverkehrs [IFEU Heidelberg]

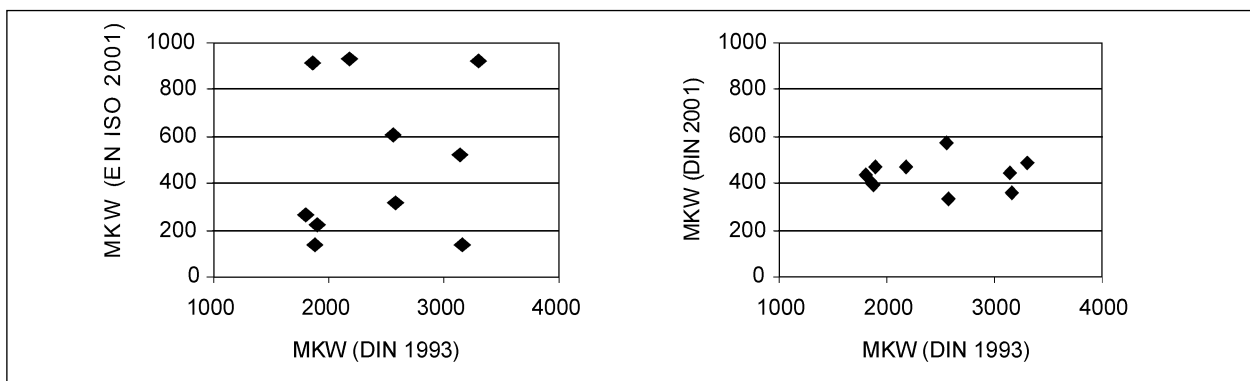


Bild 20: Zusammenhang zwischen den Messreihen (MKW in mg/kg TS)

zeitraum. Von 1994 bis 2001 sanken die KW-Emissionen von 719 kt/a auf 266 kt/a, also um 62 %.

Neben der zunehmenden Ausstattung mit Abgaskatalysatoren trägt auch die Entwicklung moderner Motoren (Erhöhen des Wirkungsgrades durch bessere Verbrennung) zur Reduzierung der KW-Emissionen bei. Hinzu kommt, dass Motoren und Getriebe moderner Fahrzeuge gegenüber denen älterer Baujahre besser abgedichtet sind, sodass vor allem aus Tropfverlusten stammende MKW in Bankettböden und Sickerwässern in neueren Untersuchungen erheblich niedrigere Konzentrationen aufweisen als noch in den 80er Jahren [HERPERTZ/KRIEGER, 1999].

Zu einem geringen Teil kann auch die Art der Probenahme zu dem Rückgang der MKW-Gehalte des Schnittgutes beigetragen haben. Im Rahmen der Voruntersuchung wurde die praxisübliche 2. (Herbst-)Mahd aus dem Intensivpflegebereich beprobt. Beim Mähvorgang kamen unterschiedliche maschinelle Mähverfahren zum Einsatz. Die Proben für diese Untersuchung wurden von Hand genommen (s. 3.2).

4.3 Beurteilung der Analyseverfahren

Die Eignung der konkurrierenden Analyseverfahren für die Bestimmung des MKW-Gehaltes an Schnittgutproben aus dem Intensivpflegebereich von BAB ist anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht zu beurteilen. Die Entscheidung für eines der Verfahren ist vor dem Hintergrund der Entwicklung der europäischen Normung allerdings auch nicht mehr notwendig, da die DIN 38409 H 18 wegen der zur Probenaufbereitung erforderlichen FCKW zugunsten der DIN EN ISO 9377-2 zumindest in Deutschland aus dem Verkehr gezogen wurde. Dennoch bleibt die Aufgabe, möglichst die Eignung der neuen Norm zu untermauern.

Die für die Untersuchung herangezogenen Analyseverfahren, das infrarotspektrometrische Verfahren nach DIN 38409 H 18 ebenso wie das gaschromatische Verfahren nach DIN EN ISO 9377-2, wurden zur Untersuchung von Wasserproben genormt. Das Verfahren nach ISO/TR 11046 zur Bestimmung von MKW-Gehalten in Böden unterscheidet sich von der EN ISO 9377-2 vornehmlich durch die auf Grund der unterschiedlichen Materialien andere Probenvorbereitung. In der hier zu untersuchenden pflanzlichen Matrix sind aber auch von den Pflanzen selbst produzierte KW zu finden, die bei beiden

Analyseverfahren auf Grund der vergleichbaren chemischen Eigenschaften während der Probenaufbereitung nicht von den zu bestimmenden MKW abgetrennt werden können.

Eine Gegenüberstellung der Analyseergebnisse (Bild 23) liefert keine neuen Erkenntnisse zur Frage der Eignung eines der angewendeten Verfahren.

Außer der grafischen Bestätigung des – bereits in Abschnitt 4.2 diskutierten – höheren Mittelwertes bei den 10 Analysen nach EN ISO 9377-2 und der weit gehenden statistischen Unabhängigkeit der ermittelten Einzelwerte erlaubt die Darstellung keine weiteren Aussagen.

Aussagekräftiger ist eine Überlagerung des Chromatogrammes eines Diesel-Schmieröl-Gemisches (MKW-Standard) mit dem einer Grasprobe in einem Diagramm (Bild 24) [BEER et al., 2002]. Die obere

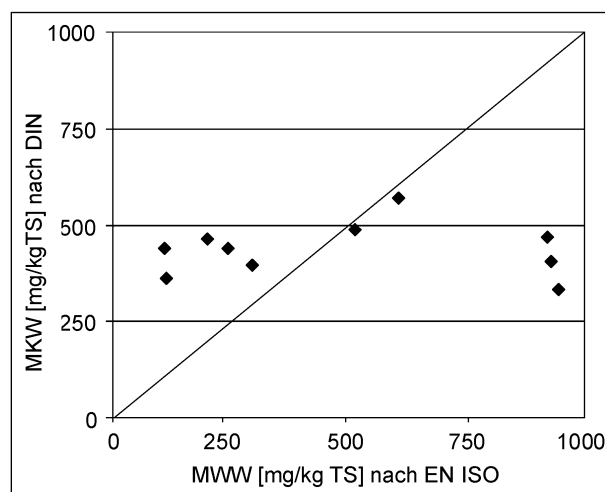


Bild 23: Gegenüberstellung der Analyseergebnisse

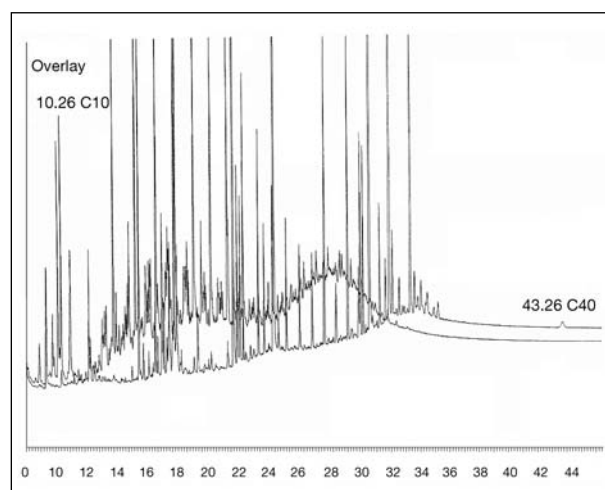


Bild 24: Überlagerung der Chromatogramme eines KW-Vergleichsstandards (obere „Linie“) und einer Grasprobe (untere „Linie“)

„Linie“ stellt den Vergleichsstandard dar (vergl. Bild 14), die einzelnen Peaks beschreiben detektierte C-Gruppen. Die untere „Linie“ veranschaulicht im Vergleich dazu die Analyse einer Grasprobe.

Die Darstellung zeigt für die Grasprobe eine Zunahme höherer C-Gruppen gegenüber dem relativ geringen Diesel- und Schmierölanteil. Diese Zunahme ist auf pflanzeneigene KW zurückzuführen. BEER et al. [2002] führen dazu aus:

„Das Chromatogramm der Grasprobe weist strukturelle Unterschiede zum Chromatogramm des MKW-Standards auf. Die im Chromatogramm des Diesel-Schmieröl-Standards gemessenen Peaks für Kohlenwasserstoffe mit 11 bis 18 Kohlenstoffatomen sind im Chromatogramm der Grasprobe kaum nachweisbar. Dafür enthält Letzteres Peaks für Kohlenwasserstoffe mit 20 bis 32 Kohlenstoffatomen. Der Anstieg der Grundlinie im Chromatogramm der Grasprobe erfolgt bei höherer Retentionszeit und erreicht ein Maximum ebenfalls bei höherer Retentionszeit. Die Probe enthält demnach vergleichsweise mehr höhere Kohlenwasserstoffe als der Standard. Es kann daher nur eine Aussage gemacht werden, dass es sich bei den detektierten Spezies zweifelsfrei um Kohlenwasserstoffe handelt. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei den höheren Kohlenwasserstoffen um natürliche Kohlenwasserstoffe aus den Gräsern handelt.“

Eine Auswertung des Gas-Chromatogrammes bezüglich einer Quantifizierung der Mineralöl- und Pflanzenanteile ist noch nicht möglich. Bei den Ergebnissen der gaschromatischen Analysen nach EN ISO 9377-2 „liegt die Vermutung nahe, dass es sich zu einem nicht unerheblichen Teil um natürliche Kohlenwasserstoffe aus den Gräsern handelt und nicht um Einträge, die von Fahrzeugen erfolgten“ [BEER et al., 2002].

Um also von dem Gesamtgehalt der KW an und in den Pflanzen auf den verkehrsbedingten Anteil der MKW schließen zu können, muss der pflanzeneigene Hintergrundwert ermittelt werden. Dazu müssen KW in unbelasteten Pflanzenproben bestimmt werden, die den unterschiedlichen Bewuchs des Intensivpflegebereiches repräsentieren. Diese Aufgabe war im Rahmen dieser Untersuchung nicht zu leisten.

4.4 Bewertung der Ergebnisse bezüglich der Anforderungen der BBodSchV

In diesem Abschnitt werden die sehr hohen, in der Voruntersuchung für den Intensivpflegebereich der deutschen Autobahnen ermittelten MKW-Werte und ihre Entwicklung vor dem Hintergrund zunehmender Verkehrsdichte hinterfragt. Aussagen zu dieser Frage wurden bereits in Abschnitt 4.2 getroffen. Die Untersuchung hat bestätigt, dass die Einführung des Abgaskatalysators trotz steigenden Motorisierungsgrades zu einer Reduzierung der Mineralölkohlenwasserstoffe geführt hat.

Ausgangsfrage dieser Untersuchung war, inwieweit verkehrsbedingte Mineralölkohlenwasserstoffe zum Überschreiten des in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) für MKW in Sickerwasser festgelegten Prüfwertes von 0,2 mg/l erwarten lassen. Nachdem in der Voruntersuchung MKW-Gehalte von bis zu 3 g/kg TS und mehr ermittelt worden waren, schien es nicht ausgeschlossen, dass der Prüfwert der BBodSchV für Sickerwasser erreicht werden könnte.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen einen Rückgang von KW im Grüngut des Intensivpflegebereiches auf ca. 1/5 der 1994 in der Voruntersuchung ermittelten Werte. Die Modellrechnung mit TREMOD (s. 4.2) zeigt zudem, dass künftig trotz zunehmender Motorisierung mit einem weiteren, wenn auch nur geringer Rückgang der KW-Emissionen aus dem Straßenverkehr zu rechnen ist, also die Quelle verkehrsbedingter KW zwar nicht versiegt, aber doch nur noch wenig Nachschub liefert. Die gaschromatografischen Analysen nach EN ISO 9377-2 weisen nach, dass es sich bei einem wesentlichen, allerdings noch nicht endgültig quantifizierbaren Teil der ermittelten KW um natürliche Inhaltsstoffe der untersuchten Gräser und Pflanzen handelt. Zieht man außerdem die leichte biologische Abbaubarkeit von MKW im Boden in Betracht, so ist nicht davon auszugehen, dass im Intensivpflegebereich von BAB versickerndes Wasser den MKW-Prüfwert von 0,2 mg/l erreicht.

Bestätigt wird diese Aussage durch Ergebnisse des Forschungsvorhabens „Verlagerung straßenverkehrsbedingter Stoffe mit dem Sickerwasser“ [KÖCHER/WESSOLEK, 2002]. Von 144 auf MKW untersuchten Sickerwasserproben lagen 136 unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 mg MKW/l

Sickerwasser, nur 3 % (8 Proben) überschritten den Prüfwert von 0,2 mg/l. Dabei waren die beiden Standorte mit den häufigsten und höchsten Überschreitungen die einzigen, an denen es regelmäßig zu den Hauptverkehrszeiten zu (kleineren) Verkehrsstaun kam.

5 Ausblick

Die vorliegende Untersuchung wirft die Frage auf, inwieweit die Ergebnisse der Analysen im Rahmen dieses Projektes, in weiterem Sinne auch einer gleichartigen Untersuchung von Umweltmedien auf belastende Fremdstoffe, die Realität wiedergeben.

Zunächst einmal ist eine Anzahl von nur 10 Proben für gesicherte statistische Aussagen erheblich zu klein, im vorliegenden Fall sogar fast für den Vergleich oder gar eine Interpretation von Mittelwerten. Als Folgerung bleibt festzuhalten, dass für ernst zu nehmende Aussagen zu Umweltbelastungen im Bereich von Straßen Projekte wie das vorliegende ungeeignet sind. Das Einsparen von personellen und finanziellen Ressourcen beim Forschungsdesign wirkt kontraproduktiv. Das Deuten von mit verschiedenen Verfahren erzielten, unterschiedlichen Analyseergebnissen ist mit so geringem Datenmaterial zumindest für organische, z. T. leichtflüchtige Stoffe nicht möglich.

Das gilt – betrachtet man den Vergleich mit den Messwerten der Voruntersuchung – auch für die Bestimmung eines geeigneten Probenahmeterrains. Bei derart flüchtigen Fremdstoffen, wie es Kohlenwasserstoffe sind, sollten die Witterungsbedingungen zumindest eine Woche vor der Probenahme vergleichbar sein und dokumentiert werden, um auftretende Unterschiede bei den Analyseergebnissen deuten zu können. Sicherlich gibt es auch bei Probenahme und -aufbereitung eine Reihe von Unwägbarkeiten, deren Einfluss auf das Messergebnis aber durch sorgfältige Ausführung der Arbeiten minimiert werden und derartige Unterschiede kaum erklären kann.

Da die hier vorliegenden Messreihen aber zumindest in der Größenordnung übereinstimmen, ergibt sich die zusätzliche Forderung, das Über- oder Unterschreiten von Prüf- bzw. Grenzwerten nicht von nur wenigen Einzelanalysen abhängig zu machen und auch zu hohe bzw. zu niedrige Einzelwerte in Messreihen nicht überzubewerten. Ein solches Vor-

gehen verlangt jedoch zum Nachweis der ökologischen Unbedenklichkeit einzelner Auswirkungen des Straßenverkehrs erhebliche Mittel.

Für die spezielle Fragestellung „Kohlenwasserstoffe in/an Pflanzen“ wäre zu klären, inwieweit die Differenzierung zwischen verkehrsbürtigen MKW und pflanzenbürtigen KW erforderlich ist. Eine Unterscheidung und damit auch eine mengenmäßige Erfassung der einzelnen Anteile wären über zwei Wege möglich:

- Ermitteln von Hintergrundwerten (Prüfstandards) von KW-Gehalten unbelasteter, auf Banketten von BAB vorkommender Pflanzengesellschaften.
- Entwickeln eines Probeaufbereitungs-/vorbereitungsverfahrens, das das Separieren eines für die Fragestellung relevanten KW-Anteils ermöglicht.

Für eine Folgeuntersuchung zum Abschätzen der Auswirkungen von KW-Emissionen aus Kraftfahrzeugen auf eine potenzielle Gefährdung des Sickerwassers an BAB wäre eine solche Differenzierungsmöglichkeit von erheblichem Nutzen.

6 Zusammenfassung

Problem

Im Rahmen der „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung – Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“ (Voruntersuchung) wurden an/in Grasproben aus dem Intensiv-Pflegebereich von Autobahnen MKW-Gehalte von > 3 g/kg TS (Trockensubstanz) gefunden, bei einem Mittelwert von 1.418 mg/kg TS aus 60 Proben. Bei derartig hohen Messwerten scheint ein Überschreiten des in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) für MKW in Sickerwasser festgelegten Prüfwertes von 0,2 mg/l möglich.

Das für die Untersuchung verwendete infrarotspektrometrische Analyseverfahren nach DIN 38409 H 18 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18)“ wurde zur Untersuchung von Wasserproben genormt, sodass hinsichtlich seiner Anwendbarkeit für die Analyse von Grasproben Bedenken bestehen, u. a.

wegen der grundsätzlichen Unterschiede der (physikalischen) Eigenschaften der zu untersuchenden Matrix. Deshalb veranlasste das Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen (BMVBW) das Projekt „Methodenvergleich zur Beurteilung des Gehaltes an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“. In diesem Projekt sollten 10 der Standorte, auf denen in der Voruntersuchung MKW-Gehalte von $> 1.800 \text{ mg/kg TS}$ gefunden worden waren, erneut beprobt und die Proben sowohl mit dem genannten DIN-Verfahren als auch mit dem in der BBodSchV für Sickerwasser festgeschriebenen Verfahren nach ISO/TR 11046 „Soil quality – Determination of mineral oil content – Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method“ auf MKW-Gehalte analysiert werden.

Kohlenwasserstoffe im Straßenbegleitgrün

Wesentliche MKW-Quelle für den Straßenseitenraum ist trotz Katalysator und anderer technischer Verbesserungen der Verkehr. Der Parameter „MKW“ ist ein Summenparameter, der sowohl offenkettige KW (C_nH_{2n-2}) als auch einkernige aromatische Verbindungen erfasst. Auch die Pflanzen selbst produzieren KW. Diese pflanzeigenen KW können während der Probenaufbereitung nicht von den zu bestimmenden MKW aus dem Straßenverkehr abgetrennt werden und werden deshalb mit bestimmt.

Um von dem Gesamtgehalt der KW an und in den Pflanzen auf den verkehrsbedingten Anteil der MKW schließen zu können, müsste dieser pflanzeigene Hintergrundwert ermittelt werden. Dazu müssten KW-Werte in unbelasteten Grasproben mit der gleichen Zusammensetzung wie die Proben vom Bankett bestimmt werden.

Probenahme

Auf 10 der für die Voruntersuchung beprobten Strecken wurden erneut Proben gezogen und mit den beiden vorgegebenen Verfahren analysiert. Es wurden Untersuchungsflächen (UFL) ausgewählt, auf denen der Analysenwert den Gehalt von mindestens $1.800 \text{ mg KW/kg TS}$ erreicht hatte.

Die möglichen Untersuchungsflächen wurden vor der Probenahme vor Ort überprüft, um sicherstellen zu können, dass sie sich noch in einem mit der vorherigen Probenahme vergleichbaren Zustand

befanden. Darauf erfolgte die endgültige Festlegung.

Ebenso wie im Rahmen der Voruntersuchung erfolgte die Probenahme nach Ende der Sommerferien. Die Proben wurden (unmittelbar neben der befestigten Fahrbahnfläche) manuell genommen, um einen möglichen Einfluss des Mähverfahren auf die Analysenergebnisse auszuschließen. Es wurden von fünf über die Strecke von 1 km regelmäßig verteilten Probenahmeflächen (je $1 \times 1 \text{ m}$) Mischproben gezogen, die die gesamte Untersuchungsfläche repräsentierten. Die Proben wurden eingefroren und bis zu Analyse bei -10 °C gelagert.

Messverfahren

Das infrarotspektrometrische Analyseverfahren nach DIN 38409 H 18 nutzt die IR-Spektren der charakteristischen Absorptionen der KW. Die quantitative Bestimmung des Mineralölgehaltes erfolgt summarisch durch Flächenintegration des IR-Spektrums. Sie erfasst Benzine, Dieselkraftstoffe, Heiz- und Schmieröle sowie Produkte mit überwiegendem Aromatengehalt (Teeröl, Aromatenextrakt u. a.) bis hin zu Paraffinen. In Pflanzen vorhandene KW werden mit detektiert. Das Verfahren der DIN 38409 H 18 erfordert Trichlor-Trifluorethan, einen Fluorchlorkohlenwasserstoff (FCKW), als Extraktionsmittel und ist deshalb zwischenzeitlich in Deutschland verboten worden.

Um aus dem Gesamtgehalt an KW in/an Pflanzenproben den verkehrsbedingten Anteil der MKW zu ermitteln, müsste dieser Wert quantifiziert werden können. Ein Analyseverfahren, das die Unterscheidung zumindest qualitativ ermöglicht, ist die Gaschromatografie. Das GC/FID-Verfahren der ISO/TR 11046 „Soil quality – Determination of mineral oil content – Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method“ beschreibt die Detektion von MKW in Böden. Für die Untersuchung der Matrix Wasser wurde das Verfahren nach DIN EN ISO 9377-2 „Wasserbeschaffenheit, Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index, Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatografie“ validiert und normiert. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem der ISO/TR 11046 vornehmlich durch die Art der Probenaufbereitung und wurde für diese Untersuchung verwendet, da auch die Analysen der Voruntersuchung mit einem für Wasseruntersuchungen genormten Verfahren durchgeführt worden waren. Ein Nachteil gaschromatografischer Verfahren be-

züglich der speziellen Fragestellung dieser Untersuchung ist, dass die Gruppe der Benzine nicht erfasst wird.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Analysen mit den beiden angewendeten Verfahren weisen erhebliche Unterschiede bezüglich des Gehaltes an MKW auf. Ein zu vermutender linearer Zusammenhang ist nicht zu erkennen, der Korrelationskoeffizient von 0,44 schließt bei 10 Proben eine Abhängigkeit der Messwerte voneinander aus.

Die Mittelwerte aus beiden Messreihen liegen in der gleichen Größenordnung, wobei der Wert der mit Gaschromatografie bestimmten MKW-Gehalte um 13,5 % höher ist. Das deutet darauf hin, dass der Anteil an leichtflüchtigem Benzin und Benzinresten an der Gesamt-MKW-Belastung des Straßenbegleitgrüns nicht hoch ist.

Ein Vergleich der von beiden Labors bestimmten Trockensubstanzen der angelieferten Proben zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, der Korrelationskoeffizient beträgt 0,95 bei 10 Wertepaaren. Das weist auf eine sorgfältige Probenahme und -teilung hin. Der Gesamt-KW-Gehalt nach DIN scheint von der Trockensubstanz nahezu unabhängig zu sein. Die nach EN ISO bestimmten KW-Gehalte sind insbesondere bei mittleren Trockensubstanz-Werten (30 bis 35 %) sehr unterschiedlich. Zu erklären ist dieses Ergebnis möglicherweise mit den doch vielfältigen Pflanzengesellschaften der verschiedenen Untersuchungsflächen.

Die Gegenüberstellung von MKW-Gehalten und den Untersuchungsflächen zuzuordnenden Verkehrsbelastungen zeigt für beide Analyseverfahren tendenziell eine nur geringe Zunahme der MKW-Gehalte mit steigendem Verkehrsaufkommen. Die Werte scheinen von den im Bereich der Untersuchungsflächen vorherrschenden Verkehrsbelastungen (DTV-Werte zwischen 30.000 und 105.000 Kfz/24 h) allerdings weit gehend unabhängig zu sein, eine Bestätigung des entsprechenden Arbeitsergebnisses aus der Voruntersuchung.

Die Messwerte des Methodenvergleiches wurden auch mit denen der MKW-Analysen der Voruntersuchung verglichen. Die damaligen sehr hohen Werte sollten so überprüft und die Entwicklung der MKW-Belastung auf den deutschen Autobahnen vor dem Hintergrund zunehmender Verkehrsdichte hinterfragt werden. Der Vergleich zeigt ein ähnlich

diffuses Bild wie der Methodenvergleich. Auch hier sind lineare Abhängigkeiten zwischen den verschiedenen Messreihen nicht zu erkennen.

Deutlich wird jedoch ein erheblicher Rückgang der MKW-Belastungen im Schnittgut der Intensivpflegebereiche auf nur noch ca. 1/5 des Gehaltes der Untersuchung von 1994. Dieser Rückgang erscheint bei einer durchschnittlichen Zunahme der Verkehrsdichte von knapp 11 % erstaunlich, ist aber zu erklären durch die zwischen den Probenahmeterminen erfolgte zunehmende Ausstattung der Fahrzeugflotte mit Abgaskatalysatoren.

Bewertung

Die für die Untersuchungen herangezogenen Analyseverfahren (IR-Spektrometrie nach DIN 38409 und Gaschromatografie EN ISO 9377-2) wurden zur Untersuchung von Wasserproben genormt. Hier waren jedoch pflanzliche Matrices zu untersuchen, die pflanzeneigene KW mit vergleichbaren chemischen Eigenschaften enthalten. Diese können bei beiden Analyseverfahren während der Probenaufbereitung nicht von den zu bestimmenden, aus dem Straßenbetrieb stammenden MKW abgetrennt werden. Die Chromatogramme der untersuchten Grasproben weisen strukturelle Unterschiede zum Chromatogramm eines MKW-Vergleichsstandards auf. Die Proben enthalten vergleichsweise mehr höhere Kohlenwasserstoffe als der Standard. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei den höheren Kohlenwasserstoffen um natürliche Kohlenwasserstoffe aus den Gräsern handelt.

Eine Quantifizierung der Mineralöl- und Pflanzenanteile ist noch nicht möglich. Dazu müssten KW in unbelasteten Pflanzenproben bestimmt werden, die den unterschiedlichen Bewuchs des Intensivpflegebereiches repräsentieren.

Fazit

Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen einen Rückgang von KW im Grüngut des Intensivpflegebereiches an BAB auf ca. 1/5 der in der Voruntersuchung ermittelten Werte. Bei einem Teil dieser KW handelt es sich um natürliche Inhaltsstoffe der untersuchten Gräser. Ein Überschreiten des in der BBodSchV festgeschriebenen Prüfwertes von 0,2 mg MKW pro Liter Sickerwasser ist vermutlich nicht zu besorgen.

Die hier vorliegenden Ergebnissen machen allerdings deutlich, dass mit den personellen und finan-

ziellen Mitteln, die für diese Untersuchung zur Verfügung standen, gesicherte Aussagen nicht möglich waren. Das Über- oder Unterschreiten von Prüf- oder Grenzwerten kann nicht anhand weniger Einzelanalysen oder zu hoher bzw. zu niedriger Einzelwerte in Messreihen beurteilt werden.

7 Literatur

- BEER, F., PETERS, A., SALTZMANN-KOSCHKE, G.: „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyltertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“, Bericht zum Projekt 01 360, Bundesanstalt für Straßenwesen, Bergisch Gladbach, 2002
- DIERKES, C., GEIGER, W. F.: „Dekontaminierende Wirkung belebter Bodenzonen bei verkehrsbedingten Beeinträchtigungen der Bodenqualität“, FE 05.107, 1996, GGB, Schlussbericht, Bundesanstalt für Straßenwesen, Berg. Gladbach, 1999
- DIN 38409, Teil 18: „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18)“, Normenausschuss Wasserwesen im DIN, Februar 1981
- EN ISO 9377-2: „Wasserbeschaffenheit, Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index, Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatografie“, Normenausschuss Wasserwesen im DIN, Juli 2000
- HERPERTZ, St., KRIEGER, B.: „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung, Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“, Abschlussbericht zum Projekt 93 601, unveröffentlicht
- HORCHLER, D.: „Gedanken zur Repräsentativität bei der Bodenprobenahme“, Bodenschutz 2, 2002, S. 70
- IFEU Heidelberg: „Road Traffic in Germany 1980 to 2020 – Direct Emission of non Methan Hydrocarbonates“, September 1998
- ISO, TC, 190, 3, 6: „Soil quality – Determination of mineral oil content by gas chromatography“, First working draft, 1997
- ISO, TR 11046: „Soil quality – Determination of mineral oil content – Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method“, Technical Report, 1994
- KOCH, M., JANCKE, H., NEHLS, I.: „Messung und Quantifizierung von Mineralölkohlenwasserstoffen; Ein Vergleich von FT, IR, GC-FID und ¹H-NMR“, UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 11 (1), S. 9 – 14, Landsberg, 1999
- KOCHER, B., WESSOLEK, G.: „Verlagerung straßenverkehrsbedingter Stoffe mit dem Sickerwasser“, FE 05.118, 1997, GRB, Schlussbericht, TU Berlin, Institut für Ökologie und Biologie, Standortkunde, Bodenschutz, 2002
- SPALLEK, M. K.: „Der Abgaskatalysator aus Sicht der Umwelt- und Arbeitsmedizin, Teil 1: Aufbau, Funktion, gesundheitliche Relevanz von Platinemissionen“, Zentralblatt Arbeitsmedizin 47 (1997), S. 52 – 55
- TEGETHOF, U.: „Straßenseitige Belastungen des Grundwassers“, Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Heft V 60, Bergisch Gladbach, 11, 1998
- TISCHENDORF, A., BAIER, H.-U., VOGEL, T.: „Die Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser und Boden mittels Gaschromatografie“, GIT Spezial – Separation 2, 200, S. 78 – 81

Band 4

**Verkehrsbedingte Quellen und Eintrag
von polyzyklischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAK) auf Nutz- und
Seitenflächen an Bundesfernstraßen**

Bericht zum Projekt 99 659

von

Stephan Herpertz

Udo Tegethof

1 Einleitung

Der Straßenverkehr gehört neben dem Hausbrand zu den Hauptverursachern der Emissionen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Bei vielen Einzelkomponenten dieser Stoffgruppe besteht im Gegensatz zu der Stoffgruppe der Dioxine der begründete Verdacht einer Kanzerogenität. Dies wirkt sich auch in der umweltrechtlichen Praxis aus, in der sowohl für einzelne Verbindungen als auch für die Stoffgruppe in fast allen umweltrechtlichen Regelwerken Grenzwerte festgelegt sind. Obwohl in Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, dass die auf die Kraftstoffverbrennung zurückzuführenden spezifischen „heißen“ PAK-Emissionen als Folge der Einführung des Katalysators zurückgehen, muss aufgrund des steigenden Verkehrsaufkommens und der damit einhergehenden Zunahme der anderen verkehrsbedingten PAK-Quellen (Fahrbahn- und Reifenabrieb) kurz- und mittelfristig eher mit einer Zunahme der verkehrsbedingten PAK-Emissionen gerechnet werden. Im Rahmen des Projektes „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung“ (HERPERTZ und KRIEGER 1999) ergaben sich Hinweise, dass die PAK-Einträge in die straßennahen Flächen auch wesentlich von diesen „kalten“ Quellen bestimmt werden. In einer früheren Stellungnahme für das BMVBW beschrieb die BAST bereits den luftgetragenen Eintrag der PAK-Emissionen aus der Kraftstoffverbrennung (TEGETHOF 1995). Im vorliegenden Bericht wird diese Stellungnahme zu einer umfassenden Darstellung erweitert. Sie berücksichtigt auch den Beitrag der „kalten“ PAK-Quellen zu der Gesamtemission an PAK und erlaubt eine Aussage über PAK-Einträge in straßennahe Flächen. Hierfür werden die Forschungsergebnisse der neueren Literatur (1990-1999) sowie aktuelle Ergebnisse aus laufenden Forschungsvorhaben zusammenfassend dargestellt und ausgewertet, wobei auf eine einfache und auch für den Laien verständliche Darstellung des Themengebietes Wert gelegt wird. Die Beurteilung der in straßennahen Böden gefundenen Fremdstoffgehalte erfolgt anhand der Prüfwerte der BBodSchV.

2 Ziel der Untersuchung und Vorgehen

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung soll der Ansatz für eine komponentenbezogene quellen-spezifische Beurteilung der PAK-Emissionen

dargestellt und diskutiert werden. Dafür werden auf Basis der Stellungnahme der BAST zum Prüfungsergebnis der Arbeitsgruppe WA III 2 des Bundesministers für Umweltschutz und Reaktorsicherheit Literaturdaten über Einträge von PAK in Umweltmedien sowie Daten über die Emissionsprofile von PAK-Quellen zusammengetragen und bewertet. Der Begriff „Komponente“ bezeichnet in diesem Zusammenhang eine einzelne PAK-Verbindung oder eine chemisch-analytisch nicht mehr aufzutrennende PAK-Verbindungsgruppe an der PAK-Gesamtemission. Da jedoch in keiner der betrachteten Untersuchungen alle PAK-Komponenten gleichzeitig berücksichtigt wurden und aufgrund des hohen analytischen Aufwandes auch zukünftig nicht berücksichtigt werden können, kann die wahre PAK-Gesamtemission nicht ermittelt werden. Um dennoch Aussagen über die Belastung von straßennahen sowie straßenfernen Flächen mit PAK treffen zu können, müssen so genannte quellen-spezifische Leitverbindungen gefunden oder aufgrund ihrer Eigenschaften bestimmt werden.

Aufgrund der hohen toxikologischen Relevanz steht die Darstellung der Ergebnisse über die Einträge des Benzo[a]pyrens in die straßenbegleitenden Grünflächen sowie den luftgetragenen Transport und die Einträge der PAK auf Futtermittelpflanzen im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit.

Darüber hinaus sollen entsprechende Empfehlungen zur Konzeption nachfolgender experimenteller Arbeiten formuliert werden. Eine Abschätzung der Stärke der einzelnen verkehrsbedingten PAK-Quellen erlaubt ggf. ein gezieltes Hinwirken auf die Reduzierung der PAK-Einträge in die straßennahen Flächen.

3 Quellen für verkehrsbedingte PAK-Emissionen

Die PAK gehören zur Gruppe der Kohlenwasserstoffe und bestehen ausschließlich aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff. Insgesamt sind ca. 150 verschiedene PAK bekannt. Sie bilden sich während der Raffination, Weiterverarbeitung sowie bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern bzw. Rohstoffen. Je nach den dabei herrschenden Bedingungen, wie Temperatur, Ausgangsstoffe, Dauer des Verbrennungsprozesses, entstehen verschiedene Einzelsubstanzen in unterschiedlicher Menge, sodass in Abhängigkeit vom Bildungsprozess ein bestimmtes PAK-Muster ent-

PAK-Komponente	Abk.	PAK-Komponente	Abk.
Acenaphthylen	ACN	Cyclopenta[cd]pyren	CPP
Acenaphthen	ACP	Dibenz[ac/ah]anthracen	DB[ac/ah]A
Anthanten	ANT	Dibenzo[ae]pyren	DB[ae]P
Anthracen	ATC	Dibenzo[ah]pyren	DB[ah]P
Benz[a]anthracen	B[a]A	Dibenzo[ai]pyren	DB[ai]P
Benzo[a]pyren	B[a]P	Dibenzo[al]pyren	DB[al]P
Benzo[b/j/k]fluoranthen (3 Verbdgen)	B[b/j/k]F	Fluoranthen	FLU
Benzo[b]chrysen	B[b]C	Fluoren	FLR
Benzo[b]naphtho(2,1-d)- thiophen	BNT	Indeno[1,2,3-cd]pyren	INP
Benzo[e]pyren	B[e]P	Naphthalin	NAP
Benzo[ghi]perylen	B[ghi]P	Perylen	PER
Chrysen/Triphenylen	CHR/TRI	Phenanthren	PHE
Coronen	COR	Pyren	PYR

Tab. 1: Abkürzungen der in diesem Bericht angesprochenen PAK-Komponenten in alphabetischer Reihenfolge

steht (ZANDER 1995). Die PAK-Emissionen des Straßenverkehrs können im Wesentlichen auf die folgenden Quellen zurückgeführt werden:

- Kraftstoffverbrennung,
- Fahrbahnabrieb,
- Reifenabrieb,
- Tropfverluste aus den Fahrzeugen (Mineralölprodukte).

Ebenso wie die Verkehrsbelastung auf einem gewählten Streckenabschnitt tages- und jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist, muss auch für die PAK-Emissionen mit entsprechenden Schwankungen gerechnet werden. Sie sind damit von der Zeit abhängige Größen. Die von einem bestimmten Streckenabschnitt einer Bundesfernstraße ausgehende Gesamtemission von PAK errechnet sich aus der Summe der Emissionen von PAK-Einzelkomponenten aus den verschiedenen Quellen.

Diesem Gedanken liegt zugrunde, dass die genannten verkehrsbedingten PAK-Emissionen nicht voneinander abhängig sind. Daher können die Beiträge dieser Quellen an der Gesamtemission auch getrennt betrachtet und dargestellt werden. Für die einzelnen Komponenten werden die in Tabelle 1 angegebenen Abkürzungen verwendet.

3.1 PAK-Emissionen infolge der Kraftstoffverbrennung und Tropfverlusten

Die Abgase von Dieselmotoren sind eine der Hauptquellen für verkehrsbedingte PAK-Einträge in die Umwelt (REUTTER, REUTTER et al. 1993), nachdem durch die Einführung des Katalysators die PAK-Emissionen von ottomotorisch betriebenen Kraftfahrzeugen wirksam reduziert werden konnten ((FIEDLER und MÜCKE 1990) und Bild 2). Sie können jedoch weiterhin – in wesentlich geringerem Umfang – im Abgas dieser Fahrzeuge nachgewiesen werden.

Während die bereits in den Kraftstoffen enthaltenen, geringen PAK-Mengen im Verbrennungsraum des Motors aufgrund der dort herrschenden hohen Temperaturen von ca. 2.000 °C zerstört werden, bilden sich die PAK, die im Abgas nachgewiesen werden können, in den kühleren Bereichen des Abgassystems bei Temperaturen oberhalb von ca. 700 °C neu.

Dabei entstehen zunächst kleinere PAK mit drei bis vier Kohlenstoff-Ringen. Als Hauptkomponente findet man das Phenanthren (PHE) mit einer streckenbezogenen Emissionsrate von ca. 16 µg/km. Darüber hinaus können als weitere wesentliche Komponenten Fluoranthen (FLU), Anthracen (ATC), sowie Pyren (PYR) identifiziert werden (Bild 1).

Die genannten PAK können zu höheren Homologen weiter kondensieren (z. B. können formell ein Anthracen- und ein Naphthalin-Molekül zu einem Benzo[a]pyren-Molekül kondensieren). Die höheren Homologen scheiden sich aufgrund ihres höheren Siedepunktes zuerst auf Partikeln ab, d. h., der partikuläre Anteil überwiegt (Bild 1). Die kleineren PAK bilden die Hauptfraktion der PAK-Emissionen aus Otto-Motoren. Sie liegen zunächst noch gasförmig vor und werden, wie ROSEN et al. (ROSEN 1996) zeigen konnten, überwiegend in einem quasi flüchtigen Zustand, d. h. an Partikel mit einem Durchmesser von < 10 µm gebunden, emittiert und sind damit nicht sedimentationsfähig. Die Gehalte der größeren, toxikologisch relevanten PAK mit fünf oder mehr Ringen, wie beispielsweise das Benzo[a]pyren, liegen im Abgas um bis zu zwei Größenordnungen unterhalb der gemessenen Konzentrationen der kleinen PAK. Ein analoges Bild ergibt sich für die PAK-Emissionen aus Fahrzeugen, die durch Dieselmotoren angetrieben werden. Insgesamt weisen jedoch die Dieselmotoren im Vergleich

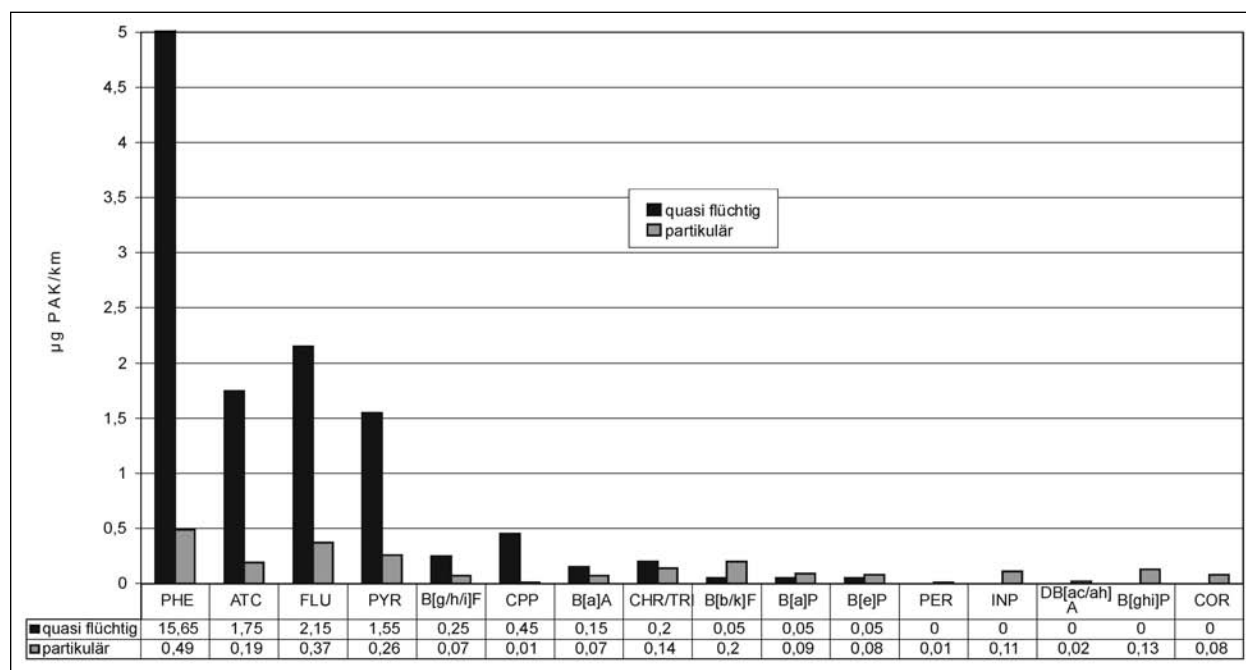


Bild 1: Vergleich der quasi flüchtigen und partikulären PAK-Emissionen aus einem mit Drei-Wege-Katalysator ausgerüsteten Kraftfahrzeug-Ottomotor. Die Ermittlung der Daten erfolgte im Rahmen von Motorenstand-Versuchen. Gewählter Fahrzyklus: FTP-75 Quelle: ROSEN, 1996 #828

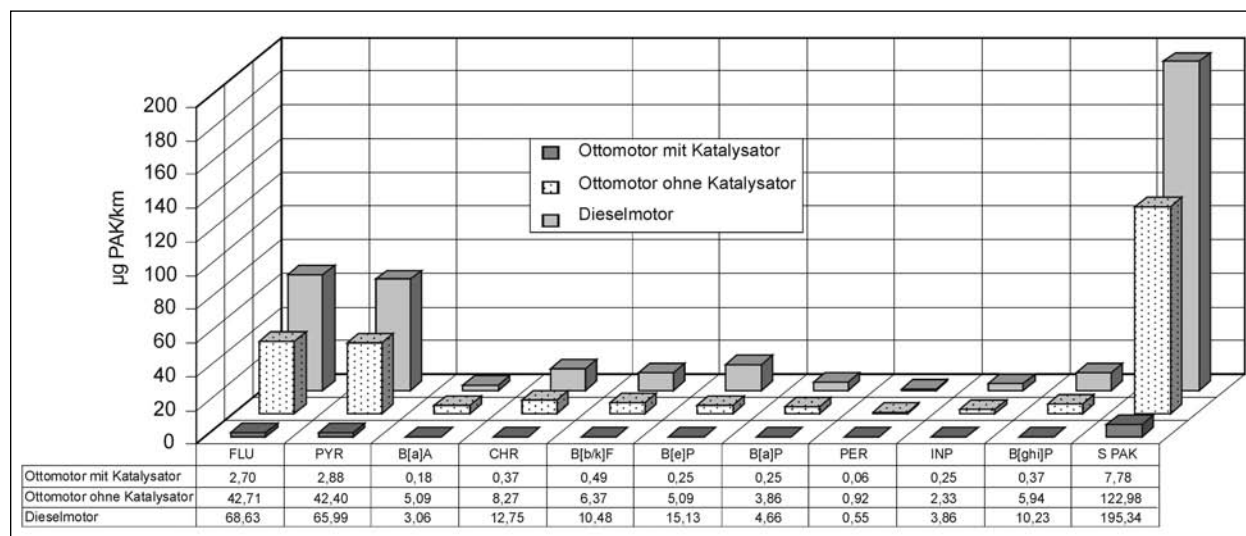


Bild 2: Vergleich der PAK-Gesamtemissionen von Diesel- und Ottomotoren. S PAK-Summe der untersuchten PAK
Quelle: FIEDLER und MÜCKE 1990

zu den Ottomotoren höhere PAK-Emissionen auf (Bild 2).

Diese Ergebnisse werden auch durch die Untersuchungen von NIELSEN (NIELSEN, FEILBERG et al. 1999) bestätigt, der in der Stadt Kopenhagen zwischen 1992 und 1996 eine Abnahme der PAK-Gehalte in Luftstaubproben von ca. 40 % beobachtete. Der Autor führte diese Reduktion auf die Verwendung von leichteren Dieselmotoren sowie auf die zunehmende Verbreitung von mit Abgas-Katalysatoren ausgerüsteten Fahrzeugen zurück.

Ergebnisse, welche die verkehrsbedingten PAK-Emissionen infolge von Tropfverlusten aus dem Fahrzeug quantifizieren, liegen zurzeit nicht vor.

3.2 PAK-Emissionen durch den Fahrbahnabrieb

Die PAK gelangen über den Herstellungsprozess in die Fahrbahn-Deckschicht-Materialien. Die Deckschichten der Fahrstreifen enthalten je nach verwendetem Produkt eine unterschiedliche PAK-

Komponenten-Verteilung. Früher verwendetes Pechbitumen und Straßenpech weisen gegenüber dem zurzeit im Straßenbau verwendeten Bitumen für alle untersuchten PAK um bis zu drei Größenordnungen höhere PAK-Gehalte auf (Bild 3). Im Bitumen B80, nach neuer Bezeichnung DIN EN 12591 Bitumen 70/100, können als Hauptkomponenten das Phenanthren, das Benzo[a]anthracen, das Benzo[b]fluoranthren sowie das Naphthalin gefunden werden. Die Gehalte der PAK-Hauptkomponenten im Bitumen 70/100 liegen im Bereich zwischen 1 und 8 mg/kg. Diese Daten reichen jedoch nicht aus, um Emissionsraten für PAK infolge des Fahrbahnabriebes zu bestimmen, da auch zeitabhängige Umwandlungsprozesse in der bituminösen Deckschicht infolge von Licht und Wärmestrahlung berücksichtigt werden müssen.

Die Identifikation des Naphthalins als Hauptkomponente ist insofern von Bedeutung, als dass hierfür in der BBodSchV ein Sickerwasser-Prüfwert festgelegt ist

3.3 PAK-Emissionen infolge Reifenabrieb

Bei der Reifenherstellung werden dem Rohstoff zur Verbesserung der Laufeigenschaften ca. 10-Gew.-% der so genannten Weichmacheröle zugegeben (Umweltbundesamt 1997). Die Gruppe der Weichmacher umfasst unterschiedliche Öle, in denen PAK-Konzentrationen von bis zu ca. 600 mg/kg gefunden werden (Bild 4). Damit ergeben sich im Reifenmaterial PAK-Konzentrationen bis zu 100 mg/kg

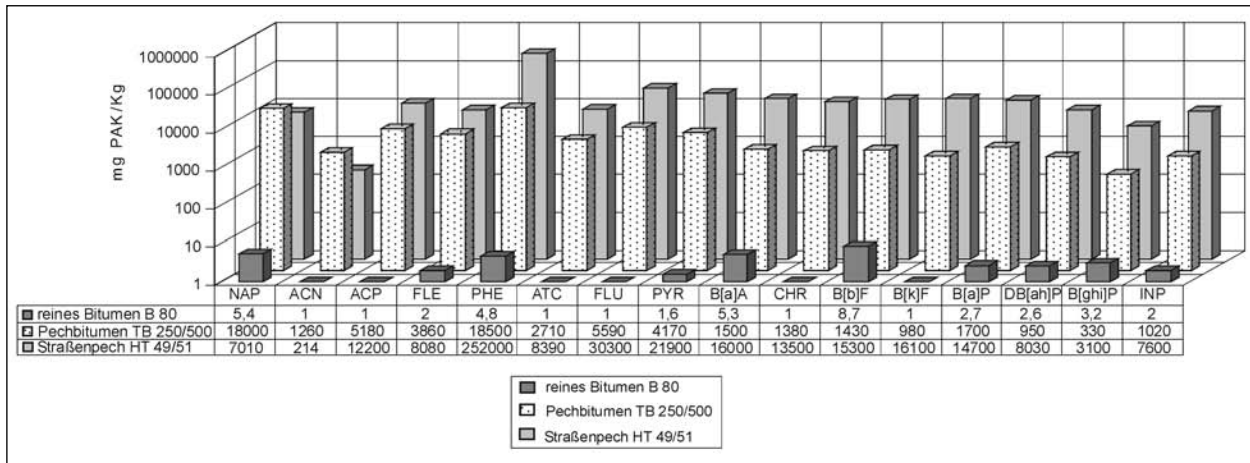


Bild 3: PAK-Gehalte in verschiedenen Fahrbahn-Deckschicht-Bindemitteln. Man beachte die logarithmische Darstellung
Quelle: GRAF und IMRECKE 1998

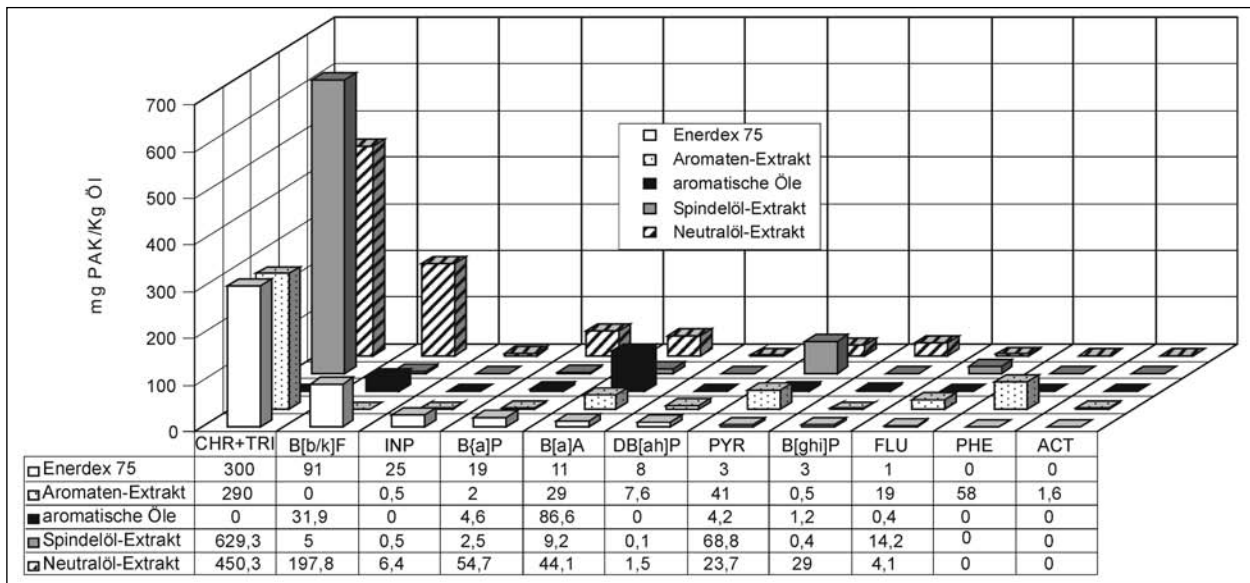


Bild 4: PAK-Gehalte verschiedener, in der Produktion von Fahrzeugreifen verwendeter Weichmacheröle
Quelle: Umweltbundesamt 1997

(OBERDÖRFER und SCHULZ 1997). Als PAK-Hauptkomponenten können Triphenylen/Chrysen sowie Benzo[b/j/k]fluoranthen identifiziert werden. Quellenspezifische Emissionsraten können hieraus allerdings nicht abgeleitet werden, da der Reifenabrieb auch wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit der Fahrbahn bestimmt wird. Reifenabrieb liegt vermutlich als Grobpartikel vor und wird deshalb die fahrbahnnahen PAK-Gehalte des Bodens erhöhen.

4 Transportwege und Immissionen

Aus umweltrechtlicher Sicht sind zwei Transportpfade für PAK von Bedeutung:

- Der Ferntransport der quasi flüchtigen PAK, die an solche nicht sedimentationsfähigen Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 5 μm gebunden sind, in straßenferne Gebiete. Dieser Transport wird durch Hindernisse wie beispielsweise dichte Gehölzstreifen oder Lärmschutzwände reduziert. Diese Teilchen sedimentieren erst dann, wenn sie in der Atmosphäre aufgrund spezieller Prozesse größere Teilchendurchmesser erreicht haben (BMU 1987, zitiert in REUTTER, REUTTER et al. 1993). Die anschließende Deposition der PAK auf Futtermittelpflanzen oder auf Böden könnte dann zu einer direkten Gefährdung des Menschen über die Nahrungskette bzw. direkte Aufnahme dieser Pflanzen oder zur Gefährdung des Grundwassers führen. Insbesondere die im Abgas vorhandenen PAK unterliegen diesem Transportweg.
- Die Verfrachtung von PAK, die an Grobpartikel gebunden sind, durch Oberflächenabfluss sowie trockene Deposition auf straßenbenachbarte Flächen. Damit einhergehend mögliche Kontamination des Aufwuchses bzw. Einträge in das Grundwasser.

Die Gesamtimmission (GI_{PAK}) der an Grobpartikel gebundenen PAK in den straßennahen Bereich kann in diesem Fall aus der Emission ermittelt werden, da Quelle und Senke unmittelbar nebeneinander liegen. Jedoch müssen zusätzlich der mikrobielle Abbau der verschiedenen PAK-Komponenten, der photochemische Abbau der PAK sowie die Hintergrundeinträge berücksichtigt werden. Darüber hinaus ist die, meistens mit zunehmender Entfer-

nung von der Quelle, exponentiell abnehmende Verteilung der Immissionen auf der zu untersuchenden Fläche zu beachten.

Die Beschreibung des Ferntransportes ist demgegenüber weitaus komplexer, da hier die PAK-tragenden Partikel während des Transportes in zunehmendem Maße atmosphärischen Umwandlungsprozessen, sukzessiven Depositionen an Hindernissen sowie Verdünnungseffekten unterworfen sind.

4.1 Luftgetragener Transport und Umwandlung

Kleinere PAK werden nicht nur an Partikel gebunden, sondern auch gasförmig – bzw. besser “quasi flüchtig” – in der Luft transportiert. Die größeren bzw. mehrkernigen PAK werden dagegen vor allem partikulär verfrachtet.

Wie YANG et al. (YANG, CONNELL et al. 1991) in Übereinstimmung mit den Arbeiten von ROSEN (ROSEN 1996) zeigten, können die Molekulargewichte der einzelnen Komponenten als Indikator für die Bindungsform der PAK verwendet werden. Sie wiesen für den 15-Meter-Bereich neben Straßen nach, dass PAK mit mehr als vier Ringen (bzw. Kernen) wie z. B. Benz[a]pyren oder Perylen zum größten Teil in einem halben Meter Entfernung im Boden gefunden werden und an Partikel mit einem Durchmesser von $> 10 \mu\text{m}$ (Grobstäube) gebunden sind. Das Verteilungsmuster von vierkernigen PAK wie Chrysen oder Fluoranthen erstreckt sich dagegen gleichmäßiger über diesen Bereich. Dreikernige PAK wie Phenanthren oder Anthracen sind noch gleichmäßiger neben der Straße verteilt (Bild 5). Die unterschiedliche Sedimentationsfähigkeit lässt sich auch aus dem Konzentrationsverhältnis 3-kerniger zu 4- und mehrkernigen PAK ablesen. Dreikernige PAK sind in einem halben Meter Entfernung nur zu etwa 1/20 des Gehaltes von fünf- und mehrkernigen vorhanden, in 15 m Abstand liegt das Verhältnis nur noch bei etwa 1 zu 4.

Die von YANG et al. vorgelegten Verteilungsmuster könnten den Eindruck erwecken, der Hauptteil der von Fahrzeugen emittierten PAK ginge in nächster Nachbarschaft der Straße nieder. Dieser Schluss kann jedoch nicht gezogen werden. Vielmehr zeigen die Untersuchungen von MORISKE und RÜDEN (MORISKE und RÜDEN 1988), dass mehr als 88 % der von Dieselmotoren emittierten Partikel im Korngrößenbereich kleiner als 2,1 μm zu finden

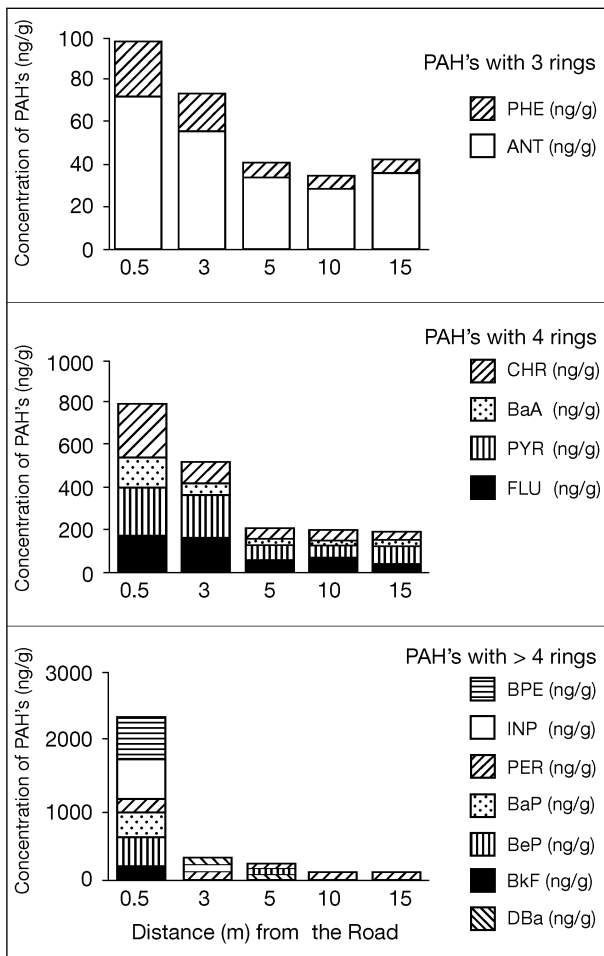


Bild 5: Bodengehalte von PAK in unterschiedlichen Entfernungen von der Straße. PAH – Polycyclic aromatic Hydrocarbon – gleichbedeutend mit dem Begriff PAK
Quelle: YANG, CONNELL et al. 1991

sind. Diese Partikelgröße ist nicht sedimentationsfähig und wird, wie oben schon angeführt, über weite Entfernungen verfrachtet. Lediglich 5,4 % des Partikelaustrittes von Dieselmotoren fanden die Autoren in der sedimentationsfähigen Größenklasse über 10,2 µm. Des Weiteren zeigen ihre Untersuchungen starke Verdünnungseffekte auf. Während emissionsseitig im Mittel rund 110.000 µg/m³ Gesamtstaub (TPM = Total Particle Matter) gemessen wurden, waren es an Kfz-Abgas-belasteten, städtischen Immissions-Standorten im Mittel nur 114 µg/m³ an Werktagen bzw. 87,4 µg/m³ an Wochenenden, also nur rund 1/1.000 der Emissionskonzentrationen. Leider liegen keine Angaben über den Abstand der Immissions-Mess-Standorte zur Straße vor, sodass der Verdünnungsgrad nicht nachvollzogen werden kann.

Die Anteile der PAK an der Neutralfraktion der extrahierbaren organischen Masse der Staubproben lagen emissionsseitig bei 32,0 bis 41,3 %, immissi-

onsseitig bei 17,4 bis 33,8 %. Diese Verringerung deutet neben Zersetzungs- und Umwandlungsprozessen während des Transports auch auf Übergänge von an Oberflächen gebundenen PAK in die Gasphase hin, wie sie von SIMONICH und HITES (SIMONICH und HITES 1994) beschrieben werden.

Ungünstig wirkt sich die Eigenschaft der kleinen PAK aus, unter den vorherrschenden klimatischen Bedingungen in der Atmosphäre eine erhöhte Reaktivität zu zeigen. Sie reagieren während des Transportes mit atmosphärischen Spurengasen zu Nitro-PAK und Oxy-PAK weiter (NIELSEN 1996). Die Nitro-PAK mit drei bis vier Ringen besitzen ein höheres mutagenes sowie kanzerogenes Potenzial als die entsprechenden PAK (KOSS 1994, FIEDLER und MÜCKE 1990) und (MÜCKE und FIEDLER 1990). Obwohl die Nitro-PAK im Abgasstrom von Kraftfahrzeugmotoren nachgewiesen werden konnten, gelang jedoch bisher kein Nachweis der Nitro-PAK in straßenbegleitenden Grünflächen (HERPERTZ und KRIEGER 1999).

Über die Belastung der Luft mit PAK und insbesondere mit Benzo[a]pyren, dem stärksten Kanzerogen aus der Klasse der PAK, liegen nur wenige Angaben vor. YANG et al. (YANG, CONNELL et al. 1991) untersuchten Luftstaubproben auf PAK, die sie 0,5 m neben einer städtischen Schnellstraße in 1 m Höhe entnommen haben. Bei Gesamtstaubgehalten zwischen 64 und 98 µg/m³ ermittelten sie im Durchschnitt 0,89 ng Benzo[a]pyren/m³ und 10,2 ng ΣPAK/m³ Luft (14 Substanzen untersucht, Australien). Naturnahe Standorte in Deutschland, von denen Proben für die Umweltprobenbank des Umweltbundesamtes gewonnen werden (Berchtesgaden und Oberharz), weisen 1 bis 2,5 ng Benzo[a]pyren/m³ Luft auf (UBA 1993). Damit sind deutsche Reinluftgebiete in Bezug auf PAK höher belastet als die Luft neben der Stadtautobahn in Australien (YANG, CONNELL et al. 1991). Sie liegen aber größenordnungsmäßig tausendfach unterhalb der Maximalen-Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert, Gefahrstoffverordnung) von 2 µg/m³ (1 µg = 1.000 ng). Auch die typischen Konzentrationen in Großstadtgebieten liegen bei einigen ng/m³ (BAHADIR, PARLAR et al. 2000). Die Verordnung über Immissionswerte (22. BImSchV) sieht für B(a)P keinen Grenzwert vor. Dies folgt der Auffassung, dass für Krebs erregende Substanzen keine Konzentrationen angegeben werden können, unterhalb derer die Schädigung auf die menschliche Gesundheit auszuschließen ist. Demzufolge geben KÜHLING und PETERS für B(a)P einen Konzentrationswert

von $< 0,6 \text{ ng/m}^3$ Luft im Jahresmittel als Luftqualitätsstandard zum Schutz des Menschen an (KÜHLING und PETERS 1994). Da zzt. selbst Reinluftgebiete diesen Standard überschreiten, ist es, diesem Gedanken folgend, also notwendig, den PAK-Ausstoß und besonders dem B(a)P-Ausstoss des Verkehrs weiterhin zu reduzieren.

MORISKE und RÜDEN (MORISKE und RÜDEN 1988) ermittelten in Berlin an Hausbrand-, Kfz-, und allgemein belasteten Immissionsstandorten an Werktagen im Mittel 114, 117 bzw. 121 μg Gesamtstaub/ m^3 Luft. Gegenüber den direkt an den Emittenten gemessenen Gesamtstaubmassen von 23.150 $\mu\text{g/m}^3$ (Hausbrand) bzw. 108.422 $\mu\text{g/m}^3$ (Kfz), die sich wie etwa 1:5 verhalten, verwischen sich die Verhältnisse an den Immissionsstandorten durch Verlust- und Zersetzungsmöglichkeiten so stark, dass nur qualitative Abschätzungen zum Einfluss des Verkehrs auf den Fremdstoff-Gehalt der Luft möglich sind. Und dies gilt auch bei Betrachtung der Verhältnisse einzelner PAK-Substanzen. Leider geben die Autoren keine absoluten PAK-Gehalte der Luft an. Wie stark jedoch Verdünnungseffekte und evtl. unmittelbare Sedimentation das Verhältnis von Emission zu Immission beeinflussen, lässt sich an den Gesamtstaubmassen in der Luft eines untersuchten Autotunnels erkennen. Mit rund 440 $\mu\text{g/m}^3$ ist die Konzentration zwar viermal so hoch wie im Freiland, aber selbst so nah an der Quelle ist damit nur 1/250 des Emissionswertes nachzuweisen. Dabei dürfte der Verdünnung der größte Einfluss zukommen, da mehr als 88 % der Partikel im nicht sedimentationsfähigen Bereich unter 2,1 μm Durchmesser liegen.

4.2 Straßenabfluss

Literaturdaten zu PAK im Straßenabfluss liegen nur wenige vor (Tabelle 2).

Aktuelle Daten zweier stark befahrener Autobahnen bei Köln liegen aus einer laufenden Untersuchung des Ingenieur-Dienst-Nord 1999 (Ingenieur-Dienst-Nord 1999) vor. Dabei werden Straßenabflüsse zweier Autobahnabschnitte jeweils vor dem Einlauf

in Regenklärbecken und nach deren Passage verglichen.

Die Verfasser finden charakteristische polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) des Straßenbetriebes in den Zuflüssen der Becken in verstärktem Maße. Hierzu zählen die aus Verbrennungsmotoren (besonders Dieselmotoren) emittierenden Stoffe Fluoranthren und Pyren, in Bitumen enthaltene Verbindungen wie Naphthalin, Phenanthren, Benzo(a)anthracen und Benzo(b)fluoranthren und aus den Weichmacherölen des Reifengummis stammende Verbindungen wie Chrysen und Triphenylen. Auffällig ist die gute Reinigungsleistung des Erdbeckens (Bild 6).

Anhang 2 Nr. 3.1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlasten-Verordnung (BBodSchV) (BMU 1999) enthält Prüfwerte zur Beurteilung des Wirkungspfadefes Boden-Grundwasser für Naphthalin und PAK nach EPA (Liste der US-amerikanischen Environmental Protection Agency), ohne Naphthalin. In Tabelle 3 werden in der laufenden Untersuchung vorgefundene PAK-Konzentrationen (Naphthalin aus der Summe herausgerechnet) und Prüfwerte der BBodSchV gegenübergestellt, obwohl sie weder auf Straßenablaufwasser noch auf den Ablauf der Regenklärbecken anzuwenden sind. Diese Vorsorgewerte sind vielmehr auf das Sickerwasser im

	Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	PAK nach EPA ohne Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]
Prüfwert nach BBodSchV	2	0,2
Zulauf Erdbecken (Maarhäuser Weg), Median	0,05	4,97
Ablauf Erdbecken, Median	0,05	0,14
Zulauf Betonbecken (Westhovener Weg), Median	0,05	2,13
Ablauf Betonbecken, Median	0,05	0,95
Minimum-Maximum Erdbecken	0,01 – 0,10	
Minimum-Maximum Betonbecken	0,05 – 0,10	

Tab. 3: Prüfwerte der BBodSchV für das Sickerwasser im Boden und Konzentrationen im Zu- und Ablauf zweier Regenklärbecken
Nach: Ingenieur-Dienst-Nord, 1999

Autoren	KRAUTH/KLEIN 1982	KRAUTH/KLEIN 1982	KLEIN 1982	ifs 1997
Untersuchungs-Objekt	A 81 Pleidelsheim	A 6 Oberweisesheim	A 8/B 10 Ulm-West	Hauptverkehrsstraße Berlin, Biesdorf-Süd
PAK ges. $\mu\text{g/l}$	2,61	2,97	2,51	1,65

Tab. 2: Literaturdaten zu PAK-Gehalten im Straßenabfluss (verändert nach Ingenieur-Dienst-Nord)
Quelle: Ingenieur-Dienst-Nord 1998

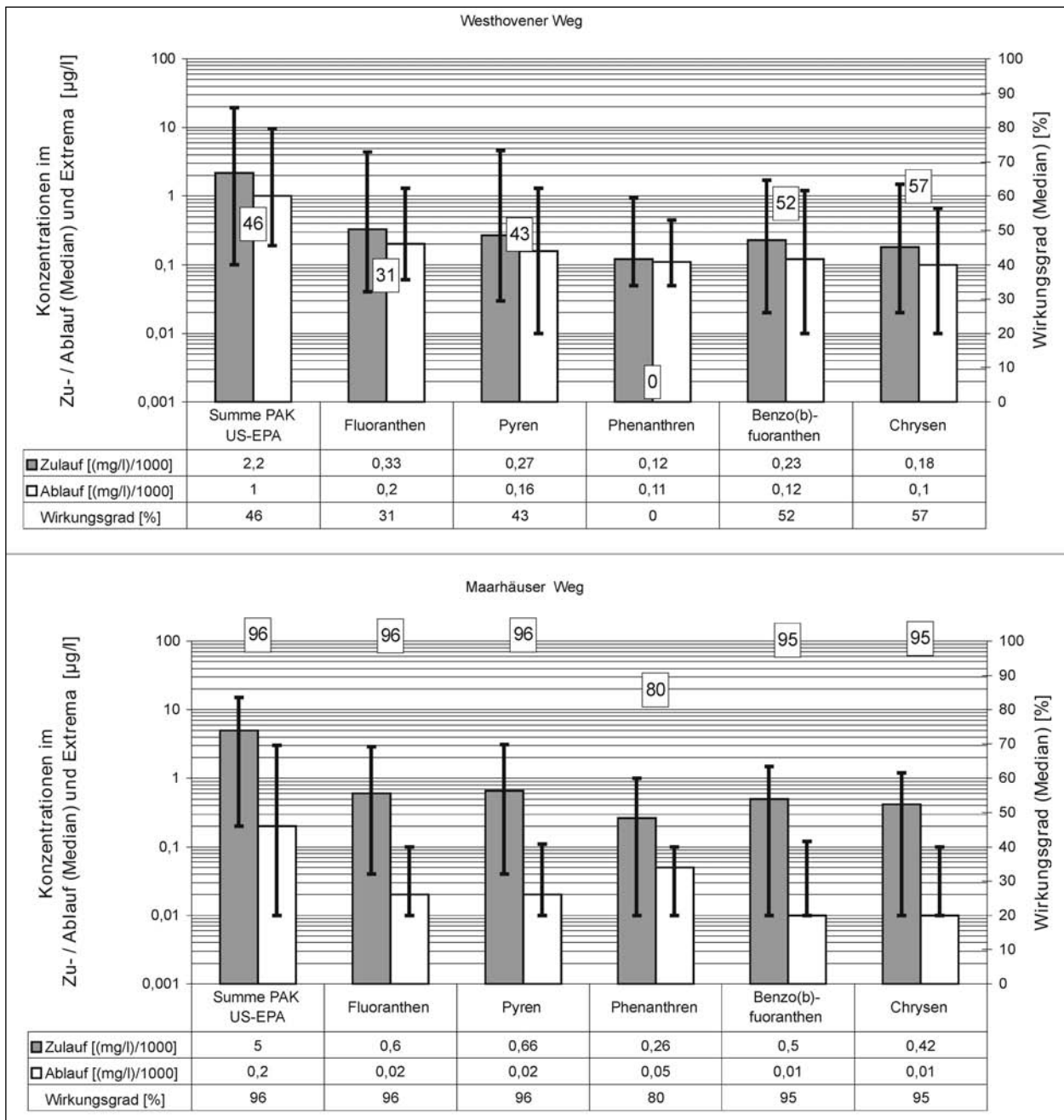


Bild 6: Konzentration und Wirkungsgrade für ausgewählte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Westhovener Weg – Betonbecken; Maarhäuser Weg – Erdbecken)
 Quelle: Ingenieur-Dienst-Nord 1998

Boden an der Grenze zum Grundwasser anzuwenden, also nach einer Passage von Bodenschichten, bei der PAK ausgefiltert werden. Es ist zu erkennen, dass für das relativ gut wasserlösliche Naphthalin keine Überschreitung der Prüfwerte besorgt werden braucht, sollte das Ablaufwasser der Becken versickert werden. Naphthalin ist im Straßenablaufwasser (Zulauf in der Tabelle) nur in geringen Konzentrationen enthalten. Für PAK unterschreitet nur das Wasser nach Passage des Erdbeckens bereits die Prüfwerte für das Sickerwasser.

4.3 Deposition

Schon auf Grund der bisher beschriebenen Erkenntnisse muss davon ausgegangen werden, dass der größere Teil der von einer Straße als Linienequelle emittierten PAK, der aus dem Abgas von Kraftfahrzeugen stammt, nicht in Straßennähe deponiert, sondern über weite Entfernungen transportiert wird. HARRISON und JOHNSTON (HARRISON und JOHNSTON 1985) ermittelten von September '82 bis Juli '83 wöchentliche Depositions-

raten von 11 PAK an zwei rechtwinklig zur Straße eingerichteten Transsekten in 3,8 bis 220 m Entfernung zur M6 im Nordosten Englands, die dort mit einem DTV von 35.000 Fahrzeugen belastet war. Die höchsten Einträge wurden jeweils 3,8 m neben der Fahrbahn gemessen und betragen für Benzo[a]pyren 4,5 bzw. 4,9 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Woche})$, aber schon in 10 m Entfernung betragen die Einträge im Durchschnitt nur noch 0,6 bzw. 0,56 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Woche})$, waren also auf rund 1/8 gefallen. Die anderen untersuchten Einzelsubstanzen verhielten sich ähnlich. Neuere Messungen hierzu sind nicht bekannt, aufgrund fast vollständiger Ausrüstung der Kfz-Flotte mit Katalysatoren dürften jedoch die PAK Immissionen unter den von HARRISON gemessenen Werten liegen. Um derzeit gültige Orientierungswerte für multifunktional nutzbare Böden auch für die nächsten Generationen einzuhalten, empfehlen KÜHLING und PETERS (KÜHLING und PETERS 1994) als maximale Depositionsraten für B(a)P 0,2 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$. Dieser Wert wird bei den angegebenen Untersuchungen in 10 m Entfernung unterschritten, aber in 1 m Entfernung vom Straßenrand entspricht die ermittelte Deposition: $4,9 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Woche})/7 = 0,7 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$. Leider liegen keine neueren Angaben zu B(a)P-Einträgen in Straßennähe vor. Es ist aber davon auszugehen, dass durch Katalysator-Einsatz und Filter für Lkw-Dieselmotoren heute erheblich geringere Depositionen als in den 80er Jahren erfolgen.

HEWITT und RASHED (HEWITT und RASHED 1991) maßen vier Jahre nach HARRISON und JOHNSTON an derselben Autobahn, ca. 30 km weiter nördlich die wöchentlichen Depositionsraten von PAK. Ihre Untersuchungen erstreckten sich ebenfalls über ein Jahr, der DTV war mit 37.000 – 60.000 etwa gleich hoch und ihre Ergebnisse bestätigen die früheren sehr übereinstimmend

Unmittelbar neben der Fahrbahnkante maßen die Autoren im Mittel $6,13 \pm 5,49 \mu\text{g}$ Benzo[a]pyren/ $(\text{m}^2 \cdot \text{Woche})$, in 15 m Abstand nur noch $0,25 \pm 0,19 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Woche})$. Das entspricht rund 320 bzw. 13 μg Benzo[a]pyren pro Quadratmeter und Jahr. Die Autoren nehmen unter Berücksichtigung einer Emissionsrate von 5,8 mg PAK pro laufendem Meter und Tag der trockenen und der nassen Deposition eine Abschätzung vor, die eine Ablagerung von 4,6 % der emittierten PAK innerhalb eines 50-m-Bereiches neben der Straße ergibt. Das stimmt gut mit den unter Pkt. 4.1 genannten Ergebnissen von MORISKE und RÜDEN (1988) (MORISKE und RÜDEN 1988) überein, wonach nur 5,4 %

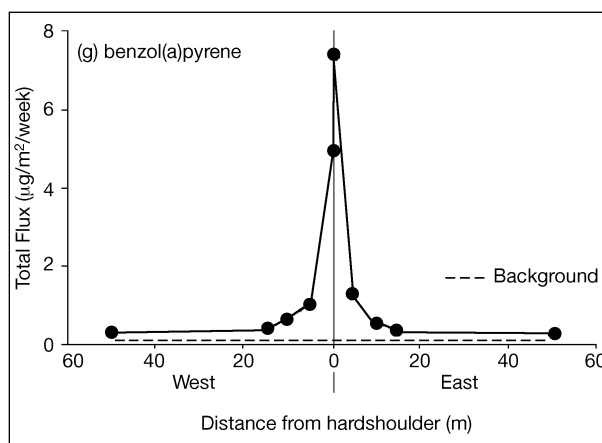


Bild 7: Wöchentliche Benzo[a]pyren-Depositionsraten bei verschiedenen Entfernungen von der Straße
Quelle: HEWITT und RASHED 1991

der Partikel im Dieselabgas sedimentationsfähig sind. Umgerechnet auf Kilometer und Jahr entspricht die zugrunde gelegte Quellstärke 2.117 g PAK ($5,8 \text{ mg PAK}/(\text{m} \cdot \text{Tag}) \cdot 1.000 \text{ m} \cdot 365 \text{ Tage}$), und bei einem Anteil von rund 10 % Benzo[a]pyren entspricht dies 212 g Benzo[a]pyren pro km und Jahr Linienquellstärke. Bei einem Anteil von nur 2,1 % Benzo[a]pyren, wie ihn MORISKE und RÜDEN (1988) für die Summe von 19 PAK angeben, errechnet sich eine Linienquellstärke von 44,5 g Benzo[a]pyren/ $(\text{km} \cdot \text{Jahr})$ (Bild 7).

FECHNER (FECHNER 1980) ermittelte für verkehrsreiche Innenstadtstandorte Benzo[a]pyren-Niederschläge im Jahresmittel von 0,25 (Frankfurt), 0,19 (Düsseldorf) bzw. 0,21 (Berlin) μg Benzo[a]pyren/ $(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. Umgerechnet auf das Jahr entspricht dies 91,3, 69,4 bzw. 76,7 μg Benzo[a]pyren/ $(\text{m}^2 \cdot \text{a})$. Die Werte liegen also unter den in England direkt am Straßenrand gemessenen, aber über denen in 10 bzw. 15 m Abstand von der M6. Der Autor weist darauf hin, dass der Einfluss des Verkehrs am gemessenen innerstädtischen PAK-Gehalt als gering angesehen werden kann und die aufgefangenen PAK zum größeren Teil aus Hausbrandanlagen kommen müssen. Dafür spricht jedenfalls das Verhältnis von Corylen zu Benzo(a)pyren, welches bei diesen Untersuchungen unter 1 lag. Im Falle des überwiegenden Einflusses von Autoabgasen wäre ein Verhältnis von etwa 2:1 zu erwarten gewesen.

4.4 Immission

4.4.1 Einträge in den Boden

Zahlreiche Autoren befassen sich mit den PAK-Belastungen des Bodens. DESAULES untersuchte 1990 Mineralbodenhorizonte an der N1/Schweiz (DESAULES 1992). Er fand, dass überwiegend die größeren PAK im Mineralbodenhorizont straßennahe Flächen angereichert werden. Diese sind noch in einer Entfernung von bis zu 625 m neben dem Fahrbahnrand nachzuweisen (Bild 8). Dies ist im Besonderen auf die Stabilität der großen PAK gegenüber dem mikrobiologischen Abbau sowie auf deren schlechte Wasserlöslichkeit zurückzuführen. Die kleineren PAK sind hingegen nur in sehr geringen Konzentrationen nachweisbar.

Dies dürfte auf den höheren Dampfdruck und damit verbundene höhere Flüchtigkeit sowie auf die höhere Wasserlöslichkeit der kleinen PAK zurückzuführen sein (beispielsweise lösen sich 1,3 mg Phenanthren in einem Liter Wasser, jedoch nur 0,003 mg Benzo[a]pyren in der gleichen Menge Wasser (FRITSCHKE 1998)). Somit besteht für diese PAK die prinzipielle Möglichkeit, aus dem Bodenkörper über die Bodenluft bzw. das Sickerwasser wieder ausgetragen zu werden. Zum anderen sind die kleineren PAK im Vergleich zu den großen leichter einem mikrobiellen Abbau im Boden zugänglich. Ein Abbau von PAK ist jedoch nur dann

wahrscheinlich, wenn sie den Organismen als Nahrungsquelle in solch einer Menge zur Verfügung stehen, dass ein Abbau für diese lohnt. Andernfalls würden die Organismen auf andere, leichter zugängliche Nahrungsquellen zurückgreifen (vergleiche hierzu auch FRITSCHKE (FRITSCHKE 1998)).

GROSSER et al. (GROSSER, WARSHAWSKY et al. 1991) berichten über den bakteriellen Abbau von PAK im Boden. Innerhalb von 180 Tagen können 48 % der Summe PAK und bis 25 % des Benzo[a]pyrens zersetzt werden. Durch Impfung mit angereicherten Kulturen kann der Abbau erheblich gesteigert werden. Verschiedene Autoren (TEBAAY, WELP et al. 1993, UNGER und PRINZ 1991, UNGER und PRINZ 1992 und SEIF, LACKNER et al. 1991) berichten über abnehmende PAK-Gehalte mit der Tiefe, was REUTTER et al. (1993) mit deren geringer Löslichkeit erklären, die kaum zu Verlagerungen führt. Brucherosion am Rande von mit teerhaltigen Belägen ausgestatteten Straßen und Wegen führt nach (MÜNCH 1993) zu mengenmäßig bedeutsamer PAK-Anreicherung im benachbarten Boden.

Mit zunehmendem Abstand vom Straßenrand nehmen die PAK-Gesamtgehalte im Mineralbodenhorizont ab. Dies folgt näherungsweise einer Exponentialfunktion (Bild 9) und entspricht in etwa dem Verlauf der von HEWITT (HEWITT und RASHED 1991) ermittelten Depositionsraten.

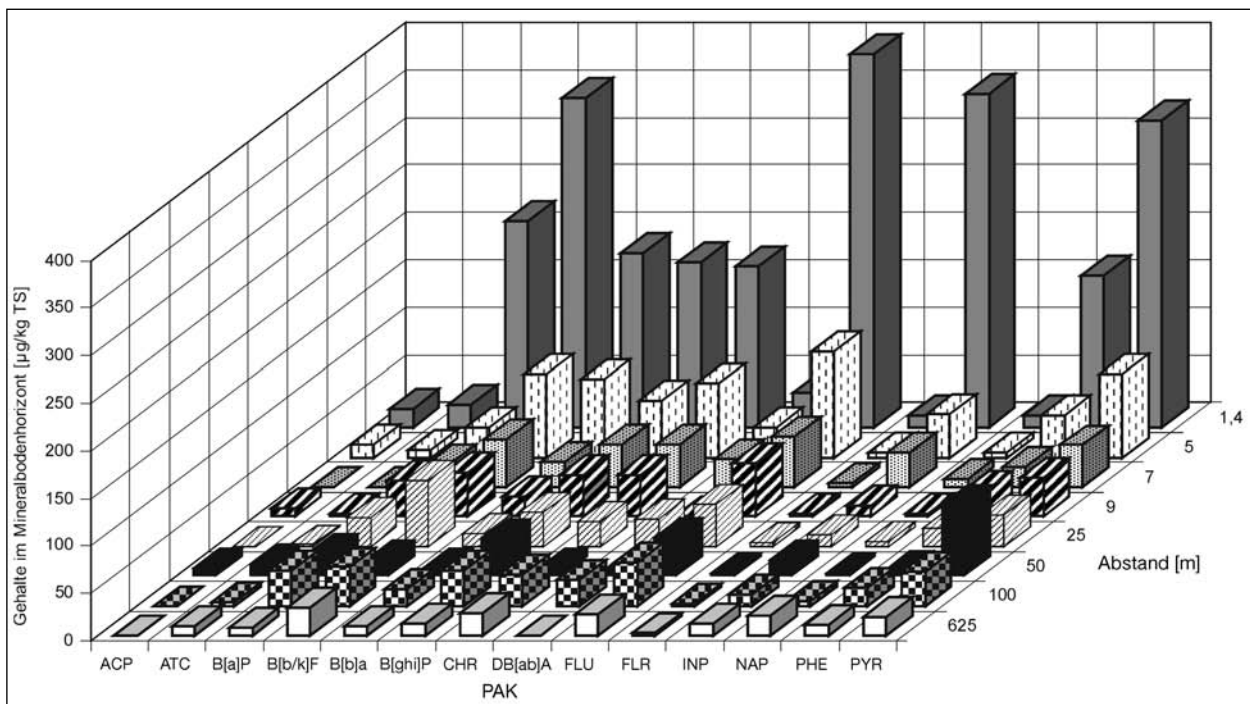


Bild 8: Transsekte von PAK-Gehalten in Bodenproben (Mineralbodenhorizont) an der N1
Quelle: DESAULES 1992

Auch andere Untersuchungen belegen den Zusammenhang zwischen Quelle und Immissionsort. Tabelle 4 gibt einige Ergebnisse wieder. MÜNCH (MÜNCH 1992) stellte am Straßenrand 70 Mal höhere Werte als im Waldboden in 10 Meter Entfernung fest. Die Bodenbelastung nehme exponentiell ab und nach 3 – 4 Metern seien die Hintergrundwerte erreicht (die Untersuchungen von MÜNCH fanden an einer wenig befahrenen Straße statt, die noch alten Teerbelag aufwies). Auch REUTTER et al. (1993) konstatieren, dass die höchsten Belastungen in einem fünf Meter breiten Streifen auftreten. Nach TEBAAY (TEBAAY, WELP et al. 1993) beschränkt sich die PAK-Belastung des Bodens durch den Verkehr auf einen 8 m breiten Streifen. BENFENATI et al. (BENFENATI, VALZACCHI et al. 1992) errechneten für PAK die gleichen Abklingkurven wie

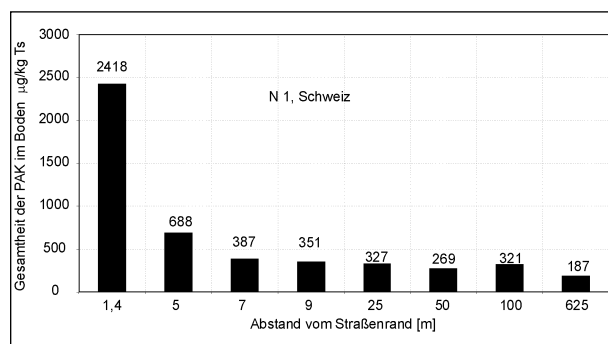


Bild 9: Abnahme der PAK-Gesamtgehalte in Mineralböden an der N1; Quelle: DESAULES 1992

für Schwermetalle. REUTTER und REUTTER (REUTTER, REUTTER et al. 1993) fanden in ländlichen Gebieten und Großstadtrandbereichen 0,2 mg Benzo[a]pyren/kg Boden, in städtischen Gebieten lagen 50 % der Werte über 0,7 mg/kg. Klein- und Hausgärten in Großstadtrandlage wiesen bei 10 bis 20 % der Proben Gehalte von mehr als 1 mg Benzo[a]pyren/kg auf. In Übereinstimmung mit WETZEL et al. (WETZEL, KLANTÉ et al. 1991) stellen die Autoren die Bindung der PAK an die Humusteilchen im Boden fest. CRÖßMANN (CRÖßMANN 1988) fand in Äckern 0,06 (ländlich) bis 0,21 (Ballungsraum) mg Benzo[a]pyren/kg Boden, in Gartenerden 0,07 (ländlich) bis 0,68 (Ballungsraum) mg/kg.

Ein Zusammenhang zwischen Bodengehalten der PAK und der Verkehrsstärke konnte bisher nicht gezeigt werden (UNGER und PRINZ 1991); (REUTTER, REUTTER et al. 1993). Dies dürfte insbesondere auf die komplexen Zusammenhänge im Boden im Hinblick auf die die Gehalte der PAK beeinflussenden Größen Akkumulation, Um-/Abbau, Austrag und Eintrag von Substanzen zurückzuführen sein.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über Bodengehalte von Benzo[a]pyren, für das im Gegensatz zu anderen PAK eine entsprechend große Datenbasis vorhanden war. Darüber hinaus wird es häufig als Indikator für den toxikologisch wirksamen Anteil der PAK-Immissionen verwendet.

Entfernung (m)	KASPEROWSKI & FRANK (1989) (Profil III)	MÜNCH 1992	Plan-Lokal (1991)		TEBAAY, WELP et al. (1993)	REUTTER, REUTTER et al. (1993)	UNGER und PRINZ (1991)				SEIF, LACKNER et al. (1991)	YANG et al. (1991)	Entfernung (m)
0.1		18.3	0.020		1.70	0.41	0.112	0.013	0.018	0.008			0.1
0.4					0.91								0.4
0.5		12.5		1.37		4.28						0.36	0.5
1.0			0.030		0.67		0.112	0.018	0.027	0.015	0.023		1.0
1.5				1.68		4.23							1.5
2.0	0.022												2.0
2.5			0.010	1.39		3.33	0.160	0.090	0.012	0.011			2.5
3.0		3.9			0.52							0.06	3.0
5.0		2.7	0.012	0.13		0.35	0.016	0.017	0.012	0.016	0.026	0.02	5.0
8.0					0.55								8.0
10.0	0.028	0.8		0.25		0.83	0.016	0.012		0.011		0.02	10.0
15.0												0.01	15.0
20.0											0.017		20.0
25.0				0.46		1.90	0.008	0.003	0.001	0.003			25.0
50.0	0.015						nn	0.001	0.002	0.003	0.017		50.0
100.0				0.09		0.25		0.001	nn	0.002	0.005		100.0
Bemerkungen	Referenzpunkt 0.013	Daten aus Grafik entnommen			Summe aus Einzelwerten für verschiedene Tiefen gebildet		L 99	B 3	A 5	B 31	Inntal-Autobahn		
Bodentiefe [cm]	Oberboden	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 15	0 - 10	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 10		
DTV	9.400	3.200	42.900	60.000	≅ 90.000	64.000	1.100	15.000	42.900	49.500	-		

Tab. 4: Bodengehalte an Benzo-a-pyren [mg/kg] in verschiedenen Abständen zu Straßen, nach verschiedenen Autoren

	Benzo(a)pyren mg/kg	PAK (nach EPA) mg/kg
Prüfwerte der BBodSchV		
- Kinderspielfläche	2	
- Wohngebiete	4	
- Park- und Freizeitanlagen	10	
- Industrie- und Gewerbegrundst.	12	
- Ackerbau und Nutzgarten	1	
UVP-Verwaltungs-Vorschrift	1	10

Tab. 5: Prüfwerte der Bundes-Bodenschutz- und Altlasten-Verordnung (BBodSchV) und Orientierungswerte der UVP-Verwaltungsvorschrift (Anhang 1, Nr. 1.3.2) für PAK bzw. B(a)P

Neuere Daten liegen aus Forschungsvorhaben im Auftrag der BAST vor. KOCHER und PRINZ (KOCHER und PRINZ 1998) stellten aus allen bis dahin veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten sowie unveröffentlichten Untersuchungen im Auftrag der Straßenbauverwaltungen der Bundesländer Bodenbelastungen zusammen und bewerteten diese anhand der Orientierungswerte der UVP-Verwaltungsvorschrift (UVP-VwV; Tabelle 5) (Bundesministerium des Innern 1995). Das darin enthaltene Kriterium „unbeachtliche Zusatzbelastung“, wenn 30 % der Orientierungswerte nicht überschritten werden, beträgt für B(a)P 0,3 mg/kg Boden und wird ab 8 – 10 m Entfernung vom Straßenrand nicht mehr überschritten. Für PAK gesamt (EPA) beträgt diese Größe 3 mg/kg Boden und wird ab 5 – 6 m Entfernung nicht mehr überschritten. Die Bundes-Bodenschutz- und Altlasten-Verordnung (BBodSchV) (BMU 1999) enthält nutzungsbezogene Prüfwerte nur für B(a)P (Tabelle 5).

Insbesondere Bild 10 vermittelt einen Eindruck von den starken Unterschieden in den PAK-Gehalten der Straßenrandböden. Die Verkehrsbelastungen der Straßen sind vergleichbar hoch, die Vergleichsböden zeigen ähnliche Gehalte wie die A 31, A 3 und B 224. Aufgrund der Tatsache, dass 95 % der vom Verkehr emittierten PAK an Feinpartikel gebunden sind, gut transportiert werden und nicht straßennah sedimentieren, liegt die Vermutung nahe, dass es sich weniger um PAK aus dem Verkehr handelt, die hier ermittelt wurden, sondern dass diese anderen Quellen entstammen. Ebenso sind die an den Autobahnen A 2 und A 42 gemessenen hohen Gehalte anderen Emittenten zuzuordnen.

Es bestätigt sich auch in diesen Untersuchungen wieder, dass PAK gut in den oberen Bodenschichten zurückgehalten werden. Festzuhalten ist, dass

	Benzo(a)pyren mg/kg	PAK (nach EPA) mg/kg
KOCHER und PRINZ 1998		
- B(a)P bis 8 m Entfernung vom Straßenrand	> 0,3	
- B(a)P über 8 m Entfernung	< 0,3	
- PAK (EPA) bis 5 m Entfernung		> 3,0
- PAK (EPA) über 5 m Entfernung.		< 3,0
DIERKES und GEIGER 1999	1	
- Bankett, 0,5 – 1 m Entfernung, 0 – 5 cm Tiefe	< 0,1 – 1,2	2,1 – 23,0
- Bankett, 0,5 – 1 m Entfernung, 10 – 30 cm Tiefe	< 0,1 – 0,95	1,7 – 15,2
- 5 m Entfernung, 0 – 5 cm Tiefe	< 0,1 – 0,6	1,8 – 9,4
- 10 m Entfernung, 0 – 5 cm Tiefe	< 0,1 – 0,1	1,9 – 2,1
Vergleichsstandorte straßenfern 0 – 5 cm Tiefe	0,6	6,5
Vergleichsstandorte straßenfern 10 – 30 cm T.	< 0,1	1,8

Tab. 6: Benzo(a)pyren- und PAK-Gesamtgehalte straßennaher Böden in neueren Untersuchungen

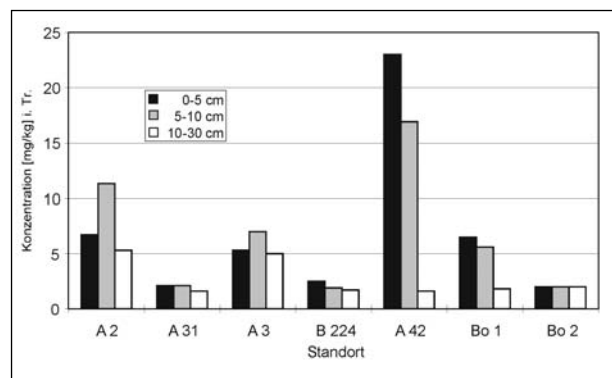


Bild 10: PAK-Gehalte der Autobahn- und Schnellstraßenrandböden (Bankett 0,5 bis 1,0 m Entfernung vom Straßenrand) sowie der Vergleichsböden
Quelle: DIERKES und GEIGER 1999

die nutzungsbezogenen Prüfwerte der BBodSchV für B(a)P (Tabelle 5) auch straßennah nicht bzw. für den Fall Acker und Nutzgarten kaum überschritten werden (Tabelle 6). Es muss damit nicht mit einer Überschreitung auf Nachbargrundstücken gerechnet werden, da zwischen solchen und den Straßenrändern stets mehrere Meter Abstand vorhanden sind und die Gehalte mit der Entfernung deutlich abnehmen. Für PAK gesamt sieht die BBodSchV keine Prüfwerte vor. Die niedrig angesetzten Werte der UVP-VwV werden nur im Nahbereich von Straßen, unter 5 m Entfernung vom Straßenrand, überschritten.

4.5 Übergang Boden-Pflanze

REUTTER et al. (REUTTER, REUTTER et al. 1993) fanden die PAK-Gehalte in verschiedenen Gemüsearten abhängig von Pflanzenart und Konzentration im Boden. Zwiebeln und Rüben wiesen höhere Gehalte auf als Tomaten. Mit der Reife nahmen die Konzentrationen in den Pflanzen zu. Nach den vorliegenden Veröffentlichungen sind PAK jedoch nicht generell in der Lage, den Weg über die Wurzel in oberirdische Pflanzenteile zu finden. KIRCHMAN und TENGSVED (KIRCHMANN und TENGSVED 1991) kommen nach Düngeversuchen zu dem Schluss, dass die Wurzel Aufnahme nicht der hauptsächliche Weg für die PAK-Kontamination oberirdischer Pflanzenteile ist, vielmehr gelangen sie nach LARSSON (LARSSON 1985) vor allem über atmosphärische Deposition dorthin. Auch die Benzo[a]pyren-Gehalte von Karottenblättern in einem Experiment von WILD (WILD und JONES 1992) wurden nicht durch verschiedene Bodenkonzentrationen beeinflusst. Diese machten sich zwar noch in der bis zu 1 mm stark abgeschälten Wurzelrinde, jedoch nicht mehr im anschließenden Kern bemerkbar. Es fand kein Transport der PAK von der Rinde in den Kern statt. Die Gehalte in der Wurzelrinde lagen unter denen der Blätter. Die Zellmembranen in Pflanzengewebe bilden jedoch kein Hindernis für PAK mehr, wenn sie durch hohe Schwermetallgehalte geschädigt sind. HAAS et al. (HAAS, SCHREIBER et al. 1990) fanden z. B. über die Wurzeln aufgenommenes Fluoranthen in Weizen- und Gerstesprossen, die durch Schwermetalle geschädigt waren. Aber auch in diesem Fall stellten sie keine Abhängigkeiten der pflanzlichen PAK-Aufnahme von der Bodenkonzentration fest.

4.6 Einträge in/auf die Pflanzen

4.6.1 Einträge in den Grünland- und Gehölzaufwuchs straßennaher Flächen

YANG et al. (YANG, CONNELL et al. 1991) berichten über PAK in Grasproben, die unmittelbar neben einer mit 36.000 DTV belasteten Stadtautobahn bei Brisbane/Australien gewonnen wurden. In 0,5 m Entfernung konnten in Bodenproben 14 PAK-Einzelsubstanzen nachgewiesen werden. In den Grasproben lagen 10 Substanzen unter der Nachweisgrenze, u. a. auch Benzo[a]pyren. Die Summe von Phenantren, Anthracen, Fluoranthen und Pyren betrug im Mittel 91,1 µg/kg Frischgewicht (FG). Möglicherweise sind neben der geringeren Hintergrund-

belastung auch weniger Dieselfahrzeugverkehr und höhere Abbauraten der Moleküle aufgrund intensiverer Sonneneinstrahlung ursächlich für die geringen Befunde.

Auf Abhängigkeiten des Fremdstoff-Gehaltes von der Pflanzenart weisen THOMAS et al. (THOMAS, RÜHLING et al. 1984) hin. In einer industriell stark belasteten Region nördlich Göteborg wiesen sie in Laubstreu die höchsten Benzo[a]pyren-Gehalte nach (~ 25 µg/kg Laubbäume, 51,4 µg/kg Nadelstreu). Moose erreichten bis zu 10, Gras etwa 2 und Blätter von Birke und Hasel 1 – 2 µg Benzo[a]pyren/kg (Bezug zu trocken- oder Frischgewicht nicht angegeben). Die Autoren betonen ebenfalls die Bindung von PAK an kleine Partikel, die in der Atmosphäre weit transportiert werden.

HERPERTZ und KRIEGER (HERPERTZ und KRIEGER 1999) untersuchten 60 Gras- und Gehölzproben aus dem Intensivpflegebereich von Bundesautobahnen. Die Probenahme erfolgte 1994. Die Grasproben wiesen deutlich höhere Gehalte auf als die Gehölzproben. Die Autoren konnten zeigen, dass trotz unterschiedlich langer Expositionszeiten und unterschiedlicher Entfernung von den Emissionsquellen die Verteilungen der einzelnen Komponenten in den Gras- und Gehölzproben keine signifikanten Unterschiede aufwiesen (Bild 11). Chrysen/Triphenylen und Benzo[b/j/k]fluoranthen konnten als Hauptkomponenten identifiziert werden. Diese Hauptkomponenten weisen in den einzelnen Stichproben in Bezug auf den PAK-Gesamtgehalt einen parallelen Verlauf auf, wie die hohen Korrelationskoeffizienten im Bereich von ca. 0,81 bis 0,90 zeigen (Tabelle 7). Darüber hinaus korreliert das B[b/j/k]F mit dem B[a]P. Auf Grund dessen können diese PAK-Hauptkomponenten als Indikatoren für verkehrsbedingte PAK-Einträge dienen.

Dem Coronen kommt demgegenüber nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Aufgrund der geringeren Korrelationskoeffizienten sollte das Coronen als Indikator für verkehrsbedingte PAK-Einträge nicht mehr verwendet werden.

Eine eindeutige Zuordnung der Komponenten zu bestimmten verkehrsspezifischen Emissionsquellen kann jedoch mit den vorliegenden Daten nicht durchgeführt werden, da im Besonderen die kleineren PAK wie beispielsweise Naphthalin, Pyren und Fluoren nicht berücksichtigt wurden. Jedoch lässt ein Vergleich der Emissionsmuster der drei verkehrsbedingten PAK-Quellen (Bilder 1, 2, 3 und 4)

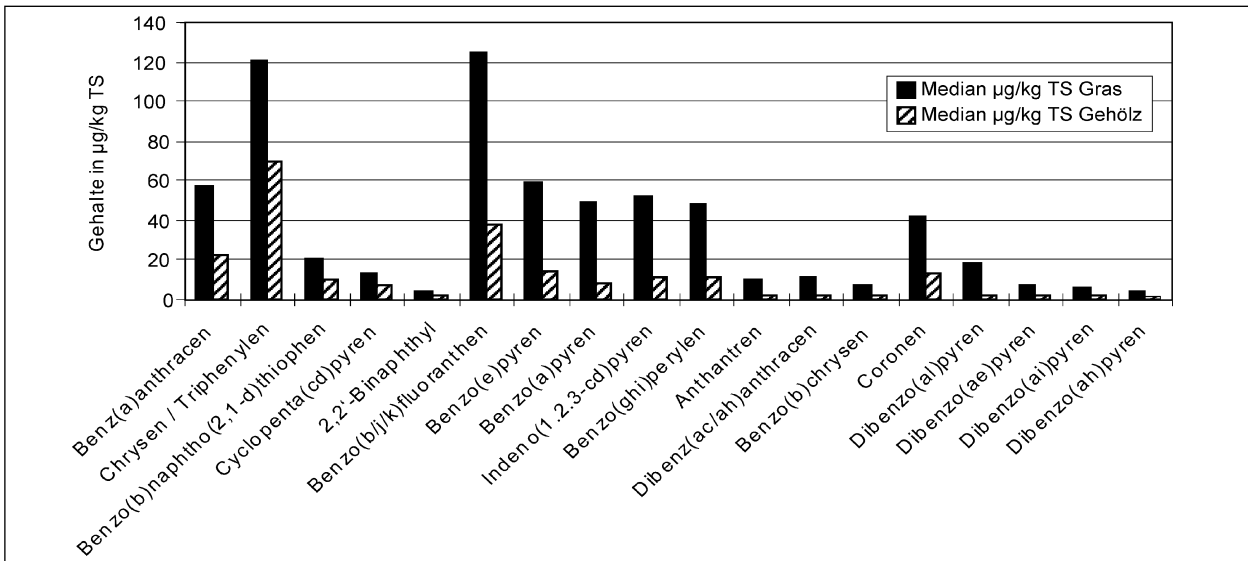


Bild 11: Vergleich der Mediane der PAK-Einzelkomponenten aus Gras- und Gehölzproben aus den straßenbegleitenden Grünflächen an Bundesautobahnen
Quelle: HERPERTZ und KRIEGER 1999

	CHR/TRI	B[b]/j/k]F	B[a]P	COR	BNT	Σ PAK
CHR/TRI	1	0,744	0,563	0,546	0,704	0,807
B[b]/j/k]F	0,744	1	0,780	0,606	0,673	0,895
B[a]P	0,563	0,780	1	0,598	0,565	0,742
COR	0,546	0,606	0,598	1	0,465	0,641
BNT	0,704	0,673	0,565	0,465	1	0,690
Σ PAK	0,807	0,895	0,742	0,641	0,690	1

Tab. 7: Korrelationsmatrix von wesentlichen PAK-Komponenten und dem PAK-Gesamtgehalt. Zur Berechnung der Koeffizienten wurde das Verfahren nach KENDALL verwendet. Dieses Verfahren setzt keine Normalverteilung der Stichprobe voraus (STOYAN, STOYAN et al. 1997)
Quelle: HERPERTZ und KRIEGER 1999

mit dem Immissionsmuster (Bild 11) vermuten, dass die Abgas-Katalysatoren zunehmend Wirkung zeigen und heute dem Reifenabrieb die größte Bedeutung als verkehrsbedingte PAK-Quelle zukommt. Die Klärung der damit zusammenhängenden Fragen erfordert noch erheblichen Untersuchungsaufwand.

Auch das Bindemittel der Fahrbahndeckschichten scheint das Emissionsverhalten der verkehrsbedingten PAK zu beeinflussen (HERPERTZ und KRIEGER (HERPERTZ und KRIEGER 1999). Im Bereich von Straßen mit bituminöser Deckschicht konnten geringere Gehalte dieser PAK in Grasproben aus dem straßennahen Bereich beobachtet werden (456,9 µg PAK/kg TS) als im Bereich von Straßen mit betonierter Deckschicht (743 µg PAK/kg TS) (Bild 12). Dabei scheint die Reduktion der Immissionen komponentenspezifisch zu sein und beträgt zwischen 12 % (Dibenzo[ah]pyren) und

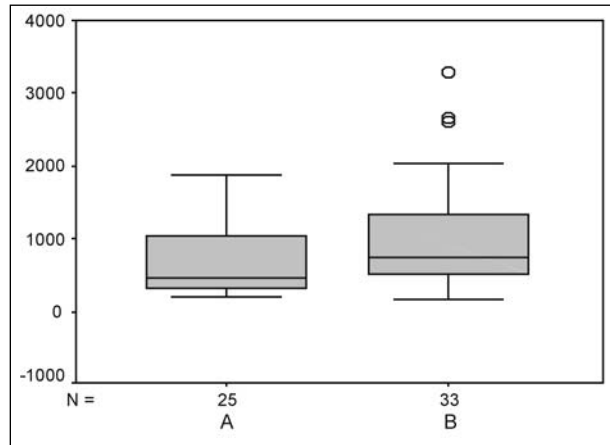


Bild 12: Vergleich der Verteilungen der Gesamtgehalte von PAK von 60 Grasproben aus dem Nahbereich von Straßen mit bituminöser Deckschicht (A – Medianwert 456,9 µg PAK/kg TS) und betonierter Fahrbahn-Deckschicht (B – Medianwert 743 µg PAK/kg TS)
Quelle: HERPERTZ und KRIEGER 1999

47 % (Dibenz[ah]anthracen) (Bild 13). Über eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten der Komponenten kann derzeit nur spekuliert werden. Möglich wäre, dass der Fahrbahnabrieb selbst als PAK-Quelle nur eine untergeordnete Bedeutung für die PAK-Immissionen in den straßenbegleitenden Grünflächen hat. Jedoch können auch die hydrophoben Mikroporen der bituminösen Fahrbahn-Deckschichten partikelgebundene PAK einlagern und quasi als eine Art „PAK-Schwamm“ wirken. Dabei wäre für die größeren PAK mit fünf oder mehr Ringen eine stärkere Bindung mit der bituminösen Deckschicht zu erwarten. Von Umwand-

	Probenahmeorte	Entfernung vom Straßenrand in Metern								Refp.
		100	50	10	2	2	10	50	100	
B(a)P										0,4
	Profil I (Südportal Tauerntunnel)		0,3	0,9	0,8	3,2	0,5	0,9		
	Profil II (km 92,5)	0,8	0,5	0,6	1,7	1,1	0,7	0,6	0,6	
	Profil III (km 103)		0,4	0,7	0,9	1,1	1,4	0,5		
% PAK	(15 Substanzen)									12,6
	Profil I		14,8	65,4	108,6	198,1	36,0	88,6		
	Profil II	22,9	18,0	21,1	60,5	50,4	21,8	11,3	15,2	
	Profil III		16,8	21,9	26,6	42,7	42,5	14,6		

Tab. 8: PAK-Gehalte von Grünlandproben in verschiedenen Entfernungen beidseitig der Tauernautobahn; Refp.= Referenzmessstelle im Murtal; Nach: KASPEROWSKI und FRANK 1989 [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS]

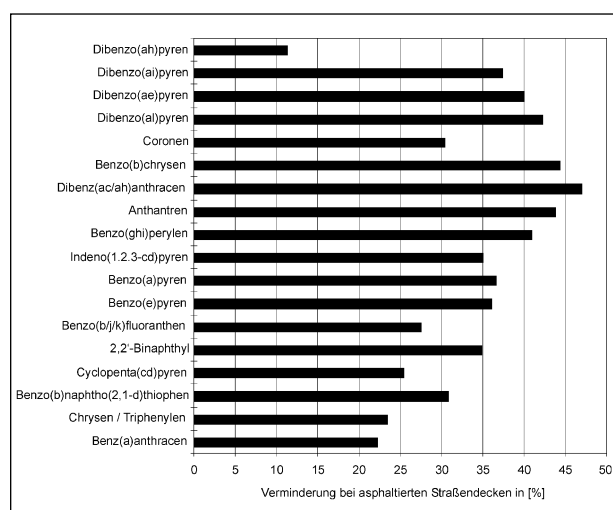


Bild 13: Verminderung der PAK-Immissionen auf Gräsern straßenbegleitender Grünflächen durch asphaltierte Fahrbahn-Deckschichten im Vergleich zu betonierten Fahrbahn-Deckschichten. Die Relativwerte wurden aus den Medianwerten der Einzelkomponenten berechnet

Quelle: HERPERTZ und KRIEGER 1999

lungsprozessen bei den in der Deckschicht fixierten PAK durch Licht- und Wärmestrahlung ist auszugehen. Demzufolge wären diese Deckschichten eher als PAK-Senken und weniger als PAK-Quellen anzusehen. Des Weiteren kommt ein höherer Reifenabrieb auf den betonierten Fahrbahnen in Betracht.

Für die Immissionen der kleineren flüchtigen PAK in den Aufwuchs ist zu berücksichtigen, dass ein Teil dieser PAK wieder entweichen kann. SIMONICH und HITES (SIMONICH und HITES 1994) wiesen nach, dass flüchtige PAK unter höheren Temperaturen (Sommer) aus der Wachsschicht der Pflanzen zurück in die Atmosphäre gelangen können.

Die Einträge der verkehrsbedingten PAK in den Grünlandaufwuchs waren auch Gegenstand der

Abstand zur Fahrbahn (M)	A 5 DTV 50.000	A 8 DTV 50.000	A 5 DTV 65.000
2,5	25	53	45
5,0	21	32	31
10,0	16	12	20
25,0	14	11	17
50,0	8	nn	20
100,0	11	6	4

Tab. 9: PAK-Gehalte im Grünlandaufwuchs auf das Trockengewicht bezogen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS]. Straßenbelag Beton, Probenahme von der der Hauptwindrichtung abgewandten Straßenseite
Quelle: UNGER und PRINZ 1992

Betrachtungen von UNGER und PRINZ (UNGER und PRINZ 1992). Die Autoren ermittelten die Gehalte der 6 PAK nach TVO (Trinkwasserverordnung) in Grünlandaufwuchs an fünf verschiedenen Straßenrandstandorten in Baden-Württemberg. Für drei Standorte liegen Angaben für 6 Entfernungen zur Straße vor (Tabelle 9).

Auch KASPEROWSKI und FRANK 1989 geben Gehalte in Grünlandaufwuchs aus Untersuchungen neben der Tauernautobahn an (Tabelle 8). Der Einfluss der Straße ist deutlich. Bis auf die hohen Werte am straßennächsten Messpunkt in Profil I stimmen die Angaben gut mit denen von UNGER und PRINZ überein. Zieht man den Wert der Referenzmessstelle im Murtal, fernab von Straßeneinflüssen, von den Gehalten in den Tabellen 8 und 9 ab, so kann ab etwa 50 m Entfernung vom Straßenrand damit gerechnet werden, dass der Eintrag von der Straße her nur noch unwesentlich ist und die Gehalte nicht mehr über den Hintergrundwerten liegen.

4.6.2 Abschätzung der Einträge von PAK auf Nutzpflanzen

Abnehmende PAK-Gehalte in Salat und Roggen bei zunehmender Entfernung von der E 4 nördlich Uppsala (DTV 13.000) stellte LARSSON (LARSSON 1985) fest. Mit längerer Expositionsdauer nahmen die Schadstoffmengen zu.

Die Summe von 20 PAK sowie Benzo[a]pyren bei unterschiedlichen Abständen zur Straße sind in Tabelle 10 angegeben.

Beide, Salat und Roggen, weisen mit zunehmendem Abstand von der Straße geringere PAK-Gehalte auf. In sieben bzw. acht Metern Entfernung ist ein deutlicher Einfluss der Straße abzulesen. Der B(a)P-Gehalt bleibt bei Salat unter $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG, bei Getreide unter der Nachweisgrenze von $0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$.

LARSSON (LARSSON 1985) untersuchte Salat in einem Abstand von 65 m zur E4 und ermittelte dort Benzo[a]pyren-Gehalte, die dem Hintergrundwert in dieser Region nahe kommen. Daraus lassen sich verkehrsbedingte Einträge von $0,5$ bzw. $0,1 \mu\text{g}$ Benzo[a]pyren/kg FS in 8 bzw. 15 Meter Entfernung abschätzen. Beim Vergleich mit den Werten für Grünlandaufwuchs ist zu berücksichtigen, dass verschiedene Pflanzen unterschiedliche Aufnahmeleistungen zeigen.

WICKSTRÖM et al. (WICKSTRÖM, PYYSALO et al. 1986) verglichen Pflücksalatproben aus 23 südfinnischen Hausgärten unterschiedlicher Lokalitäten. Im schützenden Gewächshaus gezogene Pflanzen wiesen im Mittel nur $1/8$ der PAK-Belastungen von Freilandpflanzen auf. Sie schließen auf überwiegend aus der Atmosphäre stammende Kontaminationen, wohingegen Belastungen über die Aufnahme aus dem Boden geringfügig seien. Andererseits fanden sie keine gesicherten Unterschiede zwischen Freilandpflanzen im Einflussbereich von Kraftwerken, Industrie, dichtem Verkehr, Hausbrand und belastungsfreien Gebieten, da selbst in gleichartigen Regionen Unterschiede im Bereich einer Größenordnung festzustellen waren. Die gefundenen Benzo[a]pyren-Mengen variierten zwischen weniger als $0,05$ (Nachweisgrenze) und $1,4 \mu\text{g}/\text{kg}$. In der Nähe viel befahrener Straßen (ohne Entfernungsangabe) blieben die Konzentrationen unter $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG.

WILD und JONES (WILD, JONES et al. 1992) analysierten die PAK-Gehalte in Rückstellproben von Grünlandaufwuchs aus der Rothamsted Experimental Station, England. Die Proben datieren bis 1861 zurück. Proben der Jahre 1930 bis 1955 ent-

Entfernung vom Straßenrand (M)	Salat (<i>Lactuca sativa</i>)		Roggen	
	B[a]P	Σ PAK	B[a]P	Σ PAK
7			n. n.	7,5
8	0,8	46		
15	0,4	34	n. n.	6,0
25	0,5	22	n. n.	5,7
35	0,4	22		
45	0,3	20		
65	0,3	16		

Tab. 10: Summe von 20 PAK- bzw. Benzo[a]pyren-Konzentrationen in Blattsalat und Roggenkorn [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG] bei verschiedenen Abständen zur E 4; n. n.: nicht nachgewiesen ($< 0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ FG) nördlich von Uppsala; DTV 13.000
Quelle: LARSSON 1985

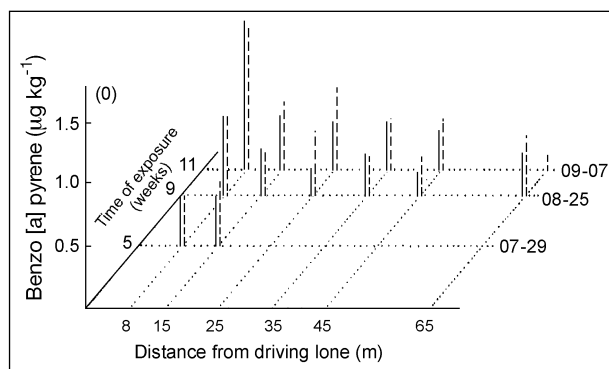


Bild 14: Benzo[a]pyren-Gehalte in Kopf- (I) und Blattsalat (II) in Abhängigkeit vom Abstand zur Straße und von der Expositionsdauer
Quelle: LARSSON 1985

halten die höchsten PAK-Mengen, während seit 1956 eine kontinuierliche Abnahme festzustellen ist. Für die Zeiträume 1981 bis 1985 waren noch $15 \mu\text{g}$ Benzo[a]pyren/kg TM und $1.010 \mu\text{g}$ Σ PAK (13 Substanzen) festzustellen, 1986 bis 1989 im Mittel nur noch $8 \mu\text{g}$ Benzo[a]pyren bzw. $850 \mu\text{g}$ Σ PAK/kg TM.

PFANNHAUSER (PFANNHAUSER 1991) analysierte Salatproben für Untersuchungen über die tägliche PAK-Aufnahme des Menschen. Er ermittelte $1,3$ bzw. $4,0 \text{ ng}$ Benzo[a]pyren/g (= $\mu\text{g}/\text{kg}$) in Salat aus städtischen bzw. industriellen Belastungszonen. Petersilie wies höhere Werte als Salat auf, was auf die stark gefaltete und behaarte Oberfläche zurückgeführt wird.

LUSKY et al. (LUSKY et al. 1993) untersuchten PAK in Futterpflanzen und Nutztieren. Sie stellten räumlich eng begrenzte Belastungen in Gebieten mit allgemeiner Luftbelastung (Mülldeponie, Industrie, Hausbrand, Verkehr) fest. In solchen Gegenden ermittelten sie in Rau- und Grünfutter Benzo[a]pyren-

Autoren s. Literaturverzeichnis	Umgebung	Pflanzenart	Σ [a]P [$\mu\text{g}/\text{kg}$] TS = Trockensubstanz FS = Frischsubstanz	\hat{A} PAK	Jahr
CRÖBMANN (1988)	Gewächshaus	Kopfsalat Möhre Grünkohl Feldsalat	0,10 0,23 0,58 < Nachweisgr.		1988
In LUSKY zitiert: FRITZ und ENGST (1983) GRIMMER und HILDEBRANDT (1965)	industriefern industrienah industriefern industrienah	Weizen Weizen Getreide Getreide	0,35 (FS) 2,10 (FS) 0,17 – 0,73 (FS) 0,72 – 4,13 (FS)		1983 1965
LARSSON, ÖSTERDAHL et al. (1990)	? (Schweden)	Weizen Gerste	< 0,1 – 0,1 (FS) 0,4 (FS)	3,7 – 8,6 (FS) 18 (FS)	1990 (Dat. d. Vö.)
LUSKY et al. (1993)	Ostufer Müritz Hoyerswerda Stahlindustrie Mülldeponie Werder Werder Bernau	Grünfutter Grünfutter Getreidekorn Salat Salat Äpfel Äpfel	1,00 – 2,20 (TS) 2,70 – 4,50 (TS) 0,04 – 0,29 (TS) 2,30 – 19,3 (TS) < 0,10 (FS) < 0,05 (FS) < 0,05 (FS)		1993 (Datum der Veröffentlichung)
PFANNHAUSER (1991)	Ballungszentrum (Wien) städtisch (Schwechat)	Salat Salat	1,3 (FS) 4,3 (FS)	-	1989
SIMONICH und HITES (1994)	städtisch	Blätter Zuckerahorn Nadeln Pinus strobus		300 – 1100 (TS) 600 – 1600 (TS)	1992
THOMAS, RÜHLING et al. (1984) (Daten aus Grafik entnommen)	Industrieregion nördlich von Gö- teborg	Laubstreu (versch. Bäume) Nadelstreu Gras Moos Birke, Rinde Birke, Blätter Hasel, Blätter	25 (FS) 51 (FS) 2 (FS) 9 (FS) 4 (FS) <1 (FS) 1 (FS)		1984 (Datum der Veröffentlichung)
WILD und JONES (1992)	Gewächshaus	Kontrollvariante für Düngungsvers. Möhren-Blätter Wurzelrinde Wurzelkern	2,0 (TS) 1,5 (TS) 1,4 (TS)	361 81,4 18,1	1991
WILD, JONES et al. (1992)	Rothamsted Experimental Station	Grünlandaufwuchs von 200 Jahre altem Weideland	8 (TS)	850 (TS)	Durchschnitt 1986 – 1989

Tab. 11: Benzo[a]pyren- und PAK-Gehalte in Pflanzenproben unterschiedlicher Standorte; nach verschiedenen Autoren

Gehalte zwischen 1,0 und 2,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS (Ostufer Müritz) bzw. 2,7-4,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS (Hoyerswerda). Im Getreidekorn fanden sie 0,04-0,29 μg Benzo[a]pyren/kg TS. Salatproben aus dem Bereich von Mülldeponien enthielten 2,3 bis 19,3 μg Benzo[a]pyren je kg TS, während solche aus Gebieten ohne Emittenten unter 0,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FS lagen. Äpfel aus Bernau und Werder wiesen generell unter 0,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FS auf.

Weit geringere PAK-Gehalte haben in Gewächshäusern gezogene Pflanzen. Die verzehrbaren Anteile von Kontrollpflanzen aus einem Versuch von

CRÖBMANN (CRÖBMANN 1988) zur PAK-Aufnahme über den Boden enthielten 0,10 (Kopfsalat und Spinat), 0,23 (Möhre) und 0,58 μg Benzo[a]pyren/kg FS (Grünkohl). Die Benzo[a]pyren-Gehalte von Feldsalat, Radieschen, Sellerie, Porree und Kohlrabi lagen unter der Bestimmungsgrenze. Dagegen waren Freilandpflanzen, die lediglich mit einem Regendach geschützt waren, höher belastet als ungeschützte, weil niedergegangener Staub nicht abgewaschen wurde.

Karottenblätter aus einem Versuch von WILD (WILD und JONES 1992) zur Düngung mit PAK-hal-

tigem Klärschlamm nahmen kaum Fremdstoffe über den Boden auf, wurden aber über den Luftpfad kontaminiert. Sie enthielten 1-2 µg Benzo[a]pyren/kg TM bei etwa 15 % Trockenmasse vom Frischgewicht. Für den Gehalt im Frischgewicht wären also 0,15 bis 0,3 µg/kg anzusetzen.

LARSSON et al. (LARSSON, ÖSTERDAHL et al. 1990) ermittelten anlässlich von Trocknungsversuchen in Getreide 0,1 (Weizen) bzw. 0,4 (Gerste) µg Benzo[a]pyren/kg FG. Je nach Trocknungsmethode (Gas-, Öl-, Kohlefeuerung) können die Gehalte in Futtermitteln und Getreide wesentlich ansteigen.

5 Abschätzung der Gefährdung des Menschen durch verkehrsbedingte PAK-Immissionen

5.1 Der Belastungspfad Tierfutter – tierische Nahrungsmittel – Mensch

Die einzige Untersuchung über die Belastung tierischer Nahrungsmittel mit PAK liegt von LUSKY (LUSKY et al. 1993) vor. In 82 Organ- und Gewebeproben landwirtschaftlicher Nutztiere, die PAK-belastetes Futter aufgenommen hatten, konnte kein Benzo[a]pyren nachgewiesen werden (Nachweisgrenze 0,05 µg/kg). Die Futtermittel waren mit bis zu 4,5 µg Benzo[a]pyren/kg TS belastet. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass solches Fleisch und Organe „... als völlig unbedenklich gewertet werden“ können. Ein Kontaminationspfad Grünfutter – Fleisch/Organe – Mensch scheint demnach nicht gegeben zu sein.

Die letal wirkenden Konzentrationen bzw. Dosen der verkehrsspezifischen PAK sind, verglichen mit anderen toxischen Substanzen, sehr hoch. Dies muss bei der Abschätzung der akuten Gefährdung des Menschen durch PAK berücksichtigt werden wie in Tabelle 12 gezeigt. Die vorhandene Datengrundlage für diese Darstellung ist allerdings noch sehr gering. Der Vergleich Regenwurm und Kaninchen in ihren Reaktionen auf Naphthalin und Fluoranthen zeigt, dass verschiedene Organismen erhebliche Unterschiede in der Empfindlichkeit auf PAK aufweisen können. Eine aussagekräftige Abschätzung einer evtl. Gefährdung des Menschen durch verkehrsbedingte PAK-Einträge ist aufgrund von Tierversuchen nicht ohne weiteres möglich.

	Naphthalin	Fluoranthen	Pyren	Perylen
Kaninchen	LD 50: 3 g/Kg KG	LD 50 (dermal): 3,2 g/Kg KG	k. A.	k. A.
Mensch	LD 50: 5-15 g/Kg KG	k. A.	k. A.	k. A.
Ratte	LD 50: 1,11-1,87 g/kg KG	LD 50 (oral): 2 g/kg KG	LD 50 (oral/akut): > 16 g/kg KG	LD 50 (oral/akut): 2,6 g/kg KG
Regenwurm	LC 50 (48h): > 4.7 mg/cm ² Boden	LC 50 (28 d): > 1g/kg Boden	k. A.	k. A.

Tab. 12: Akut toxische Wirkungen verschiedener PAK auf unterschiedliche Organismen. LC 50 – Letale Konzentration für 50 % der Versuchstiere; LD 50 – Letale Dosis für 50 % der Versuchstiere; KG – Körpergewicht; k. A. – keine Angaben
Quelle: KNOCHÉ, KLEIN et al. 1995

6 Synopsis

Die verkehrsbedingten Einträge von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) werden im Wesentlichen durch drei Quellen verursacht:

- Abgas,
- Reifenabrieb,
- Fahrbahnabrieb.

PAK aus Abgasen der Kfz sind überwiegend (rund 95 %) an kleine, luftgetragene und nicht sedimentationsfähige Partikel gebunden und werden so über weite Strecken transportiert. Sie tragen also vor allem zur allgemeinen Luftverschmutzung bei, sofern die Ausbreitung nicht durch Hindernisse gehemmt wird. Wenn unbehinderte Ausbreitung vorausgesetzt werden kann, nehmen die PAK-Gehalte aufgrund von Verdünnungseffekten mit zunehmendem Abstand von der Straße exponentiell ab. Im Kfz-Abgas können als Hauptkomponenten im Besonderen die kleinen PAK wie beispielsweise das Phenanthren und Pyren identifiziert werden, deren Gerüst aus bis zu vier Ringen besteht. Diese sind jedoch im Vergleich zu den großen PAK, wie Benzo[a]pyren, leichter abbaubar und besitzen aus toxikologischer Sicht eine geringere Bedeutung. Darüber hinaus besitzen die kleineren PAK die größte Wasserlöslichkeit sowie die höchsten Dampfdrücke innerhalb dieser Verbindungsklasse. Infolgedessen ist davon auszugehen, dass diese PAK auch teilweise im gasförmigen Zustand in der Atmosphäre vorliegen. Ein nachgerichteter Transport in das Grundwasser sowie in den pflanzlichen Aufwuchs kann aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse für diese Gruppe nicht ausgeschlossen werden.

Die größeren PAK sind im Abgas um bis zu einer Größenordnung unterhalb der kleinen PAK enthalten. Wie die bisher durchgeführten Untersuchungen zeigen konnten, sind die großen PAK zudem überwiegend an sedimentationsfähige Grobpartikel gebunden und werden in der unmittelbaren Umgebung der Straße deponiert. Untersuchungen von Bodenproben zeigen, dass die Gesamtgehalte der PAK in straßennahen Flächen mit zunehmender Entfernung vom Fahrbahnrand exponentiell abnehmen.

Schon im Abgasstrom oder später in der Atmosphäre entstehen aus den PAK so genannte Derivate (Abkömmlinge), u. a. die Nitro-PAK und Oxy-PAK. Als Beispiel seien das Anthrachinon sowie das 1-Nitro-Pyren genannt. Sie besitzen ebenfalls kanzerogene Eigenschaften. Allerdings sind die Gehalte dieser Verbindungen sehr gering, sodass nicht von einer Gefährdung für die menschliche Gesundheit ausgegangen werden kann.

Ein Vergleich der Verteilungsmuster von PAK im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches straßenbegleitender Grünflächen mit dem PAK-Verteilungsmuster von Weichmacherölen, die in der Reifenherstellung verwendet werden, weist auf den Reifenabrieb als weitere verkehrsbedingte Quelle für PAK im Straßenseitenraum hin. Die PAK-Komponenten Chrysen/Triphenylen sowie das Benzo[b]fluoranthren fanden sich als Hauptkomponenten sowohl im Aufwuchs als auch in den Weichmacherölen.

Die bituminösen Fahrbahn-Deckschichten dagegen, darauf deuten die vorliegenden Ergebnisse hin, können PAK-Einträge reduzieren helfen. Und zwar kann sich vermutlich ein Teil der Partikelgebundenen PAK in die Mikrostrukturen der bituminösen Deckschicht einlagern.

Über den Anteil von PAK aus Tropfverlusten liegen zurzeit keine Erkenntnisse vor.

Nahrungspflanzen werden in erster Linie über den Luftpfad mit PAK überwiegend durch Stäube kontaminiert, über die Wurzel nehmen Pflanzen bei den üblichen Bodengehalten an PAK nur unwesentliche Anteile auf. Im geschützten Gewächshaus gezogene Pflanzen können sehr viel weniger belastet sein als im Freiland. Vor Regen geschützte Pflanzen zeigen höhere PAK-Gehalte als dem Regen ausgesetzte, weil der Staub nicht abgespült wird. Eine Reihe weiterer Faktoren beeinflusst die PAK-Aufnahme bzw. -Ablagerung auf Pflanzen:

Hohe Luftbelastungen durch die Nähe zu Siedlungen (Hausbrand-, Kohle-)Kraftwerken, Industrie und verkehrsreichen Innenstadtbereichen. Je nach Windrichtung, Niederschlagsmengen- und -häufigkeiten sind die Pflanzen wechselnden Luftgehalten ausgesetzt. Pflanzen mit großen relativen Oberflächen halten mehr Staub zurück und weisen höhere PAK-Gehalte auf. Mit der Dauer der Exposition steigt der PAK-Gehalt. Die durch Spelzen vor Staub geschützten Getreidekörner enthalten die geringsten Mengen. Wechselnde Temperaturverhältnisse beeinflussen Bindungs- und Ablösungsvorgänge an der Oberfläche der Pflanzen, Licht und Ozon zersetzen die Substanzen. Die Kontaminationen von Futterpflanzen für landwirtschaftliche Nutztiere spielen eine untergeordnete Rolle, da nach den vorliegenden Informationen kein Belastungspfad Tierfutter – tierische Nahrungsmittel – Mensch existiert.

Abschätzungen zeigen, dass schon 10 Meter neben viel befahrenen Straßen die zusätzlichen, verkehrsbedingten PAK-Belastungen von Pflanzen die Größenordnung der Hintergrundbelastung erreichen und mit weiterer Entfernung rasch noch weiter abnehmen. Nutzpflanzen und andere Vegetationsproben aus unterschiedlich belasteten Gebieten zeigen besonders in der Nähe von Industrie- und Ballungsräumen hohe PAK- und Benzo[a]pyren-Belastungen, die über verkehrsbedingte Einflüsse wesentlich hinausgehen. Damit erscheint die Gefahr einer zusätzlichen Kontamination der Bevölkerung durch den Genuss solcher Nahrungspflanzen, die zwischen etwa 10 und 50 m neben stark befahrenen Straßen angebaut wurden, nicht gegeben. Denn der Anteil von Nahrungspflanzen aus diesem straßenparallelen Streifen am Nahrungsgemisch der Bevölkerung ist zu gering, als dass – bei den gegebenen niedrigen Gehalten – eine messbar höhere Belastung festgestellt werden könnte.

Bedarf für weiterführende Forschung wird in den folgenden Bereichen gesehen:

- Charakterisierung des Einflusses der Fahrbahn-deckschichten auf die Immissionen von PAK. Unter Berücksichtigung der Umgebungsparameter Temperatur und elektromagnetischer Strahlung (sichtbarer Teil und UV-Bereich des Spektrums);
- Bestimmung von PAK-Emissionen infolge der Wechselwirkungen von Reifen mit den Fahr-

bahn-Deckschichten sowie der Partikelgrößen-Verteilung der Emissionen;

- Monitoring der verkehrsbedingten Emissionen von PAK-Derivaten (Nitro- und Oxy-PAK) sowie Untersuchungen zum Bildungsmechanismus und Abbauverhalten dieser Verbindungen in der Atmosphäre.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wird vorgeschlagen, als Leitparameter in nachfolgenden Untersuchungen die PAK-Komponenten Naphthalin, Phenanthren, Pyren, Chrysen/Triphenylen, Benzo[b]fluoranthren sowie Benzo[a]pyren zu verwenden.

Der Einsatz des Katalysators in Kfz führt – wie Emissionsmessungen in Motorenstand-Versuchen zeigten – zu einer deutlichen Reduktion der PAK-Emissionen im Abgas und darüber hinaus zur Unterdrückung der Bildung von PAK-Derivaten, sodass der Beitrag der von Kraftfahrzeugen emittierten PAK zur allgemeinen Luftverschmutzung verringert wird. Die steigende Anzahl von Fahrzeugen schwächt diesen positiven Effekt allerdings geringfügig ab, da gleichzeitig die mittleren Fahrleistungen zurückgehen. Hinsichtlich des Reifenabriebes kann die eingeschränkte Verwendung von PAK-haltigen Weichmacherölen in der Produktion von Fahrzeugreifen zu einer Verminderung von verkehrsbedingten PAK-Einträgen in die straßenbegleitenden Grünflächen führen. Bei der Verwendung von PAK-freien Weichmacherölen dürfen jedoch die sicherheitsrelevanten Eigenschaften der Reifen nicht nachhaltig beeinflusst werden.

Das Anpflanzen von Hecken neben Straßen mit hohem Verkehrsaufkommen kann nach UNGER & PRINZ (UNGER und PRINZ 1992) die Kontamination der dahinter liegenden Flächen mit verkehrsbedingten PAK wesentlich reduzieren. So könnte ein Beitrag zum Schutz der Bevölkerung vor PAK-Aufnahme und damit verbundenen Krebsrisiken geleistet werden. Allerdings wird nach REUTTER (REUTTER, REUTTER et al. 1993) der relevante Teil PAK über die Atmung aufgenommen. Die Aufnahme der verkehrsbedingten PAK über die Nahrung fällt demgegenüber nicht so stark ins Gewicht.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen einer Literaturstudie und unter Auswertung laufender Forschungsarbeiten wird eine Übersicht über Herkünfte und Verbleib solcher polyzyk-

lischer aromatischer Kohlenwasserstoffe gegeben, die dem Straßenbetrieb entstammen.

Ältere Veröffentlichungen befassen sich vor allem mit der Summe von PAK und gehen ggf. spezieller auf das besonders kanzerogen einzustufende Benzo(a)pyren ein.

Eine Auswertung der Verfasser zeigt diejenigen Einzelsubstanzen auf, die beim Straßenbetrieb anfallen: Fluoranthren und Pyren aus Verbrennungsprozessen besonders in Dieselmotoren; Naphthalin, Phenanthren, Benz[a]anthracen und Benzo[b/j/k]fluoranthren des Bitumens und Chrysen und Triphenylen aus den Weichmacherölen der Reifengummis. Diese Substanzen konnten in laufender Forschung auch vermehrt als Einzelkomponenten im Straßenablaufwasser nachgewiesen werden, wobei der größte Anteil partikulär vorliegt und sich leicht abscheiden lässt.

Die in den Boden neben Straßen eingetragenen PAK werden in den oberen Bodenschichten zurückgehalten, wo sie Abbau- und Umwandlungsprozessen unterliegen.

Insgesamt stellt die Menge der von Straßen in den Seitenraum emittierten PAK nach derzeitigem Erkenntnisstand keine Gefahr für die Gesundheit des Menschen dar. Dies gilt auch unter Berücksichtigung der Aufnahmepfade über Produkte des Ackerbaus und der Viehzucht.

Bei den Luftbelastungen tragen die PAK-Einzelsubstanzen mit geringeren Molekülgrößen wie B(a)P jedoch zur allgemeinen Luftverunreinigung bei.

8 Literatur

BAHADIR, M., H. PARLAR et al. (2000): „Springer Umweltlexikon.“ Berlin, Springer

BENFENATI, E., S. VALZACCHI et al. (1992): „PCDD, PCDF, PCB, PAH, Cadmium and Lead in roadside soil: relationship between road distance and concentration.“ *Chemosphere* 24(8): 1077-1083

BMU (1999): „Bundes-Bodenschutz- und Altlasten-Verordnung (BBodSchV). Bundesgesetzblatt. BGBl I: S. 1554 ff.

Bundesministerium des Innern (1995): „Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Ausführung des Gesetzes über die Umweltverträglichkeitsprüfung

- (UVPVwV).“ Gemeinsames Ministerialblatt (GMBL) 46 (32): 671-694
- CRÖBMAN, G. (1988): „PAK – Transfer Boden/Pflanze (Kurzfassung, unveröffentlicht). Münster, LUFA
- DESAULES, A. (1992): „Bodenverschmutzung durch den Straßen- und Schienenverkehr in der Schweiz. Bern-Liebfeld, Bundesamt für Straßenbau: 1-144
- DIERKES, C. und W. F. GEIGER (1999): „Dekontaminierende Wirkung belebter Bodenzonen bei verkehrsbedingten Beeinträchtigungen der Bodenqualität.“ Essen, Universität Gesamthochschule Essen, Fachbereich 10, Siedlungswasserwirtschaft. Forschungsbericht FE 05.107/1996/GGB im Auftrag der Bundesanstalt für Straßenwesen
- FECHNER, D. (1980): „Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in atmosphärischem Staub – Analyse, Vorkommen, Haltbarkeit. Berlin, Boden-Luft-Berichte 5; Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes: 1-137
- FIEDLER, H. und W. MÜCKE (1990): „Nitro-PAK aus Verbrennungsmotoren.“ UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 2 (4): 231-235
- FRITSCHKE, W. (1998): „Umwelt-Mikrobiologie.“ Jena, Gustav Fischer Verlag
- GRAF, K. und W. IMRECKE (1998): „Nachweis der Eignung der Dünnschichtchromatographie für die halbquantitative Bestimmung einer bestimmten Konzentration PAK in Straßenaufbruchmaterialien.“ Bonn, Bundesministerium für Verkehr: 1-24
- GROSSER, R., J. D. WARSHAWSKY et al. (1991): „Indigenous and Enhanced Mineralization of Pyrene, Benzo[a]pyrene, and Carbazole in Soils.“ Applied and Environmental Microbiology 57 (12): 3462-3469
- HAAS, R., I. SCHREIBER et al. (1990): „PAK- und Schwermetall-Aufnahme in Getreide – Wechselseitige Beeinflussung.“ UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 2 (2): 66-70
- HARRISON, R. M. und W. R. JOHNSTON (1985): „Deposition Fluxes of Lead, Cadmium, Copper and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH) on the verges of a major highway.“ The Science of the Total Environment 46. U. Lancaster. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V.: 121-135
- HERPERTZ, S. und B. KRIEGER (1999): „Untersuchungen zur Schnittgut-Verwertung Teil IV.“ Bergisch Gladbach, Bundesanstalt für Straßenwesen
- HEWITT, C. N. und M. B. RASHED (1991): „The deposition of selected pollutants adjacent to a major rural highway.“ Atmospheric Environment 25A (5/6): 979-983
- Ingenieur-Dienst-Nord (1998): „Wirksamkeit von Entwässerungsbecken im Bereich von Bundesfernstraßen“, 1. Zwischenbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben FE-Nr. 05.108/1996 GRB im Auftrag der Bundesanstalt für Straßenwesen
- Ingenieur-Dienst-Nord (1999): „Wirksamkeit von Entwässerungsbecken im Bereich von Bundesfernstraßen“, 2. Zwischenbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben FE-Nr. 05.108/1996 GRB im Auftrag der Bundesanstalt für Straßenwesen
- KASPEROWSKI, E. und E. FRANK (1989): „Boden- und Vegetationsuntersuchungen im Bereich der Scheitelstrecke der Tauernautobahn.“ Umweltbundesamt: Wien, Monographien Band 15
- KIRCHMANN, H. und A. TENGSVED (1991): „Organic Pollutants in sewage Sludge 2 Analysis of barley grains grown on sludge-fertilized soil.“ Swedish J. agric. Res. 21: 115-119
- KNOCHKE, H., M. KLEIN et al. (1995): „Literaturstudie zur Ableitung von Bodengrenzwerten für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).“ Berlin, Umweltbundesamt: UBA-Texte 71/95
- KOCHER, B. und D. PRINZ (1998): „Herleitung von Kenngrößen zur Schadstoffbelastung des Schutzgutes Boden durch den Straßenverkehr.“ Karlsruhe, Institut für Wasserwirtschaft und Kulturtechnik, Universität Karlsruhe. Forschungsbericht im Auftrag der Bundesanstalt für Straßenwesen FE 02.168 R95L
- KOSS, G. (1994): „Kohlenwasserstoffe. Grundzüge der Toxikologie.“ H. MARQUARDT und S. G. SCHÄFER. Mannheim, BI Wissenschaftsverlag. 1: 369-404

- KÜHLING, W. und H.-J. PETERS (1994): „Die Bewertung der Luftqualität bei der Umweltverträglichkeitsprüfung, Bewertungsmaßstäbe und Standards zur Konkretisierung einer wirksamen Umweltvorsorge.“ UVP-Spezial 10. Dortmund
- LARSSON, B. K. (1985): „Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Lead in Roadside Lettuce and Rye Grain.“ *J. Sci. Food Agric.* 36: 463-471
- LARSSON, B. K. (1985): „Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Lead in Roadside Lettuce and Rye Grain.“ *J. Sci. (Food Agric.)* 36: 463-470
- LARSSON, B. K., B. G. ÖSTERDAHL et al. (1990): „Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Volatile N-Nitrosamines in Some Dried Agricultural Products.“ *Swedish J. agric. Res.*: 49-56
- LUSKY, K. et al. (1993): „Untersuchungen zum Vorkommen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in pflanzlichen Produkten und bei landwirtschaftlichen Nutztieren.“ Institut für Veterinär-Pharmakologie und Toxikologie GmbH, GLP-zertifizierte Einrichtung, 37: 539-542
- MORISKE, H.-J. und H. RÜDEN (1988): „Polare neutrale organische Verbindungen im Stadtareosol – 3. Mitteilung: Vergleichende Untersuchungen von Emissions- und Immissionsstäuben in Berlin (West).“ *Zbl. Bakt. Hyg. B.* 185: 452-468
- MÜCKE, W. und H. FIEDLER (1990): „Nitro-PAK – Bildung, Umweltverhalten und Wirkungen.“ *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 2 (3): 170-176
- MÜNCH, D. (1992): „Waldbodenbelastung an einer Straße durch Zink, Blei, Cadmium und Benzo(a)pyren.“ *AFZ* 14: 756-757
- MÜNCH, D. (1993): „Vergleich von asphaltierten und teerhaltigen befestigten Walgwegen bezüglich Ausbreitung von PAH und Schwermetallen.“ *Bitumen* (4): 152-158
- NIELSEN, T. (1996): „Traffic Contribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Center of a Large City.“ *Atmospheric Environment* 30 (20): 3481-3490
- NIELSEN, T., A. FEILBERG et al. (1999): „The variation of street air levels of PAH and other mutagenic PAC in relation to regulations of traffic emissions and the impact of atmospheric processes.“ *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 6 (3): 133-137
- OBERDÖRFER, M. und T. SCHULZ (1997): „Ursachen der PAK-Belastung von kommunalen Klärschlamm.“ Nordrhein-Westfalen, Landesumweltamt, Jahresbericht: 126-128
- PFANNHAUSER, W. (1991): „Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Nahrung und auf ausgewählten Gemüseproben in Österreich.“ *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* (82): 66-76
- REUTTER, U., O. REUTTER et al. (1993): „Seitenstreifen – Altlasten in der Stadt – Straßenabhängige Kontamination der Böden an Straßen, Institut für Landes- und Stadtentwicklungsforschung des Landes Nordrhein-Westfalen, ILS-Schriften 78
- ROSEN, A. (1996): „Regulated and unregulated Emissions from two Three-Way-Catalyst equipped gasoline fuelled Vehicles.“ *Atmospheric Environment* 30 (20): 3529-3536
- SEIF, P., B. LACKNER et al. (1991): „Bodenuntersuchungen auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) im Bereich der Inntal- und Brennerautobahn.“ Wien, Umweltbundesamt, Interne Berichte UBA-IB-319: 1-45
- SIMONICH, L. S. und R. A. HITES (1994): „Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons.“ *Environmental science and technology* 28 (5): 939-943
- STOYAN, D., H. STOYAN et al. (1997): „Umweltstatistik.“ Teubner-Reihe Umwelt. Stuttgart, Leipzig, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft
- TEBAAY, R. H., G. WELP et al. (1993): „Gehalte an Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deren Verteilungsmuster in unterschiedlich belasteten Böden.“ *Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde* 156: 1-10
- TEGETHOF, U. (1995): „Belastung von Nahrungs- und Futterpflanzen sowie landwirtschaftlichen Flächen an Autobahnen durch PAK, insbesondere Benzo(a)pyren [B(a)P].“ Stellungnahme der Bundesanstalt für Straßenwesen für das BMVBW, Projekt 93 601, 24 S
- THOMAS, W., A. RÜHLING et al. (1984): „Accumulation of Airborne Pollutants (PAH, Chlorinated Hydrocarbons, Heavy metals) in Various Plant Species and Humus.“ *Environmental Pollution* 36: 295-310

- Umweltbundesamt (1997): „Exemplarische Erfassung der Umweltexposition ausgewählter Kautschukderivate bei der bestimmungsgemäßen Verwendung in Reifen und deren Entsorgung.“ Dortmund, Umweltbundesamt, Endbericht zum Forschungsvorhaben 206 02 081: 1-425
- UNGER, H. J. und D. PRINZ (1991): „Verkehrsbedingte Immissionen in straßennahen Böden“. Institut für Wasserbau und Kulturtechnik, Universität Karlsruhe, Abschlussbericht L20-89.06 im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe
- UNGER, H.-J. und D. PRINZ (1992): „Verkehrsbedingte Immissionen in Baden-Württemberg – Heft 19; Schwermetalle und organische Fremdstoffe in straßennahen Böden und Aufwuchs.“ Stuttgart, Institut für Wasserbau und Kulturtechnik: 1-191
- WETZEL, A., G. KLANTE et al. (1991): „Biotoxizitätstests mit PAK.“ Umweltchem. Ökotox., Heft 5, S. 266-271
- WICKSTRÖM, K., H. PYYSALO et al. (1986): „PAC in leaf lettuce.“ Z. Lebensm. Unters. Forsch. (183): 182-185
- WILD, S. R. und K. C. JONES (1992): „Organic Chemicals in the Environment – Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Uptake by Carrots Grown in Sludge-Amended soil.“ J. Environ. Qual. 21: 217-225
- WILD, S. R., K. C. JONES et al. (1992): „The polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) content of herbage from a long-term grassland experiment.“ 26A (7): 1299-1307
- YANG, S. Y. N., D. W. CONNELL et al. (1991): „Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway.“ The Science of the total Environment 102: 229-240
- ZANDER, M. (1995): „Polycyclische Aromaten.“ Teubner Studienbücher Chemie. Stuttgart, Teubner Verlag

Band 5

**Entwicklung einer spurenanalytischen
Bestimmungsmethode zum Nachweis von
Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und
Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs
straßenbegleitender Grünflächen und Bankette**

Bericht zum Projekt 01 360

von

Frank Beer

Angela Peters

Gabriele Saltzmann-Koschke

1 Einführung und Zielsetzung

Es wird vermutet, dass Emissionen von Kraftfahrzeugen zu Einträgen von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW), Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether (MTBE) in den Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette führen.

Hauptemissionsquellen von Mineralölkohlenwasserstoffen sind Tropfverluste, Leckagen, Unfälle sowie eine unvollständige Kraftstoffverbrennung. Der Parameter „Mineralölkohlenwasserstoffe“ ist ein Summenparameter, der sowohl die offenkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe als auch die einkernigen aromatischen Verbindungen wie Benzol, Toluol und Xylol erfasst.

Naphthalin ist ein polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff (PAK), der aus zwei miteinander kondensierten aromatischen Systemen besteht. Die PAK entstehen hauptsächlich durch unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs. Durch Einführung von Abgaskatalysatoren werden die PAK-Emissionen stark reduziert. Allerdings enthalten auch Fahrzeugreifen in geringen Konzentrationen PAK, welche durch Oberflächenabfluss in den Straßenrandbereich gelangen können.

Der Kraftstoffzusatz Methyl-tertiär-Butylether wird in Deutschland seit Mitte der 80er Jahre als sauerstoffhaltige Verbindung verwandt, um die Oktanzahl zu erhöhen und den PAK-Ausstoß der Kraftfahrzeuge durch Verbesserung des Verbrennungsverhaltens des Kraftstoffs zu senken. MTBE gelangt als unverbrannter Kraftstoffanteil in die Umwelt und ist dort aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit sehr mobil.

Das Mähgut im Intensivpflegebereich straßenbegleitender Grünflächen soll auf Mineralölkohlenwasserstoffe, Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether untersucht werden. Dazu werden zwei gaschromatografische Methoden, basierend auf der GC/FID- und GC/MS-Technik in Verbindung mit SPME (Festphasenmikroextraktion), entwickelt (FID = Flammenionisationsdetektion, MS = Massenspektrometrie). Die Ergebnisse der Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Grasproben werden mit denen einer infrarotspektrometrischen Bestimmung gemäß DIN 38409 Teil 18 verglichen. Die Ergebnisse dienen der Beurteilung der Einträge von Mineralölkohlenwasserstoffen, Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether gemäß Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) und sollen eine Entscheidungshilfe zu der Frage leisten,

wie mit der Entsorgung bzw. Verwertung von Schnittgut zu verfahren ist.

Die Gras- und Bodenproben wurden auf Banketten von Autobahnabschnitten der A 1, A 2, A 3, A 4, A 59 und A 61 genommen.

2 Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether in Gras- und Bodenproben

2.1 Bestimmung von MTBE in Grasproben mittels SPME-GC/MS

Zurzeit gibt es kein genormtes Verfahren für die analytische Bestimmung von MTBE, in der Regel wird ein Gaschromatograf (hier AutoSystem XL von Perkin ELMER) in Verbindung mit einem Massenspektrometer (GC/MS) eingesetzt (hier TurboMass von Perkin ELMER) [1], [2]. MTBE ist eine leichtflüchtige Verbindung mit einer Siedetemperatur von nur 55 °C. Das Entweichen von MTBE während der Probenvorbereitung und der analytischen Bestimmung muss deshalb unbedingt vermieden werden. Eine geeignete Probenvorbereitungstechnik ist die Anreicherung von MTBE aus dem wässrigen Eluat der Grasproben mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion, bei der eine Carboxen-PDMS-Faser der Schichtdicke 75 µm eingesetzt wurde.

Dazu wurden 20 g einer Grasprobe mit 80 ml destilliertem Wasser eine Stunde auf der Schüttelmaschine eluiert und anschließend eine Stunde stehen gelassen. 4 ml der überstehenden Lösung wurden dekantiert, mit 1 g NaCl versetzt und anschließend unter Rühren eine Stunde mit der Mikrofaser extrahiert. Die Faser wurde in das Injektionssystem des GC/MS gebracht und die zuvor extrahierten Substanzen bei 200 °C desorbiert. Die auf der Säule getrennten Substanzen wurden bei folgenden Bedingungen massenselektiv detektiert: Probenaufgabe splitless, Injektortemperatur 250 °C, GC-Säule: SE 54 60 m x 0.25 mm, Temperaturprogramm: 35 °C (6 min halten), bis 250 °C (25 °C/min), 4 min halten. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Mehrere Grasproben, die auf Banketten der A 4 genommen wurden, wurden auf diese Weise analysiert. In Bild 1a ist das Chromatogramm einer mit 0,125 mg/kg MTBE dotierten Grasprobe und in Bild 1b das Chromatogramm einer Originalprobe abge-

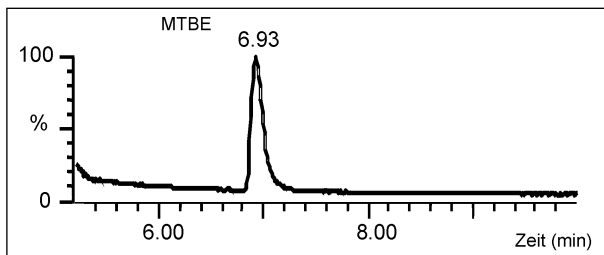


Bild 1a: Grasprobe mit 0,125 mg/kg MTBE dotiert

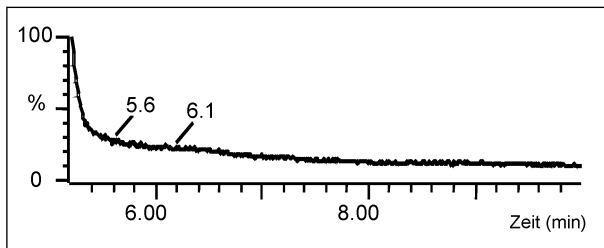


Bild 1b: Originalprobe A 4

bildet. Der massenselektive Peak für MTBE liegt bei einer Retentionszeit von 6,93 Minuten. Der Nachweis für MTBE in der Originalprobe ist negativ, da bei dieser Retentionszeit im Chromatogramm kein Signal gemessen wurde.

Die Nachweisgrenze von MTBE in den Grasproben betrug 0,0125 mg/kg. Die Nachweisgrenze dient dazu, Gehalte in der Analysenprobe von denen der Blindprobe zu unterscheiden. In allen untersuchten Grasproben konnte kein MTBE nachgewiesen werden.

2.2 Bestimmung von MTBE in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID

Für die Bestimmung von MTBE hat sich die Methode der gaschromatografischen Dampfphaseanalyse (Headspace-Technik) als besonders geeignet erwiesen. Der im Vergleich zur Festphasenmikroextraktion etwas ungünstigeren Bestimmungsgrenze steht der Vorteil einer einfachen verlustarmen Probenvorbereitung gegenüber. Die Probenvorbereitung beschränkte sich auf das Einfüllen von 1 bis 2,5 g einer Grasprobe oder 7,5 bis 16 g einer Bodenprobe in Headspacemessgefäße, die gasdicht verschlossen in den Autosampler gegeben wurden. Die Trennung erfolgte mit einem Gaschromatografen (AutoSystem von Perkin ELMER) mit Headspace Sampler HS 40 unter folgenden Bedingungen: Probenaufgabe splitless, Injektortemperatur und Transferleitung 140 °C, GC-Säule: SE 54

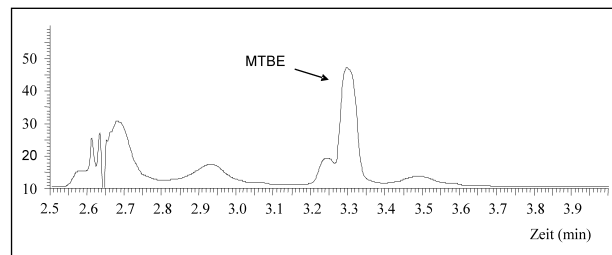


Bild 2a: Bodenprobe A 3 mit 0,25 mg/kg MTBE dotiert

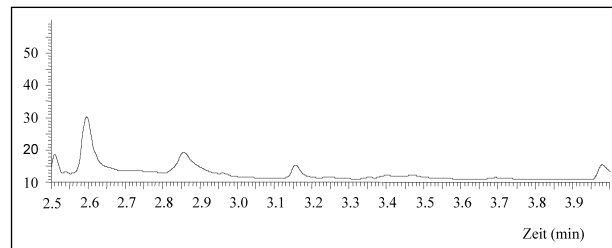


Bild 2b: Bodenprobe A 3

50 m x 0.25 mm, Temperaturprogramm: 40 bis 90 °C (6 °C/min), bis 260 °C (20 °C/min), Trägergas Helium.

In Bild 2a ist das Chromatogramm einer mit 0,25 mg/kg MTBE dotierten Bodenprobe und in Bild 2b das Chromatogramm einer Originalprobe vom Bankett der A 3 abgebildet. Der Peak für MTBE liegt bei einer Retentionszeit von 3,3 Minuten. Der Nachweis für MTBE in der Originalprobe ist negativ, da bei dieser Retentionszeit im Chromatogramm kein Signal gemessen wurde.

Die Nachweisgrenze von MTBE in den Proben betrug 0,05 mg/kg. In allen untersuchten Bodenproben konnte kein MTBE nachgewiesen werden.

3 Bestimmung von Naphthalin in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID

Naphthalin ist trotz seines hohen Siedepunktes von 218 °C sehr flüchtig. Probenvorbereitungsmethoden, wie sie z. B. in den für die Bestimmung von PAK vorgesehenen Normverfahren DIN 38407 Teil 18 (für Wasser und Trinkwasser) und DIN 38414 Teil 21 (für Klärschlämme und Gewässersedimente) beschrieben sind, führen zu erheblichen Minderbefunden an Naphthalin. Es wurde deshalb die bereits für die MTBE-Bestimmung angewandte gaschromatografische Dampfphaseanalyse (Headspace-Technik) eingesetzt.

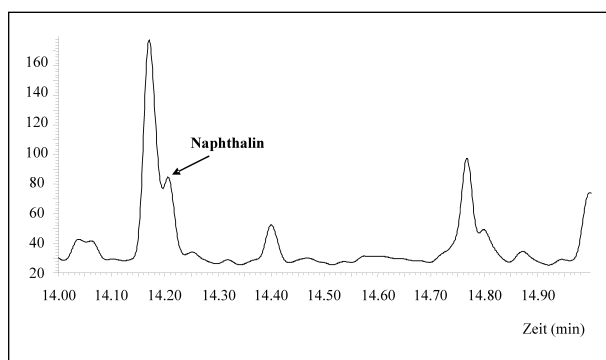


Bild 3a: Bodenprobe A 4 mit 0,039 mg/kg Naphthalin dotiert

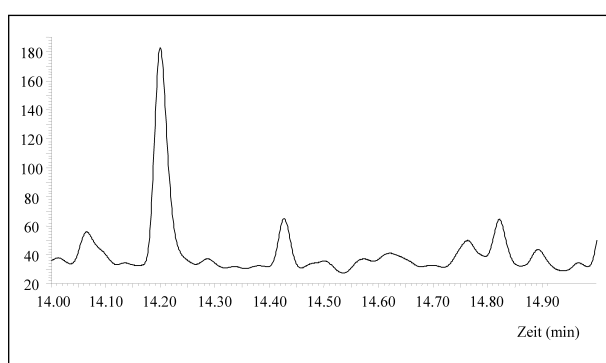


Bild 3b: Bodenprobe A 4

Die Messung erfolgte mit einem Gaschromatograf (AutoSystem von Perkin ELMER) mit Headspace Sampler HS 40 bei folgenden Bedingungen: Probenaufgabe splitless, Injektortemperatur und Transferleitung 180 °C, GC-Säule: SE 54 50 m x 0,25 mm, Temperaturprogramm: 40 bis 150 °C (6 °C/min), bis 300 °C (20 °C/min), Trägergas Helium, Headspace HS 40: Helium 260 kPa, Proben-temperatur 140 °C, Nadeltemperatur 150 °C, Thermostatisierzeit 15 min, Druckaufbauzeit 1 min, Injektionszeit 0,3 min, Verweilzeit 0,2 min.

In Bild 3 werden zwei Chromatogramme einer mit 0,039 mg/kg Naphthalin dotierten Bodenprobe und einer Originalprobe vom Bankett der A 4 abgebildet. In der Bodenprobe wird Naphthalin als Schulter eines größeren Peaks bei einer Retentionszeit von 14,2 Minuten detektiert. Der Nachweis für Naphthalin in der Originalprobe ist negativ, da im Chromatogramm kein Signal für Naphthalin gemessen wurde.

Die Nachweisgrenze von Naphthalin in den Proben betrug 0,02 mg/kg. In allen untersuchten Bodenproben konnte kein Naphthalin nachgewiesen werden.

4 Nachweis von Mineralölkohlenwasserstoffen in Grasproben mittels GC/FID

Für die Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen gibt es das infrarotspektrometrische Verfahren nach DIN 38409 Teil 18 und das gaschromatografische Verfahren nach EN ISO 9377 Teil 2. Das infrarotspektrometrische Verfahren erfordert das Extraktionsmittel 1,1,2 Trichlor-trifluorethan. Diese Verbindung gehört zur Gruppe der ozonschädigenden Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW). Der Handel mit FCKW ist reglementiert und die Norm DIN 38409 Teil 18 wurde inzwischen zurückgezogen. Aus diesem Grund wurde trotz der höheren Anforderungen an Gerätetechnik und Auswertung das gaschromatografische Verfahren nach EN ISO 9377 Teil 2 für die Bestimmung der MKW eingesetzt.

Benzin besteht überwiegend aus Mineralölkohlenwasserstoffen mit Kettenlängen von 6 bis 9 Kohlenstoffatomen und Dieselkraftstoff hauptsächlich aus Mineralölkohlenwasserstoffen mit Kettenlängen von 10 bis 16 Kohlenstoffatomen. Der Nachweis der MKW in Grasproben erfolgte mittels GC/FID. Zur Probenvorbereitung wurden 20 g des Probenmaterials mit 100 ml einer 2-N-methanolischen Kalilauge im Soxhlet über vier Stunden verseift. Die Lösung wurde im Scheidetrichter mit 100 ml Methanol/Wasser (9v/1v) nachgespült und zweimal mit je 150 ml Cyclohexan extrahiert. Der Extrakt wurde mit 100 ml Methanol/Wasser (1v/1v) und anschließend mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Lösung wurde über Natriumsulfat filtriert und am Rotationsverdampfer auf etwa 5 ml eingengt. Die Abtrennung der störenden polaren Kohlenwasserstoffe erfolgte über eine Na_2SO_4 -/Florisil-Säule. Es wurde mit 7 ml Cyclohexan nachgespült und anschließend auf ein Volumen von 20 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde 1 µl auf die GC-Säule aufgebracht. Die Messung erfolgte mit einem Gaschromatografen (AutoSystem XL von Perkin ELMER) bei folgenden Bedingungen: Probenaufgabe splitless, Injektortemperatur 320 °C, GC-Säule: FS-Supreme 5 (30 m x 0,25 mm), Temperaturprogramm: 50 °C (5 min halten), von 50 bis 320 °C (10 °C/min), 320 °C 30 min halten, Trägergas Helium. Die Kalibrierung erfolgte mit einem Dieselschmieröl-Standard. Die Bestimmung des Trockenrückstandes der Grasproben erfolgte durch Einwaage nach mehrstündiger Trocknung bis zur Massenkonstanz nach DIN 38414 Teil 2.

Probenahme-stelle	BASt Trocken-substanz in %	GfA Trocken-substanz in %	BASt MKW in mg/kg	GfA MKW in mg/kg
A 1	31.7	34.0	912	404
A 2	41.6	45.6	136	360
A 3 H	20.9	20.7	607	572
A 3 M	34.7	38.4	922	487
A 4 OB	35.4	33.6	522	441
A 4 F	29.1	32.6	313	331
A 4 K	33.3	32.4	935	469
A 59 B	41	41.7	221	466
A 59 M	34.5	31.6	134	395
A 61	24.7	24.8	261	440

Tab. 1: Vergleich der MKW-Gehalte, bestimmt in Anlehnung an EN ISO 9377 Teil 2 (BASt) und DIN 38409 Teil 18 (GfA)

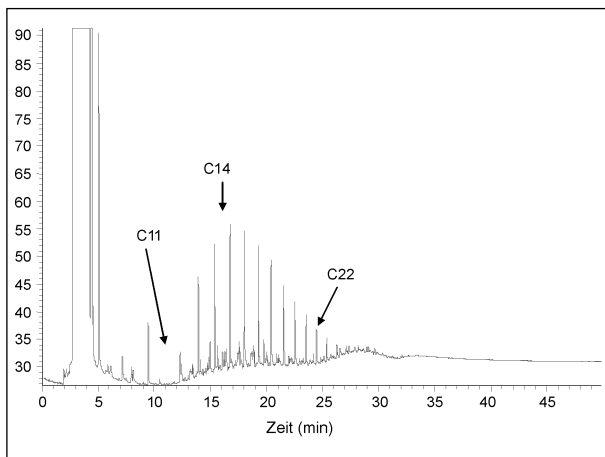


Bild 4a: Kohlenwasserstoffstandard eines Diesel-Schmieröl-Gemisches

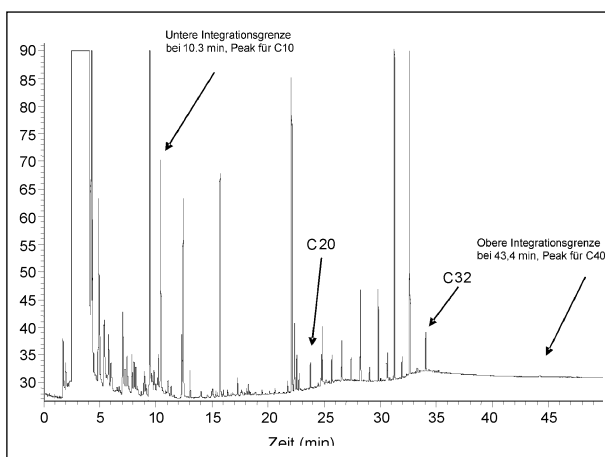


Bild 4b: Grasprobe A 3

Eine weitere Analyse der Grasproben auf MKW wurde von der GfA Gesellschaft für Arbeitsplatz und Umweltanalytik mit einem infrarotspektrometrischen Bestimmungsverfahren nach DIN 38409 Teil 18 durchgeführt.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Bestimmungen der MKW-Gehalte, in Anlehnung an EN ISO 9377 Teil 2 Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index (BASt) und nach DIN 38409 Teil 18 (GfA).

In Bild 4a ist das Chromatogramm einer Standardlösung eines Diesel-Schmieröl-Gemisches und in Bild 4b das Chromatogramm einer Grasprobe wiedergegeben. Im Chromatogramm sind deutlich aufgelöste Peaks im niedrigsiedenden Bereich (Dieselöl) und eine nichtaufgelöste Struktur im Bereich des höhersiedenden Schmieröls zu erkennen. Das Ansteigen der Grundlinie ab einer Retentionszeit von 12 min bis 32 min weist auf die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe hin, die im Einzelnen nicht aufgetrennt werden. Die quantitative Bestimmung der MKW erfolgt in Anlehnung an EN ISO 9377 Teil 2: 2000 durch Integration der Gesamtpeakflächen zwischen den Markierungspeaks von C 10 und C 40. Für die MKW wird demnach ein Summenparameter erhalten.

Die Nachweisgrenze der MKW in verdünnten Standardlösungen beträgt 50 mg/l.

Das Chromatogramm der Grasprobe weist strukturelle Unterschiede zum Chromatogramm des MKW-Standards auf. Die im Chromatogramm des Diesel-Schmieröl-Standards gemessenen Peaks für Kohlenwasserstoffe mit 11 bis 18 Kohlenstoffatomen sind im Chromatogramm der Grasprobe kaum nachweisbar. Dafür enthält Letzteres Peaks für Kohlenwasserstoffe mit 20 bis 32 Kohlenstoffatomen. Der Anstieg der Grundlinie im Chromatogramm der Grasprobe erfolgt bei höherer Retentionszeit und erreicht ein Maximum ebenfalls bei höherer Retentionszeit. Die Probe enthält demnach vergleichsweise mehr höhere Kohlenwasserstoffe als der Standard. Es kann daher nur eine Aussage gemacht werden, dass es sich bei den detektierten Spezies zweifelsfrei um Kohlenwasserstoffe handelt. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei den höheren Kohlenwasserstoffen um natürliche Kohlenwasserstoffe aus den Gräsern handelt.

Die infrarotspektrometrische Bestimmung der MKW nach DIN 38409 H 18 erfasst ebenfalls alle Kohlenwasserstoffe in einem Summenparameter. Aussagen zur Differenzierung der Probekomponenten, wie dies bei der GC/FID möglich ist, können nicht gemacht werden. Ein Vergleich der Werte der infrarotspektrometrischen Bestimmung der MKW mit der gaschromatografischen Bestimmung zeigt lediglich dieselbe Größenordnung an. Einzelne Messwerte variieren erheblich.

5 Zusammenfassung

Das Mähgut im Intensivpflegebereich straßenbegleitender Grünflächen wurde auf Mineralölkohlenwasserstoffe, Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether untersucht. Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether wurden nicht nachgewiesen. Obwohl keine messbare Anreicherung von MTBE im untersuchten pflanzlichen Material festgestellt wurde, ist aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit und Leichtflüchtigkeit von MTBE eine bevorzugte Anreicherung im Regenwasser zu erwarten. MTBE könnte so letztlich den Weg in unser Grundwasser finden. Weiter gehende Untersuchungen zum Eintrag von MTBE in die Umwelt sollten deshalb die Analyse von Regen- und Sickerwasserproben im Bereich von Banketten der Autobahnen beinhalten.

In den Grasproben wurden Kohlenwasserstoffe in Konzentrationen von 134 bis 935 mg/kg Trockengut gemessen, doch liegt die Vermutung nahe, dass es sich zu einem nicht unerheblichen Teil um natürliche Kohlenwasserstoffe aus den Gräsern handelt und nicht um Einträge, die von Fahrzeugen erfolgten. Ein Vergleich der Werte der infrarotspektrometrischen Bestimmung der MKW gemäß DIN 38409 Teil 18, die von der GfA Gesellschaft für Arbeitsplatz und Umweltanalytik durchgeführt wurde, mit denen der gaschromatografischen Bestimmung zeigt lediglich dieselbe Größenordnung der Kohlenwasserstoffgehalte an.

Um die in den Grasproben ermittelten MKW-Gehalte hinsichtlich ihrer Quellen interpretieren zu können, bedarf es weiterer Untersuchungen. Es muss geprüft werden, welchen Einfluss natürliche Kohlenwasserstoffquellen, z. B. Blattwachse und pflanzliche Öle, auf die Bestimmung des Summenparameters MKW haben.

6 Literatur

- [1] P. POPP et al.: Quantitative Bestimmung von Methyltertiärbutylether (MTBE) in Wässern, GIT Labor-Fachzeitschrift 8/2001, S. 840
- [2] C. ACHTEN, W. PÜTTMANN: Determination of Methyl tert-Butyl Ether in Surface Water by Use of Solid-Phase Microextraction, Environ. Sci. Technol. 2000, Band 34, S. 1359-1364
- [3] H. BAIER et al.: Die Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser und Boden mittels Gaschromatografie, GIT Labor-Fachzeitschrift 2/2000, S. 78

Schriftenreihe

Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

Unterreihe „Verkehrstechnik“

1999

- V 61: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 1997 – Jahresauswertung der automatischen Dauerzählstellen**
Nierhoff, Palm, Regniet, Schmidt € 19,00
- V 62: Führung von Nahverkehrsfahrzeugen in Hauptverkehrsstraßen**
Schnüll, Johannsmeier, Albers, Etzold, Kloppe, Sporbeck, Wilms € 20,50
- V 63: Gestaltungskriterien von Landstraßenkurven**
Weise, Steyer € 15,00
- V 64: Querschnittsbreiten einbahniger Außerortsstraßen und Verkehrssicherheit und Sonderuntersuchung zum Querschnittstyp b2+1**
Palm, Schmidt € 14,50
- V 65: Auswirkungen unterschiedlicher zulässiger Höchstgeschwindigkeiten auf städtischen Straßen**
Retzko, Korda € 14,50
- V 66: Umweltauswirkungen abstumpfender Streustoffe im Winterdienst – Literaturanalyse**
Moritz € 14,50
- V 67: Sicherheitseigenschaften außerörtlicher Knotenpunkte**
Kölle, Schnüll € 17,50
- V 68: Städtischer Wirtschaftsverkehr und logistische Knoten**
Sonntag, Meimbresse, Eckstein, Lattner € 17,00
- V 69: Stadtverträgliche Bedien- und Parkkonzepte für Reisebusse in der Stadttouristik**
Kube € 16,00
- V 70: Entwurf und Bewertung von Verkehrsinformations- und -leitsystemen unter Nutzung neuer Technologien**
Zackor, Lindenbach, Keller, Tsavachidis, Bogenberger € 11,00
- V 71: Flächenansprüche von Fußgängern**
Alrutz, Bohle, Gugel, Kiegeland, Niemeyer, Schmidt, Vohl € 15,50
- V 72: Rechtsabbiegen bei Rot mit Grünpfeil**
Albrecht, Brühning, Frenzel, Krause, Meewes, Schnabel, Topp € 10,50
- V 73: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 1998 – Jahresauswertung der automatischen Dauerzählstellen**
Laffont, Nierhoff, Regniet, Schmidt € 18,50

2000

- V 74: Einsatzbereiche von Angebotsstreifen**
Hupfer, Böer, Huwer, Jacob, Nagel € 13,50
- V 75: Gesamtwirkungsanalyse zur Parkraumbewirtschaftung**
Baier, Hebel, Peter, Schäfer € 15,00
- V 76: Radverkehrsführung an Haltestellen**
Angenendt, Blase, Bräuer, Draeger, Klöckner, Wilken € 14,00
- V 77: Folgerungen aus europäischen F+E-Telematikprogrammen für Verkehrsleitsysteme in Deutschland**
Philipp, Dies, Richter, Zackor, Listl, Möller € 18,50
- V 78: Kennlinien der Parkraumnachfrage**
Gerlach, Dohmen, Blochwitz, Engels, Funke, Harman, Schmidt, Zimmermann € 15,50

2001

- V 79: Bedarf für Fahrradabstellplätze bei unterschiedlichen Grundstücksnutzungen**
Alrutz, Bohle, Borstelmann, Krawczyk, Mader, Müller, Vohl € 15,50
- V 80: Zählungen des ausländischen Kraftfahrzeugverkehrs auf den Bundesautobahnen und Europastraßen 1998**
Lensing € 13,50
- V 81: Emissionen beim Erhitzen von Fahrbahnmarkierungsmaterialien**
Michalski, Spyra € 11,50
- V 82: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 1999 – Jahresauswertung der automatischen Dauerzählstellen**
Laffont, Nierhoff, Schmidt € 19,50
- V 83: Verkehrssicherheit in Einbahnstraßen mit gegengerichtetem Radverkehr**
Alrutz, Gündel, Stellmacher-Hein, Lerner, Mättig, Meyhöfer, Angenendt, Draeger, Falkenberg, Klöckner, Abu-Salah, Blase, Rühle, Wilken € 17,00
- V 84: Vereinfachtes Hochrechnungsverfahren für Außerorts-Straßenverkehrszählungen**
Lensing, Mavridis, Täubner € 16,00
- V 85: Erstellung einer einheitlichen Logik für die Zielführung (Wegweisung) in Städten**
Siegener, Träger € 14,50
- V 86: Neue Gütekriterien für die Beleuchtung von Straßen mit gemischtem Verkehr und hohem Fußgängeranteil**
Carraro, Eckert, Jordanova, Kschischenk € 13,00
- V 87: Verkehrssicherheit von Steigungsstrecken – Kriterien für Zusatzfahrstreifen**
Brilon, Breßler € 18,50

2002

- V 88: Tägliches Fernpendeln und sekundär induzierter Verkehr**
Vogt, Lenz, Kalter, Dobeschinsky, Breuer € 17,50
- V 89: Verkehrsqualität auf Busspuren bei Mitnutzung durch andere Verkehre**
Baier, Kathmann, Schuckließ, Trapp, Baier, Schäfer € 13,50
- V 90: Anprallversuche mit Motorrädern an passiven Schutzeinrichtungen**
Bürkle, Berg € 16,50
- V 91: Auswirkungen der Umnutzung von BAB-Standstreifen**
Mattheis € 15,50
- V 92: Nahverkehrsbevorzugung an Lichtsignalanlagen unter besonderer Berücksichtigung des nichtmotorisierten Verkehrs**
Friedrich, Fischer € 14,00
- V 93: Nothaltemöglichkeiten an stark belasteten Bundesfernstraßen**
Brilon, Bäumer € 17,00
- V 94: Freigabe von Seitenstreifen an Bundesautobahnen**
Lemke, Moritz € 17,00
- V 95: Führung des ÖPNV in kleinen Kreisverkehren**
Topp, Lagemann, Derstroff, Klink, Lentze, Lübke, Ohlschmid, Pires-Pinto, Thömmes € 14,00
- V 96: Mittellage-Haltestellen mit Fahrbahnanhebung**
Angenendt, Bräuer, Klöckner, Cossé, Roeterink, Sprung, Wilken € 16,00
- V 97: Linksparken in städtischen Straßen**
Topp, Riel, Albert, Bugiel, Elgun, Roßmark, Stahl € 13,50
- V 98: Sicherheitsaudit für Straßen (SAS) in Deutschland**
Baier, Bark, Brühning, Krumm, Meewes, Nikolaus, Räder-Großmann, Rohloff, Schweinhuber € 15,00

V 99: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2000 – Jahresauswertung der automatischen Dauerzählstellen
Laffont, Nierhoff, Schmidt € 21,00

2003

V 100: Verkehrsqualität unterschiedlicher Verkehrsteilnehmerarten an Knotenpunkten ohne Lichtsignalanlage
Brilon, Miltner € 17,00

V 101: Straßenverkehrszählung 2000 – Ergebnisse
Lensing € 13,50

V 102: Vernetzung von Verkehrsbeeinflussungsanlagen
Kniß € 12,50

V 103: Bemessung von Radverkehrsanlagen unter verkehrstechnischen Gesichtspunkten
Falkenberg, Blase, Bonfranchi, Cossè, Draeger, Kautzsch, Stapf, Zimmermann € 11,00

V 104: Standortentwicklung an Verkehrsknotenpunkten – Randbedingungen und Wirkungen
Beckmann, Wulfhorst, Eckers, Klönne, Wehmeier, Baier, Peter, Warnecke € 17,00

V 105: Sicherheitsaudits für Straßen international
Brühning, Löhe € 12,00

V 106: Eignung von Fahrzeug-Rückhaltesystemen gemäß den Anforderungen nach DIN EN 1317
Ellmers, Balzer-Hebborn, Fleisch, Friedrich, Keppler, Lukas, Schulte, Seliger € 15,50

V 107: Auswirkungen von Standstreifenumnutzungen auf den Straßenbetriebsdienst
Moritz, Wirtz € 12,50

V 108: Verkehrsqualität auf Streckenabschnitten von Hauptverkehrsstraßen
Baier, Kathmann, Baier, Schäfer € 14,00

V 109: Verkehrssicherheit und Verkehrsablauf auf b2+1-Strecken mit allgemeinem Verkehr
Weber, Löhe € 13,00

2004

V 110: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2001 – Jahresauswertung der automatischen Dauerzählstellen
Laffont, Nierhoff, Schmidt, Kathmann € 22,00

V 112: Einsatzkriterien für Betonschutzwände
Steinauer, Kathmann, Mayer, Becher vergriffen

V 113: Car-Sharing in kleinen und mittleren Gemeinden
Schweig, Keuchel, Kleine-Wiskott, Hermes, van Hacken € 15,00

V 114: Bestandsaufnahme und Möglichkeiten der Weiterentwicklung von Car-Sharing
Loose, Mohr, Nobis, Holm, Bake € 20,00

V 115: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2002 – Jahresauswertung der automatischen Dauerzählstellen
Kathmann, Laffont, Nierhoff € 24,50

V 116: Standardisierung der Schnittstellen von Lichtsignalanlagen – Zentralrechner/Knotenpunktgerät und Zentralrechner/Ingenieurarbeitsplatz
Kroen, Klod, Sorgenfrei € 15,00

V 117: Standorte für Grünbrücken – Ermittlung konfliktreicher Streckenabschnitte gegenüber großräumigen Wanderungen jagdbarer Säugetiere
Surkus, Tegethof € 13,50

V 118: Einsatz neuer Methoden zur Sicherung von Arbeitsstellen kürzerer Dauer
Steinauer, Maier, Kemper, Baur, Meyer € 14,50

2005

V 111: Autobahnverzeichnis 2004
Kühnen € 21,50

V 119: Alternative Methoden zur Überwachung der Parkdauer sowie zur Zahlung der Parkgebühren
Boltze, Schäfer, Wohlfarth € 17,00

V 120: Fahrleistungserhebung 2002 – Inländerfahrleistung
Hautzinger, Stock, Mayer, Schmidt, Heidemann € 17,50

V 121: Fahrleistungserhebung 2002 – Inlandsfahrleistung und Unfallrisiko
Hautzinger, Stock, Schmidt € 12,50

V 122: Untersuchungen zu Fremdstoffbelastungen im Straßenseitenraum
Beer, Herpetz, Moritz, Peters, Saltzmann-Koschke, Tegethof, Wirtz € 18,50

Alle Berichte sind zu beziehen beim:

Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Postfach 10 11 10
D-27511 Bremerhaven
Telefon: (04 71) 9 45 44 - 0
Telefax: (04 71) 9 45 44 77
Email: vertrieb@nw-verlag.de
Internet: www.nw-verlag.de

Dort ist auch ein Kompletverzeichnis erhältlich.