

„Bestimmung der Gehalte an PCDD/F und PCB in Grünkomposten“

Roland Haag, Norbert Dawidowsky

1. Einleitung

Die Kompostierung von Bioabfällen hat sich im Rahmen eines umweltschonenden Abfallkonzepts als geeignete Maßnahme erwiesen, die Restmüllmengen deutlich zu reduzieren. Die grundsätzliche Frage, ob es sinnvoll ist, persistente Schadstoffe in Komposten aufzukonzentrieren, um sie anschließend wieder in die Umwelt auszubringen, bleibt bestehen. Die Schadstoffgehalte von Müll- und Müllklärschlammkomposten wurden in den achtziger Jahren eingehend untersucht. Aber auch Untersuchungen an Grünabfallkomposten haben gezeigt, daß eine recht gleichmäßige Grundbelastung einer ganzen Reihe anorganischer und organischer Schadstoffklassen bis hin zu den Ultragriften, den polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) vorliegt.

Die umweltpolitische Fragestellung des Bodenschutzes ist vom Umweltministerium Baden-Württemberg 1994 mit einem Erlaß für Grüngut- und Bioabfallkomposte, die in den landwirtschaftlichen oder gärtnerischen Bereich abgegeben werden, aufgenommen worden (1). In diesem Erlaß werden erstmals Orientierungswerte für Schadstoffe und Aufbringungsmengen festgelegt, um die Verbesserung der Bodeneigenschaften nicht mit einer Kontamination der Böden mit persistenten Stoffen bezahlen zu müssen.

Bundesweite Richtwerte für die Beurteilung der Bodenbelastung mit PCDD/F wurden von der „Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Dioxine“ in ihrem ersten Bericht im Herbst 1991 vorgestellt (2). Die Richtwerte und Handlungsempfehlungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Quellen für die Hintergrundbelastung von Böden reichen von Staubbiederschlägen aus der Luft bis zur Ausbringung von Klärschlämmen und Komposten auf landwirtschaftlich genutzte Flächen. Die Hintergrundbelastungen in Böden der alten Bundesländer liegen im Schnitt bei 2 ng I-TEq / kg Boden (bezogen auf die Trockensubstanz) (3).

Gerade in Klärschlämmen und Komposten werden persistente Umweltschadstoffe angereichert. Der Haupteintragspfad organischer Stoffgruppen wie PCDD/F und PCB in Komposte ist die nasse und trockene Deposition von Stäuben auf Blättern, Nadeln und Gras. Der Eintrag durch unsachgemäß in Komposte eingebrachte Materialien, ist nur schwer zu erfassen. Als Dioxinquellen sind hier z. B. mit Chlorphenolen behandelte Hölzer zu nennen.

In jüngster Zeit wurde auch die Möglichkeit der Neubildung von PCDD/F in Biokomposten während des Kompostiervorgangs in Betracht gezogen (4,5,6). Die Relevanz der Schadstoffdiskussion bei der Bioabfallkompostierung wurde schon von mehreren Autoren aufgegriffen (7,8).

Ein Teil der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurde kürzlich publiziert (9). Es wurden Grünkompostproben auf ihren Gehalt an PCDD/F und den 6 PCB-Kongeneren nach DIN 51527, die auch in dem Erlaß über Bioabfallkomposte reglementiert sind, untersucht. Darüberhinaus wurde eine Analysenmethode validiert, die eine parallele Bestimmung der non-ortho-PCB erlaubt.

Die Stoffklasse der „dioxin-ähnlichen PCB“ rückt immer stärker in die öffentliche Diskussion, da die strukturellen und toxikologischen Eigenschaften mit den 2,3,7,8-substituierten PCDD/F vergleichbar sind. Der in der Literatur häufig verwendete Begriff „koplanare PCB“ ist nicht richtig, und wird deshalb in diesem Artikel nicht verwendet. Die PCB können zwar eine planare Konformation annehmen, zeigen aber keine planare Struktur, wie etwa die PAH. Unter „dioxin-ähnlichen“ PCB-Kongeneren versteht man Kongenere mit wenigstens 4 Chloratomen, bei denen Chlorsubstitution in den para-Positionen (4, 4') und wenigstens 2 meta-Positionen (3,3',5,5') vorliegt. Mit steigender Anzahl der Substitution in ortho-Stellung (2,2',6,6') nimmt die Ähnlichkeit zu den PCDD/F ab. Die IUPAC-Bezeichnung und die Substitutionsformeln sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Mehrere Experten verlangen, daß das Prinzip der toxischen Äquivalente (TE), das bei den PCDD/F angewandt wird, auch auf strukturell ähnliche Stoffe, wie z.B. die „dioxin-ähnlichen PCB“ oder die polybromierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane ausgedehnt wird. Von verschiedenen Autoren wurde die Einführung von TE-Faktoren für die dioxin-ähnlichen PCB vorgeschlagen (10,11). Die WHO-ECEH (World Health Organization-Europäisches Zentrum für Umwelt und Gesundheit) hat zusammen mit der ICPS (Internationales Programm für chemische Sicherheit) ein Projekt initiiert, das Daten sammelte um TE-Faktoren für dioxinähnliche PCB festzulegen und eine einheitliche Bewertungsgrundlage zu erstellen (12). In Tabelle 2 sind diese vorläufigen TE-Faktoren für „dioxin-ähnliche“ PCB zusammengestellt. Dieses Modell wird durch Auswertung der aktuellen Literatur weiterentwickelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Gruppe dieser „dioxin-ähnlichen“ PCB, nämlich die drei non-ortho PCB (nach IUPAC-Nomenklatur: PCB Nr. 77, 126, 169) untersucht, um deren Relevanz für die toxikologische Bewertung der Matrix Kompost abzuschätzen. Eine Ausweitung der Untersuchungen auf die mono-ortho- und di-ortho-substituierten PCB ist geplant und wird voraussichtlich beim internationalen Symposium „Dioxin 95“ publiziert werden.

2. Experimenteller Teil

Bei Probenahme der Komposte erfolgte im Juli 1994. Die Kompostmieten von 35 Biokompostplätzen des Landkreises Göppingen wurden nach der Probenahmemethode LAGA M 10 beprobt und eine Mischprobe für jeden Kompostplatz erstellt.

Probenvorbereitung: Sieben (kleiner 20 mm), Lufttrocknung und Mahlen (kleiner 2 mm). Die zur Analyse angesetzte Probenmenge betrug 50 g.

Von einem Aliquot wurde die Trockensubstanz (nach DIN 38414 S2) und der Glühverlust (DIN 38414 S3) bestimmt.

Die Analysen wurden modifiziert nach der Klärschlammverordnung durchgeführt. Die PCB wurden auf einer basischen Aluminiumoxidsäule von den PCDD/F abgetrennt. Die Abtrennung der non-ortho-PCB von den anderen PCB-Kongeneren erfolgte durch Chromatographie an einer Mikro-Aluminiumoxid-Säule (13).

Analysensystem: HP GC 5890 II direkt gekoppelt mit HP MSD 5972

Trennsäulen: PCDD/F: DB Dioxin (J&W), 60 m

PCB: DB 5 (J&W), 50 m

Die Quantifizierung erfolgte nach der Isotopenverdünnungsmethode, die Messungen erfolgten im SIM-Modus. Es wurden jeweils 2 Massen im Molekülionenbereich detektiert.

Doppelbestimmungen der PCDD/F und PCB an insgesamt 5 Kompostproben ergaben Abweichungen für die Einzelparameter von bis zu +/- 15 %, für die I-TEq lagen die Abweichungen bei 5 %.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 3 sind die Minimal-, Maximal-, Median- und Mittelwerte der 35 Kompostproben für die Parameter PCDD/F (ng I-TEq / kg), PCB nach DIN 51527 (Kongeneren 28, 52, 101, 138, 153, 180), der non-ortho PCB und die TE-Werte, berechnet aus den Konzentrationen der non-ortho-PCB zusammengefaßt und den Orientierungswerten des Erlasses des Umweltministeriums Baden-Württemberg gegenübergestellt. Die Orientierungswerte entsprechen einem Sechstel der Werte der Klärschlammverordnung, d.h. 17 ng I-TEq / kg TS für die PCDD/F und jeweils 33 µg / kg TS für die PCB-Kongeneren. Die Orientierungswerte gelten noch als eingehalten, wenn die ermittelten Gehalte der PCDD/F und der einzelnen PCB-Kongeneren die Orientierungswerte um nicht mehr als 30 % überschreiten. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse sind diese jeweils auf die Trockensubstanz (TS) bezogen und auf einen Glühverlust von 30 % normiert (1).

Die Größenordnungen der Dioxin-Belastungen sind mit Literaturwerten vergleichbar (7,8) und liegen bis auf eine Ausnahme unterhalb der Orientierungswerte. Die Schwankungsbreite zwischen Minimal- und Maximalwert beträgt etwa einen Faktor 20.

Die Zusammensetzung der Grünabfälle, die an die Kompostplätze angeliefert werden, war im Rahmen unserer Untersuchung nicht feststellbar. Standortbedingte Unterschiede in der Zusammensetzung der Grünabfälle (Baumschnitt, Laub, Nadelbäume, Grasschnitt) könnten die unterschiedlichen Dioxingehalte erklären.

Es wurde versucht eine Erklärung, für die Maximalwerte aus der Lage der beprobten Kompostplätze relativ zu potentiellen Quellen (Müllverbrennungsanlage, Autobahn A 8, Industrie) zu finden.

Es fällt auf, daß der Maximalwert der I-TEq in einer Reinluftgemeinde auf der schwäbischen Alb zu finden war. Der Kompostplatz liegt, durch ein kleines Wäldchen abgetrennt, in Sichtweite der Autobahn A 8. Es ist aber bekannt, daß die PCDD/F-Gehalte in Böden nahe Straßen zwar direkt am Rand erhöht sind, jedoch schon im Abstand von etwa 20 m stark abfallen. Darüberhinaus deutet das Isomerenverteilungsmuster dieser Probe in Abweichung von den sonst beobachteten Mustern eindeutig auf Pentachlorphenol als Quelle hin. Als Eintragspfad könnte die Ablagerung von PCP-behandelten Holzresten in Betracht kommen.

Die Homologenverteilungen der PCDD/F sind bei den restlichen Proben sehr ähnlich. Sie entsprechen den in der Literatur beschriebenen Verteilungsmustern und deuten auf die Staubdeposition als Quelle des Dioxineintrags hin. In Abbildung 1 ist das typische Homologenverteilungsmuster am Beispiel einer Kompostprobe mittlerer Konzentration dargestellt. In den Grünkomposten wird, wie auch in Hausmüll- und Rindenkomposten, vor allem das OctaCDD gefunden, gefolgt von den HeptaCDD. Die Konzentrationen der Furane und der Tetra- bis HexaCDD sind dagegen relativ gering.

Die Gehalte der PCB-Kongenerere streuen in einem etwas größeren Bereich, wobei bei den Maximalwerten keine Korrelation zu den PCDD/F-Gehalten feststellbar ist. Als Haupteintragspfad der PCB ist ebenfalls die Deposition von Stäuben anzusehen (8). Es treten bei 4 Proben Überschreitungen der Orientierungswerte von PCB-Einzelkongeneren um mehr als 30 % auf (meist für die PCB-Kongenerere 138 und 153). Das Auftreten von Spitzen der PCB-Gehalte bei durchschnittlichen PCDD/F-Werten ist ebenfalls durch spezifischen Eintrag kontaminierter Materialien zu erklären.

Dies dürfte wohl vor allem für eine Probe zutreffen, die in der Nähe einer Industrieanlage gezogen wurde, die unter anderem auch Altöl aufbereitet. Hier sind außer den Kongener PCB 138 und PCB 153 auch für das PCB 52, das PCB 101 und die Summe der 6 Kongenerere Überschreitungen festzustellen. Erwartungsgemäß findet man hier auch einen erhöhten PCB-TE-Wert von 25 ng TE nach WHO / kg. Das Maximum liegt hier beim PCB 52.

Das Muster der PCB mit der Dominanz der höherchlorierten Kongenere (die PCB-Kongenere 138 bzw. 153 zeigen in allen Proben, bis auf die o. a. Ausnahme die höchsten Gehalte) entspricht ebenfalls der in der Literatur beschriebenen Verteilung und ist dem Muster des technischen Produkts Clophen A 60 ähnlich.

Parallel zu den in Baden-Württemberg reglementierten PCDD/F und PCB wurden in diesem Projekt erstmals auch die drei non-ortho-substituierten PCB analytisch bestimmt, um die Relevanz dieser „dioxin-ähnlichen“ PCB für die toxikologische Beurteilung der Matrix Kompost abschätzen zu können.

In Abbildung 2 sind die PCDD/F-Gehalte aller Kompostproben in Form der I-TEq-Werte graphisch dargestellt. Die durch Multiplikation der Gehalte an non-ortho PCB mit den in Tabelle 2 aufgeführten TE-Faktoren berechneten „PCB-TE-Werte“ sind zur Veranschaulichung der Größenordnungen zu den I-TEq-Werten der PCDD/F addiert worden. Deren Anteil an einem Gesamt-TE-Wert für die untersuchten „dioxin-ähnlichen“ Stoffgruppen liegt je nach Probe bei 30 bis 80 %. Durch die Addition der „PCB-TE-Werte“ ergibt sich bei einer Probe eine mehr als 30 %ige Überschreitung des Richtwerts.

Der Hauptanteil an den PCB-TE-Werten kommt bei allen untersuchten Proben dem PCB 126 mit über 90 % zu. Die Gehalte des PCB 77 sind zwar durchweg am höchsten, der TE-Faktor ist mit 0,0005 jedoch sehr gering. Auch der Beitrag des PCB 169 ist zu vernachlässigen, da bis auf eine Ausnahme die Gehalte im Bereich von 2 - 5 ng/kg Trockensubstanz liegen.

Bei einer im Erlaß festgelegten jährlichen Ausbringungsmenge von 10 Tonnen Kompost je Hektar Boden auf zugelassenen Flächen, die etwa zum Feldfrucht- oder Zuckerrübenanbau genutzt werden, ergibt sich bei Einhaltung der Orientierungswerte eine Jahresfracht an Dioxinen von weniger als 170 µg I-TEq je Hektar. Bei einer Bearbeitungstiefe von etwa 30 cm ergibt sich damit ein jährlicher Eintrag von etwa 0,04 ng I-TEq je kg Boden. Ein Vergleich der von der Bund-Länder Arbeitsgruppe Dioxine definierten Zielgröße der PCDD/F-Belastung von Böden von 5 ng I-TEq / kg (siehe Tabelle 1) und den im Schnitt als Hintergrundbelastung in Böden gefundenen 2 ng I-TEq / kg zeigt, daß eine Anreicherung der PCDD/F durch Kompostgaben im Vergleich zu den ubiquitären Gehalten relativ gering ist.

Die Einführung einer bundesweiten Biokompostverordnung zur Festlegung von einheitlichen Qualitätsanforderungen, wie Schadstoffgehalten, Anwendungsempfehlungen und Aufbringungsmengen, ist sicher ein probates Hilfsmittel, um langfristige Schadstoffanreicherungen in mit Kompost beaufschlagten Böden zu limitieren.

4. Ausblick

Die Standardisierung der meisten Analyseninstitute ist mittlerweile so weit fortgeschritten, daß gesicherte Analyseergebnisse in Komposten und Böden geliefert werden können. Dies zeigt auch ein in Baden-Württemberg in diesem Jahr an der Matrix Kompost durchgeführter Ringversuch zur Bestimmung von PCDD/F. Ein Ringversuch zur Untersuchung einer repräsentativen Probenahme an Komposten ist noch in der Auswertung.

Wie die Abbildungen 3a, 3b und 3c anhand der Häufigkeitsverteilung der Gehalte der I-TEq, der Summe der 6 PCB-Kongeneren und der TE nach WHO zeigen, liegen die meisten Kompostanlagen deutlich unter den Orientierungswerten. Einzelne Spitzen treten jedoch auf und sind nur durch regelmäßige Kontrollen erkennbar.

Diese Spitzen können von punktförmigen Einschleppungsquellen (z.B. pentachlorphenolbehandeltem Holz oder Resten von Teppichböden, PCB-haltigen Kleinkondensatoren) herrühren. Diese Quellen müssen auf jeden Fall von Kompostrohprodukten ferngehalten werden.

Langfristig wird nur eine Minimierung aller Dioxinquellen, die zur Belastung des Luftpfades beitragen, dazu führen, die bestehenden Hintergrundgehalte in den Kompostbestandteilen wie Blättern, Nadeln und Gras zu senken.

Das Modell der toxischen Äquivalente das bei den PCDD/F angewandt wird, stellt die nach dem gegenwärtigen Stand des Wissens bestmögliche Näherung der Erfassung der toxikologischen Eigenschaften ähnlicher Stoffe in einer komplexen Umweltmatrix dar. Der Beitrag der 3 non-orthokoplanaren PCB an einem „Gesamt-TE-Wert“, variiert zwischen den einzelnen hier untersuchten Kompostproben, ist aber durchaus signifikant. Die Verbesserung der Näherung durch das Einbeziehen der „dioxin-ähnlichen“ PCB und der Festlegung von Orientierungswerten für einen „Gesamt-TE-Wert“ ist aufgrund des vorliegenden Datenmaterials in Betracht zu ziehen. Eine noch bessere Abschätzung wird durch die geplante Untersuchung der mono-ortho- und di-ortho-substituierten PCB möglich sein.

Fallspezifisch sollten auch weitere „dioxin-ähnliche“ Stoffgruppen, wie z. B. die polyhalogenierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane oder die polychlorierten Naphthaline in Betracht gezogen werden. Sie zeigen ebenfalls Ähnlichkeiten der chemischen Struktur und die toxikologischen Eigenschaften könnten deshalb den 2,3,7,8-substituierten Dioxinen nahekommen. Das zur Beurteilung dieser Frage nötige Datenmaterial muß noch erarbeitet werden. Die Entwicklung von Probenahme- und Analysemethoden, die dem Qualitätsstandard der heutigen Dioxinanalysen entsprechen, stellt hierfür die Grundlage dar.

Literatur:

- 1 Erlaß des Umweltministeriums Baden-Württemberg zur Bioabfallkompostierung
Az.: 48-8981.31/264, 30.06.1994
- 2 1. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine, Information des
Bundesumweltministeriums, 1991
- 3 H. Fiedler in *Organohalogen Compounds*, Vol 16 (Ecoinforma Press, Bayreuth),
S. 7 (1993)
- 4 Th. Krauß, P. Krauß, H. Hagenmaier, *Chemosphere* 28 No. 1, S. 155 (1994)
- 5 Öberg, L.G., Rappe C., *Dioxin* 93 Vol. 11, S. 297
- 6 Schäfer K., McLachlan, M.S., Reissinger, M., O. Hutzinger, *Dioxin* 93, Vol. 11,
S. 425
- 7 P. Krauß et al, Vortrag beim 59. Abfalltechnischen Kolloquium in Stuttgart,
15. März 1991
- 8 M. Wilke, Diplomarbeit, Tübingen 1993
- 9 Haag R., Dawidowsky N., *WLB* 10, S. 86 (1994)
- 10 Ahlborg U.G. et al, „Risk assessment of polychlorinated biphenyls“,
Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Nord 1992:26
- 11 Safe S., *CRC Crit Rev Toxicol* 24, S. 1 (1994)
- 12 Ahlborg U.G. et al, *Chemosphere* 28 No. 6, S. 1049 (1994)
- 13 P. Behnisch, Diplomarbeit, Tübingen 1993

Tabelle 1: Richtwerte und Handlungsempfehlungen zur Bodennutzung und Bodensanierung (2)

PCDD/F-Gehalt in ng I-TEq/kg TS	Handlungsempfehlungen
< 5	Zielgröße, jegliche Nutzung möglich
5 - 40	Prüfaufträge und Handlungsempfehlungen für landwirtschaftliche und gärtnerische Nutzung
> 40	Einschränkung auf bestimmte landwirtschaftliche Nutzung - uneingeschränkte Nutzung bei minimalem Dioxintransfer
> 100	Maßnahmen zur Bodensanierung auf Kinderspielflächen
> 1000	Maßnahmen zur Bodensanierung in Siedlungsgebieten
> 10000	Maßnahmen zur Bodensanierung unabhängig vom Standort

Tabelle 2: Vorläufige Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren (TEF) der dioxin-ähnlichen PCB (12)

Art	Kongener		TEF
	IUPAC-No	Substitutionsformel	
Non-ortho	77	3,3',4,4'-TetraCB	0,0005
	126	3,3',4,4',5-PentaCB	0,1
	169	3,3',4,4',5,5'-HexaCB	0,01
Mono-ortho	105	2,3,3',4,4'-PentaCB	0,0001
	114	2,3,4,4',5-PentaCB	0,0005
	118	2,3',4,4',5-PentaCB	0,0001
	123	2',3,4,4',5-PentaCB	0,0001
	156	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	0,0005
	157	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	0,0005
	167	2,3',4,4',5,5'-HexaCB	0,00001
Di-ortho	189	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	0,00001
	170	2,2',3,3',4,4',5-HeptaCB	0,00001
	180	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB	0,000001

Tabelle 3: Minimal-, Maximal-, Median- und Mittelwerte der untersuchten 35 Kompostproben (jeweils bezogen auf Trockensubstanz und normiert auf 30 % Glühverlust)

Parameter (Einheit)	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Median	Richtwert (1)	Richtwert (+ 30%)
I-TEq (ng/kg)	2,0	41,0	6,6	4,5	17	22
PCB 28 (µg/kg)	0,1	24,6	1,3	0,3	33	43
PCB 52 (µg/kg)	0,3	147,2	5,6	0,8	33	43
PCB 101 (µg/kg)	0,9	68,1	7,6	4,9	33	43
PCB 138 (µg/kg)	1,6	61,2	15,3	10,3	33	43
PCB 153 (µg/kg)	2,2	60,3	15,4	10,3	33	43
PCB 180 (µg/kg)	1,3	35,8	9,1	5,7	33	43
Σ PCB (µg/kg)	7,7	362,0	54,3	32,4	200	260
PCB 77 (ng/kg)	40,2	6685,0	320,0	90,0	---	---
PCB 126 (ng/kg)	7,9	223,0	41,8	31,0	---	---
PCB 169 (ng/kg)	0,8	21,6	4,9	3,5	---	---
TE (PCB) (ng/kg)	0,9	26,3	4,6	3,3	---	---
Σ TE (ng/kg)	2,9	46,2	11,2	8,1	---	---

Abbildung 1: Typische Homologenverteilung der PCDD/F am Beispiel einer Kompostprobe

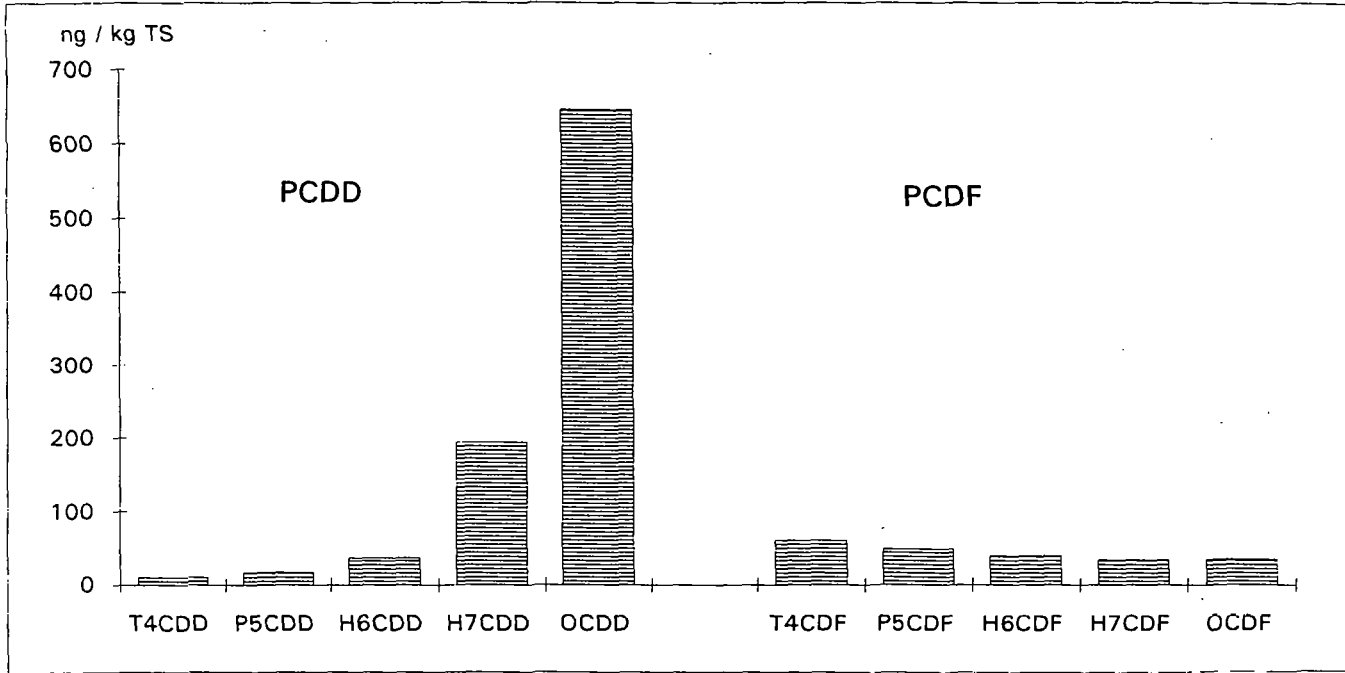


Abbildung 2: Toxizitätsäquivalenzwerte der PCDD/F und PCB in den Kompostproben (bezogen auf TS und normiert auf 30 % GV)

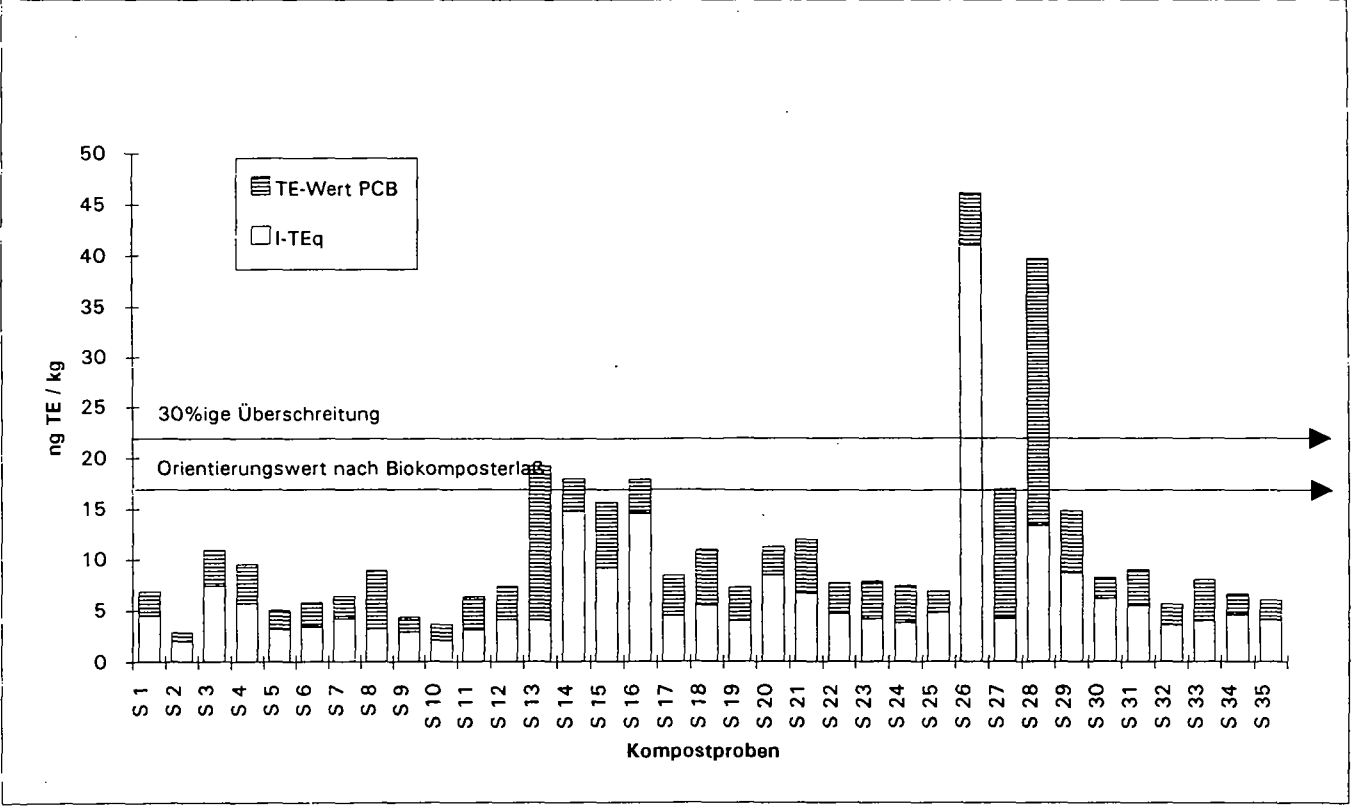


Abbildung 3a: Häufigkeitsverteilung der PCDD/F-Gehalte

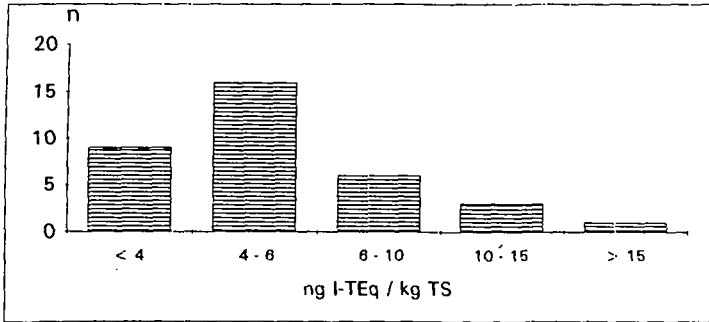


Abbildung 3b: Häufigkeitsverteilung der PCB-Gehalte

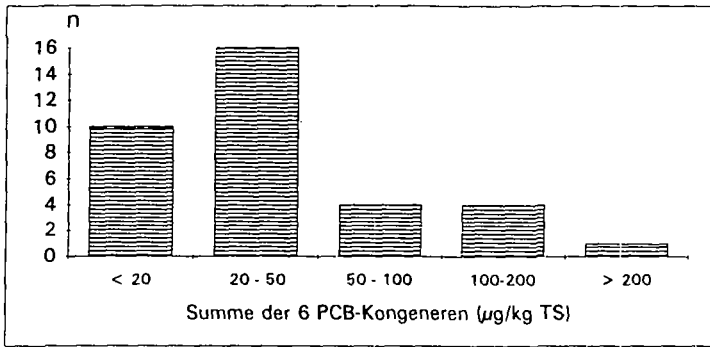


Abbildung 3c: Häufigkeitsverteilung an Gehalte der non-ortho-PCB

