

Aus dem Institut für Landschafts- und Pflanzenökologie

Universität Hohenheim

Fachgebiet: Pflanzenökologie und Ökotoxikologie

Betreuer: Prof. Dr. Andreas Fangmeier

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff:
neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen
als Akkumulationsindikatoren**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Agrarwissenschaften

vorgelegt

der Fakultät Agrarwissenschaften

von

Peter Blanckart

aus Koblenz

2009

Die vorliegende Arbeit wurde am 10.07.2009 von der Fakultät Agrarwissenschaften der Universität Hohenheim als „Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Agrarwissenschaften“ angenommen.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. August 2009

- | | |
|---------------------------------|------------------------|
| 1. Prodekan: | Prof. Dr. W. Bessei |
| 1. Prüfer und Berichterstatter: | Prof. Dr. A. Fangmeier |
| 2. Prüfer und Berichterstatter: | Prof. Dr. P. Menzel |
| 3. Prüfer: | Prof. Dr. K. Stahr |

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst, wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen gekennzeichnet und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Koblenz, 08.03.2009

Peter Blanckart

Inhaltsverzeichnis

1.0	Einleitung.....	S. 6
2.0	Verfahrenstechnik, Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse, Teil.1.....	S. 12
2.1	HF – Emissionsfenster beim Brennen von Tonmaterialien.....	S. 12
2.2	Rohgaswerte beim Brand keramischer Erzeugnisse.....	S. 15
2.3	Altanlagenanierung.....	S. 17
2.3.1	TA–Luft 1986 → Anwendung des „Glockenmodells“.....	S. 20
2.3.2	TA–Luft Entwicklung „HF“.....	S. 26
3.0	Fluor.....	S. 27
3.1	Einleitung.....	S. 27
3.2	Herkunft natürlicher und anthropogener Quellen.....	S. 28
3.2.1	Natürliche Vorkommen.....	S. 28
3.2.2	Anthropogene Emissionsquellen.....	S. 28
3.2.3	Immission.....	S. 30
3.3	Wirkung der Fluoride auf heterotrophe Lebensformen.....	S. 31
3.3.1	Toxizität.....	S. 31
3.3.1.1	Nutztiere.....	S. 32
3.3.1.2	Mensch.....	S. 32
3.4	Bedeutung der Fluor – Immissionen für die Vegetation.....	S. 33
3.4.1	Wirkungsmechanismus bei Höheren Pflanzen.....	S. 33
3.4.1.1	Aufnahme.....	S. 34
3.4.1.2	Transport und Verteilung.....	S. 35
3.4.1.3	Schädigungsverlauf.....	S. 35
3.5	Grenz- und Richtwerte.....	S. 37
3.5.1	Grenzwerte für Landwirtschaftliche Nutztiere.....	S. 37
3.5.2	Grenzwerte für die Vegetation.....	S. 37
3.6	Bioindikation.....	S. 39
3.6.1	Begriffsdefinitionen.....	S. 40
3.6.2	Pflanzliche Bioindikationsverfahren.....	S. 40
3.6.2.1	Pflanzen als Bioindikatoren.....	S. 40
3.6.2.2	Einteilung der Verfahren.....	S. 41
3.6.2.2.1	Aktives Biomonitoring.....	S. 41
3.6.2.2.2	Passives Biomonitoring.....	S. 41

3.6.2.3	Wirkungskriterien.....	S. 42
3.6.2.4	Multifunktionaler Einfluss auf die Wirkungsausprägung.....	S. 42
3.6.3	Anwendung der Bioindikation.....	S. 44
3.6.3.1	Anwendungsbereiche.....	S. 44
3.6.3.2	Bioindikation versus technische Messungen.....	S. 45
3.6.4	Eingesetzte Bioindikatoren.....	S. 46
3.6.4.1	<i>Lolium multiflorum</i> Lam. (Weidelgras).....	S. 47
3.6.4.2	<i>Deschampsia flexuosa</i> Trin.....	S. 47
3.6.5	Biotische und abiotische Einflüsse auf die Schädigungsrate der Bioindikatoren.....	S. 48
3.6.5.1	Biotische Einflüsse.....	S. 48
3.6.5.2	Abiotische Einflüsse.....	S. 48
3.6.5.2.1	Licht / Temperatur / Strahlung.....	S. 49
3.6.5.2.2	Luftfeuchte.....	S. 50
3.6.5.2.3	Windgeschwindigkeit.....	S. 50
3.6.5.2.4	Niederschlag.....	S. 51
3.6.5.2.5	Nährstoffe.....	S. 51
3.6.5.2.6	pH-Wert.....	S. 52
3.6.5.3	Schädigungsrate als Funktion der Standortparameter.....	S. 52
3.6.5.4	Wirkungsveränderung durch begleitende Luftschadstoffe.....	S. 52
3.6.5.5	Einfluss von Entwicklungsstadium und Blattalter.....	S. 53
3.6.6	Dosis und Wirkungsbeziehung.....	S. 53
3.6.6.1	Konzentration und Einwirkungsdauer.....	S. 54
3.7	Physiko- chemische Messverfahren mit radialsymmetrischen Passivsammler.....	S. 55
3.7.1	Radiello© (radialsymmetrischer Passivsammler).....	S. 55
3.7.2	Funktionsweise.....	S. 56
4.0	Material und Methoden.....	S. 56
4.1	Untersuchungsgebiet.....	S. 56
4.1.1	Geographische Lage.....	S. 58
4.1.2	Stadtgebiet und Flächennutzung.....	S. 58
4.1.3	Wirtschafts- und Verkehrsstrukturen.....	S. 59

4.1.4	Klimatische Faktoren.....	S. 60
4.1.4.1	Allgemeines.....	S. 60
4.1.4.2	Klimatische Faktoren im Untersuchungszeitraum.....	S. 60
4.1.4.2.1	Temperatur und Windverteilung.....	S. 60
4.1.4.2.2	Niederschlag.....	S. 65
4.1.5	Immissionssituation.....	S. 69
4.1.6	Standortauswahl.....	S. 70
4.2	Anzucht der Pflanzen.....	S. 73
4.2.1	Anzucht.....	S. 74
4.2.1.1	<i>Lolium multiflorum</i> Lam.....	S. 74
4.2.1.2	<i>Deschampsia flexuosa</i> Trin.....	S. 74
4.2.2	Exposition.....	S. 74
4.2.2.1	Ausbringungszeiträume.....	S. 76
4.2.2.2	Expositionseinrichtungen.....	S. 81
4.3	Wirkungserhebungen.....	S. 82
4.3.1	Visuelle und analytische Bewertung (Probenbehandlung).....	S. 82
4.3.1.1	Bonitierungen der Akkumulationsindikatoren.....	S. 82
4.3.1.2	Analytische Verfahrensweisen.....	S. 82
4.3.1.2.1	Probenvorbereitung.....	S. 82
4.3.1.2.2	Fluoridanalyse.....	S. 83
4.3.1.2.2.1	Ionenselektive Elektrode (ISE).....	S. 83
4.3.1.2.2.2	Potentiometrische Messungen.....	S. 84
5.0	Ergebnisse.....	S. 85
5.1	<i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema.....	S. 85
5.1.1	Fluoridkonzentration im Weidelgras.....	S. 85
5.1.1.1	Einzelstationen.....	S. 85
5.1.1.2	Überprüfungen mit Grenz- und Richtwerten.....	S. 89
5.1.2	Zeitliche Verteilung und Einfluss klimatischer Faktoren.....	S. 90
5.1.3	Substanzertrag.....	S. 91
5.1.3.1	Rohgewicht.....	S. 91
5.1.3.2	Gewicht der Trockensubstanz.....	S. 95
5.1.3.3	Korrelationen zwischen Fluoridkonzentration und Substanzertrag.....	S. 98

5.2	Deschampsia flexuosa Trin.....	S. 102
5.2.1	Fluoridkonzentration in <i>Deschampsia flexuosa</i> Trin.....	S. 102
5.2.1.1	Einzelstationen.....	S. 102
5.2.1.2	Überprüfungen mit Grenz- und Richtwerten.....	S. 103
5.2.2	Zeitliche Verteilung und Einfluss klimatischer Faktoren.....	S. 104
5.2.3	Substanzertrag.....	S. 104
5.2.3.1	Rohgewicht.....	S. 104
5.2.3.2	Gewicht der Trockensubstanz.....	S. 106
5.2.3.3	Korrelationen zwischen Fluoridkonzentration und Substanzertrag.....	S. 107
5.3	Datenvergleich der verschiedenen Ansätze.....	S. 109
5.3.1	Messfeld Desperweg.....	S. 109
5.3.2	Messfeld Florianweg.....	S. 111
5.4	Passivsammler.....	S. 113
5.4.1	Fluoridkonzentration des radialsymmetrischen Passivsammlers	S. 113
6.0	Diskussion.....	S. 115
7.0	Zusammenfassung.....	S. 130
7.1	Summary.....	S. 131
8.0	Literaturverzeichnis.....	S. 133
9.0	Abbildungsverzeichnis.....	S. 146
10.0	Anhang.....	S. 161
I	Zertifikat zum timothy grass.....	S. 161
II	Verfahrenstechnik, Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse, Teil.2.....	S. 163
III	Ergebnisse des Biomonitoring	S. 209
IV	Bonitierung.....	S. 212
V	Geographische Verteilung der untersuchten Betriebe.....	S. 219
VI	Auswertung der Emissionserklärungen.....	S. 221
VII	Lebenslauf.....	S. 225

1.0 Einleitung

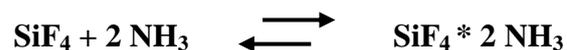
Eine natürliche Quelle für fluorhaltige Emissionen stellt der Vulkanismus dar. Anthropogene Quellen bilden die Emissionen bestimmter Anlagen, wie zum Beispiel die Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse, Ziegeleien und Aluminiumhütten. Hierbei wird in erster Linie Hydrogenfluorid (HF) als Fluorverbindung emittiert. Fluor zählt zu den reaktionsfähigsten chemischen Verbindungen, die bereits bei geringen Immissionswerten zu Wachstumsbehinderungen bei Pflanzen führen. Beim Menschen können durch Inhalation von höheren HF-Konzentrationen oder bei der Aufnahme über den Wirkungspfad Pflanze → Mensch, Knochen-, Zahn-, Nieren- oder Hautveränderungen entstehen. Hydrogenfluorid fungiert als gefährliches Zellgift und zersetzt in extremer Weise das Knochengerüst. Der Fluorgehalt der eingesetzten Rohmaterialien ist ursächlich für die Emissionen an Fluorwasserstoff verantwortlich. Der Schwankungsbereich des in den Rohwaren vorhandenen Fluorwasserstoffs ist durch die unterschiedliche Mineralzusammensetzung der unterschiedlichen Lagerstätten zu erklären. Neben dem Fluorgehalt dieser Rohstoffe ist als weitere mögliche Quelle der Brennstoff zu nennen. Beispielsweise wird für Braunkohlen der neuen deutschen Bundesländer ein mittlerer Fluorgehalt von 96 mg kg^{-1} angegeben, bei einem Schwankungsbereich von 30 bis 130 mg kg^{-1} . Die Brennstoffmenge ist jedoch im Vergleich zur Brenngutmenge gering.

Der Westerwaldkreis und hier insbesondere der südliche Teil des Kreises steht mit dem Synonym „Kannenbäckerland“ beispielhaft für eine Ansiedlung von Betrieben zur Herstellung keramischer Erzeugnisse. Maßgebend für die Entwicklung der Keramikherstellung und spätere Ansiedlung der Industrie in der Region „Kannebäcker Land“ und Umgebung ist die Tatsache, dass hier vor Ort die reinsten, hochwertigsten und mengenmäßig größten Tonvorkommen Europas zu finden sind. Bereits in der Frühzeit keramischen Schaffens, zur Zeit der Urnenfeldkultur etwa ab 1000 Jahre vor unserer Zeitrechnung, lässt sich keramisches Arbeiten im Raum Westerwald belegen. Fundstücke aus dem Mittelalter waren bereits eine Art Proto - Steinzeug, also dicht gebrannte Gebrauchsgegenstände. Es fanden sich salzglasierte und engobierte Stücke mit Wellenfuß und Drehrillen. „Ab Mitte des 14. Jahrhunderts fertigte man hoch gebrannte Ware, deren Herstellung Innovationen im Bereich Brennofenbau vorausgingen, damit Temperaturen um 1250°C überhaupt erst zu erreichen waren. Ab etwa Mitte des 15. Jahrhunderts ist die Salzglasur belegt: bei hoher Temperatur in den Ofen geworfen verbindet sich der Natriumanteil des Natriumchlorid, NaCl, mit dem Quarz des Scherbens zur typisch grauen, glänzenden Westerwälder Salzglasur. Um 1600 setzte dann die Zuwanderung bekannter Töpfer aus Siegburg, Raeren, Lothringen ein. Neue künstlerische und handwerkliche Impulse konnten sich im Westerwald etablieren“ (Keramikmuseum Westerwald, 2008). Rheinland-Pfalz, und hier

führend der Westerwaldkreis, ist ein bedeutender Industriestandort der keramischen und Glasindustrie. Nach dem 2. Weltkrieg ging mit dem wirtschaftlichen Aufschwung ein rasanter Anstieg der industriellen Produktion keramischer Erzeugnisse, verbunden mit den ständig wachsenden Emissionen an Luftschadstoffen, einher. Als ein Zentrum dieser Entwicklung etablierte sich das im südlichen Teil des Westerwaldkreises gelegene Kannenbäckerland. Die Verbandsgemeinde Ransbach-Baumbach stellte einen Schwerpunkt der Keramikindustrie im Kannenbäckerland dar. In den 1950er und 1960er Jahren befand sich die Luftreinhalte-technik ebenso wie das öffentliche Bewusstsein der Bevölkerung zum Thema Umweltschutz noch in der Anfangsphase. Bei austauschenden Wetterlagen, insbesondere im Winterhalbjahr, kam es öfters zu massiven Belästigungen der Bevölkerung durch Luftverschmutzung. Als sich dann noch in den 1980er Jahren viele keramikproduzierende Betriebe unter Beibehaltung des Standortes vergrößerten, verschmolzen Gewerbe- und Wohngebiete. Eine klare Gebietstrennung ist, wie am Beispiel der Verbandsgemeinde Ransbach-Baumbach deutlich zu sehen ist, nicht mehr vorhanden. Da die Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse zum Teil erhebliche Mengen gasförmiger Fluorverbindungen, u.a. das gasförmige und hochflüchtige Siliciumtetrafluorid, SiF_4 , mit stark schädigender Wirkung auf Pflanzen emittieren, führte die Durchsetzung des Ortsbereiches Ransbach-Baumbach mit zahlreichen Betrieben unterschiedlicher Größe mit unterschiedlichen Kapazitäten zu Immissionsproblemen. Die Synthese von Siliciumtetrafluorid, SiF_4 , erfolgt durch Umsetzung von Hydrogenfluorid, HF, mit den siliciumdioxidhaltigen Tonmineralen bei hoher Temperatur im Sinne einer Gleichgewichtsreaktion, wobei das gasförmige SiF_4 das Gleichgewicht nach rechts verschiebt:



Das Siliciumtetrafluorid ist ein farbloses Gas von stechendem und erstickendem Geruch. Das tetraedrische SiF_4 – Molekül wirkt als extremes Zellgift und fungiert darüber hinaus als Lewis – Säure:



Eine systematische und vorsorgende Luftreinhaltepolitik wurde mit dem 1974 erlassenen „Bundes–Immissionsschutzgesetz“ – BImSchG – mit dem Ziel, Mensch und Umwelt vor schädlichen Umwelteinwirkungen zu schützen und solchen Wirkungen vorzubeugen, ins Leben gerufen. Nach dem BImSchG unterliegen Anlagen, die aufgrund ihrer Beschaffenheit oder ihres Betriebes in besonderem Maße geeignet sind, schädliche Umwelteinwirkungen hervorzurufen

oder in anderer Weise die Allgemeinheit oder die Nachbarschaft zu gefährden, erheblich zu benachteiligen oder erheblich zu belästigen, einem immissionsschutzrechtlichen Genehmigungsverfahren. Der Katalog dieser Anlagen ist abschließend in der Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen - 4.BImSchV - festgelegt. Betriebe mit Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse werden, sofern sie gewisse Leistungsgrenzen erreichen oder übersteigen, nach dem BImSchG in Verbindung mit Nr. 2.10 des Anhangs zur 4. Verordnung des BImSchG - 4.BImSchV - genehmigt. In Kapitel 2 wird exemplarisch die Anlagentechnologie der Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse, als maßgebliche anthropogene Emissionsquelle für Hydrogenfluorid im Untersuchungsgebiet, dargestellt. Die pflanzenschädigende Wirkung von Fluorwasserstoff (HF), der bei Anlagen zum Brennen keramischer Produkte freigesetzt bzw. emittiert wird, ist bereits seit langer Zeit bekannt. In der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA-Luft - sind daher Grenzwerte zum Schutz der Vegetation enthalten. Durch die Novellierung der TA-Luft von 2002 wurde der in der TA-Luft von 1986 formulierte Grenzwert (Immissionswert) von $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$ auf $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ gesenkt. Der Kurzzeitwert, wie er noch in der TA-Luft „Version 1986“ von $3,0 \mu\text{g m}^{-3}$ stand, wird nun nicht mehr berücksichtigt. Die Gefährdung der Vegetation durch Fluor ergibt sich fast ausschließlich über den Gasaustausch der Blattorgane. Hierbei erfolgt der Gasaustausch bzw. Aufnahme von Fluorverbindungen überwiegend über die Spaltöffnungen (Stomata). Die gasförmigen Fluorverbindungen, die über die Stomata aufgenommen werden, können sich in den Blattorganen anreichern. Für diese Anreicherung von Fluor in den Blattorganen spielen insbesondere die Faktoren Dauer und Konzentration der Exposition sowie die Pflanzenart eine entscheidende Rolle. Je nach Pflanzenart ist eine mehr oder weniger hohe Anreicherung möglich. Bei den empfindlicheren Pflanzen treten bereits bei kurzer Exposition mit hohen Dosen an Fluorwasserstoff (HF) erhebliche Schädigungen auf. Bei weniger empfindlichen Pflanzen wird durch die Aufnahme von Fluorwasserstoff der Stoffwechsel der geschädigten Blattorgane sehr schnell eingestellt, wodurch eine weitere Aufnahme verhindert wird. Aus diesem Grund werden je nach Pflanzenart unterschiedliche Schwellenwerte festgelegt. Die Schwellenwerte in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) sind nach der VDI-Richtlinie 2310/3 (VDI 1989) wie folgt abgeleitet:

- sehr empfindliche Pflanzen $30 \mu\text{g g}^{-1}$ TS
- empfindliche Pflanzen $60 \mu\text{g g}^{-1}$ TS
- weniger empfindliche Pflanzen $80 \mu\text{g g}^{-1}$ TS

Kurzfristige HF-Konzentrationen oberhalb von 10 mg m^{-3} in der Luft reichen bereits aus, um Blattschädigungen in Form von Blattnekrosen auszulösen. Innerhalb des Blattes können auch länger anhaltende niedrigere Konzentrationen von 1 mg m^{-3} zu solchen Schädigungen führen, da sich in den Blättern Fluorid anreichert. Enzymreaktionen werden gehemmt, mit der Folge, dass physiologische Schädigungen der Pflanze auch ohne äußerlich erkennbare Schädigungen möglich sind. In der Pflanze wird Fluor, das hier in ionogener Form vorliegt, nicht entgiftet. Der Phytotoxizitätsgrad ist im Vergleich zu SO_2 ungleich größer, da sich Fluor besonders stark in den Chloroplasten anreichert.

Nach der TA-Luft wurde zum Schutz der Vegetation ein Grenzwert für die HF-Konzentration in der Außenluft von $0,4 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ formuliert. Die gesetzlich geregelten Vorschriften zur Ermittlung der Luftqualitätsmerkmale basierten, nach TA-Luft, auf stichprobenartigen Messungen der Schadstoffkonzentrationen. Um jedoch eine genügend hohe Repräsentativität einer Immissionsuntersuchung zu gewährleisten, wird der Stichprobenumfang festgelegt. So sind bei Rasteruntersuchungen im Normalfall 13 Messungen von je 30 Minuten pro Jahr vorgesehen. Unter der Voraussetzung einer gleichmäßigen Zeitabdeckung findet also jeweils nach 30 Tagen eine Messung statt. Diese zeitlich unvollständige Abdeckung hat eine deutliche Messunsicherheit der Ergebnisse zur Folge. Diese spielt umso mehr bei diskontinuierlichen Messungen eine Rolle, da in der Regel nachts keine Probennahmen erfolgen können. Mit Hilfe von Messstationen könnten Untersuchungen mit einer höheren zeitlichen Abdeckung erfolgen. Ortsfeste Messstationen sind jedoch vergleichsweise teuer, der Aufwand zum Betrieb ist hoch und es lässt sich nur ein bestimmtes Spektrum der Luftschadstoffe mit einer kontinuierlichen Messtechnik überwachen. Dies wird am Beispiel der Überwachung von Fluorwasserstoffkonzentrationen (HF), wie es in der TA-Luft vorgeschrieben ist, deutlich.

Hier sind Biomonitoringverfahren das Mittel der Wahl. Bei diesen Monitoringverfahren werden ausgewählte Pflanzen an exponierten Stellen der Außenluft ausgesetzt. Nach einer in der VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 (VDI 2003) festgelegten Anzucht und Expositionsdauer werden diese Pflanzen auf Schäden hin untersucht und danach einem Analysengang unterworfen. Mit Hilfe des Biomonitoringverfahrens lassen sich sehr unterschiedliche Schadstoffe bewerten. Richtlinien für Biomonitoringverfahren gibt es u.a. zur Beurteilung der Schwermetalldepositionen, der Ozonkonzentration und der Fluorwasserstoffkonzentration. Biomonitoringverfahren wurden bereits in den 1980er Jahren in Rheinland-Pfalz mit großem Erfolg eingesetzt. Empfindliche und sehr empfindliche Pflanzen werden durch Fluorwasserstoff (HF) bereits bei Erreichen des Schwellenwertes nach der VDI-Richtlinie 2310 Blatt 3 (VDI 1989) von $60 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} \text{ TS}$ bzw. $30 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} \text{ TS}$ über den Luftweg derart geschädigt, dass der Stoffwechsel in den Blattorganen irreversibel

geschädigt wird. Dies wird bei Nadelgewächsen besonders deutlich. Weniger empfindliche Pflanzen können dagegen größere Mengen an HF ($80 \mu\text{g g}^{-1}$ TS) über die Luft aufnehmen und anreichern, unempfindliche entsprechend mehr. Die meisten Grassorten gehören zu dieser Kategorie.

Neben den anthropogen bedingten Stressfaktoren durch Immissionen von Fluorwasserstoff, Schwefeloxide, Stickstoffoxide etc. in gasförmiger, fester und nasser Form spielt eine falsche Standortwahl für die jeweiligen Baum- bzw. Pflanzenarten ebenso eine Rolle. Ferner wirken auf Pflanzen auch natürliche abiotische Ursachen als Stressfaktor ein. Hier wäre die Witterung (zu trocken, zu heiß, extreme Temperatursprünge...) sowie ungünstige Bodenverhältnisse (Nährstoffmangel, Trockenheit, Nässe...) zu nennen. Jedoch kann auch eine biotische Ursache den Stress auslösen. Beispiele hierfür wären Viren-, Pilz-, Bakterien- und Insektenbefall.

Auf Grund der lückenlosen zeitlichen Erfassung durch ein Biomonitoringverfahren unter Berücksichtigung der pflanzlichen Wirkungsmechanismen ist das Verfahren eine sehr leistungsfähige Ergänzung der direkten Luftanalysen. Nach der o.g. VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 (VDI 2003) wird für die Durchführung des Biomonitoring-Verfahrens als biologischer Indikator Welsches Weidelgras (*Lolium multiflorum* Lam. ssp.) der Sorte „Lema“ wegen seiner gegenüber Fluoriden bekannten Unempfindlichkeit eingesetzt. Die Graskulturen werden unter definierten Bedingungen gezüchtet und nach der 14-tägigen Exponierung geschnitten. Die während der Expositionsdauer gewachsene Blattsubstanz wird dann zur Analyse nach der VDI-Richtlinie 3795/2 (VDI 1981) auf Fluorid analysiert.

Da die keramikproduzierenden Betriebe u.a. erhebliche Mengen an gasförmigen Fluorwasserstoffverbindungen mit stark schädigender Wirkung auf Pflanzen emittieren können, führt dies wie am Beispiel der Verbandsgemeinde Ransbach–Baumbach mit der höchsten Dichte an Keramikbetrieben und unterschiedlichen Kapazitäten deutlich wird, zu Immissionsproblemen. Die Stadt Ransbach–Baumbach bildet sicherlich einen Schwerpunkt der Keramikindustrie im Westerwald. Viele Großbetriebe haben sich unter Beibehaltung des Standortes in den letzten Jahren derart vergrößert, dass die räumliche Trennung zwischen Wohn- und Gewerbe- / Industriegebiet fast nicht mehr besteht.

Ziel der Arbeit

Aus dem o.g. Grund und unter Berücksichtigung von Pflanzenschädigungen lag es nahe, im Rahmen eines Biomonitoringverfahrens die Belastung der Immissionsraten von Fluorverbindungen anhand einer räumlichen Verteilung festzustellen. Um die Immissionsraten in dem Gebiet mit der höchsten Dichte keramikerzeugender Betriebe festzustellen, wurden vom

Autor im Jahr 2005, in Abstimmung mit dem Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht (LUWG), Mainz, für die Stadt Ransbach–Baumbach, an ausgewählten Immissionspunkten ein Biomonitoringverfahren mit einer standardisierten Graskultur durchgeführt. An allen Messpunkten wurden zumindest zeitweise Überschreitungen der Schwellenwerte nach der VDI-Richtlinie 2310 Blatt 3 (VDI 1989) registriert. Es gab im Untersuchungszeitraum jedoch auch Ausfälle die durch ein zu schlechtes Wachstum der Graskulturen im Einzelfall verursacht wurden. Nach Nr. 5.3 der VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 (VDI 2003) sind Proben mit weniger als 2 g Trockensubstanz zu verwerfen. Das Verwerfen der Proben hat jedoch eine zeitliche Beurteilungslücke von 14 Tagen oder gar 4 Wochen zur Folge.

Das Ziel der vorliegenden Studie ist eine Untersuchung, wie sich die Anreicherung von Fluorid aus der Exponierung mit HF-haltiger Luft bei niedrigeren Wachstumsraten verändert und ob Proben von exponierten Graskulturen, die nicht das in der o.g. VDI-Richtlinie geforderte Mindestgewicht von 2 g Trockensubstanz haben, dennoch zur Beurteilung der Immissionssituation herangezogen werden können. Untersuchungen zur Optimierung des Verfahrens nach der Standardisierten Graskultur wurden bereits von mehreren Autoren durchgeführt (Kostka-Rick und Arndt, 1987). Jedoch wurde die Frage nach einer Verwertung von Analyseergebnissen die aus Proben mit einem Gewicht von weniger als 2 g Trockensubstanz kommen bisher nicht betrachtet. Um die Abhängigkeiten vom Fluoridgehalt des Probenmaterials in $\mu\text{g g}^{-1}$ TS zu deren Probenmenge in Gramm des Roh- und Trockengewichtes zu studieren, wurde vom Autor in dem Belastungsgebiet der Stadt Ransbach-Baumbach im Jahr 2007 erneut ein Verfahren nach der Standardisierten Graskultur durchgeführt um speziell der Frage nach dem Verwerten der Probemengen mit weniger als 2 g Trockensubstanz nachzugehen. Für diese Untersuchungen wurden im Untersuchungsgebiet Ransbach – Baumbach unterschiedliche Graskulturen (*Lolium multiflorum* Lam. ssp. und *Deschampsia flexuosa* Trin.) eingesetzt. Beim Einsatz der Graskultur *Lolium multiflorum* Lam. ssp. wurden zusätzlich Lema Kulturen mit verschiedenen Ansätzen verwendet. Durch eine Verwertung sämtlicher Probenmengen könnten somit die Lücken in der zeitlichen Beobachtung maßgeblicher Emittenten geschlossen werden. Ferner wurden parallel zur Bioindikation die Schadstoffkonzentration in der Luft mit radialsymmetrischen Passivsammler erhoben um einen unmittelbaren Vergleich der Schadstoffkonzentration in der Luft zu dem Schadstoffgehalt in den Gras Kulturen abzuleiten.

2.0 Verfahrenstechnik (Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse)

Eine ausführliche Verfahrensbeschreibung der Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse wurde in den Anhang II dieser Arbeit eingestellt. Für das Biomonitoring von Fluorwasserstoff werden in dem nachfolgenden allgemeinen Teil lediglich die Fluorwasserstoffemissionen, die bei den Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse freigesetzt werden, betrachtet.

2.1 HF – Emissionsfenster beim Brennen von Tonmaterialien

Beim Brennen keramischer Erzeugnisse werden die Fluorwasserstoffemissionen durch den Brennvorgang fluorhaltiger Tone freigesetzt. Der Beginn der Emission von Fluorwasserstoff aus Tonmineralien beim Brennvorgang liegt nach Literaturangaben bei 500 – 900°C. Das Emissionsmaximum wird bei ca. 900 – 1200°C erreicht. Mit Beginn der Haltezeit oder bei der Abkühlung ist der Emissionsvorgang von Fluorwasserstoff abgeschlossen. Der komplette Emissionsverlauf von Fluorwasserstoff ist neben der Verfahrensweise (kontinuierlich / diskontinuierlicher Betrieb) und den eingesetzten Rohstoffen noch von folgenden Parametern abhängig:

- Brennprozess: Brennerkonzept
 - Energieart
 - Druck-, Temperaturverteilung im Brennraum
 - Zeit für den Brennprozess (Schnellbrand etc.)
 - Rauchgasführung und Kühlluft im Ofen

- Brenngut : Setzweise und –dichte
 - Restfeuchte nach der Trocknung
 - Materialstärke (geometrische Formen der Rohmasse)
 - Zusammensetzung der Masse (Korngrößenverteilung)
 - Brennhilfsmittel

Das in der Rohmasse (Ton) enthaltene Fluor wird im Zuge des Brennprozesses in einem Temperaturfenster von 500 – 1200 °C als gasförmiger Fluorwasserstoff (HF) abgegeben. Die

Fluorwasserstoffbildung hängt in erster Linie von der mineralogischen Zusammensetzung der Tone, der gewählten Brennkurve mit der maximalen Temperatur und dem Wassergehalt ab.

Folgende Abbildung stellt den Brennprozess in einem Tunnelofen dar.

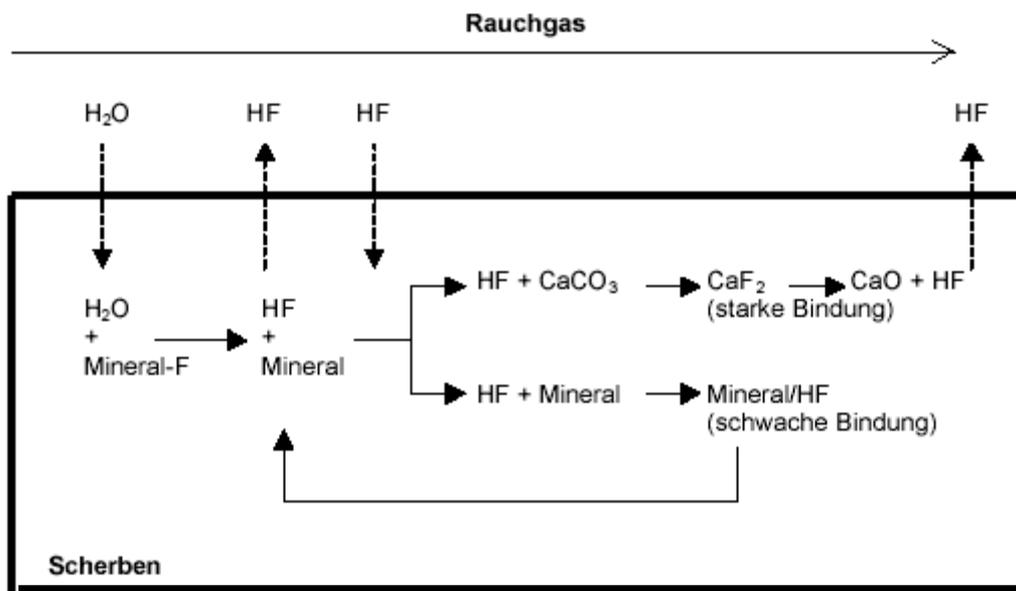


Abb. 2.1-1: Schematische Darstellung des Mechanismus der Fluoridemission (Denissen et al. verändert, 1998)

In der Aufheizzone findet im Gegensatz zur Brennzone eine Adsorption von Fluorwasserstoff aus der Ofenatmosphäre statt, wodurch der Fluorgehalt im Scherben steigt. In der Brennzone steigt die Emission, um bei einer bestimmten Temperatur der Adsorption gleichzukommen. Ab dieser Temperatur ist die Emission höher als die Adsorption, der Fluoridgehalt der Produkte nimmt ab. Bei den nachfolgenden Abbildungen wird die „Fahrweise“ einer Tunnelofenanlage anhand der „Brennkurve“ erläutert. Bei den kontinuierlich betriebenen Öfen (Tunnelöfen, Rollenöfen), zum Brennen keramischer Erzeugnisse handelt es sich um Gegenstromöfen. Der aus den Rohlingen bestehende Besatz steht im Gegenstromwärmeaustausch mit der entgegen strömenden Luft oder Verbrennungsgase. Nachfolgende Abbildung stellt die verschiedenen Reaktionen beim Brand eines keramischen Erzeugnisses dar.

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

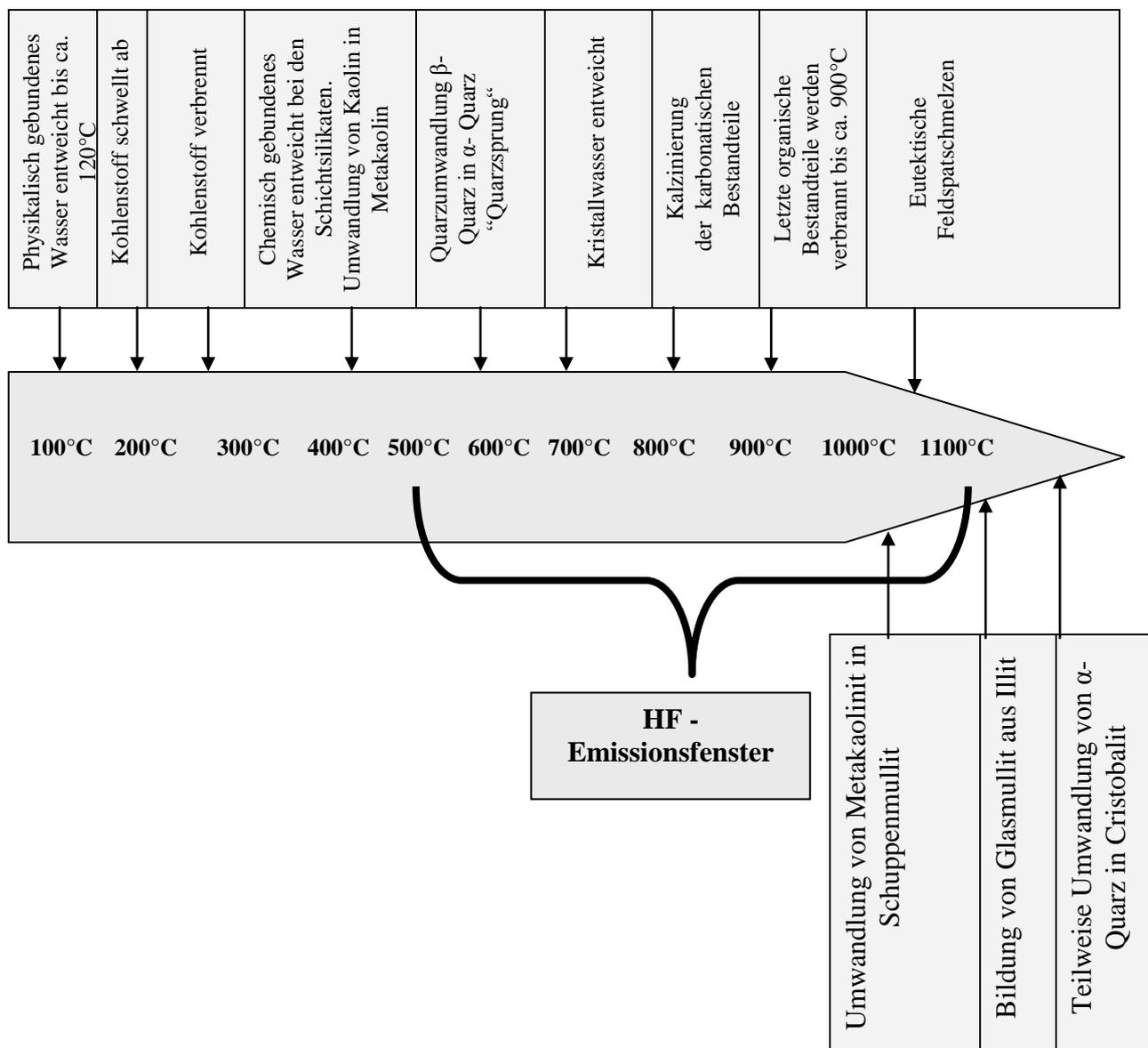


Abb. 2.1-2: Reaktionen beim Brand eines keramischen Erzeugnisses

Bei dem im kontinuierlichen Betrieb „gefahrenen“ Ofen findet in jedem Feld eine Neueinstellung des HF-Gleichgewichtes in Abhängigkeit des Wassergehalts und HF-Partialdruck im Rauchgas sowie der Brenntemperatur und des HF-Gehaltes in der Brennware statt.

Die Tabelle 2.1-1 stellt eine Übersicht über die Fluorgehalte der Massen (Tone) nach Literaturangaben dar.

Tab. 2.1-1: Fluorgehalt der Tone

Material	Fluor [ppm]	Fluor [Gew.-%]	Quelle
Ziegeltonen, ungebrannt	440 - 1230	0,044 – 0,123	(Hermann, 1980)
Ziegel, gebrannt	60 - 500	0,006 – 0,05	(Hermann, 1980)
Keramische Massen ungebrannt	170 - 500	0,017 - 0,05	(FGK-Projekt 2000)
Keramische Massen gebrannt	100 - 250	0,01 - 0,025	(FGK-Projekt 2000)

2.2 Rohgaswerte beim Brand keramischer Erzeugnisse

Folgende Tabellen geben die durchschnittlichen Rohgaswerte (Erfahrungswerte) beim Brand keramischer Produkte aus den Bereichen Fein- und Grobkeramik wieder.

Tab. 2.2-1: Durchschnittliche Rohgaswerte beim Brand von Porzellan durch Gasfeuerung (VDI 2006)

Emissionsquelle:	Tunnelofen			
Abgasvolumenstrom [m ³ h ⁻¹]	3500 - 8000			
Abgastemperatur [°C]	130 - 200			
Emissionskomponente	Glühbrand		Glattbrand	
	Konzentration	Massenstrom	Konzentration	Massenstrom
	[mg m ⁻³]	[g h ⁻¹]	[mg m ⁻³]	[g h ⁻¹]
Staub	0,3 - 6	0,15 - 50	0,3 - 6	5 - 30
NO _x als NO ₂	13 - 110	15 - 710	20 - 150	15 - 720
Fluoride als HF	1 - 35	0,25 - 109	0,3 - 23	0,2 - 110
org. Stoffe als Gesamt-C	bis 40	bis 90	3 - 18	5 - 30

Roh- und Reingaswerte beim Brand von Sanitärkeramik
(mit Einsatz einer Trocken Absorbtiionsanlage)

Tab. 2.2-2: Roh- und Reingaswerte (Durchschnitt) beim Sanitärbrand

Emissionsquelle:		Tunnelofen	
Abgasvolumenstrom [m ³ h ⁻¹]		9100	
Abgastemperatur [°C]		140 - 180	
Emissionskomponente	Konzentration	Rohgas	Reingas
Staub	[mg m ⁻³]	10	3
NO _x als NO ₂	[mg m ⁻³]	30	20
Fluoride als HF	[mg m ⁻³]	200	200
Staub	[mg m ⁻³]	1,3 – 3,6	0,4 – 1,5

Rohgaswerte beim Brand von keramischen Fliesen und Platten (Enrique, 1998)

Tab. 2.2-3: Rohgaswerte (Durchschnitt) beim Brand von keramischen Fliesen und Platten

Emissionsquelle:		Rollenofen
Abgasvolumenstrom [m ³ h ⁻¹]		5000 - 15000
Abgastemperatur [°C]		130 - 300
Feuchtigkeit [m ³ _{Wasser} m ⁻³ _{total}]		0,05 – 0,10
Emissionskomponente	Konzentration	Bandbreite
Staub	[mg m ⁻³]	5 - 50
NO _x als NO ₂	[mg m ⁻³]	15 - 60
SO _x als SO ₂	[mg m ⁻³]	< 10
CO	[mg m ⁻³]	1 - 15
CO ₂	Vol.-%	1,5 - 4
Fluoride als HF	[mg m ⁻³]	5 - 40
Chloride als HCL	[mg m ⁻³]	20 - 90
Bor	[mg m ⁻³]	< 0,5
Blei	[mg m ⁻³]	< 0,15

Rohgaswerte beim Brand grobkeramischer Erzeugnisse beim Einsatz unterschiedlichen Brennstoffen (VDI 2006)

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 2.2-4: Rohgaswerte (Durchschnitt) beim Brand von grobkeramischen Erzeugnissen

Emissionskomponenten	Einheit	gasförmige Brennstoffe	Heizöl EL	Heizöl S
Staub	[mg m ⁻³]	1 - 10	1 - 10	5 - 30
NO _x als NO ₂	[mg m ⁻³]	20 - 120	20 - 120	20 - 120
SO _x als SO ₂ [*] , bei Rohstoff - S- Gehalt <0,12%	[mg m ⁻³]	10 - 300	10 - 300	30 - 500
Fluoride als HF ^{**}	[mg m ⁻³]	1 - 120	1 - 120	1 - 120
Chloride als HCL	[mg m ⁻³]	1 - 20	1 - 20	1 - 20

Rohgasemissionen beim Brand von feuerfesten Erzeugnisse im Tunnelofen (VDI 2006)

Tab. 2.2-5: Rohgaswerte (Durchschnitt) beim Brand von feuerfesten Erzeugnissen

Produkt:		Magnesit	Hochtonerde	Silika
Abgasvolumenstrom [m ³ h ⁻¹]		15000 - 25000	9000 - 17000	8000 - 12000
Abgastemperatur [°C]		250 - 400	120 - 250	150 - 250
Emissionskomponente	Konzentration			
Staub	[mg m ⁻³]	8 - 35	5 - 80	10 - 25
NO _x als NO ₂	[mg m ⁻³]	110 - 470	30 - 250	5 - 100
SO _x als SO ₂	[mg m ⁻³]	90 - 580	10 - 430	20 - 150
CO	[mg m ⁻³]	12 - 180	30 - 150	10 - 50
CO ₂	Vol.-%	1,2 - 208	1,5 - 2,8	1,5 - 3,5
Fluoride als HF	[mg m ⁻³]	0,5 - 1,5	5 - 50	1 - 3

2.3 Altanlagenanierung

Allgemeine Informationen zur TA- Luft 2002

Am 1. Oktober 2002 trat die neue Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft in Kraft. Die TA-Luft wurde als „Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz“ am 30. Juli 2002 im Gemeinsamen Ministerialblatt vom Bundesministerium des Innern veröffentlicht und löst die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft aus dem Jahr 1986 ab. Die Novellierung der TA-Luft war notwendig, um die Vorgaben

* bei Rohstoff -Schwefel- Gehalt > 1,2 Vol.-% evtl. Werte > 1500 mg SO₂ m⁻³

** bei sehr kalkhaltigen Rohstoffen geringere HF und SO₂ - Gehalte

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Tab. 2.3-1: Gegenüberstellung der TA-Luft 1986 mit der TA-Luft 2002

TA-Luft 86		TA-Luft 2002	
Bezugsgröße: Nr. 3.3.2.10.1	18 % Sauerstoff im Abgas	Bezugsgröße: Nr. 5.4.2.10	17% Sauerstoff im Abgas
Gesamtstaub Nr. 3.1.3	50 mg m ⁻³ oder 0,5 kg h ⁻¹	Gesamtstaub: Nr. 5.2.1 und Nr. 5.4.2.10 <u>Altanlagen:</u>	0,20 kg h ⁻¹ oder 20 mg m ⁻³ bzw. 40 mg m ⁻³ während diskontinuierlicher Dosierung/Umwälzung beim Schüttstichtfilter 40 mg m ⁻³ bei Anlagen ohne Entstaubungseinrichtung oder mit Schüttstichtfilter (Maßnahmen nach Stand der Technik ausschöpfen).
Staubförmige anorg. Stoffe: Nr. 3.1.4	Klasse I : 0,2 mg m ⁻³ oder 1 g h ⁻¹ Klasse II : 1 mg m ⁻³ oder 5 g h ⁻¹ Klasse III (Blei): 5 mg m ⁻³ oder 25 g h ⁻¹	Staubförmige anorg. Stoffe: Nr. 5.4.2.10 und Nr. 5.2.2	Klasse II in Summe 2,5 g h ⁻¹ oder 0,5 mg m ⁻³ Klasse III in Summe 5 g h ⁻¹ oder 1 mg m ⁻³ Bei bleihaltiger Glasur oder Massen finden in Nr. 5.2.2 die Emissionswerte für Stoffe der Klasse III keine Anwendung. Für Blei gilt: 2,5 g h ⁻¹ oder 0,5 mg m ⁻³ (Zielwert) 2,5 g h ⁻¹ oder 3 mg m ⁻³ (Grenzwert) Ziel: Bleifrei Glasur/Massen anstreben.
Fluorwasserstoff: Nr. 3.1.6	5 mg m ⁻³ oder 50 g h ⁻¹	Gasige Fluorverbindungen: Nr. 5.4.2.10 und Nr. 5.2.4	15 g h ⁻¹ oder 5 mg m ⁻³ bei kont. Öfen bzw. 30 g h ⁻¹ oder 10 mg m ⁻³ bei diskont. Öfen, angegeben als Fluorwasserstoff Wenn beide Ofenarten vorhanden, dann im Regelfall 15 g h ⁻¹ oder 5 mg m ⁻³
Krebserzeugende Stoffe:: Nr. 2.3	Klasse I 0,1 mg m ⁻³ oder 0,5 g h ⁻¹ Klasse II 1 mg m ⁻³ oder 5 g h ⁻¹ Klasse III 5 mg m ⁻³ oder 25 g h ⁻¹	Krebserzeugende Stoffe: Nr. 5.2.7.1.1 Benzol: Nr. 5.4.2.10 und Nr. 5.2.7.1.1	Klasse I in Summe 0,15 g h ⁻¹ oder 0,05 mg m ⁻³ Klasse II in Summe 1,5 g h ⁻¹ oder 0,5 mg m ⁻³ Klasse III in Summe 2,5 g h ⁻¹ oder 1 mg m ⁻³ <u>Ohne externe Nachverbrennung:</u> 2,5 g h ⁻¹ oder 1 mg m ⁻³ (Zielwert) 2,5 g h ⁻¹ oder 3 mg m ⁻³ (Grenzwert) <u>Mit externer Nachverbrennung:</u> 2,5 g/h oder 1 mg m ⁻³ .
Org. Stoffe:	50 mg m ⁻³ (Stand der Technik)	Org. Stoffe: Nr. 5.4.2.10 und Nr. 5.2.5	Bei ofenexterner Nachverbrennung: 20 mg m ⁻³ Gesamtkohlenstoff Bei ofeninterner Nachverbrennung: 0,50 kg h ⁻¹ oder 50 mg m ⁻³ . Anforderungen der Nr. 5.2.5 für die Klassen I und II finden bei ofenexterner Nachverbrennung keine Anwendung.

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

TA-Luft 86		TA-Luft 2002	
Schwefeloxide: (angegeben als Schwefeldioxid) Nr. 3.3.2.10.1	0,50 g m ⁻³ , (angegeben als Schwefeldioxid) wenn Massenstrom $\geq 10 \text{ kg h}^{-1}$ und Schwefelgehalt im Einsatzstoff $< 0,12 \%$ und 1,50 g m ⁻³ , (angegeben als Schwefeldioxid) wenn Massenstrom $\geq 10 \text{ kg h}^{-1}$ und Schwefelgehalt im Einsatzstoff $\geq 0,12 \%$	Schwefeloxide: (angegeben als Schwefeldioxid) Nr. 5.4.2.10 Altanlage:	0,50 g m ⁻³ 750 mg m ⁻³
Stickstoffoxide: (angegeben als Stickstoffdioxid) Nr. 3.1.6	0,50 g m ⁻³ oder 5 kg h ⁻¹	Stickstoffoxide: (angegeben als Stickstoffdioxid) Nr. 5.4.2.10	0,50 g m ⁻³
		Altanlagen- sanierung: Nr. 6.2.3.3	Allgemeine Sanierungsfrist 30.10.2007

2.3.1 TA-Luft 1986 → Anwendung des „Glockenmodells“

Das „Modellvorhaben Kannenbäckerland“, besser bekannt als „Glockenmodell“. Erfahrungen mit der Kompensationsregel nach Nr. 4.2.10 der TA-Luft aus dem Jahre 1986.

Am 18. Oktober 1986 verabschiedete der Bundesrat die novellierte Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft). Diese schrieb für genehmigungsbedürftige Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse einen Emissionsgrenzwert für Fluor von 5 mg m⁻³ vor. Dieser verschärfte Grenzwert für den Schadstoffausstoß konnte nur durch den Einbau technischer Abluftreinigungsverfahren eingehalten werden.

Zur Umsetzung der erforderlichen Schadstoffreduzierungen stellte die TA-Luft 1986 zwei unterschiedliche Instrumente zur Verfügung:

- Durch nachträgliche Anordnungen wurden die Betriebe verpflichtet, innerhalb bestimmter Fristen die Emissionen auf den vorgeschriebenen Grenzwert zu verringern → Altanlagenanierung.

- Mehrere Betreiber konnten in einem Sanierungsplan, der innerhalb eines Jahres nach Inkrafttreten der TA-Luft 1986 vorzulegen war, Ausgleichsmaßnahmen vorsehen, die insgesamt zu einer weitergehenden Reduzierung der jährlichen Emission führten → Kompensationsregelung.

Nach der Kompensationsregelung konnten mehrere Betreiber von Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse einen gemeinsamen Sanierungsplan für ihre Industriebetriebe aufstellen. Für diesen Sanierungsplan waren jedoch folgende Mindestanforderungen zu erfüllen:

- Ein oder mehrere Anlagenbetreiber verpflichteten sich, ihre Emissionen über den Stand der Technik nach der TA-Luft hinaus zu verringern. Im Klartext bedeutete dies, dass wenn einem Betreiber geringere Anforderungen zur Emissionsbegrenzung zugestanden wurden, in einem Nachbarbetrieb die Emissionen an Luftschadstoffen überobligatorisch abgebaut werden mussten → Kompensationsgeschäft.
- An die hierdurch entstandenen Mehrkosten für die Betreiber, die ihre Anlage mit einer Abgasreinigung nachrüsteten, mussten sich die Betriebe, die nicht nachrüsteten, beteiligen. Sie wurden von der an sich weitergehenden gesetzlichen Verpflichtung, den Stand der Technik einzuhalten, für den Zeitraum bis maximal 8 Jahren suspendiert. Nach dieser Zeitspanne mussten auch diese Betriebe ihre Anlagen nach dem Stand der Technik anpassen.
- Es konnten nur solche Anlagen in diesem Kompensationsgeschäft einbezogen werden, deren Einwirkungsbereiche sich teilweise überschneiden.
- Da es sich mit der Kompensationsregel um eine Verrechnung von Emissionsfrachten verschiedener Betriebe in einem genau festgelegten Gebiet handelte, musste in jedem Fall sichergestellt sein, dass durch die Anwendung des Kompensationsmodells die Emissionsfrachten mehr verringert wurden, als wenn die vorgesehenen Regelungen der TA-Luft bei allen Anlagen zur Anwendung gelangten.

Durch die Wirtschaftsstruktur des Kannenbäckerlandes mit einer Vielzahl von keramischen Betrieben unterschiedlicher Anlagengröße entstand damals das Problem, dass aufgrund der Betriebsweise (diskontinuierlich betriebene Kammer- und Herdwagenöfen sowie kontinuierlich betriebene Tunnel- und Schnellbrandöfen) geeignete Abluftreinigungsanlagen im Jahr 1986 erst bedingt einsetzbar waren. Die nicht unerheblichen Investitionskosten für die Installation einer

solchen Anlage hätten viele „kleinere“ Keramikbetriebe nicht aufbringen können. Vor dem Hintergrund unterschiedliche Größe, Bauart und Betriebsweise der Brennöfen, schwanken die spezifischen Vermeidungskosten - Kosten pro vermeidbarem Kilogramm Fluor - zwischen den einzelnen Betrieben stark. Hierdurch war ein ausreichender ökonomischer Anreiz für die Inanspruchnahme der Kompensationsregelung in diesem Bereich gegeben.

Aus diesem Grund hatte das Ministerium für Umwelt und Gesundheit des Landes Rheinland-Pfalz, 1986 in enger Zusammenarbeit mit der Industrie und Handelskammer Koblenz die für eine mögliche Kompensationsvereinbarung zwischen einzelnen Anlagenbetreiber erforderlichen Rahmenbedingungen geschaffen. In diesem Modellprojekt wurden alle genehmigungsbedürftigen Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse mit folgenden Bedingungen erfasst:

1. Der Rauminhalt der Brennanlage (Ofen) musste $\geq 3 \text{ m}^3$ betragen.
2. Die in der TA-Luft 86 festgelegten Massenströme und Massenkonzentrationen mussten mindestens um das 1,5-fache überschritten sein.

Unter Berücksichtigung der o.g. Voraussetzungen kamen für das Modellprojekt noch ca. 50 Anlagen infrage. Für diese Kompensation- bzw. Ausgleichsmaßnahmen wurden jedoch nur solche Anlagen zugelassen, deren Einwirkungsbereich sich in einem bestimmten Umfang überschritt. Unter Berücksichtigung der Anforderungen nach der TA-Luft 86 für Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse mit einem Emissionsmassenstrom an Fluor von $\geq 0,05 \text{ kg h}^{-1}$ durfte die Massenkonzentration (Emissionsgrenzwert für Fluor) von 5 mg m^{-3} nicht überschritten werden. Hierfür wurde der zu erwartende Jahresauswurf an Fluor für kontinuierlich und diskontinuierlich betriebene Anlagen ermittelt. Von dem rheinland-pfälzischen Umweltministerium wurde ein Gutachten an den TÜV Rheinland in Auftrag gegeben um die Gesamtemissionsfrachten im Kannenbäckerland sowie die Schadstoffausstöße einzelner Betriebe zu ermitteln. Nach der Ermittlung der Emissionen durch den TÜV Rheinland wurde für alle Betreiber Beurteilungsgebiete nach Nr. 2.6.2.2 der TA-Luft 1986 festgelegt und die dazugehörigen Karten gezeichnet. Diese Beurteilungsgebiete wurden für die möglichen Partner zur Kompensationsregelung ermittelt. Die TÜV - Erhebungen wurden bei 26 Betreibern, die insgesamt 63 Öfen betrieben, durchgeführt (MUF, 1987).

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Tab. 2.3.1-1: Aufteilung der genehmigungsbedürftigen Brennanlagen (Öfen) des Jahres 1986, mit der prozentualen Verteilung der jährlichen Fluorwasserstoffemissionen und der damaligen Anzahl der Abgasreinigungsanlagen, auf die Verbandsgemeinden Höhr-Grenzhausen, Ransbach-Baumbach, Mogendorf und Ötzingen.

Genehmigungsbedürftige Brennanlagen			
Ort	Anzahl	Verteilung der HF Emission in %	Anzahl der Abgasreinigungsanlagen
Höhr- Grenzhausen	13	5,6	1
Ransbach- Baumbach	31	56,4	3
Mogendorf	11	4,6	1
Ötzingen (Großraum)	8	33,4	1

Durch diese Öfen wurden pro Jahr ca. 9443 kg Fluorwasserstoff emittiert (TÜV, 1986). Für die Ermittlung der Jahresemissionen wurden bei kontinuierlich betriebenen Öfen die Jahresbetriebsstunden und bei den diskontinuierlich betriebenen Brennanlagen, unter der Berücksichtigung der emissionsintensiven Phase, die Anzahl der Brände im Jahr herangezogen. Nach Aussage des TÜV (1986) erfolgt durch den Betrieb der o.g. Abgasreinigungsanlagen eine Reduzierung der Emission an Fluorwasserstoff, HF, von ca.69%. Das bedeutet, dass Anstelle der Jahresfracht an HF von 9443 kg a⁻¹ ohne die Abgasreinigungsanlagen ca. 30300 kg a⁻¹ emittiert würden. Ein Schema einer Abgasreinigungsanlage (Trockensorptionsverfahren mit Schüttschichtfilter) nach der VDI 2585 (2006) ist mit der Abb. 10-6, Anhang II, dargestellt.

Die nachfolgende Tabelle stellt eine Aufteilung der genehmigungsbedürftigen Brennanlagen mit den entsprechenden Ofenarten in dem Erhebungsgebiet Ransbach – Baumbach im Jahr 1986 dar.

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 2.3.1-2: Aufteilung der genehmigungsbedürftigen Brennanlagen (Öfen) des Jahres 1986, mit Angaben der Abgasreinigungsanlagen und Emissionsquellen, der Verbandsgemeinde Ransbach-Baumbach. Untersuchungsergebnis des TÜV Rheinland aus dem Jahre 1986.

Betreiber	Standort	Ofenart	Anzahl der Öfen	HF -Emissionen				Quellenhöhe (m)	HF-Reinigung
				mg m ⁻³	g h ⁻¹	kg a ⁻¹	Σ kg a ⁻¹		
1	RB	HW	3	3	14	12	95	14	+
		KO	3	42	334	83		36	
2	RB	KO	2	34	98	32	32	35	-
3	RB	HW	1	73	57	18	18	34	-
4	RB	KO	1	41	375	38	38	43	-
5	RB	KO	1	73	89	15	15	45	-
6	RB	HW	2	58	69	61	61	28	-
7	RB	TO	2	16	63	518	521	24	-
		KO	1	5	9	3			
8	RB	TO	1	14	46	325	325	34	-
9	RB	TO	1	21	58	456	456	26	-
10	RB	TO	3	48	306	2677	3104	47	-
		RO	1	16	49	427			
11	RB	TO	1	18	70	583	583	36	-
12	RB	HW	1	146	28	21	21	-	
13	RB	KO	1	90	247	4	4	41	-
14	RB	TO	2	0,2	2	18	29	11	+
		RO	1	0,3	1	11		11	+
15	RB	HW	3	56	67	30		37	-
			Σ 31			Σ 5.332			
						kg a⁻¹			

Die Tabelle 2.3.1-3 stellt die Aufteilung der genehmigungsbedürftigen Brennanlagen mit den entsprechenden Ofenarten in den Erhebungsgebieten Höhr-Grenzhausen, Mogendorf und Ötzingen dar.

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 2.3.1-3: Aufteilung der genehmigungsbedürftigen Brennanlagen (Öfen) des Jahres 1986, mit Angaben der Abgasreinigungsanlagen und Emissionsquellen, der Verbandsgemeinde Mogendorf, Höhr-Grenzhausen und Ötzingen. Untersuchungsergebnis des TÜV Rheinland aus dem Jahre 1986.

Betreiber	Standort	Ofenart	Anzahl der Öfen	HF -Emissionen				Quellenhöhe (m)	HF-Reinigung
				mg m ⁻³	g h ⁻¹	kg a ⁻¹	Σ kg a ⁻¹		
16	HG	KO	4	56	90	64		22	-
17	HG	KO	2	50	62	31		29	-
18	HG	KO	1	49	47	29		24	-
19	HG	KO	1	2,0	47	405		16	+
		TO	1						
20	HG	KO	2	114	35	6		18	-
			Σ 13			Σ 535 kg a⁻¹			
21	MO	TO	3	0,2	6,2	53	211	11	+
		RO	1	3,0	18,6	158		13	-
22	MO	KO	3	39,2	52	18		21	-
23	MO Betrieb1	HW	2	54	109	107		34	-
	MO Betrieb2	HW	2	52	121	96		35	-
			Σ 11			Σ 432 kg a⁻¹			
24	ÖU	TO	2	22	195	1546		49	-
25	ÖU	TO	6	4,9	190	1598		22	+
			Σ 8			Σ 3.144 kg a⁻¹			

Legende: HG Höhr-Grenzhausen, MO Mogendorf, ÖU Ötzingen und Umgebung
 TO Tunnelofen
 KO Kammerofen
 HW Herdwagenofen

Die Ausarbeitungen des TÜV Rheinland bezogen sich auf die Erhebung von 26 Betrieben die für Kompensationsmaßnahmen in Frage kamen. Die Notwendigkeit, umfangreiche Sanierungsmaßnahmen zur Begrenzung von Fluoremissionen zu errichten und zu betreiben, war zur damaligen Zeit nicht nur den Immissionsschutzbehörden sondern auch den Betreibern bekannt. Jedoch brachte eine entsprechende Umsetzung bzw. Sanierung neben den technischen auch wirtschaftliche Probleme mit sich. Die Trocken- und Nassadsorptionsanlagen zur Fluorabscheidung mit hohen Wirkungsgraden standen erst seit kurzem zur Verfügung. Einige

leistungsfähige Großunternehmen hatten davon Gebrauch gemacht. Mit dem Modellversuch die Anwendungsmöglichkeiten marktwirtschaftlicher Instrumente in der Form von flexiblen Kompensationsregelungen einzuführen, wurde das Modellvorhaben, das unter dem Namen „Glockenmodell“ in die Geschichte der Luftreinhaltepolitik des Landes Rheinland-Pfalz einging, geboren. Vergleichbare Modelle wurden zur damaligen Zeit bereits in der US-amerikanischen Luftreinhaltepolitik praktiziert. Die in der Nr. 4.2.10 der TA-Luft 86 enthaltene Ausgleichs- bzw. Kompensationsregel blieb jedoch hinter den Erwartungen jener, die sie nach dem US-amerikanischen Beispiel verbunden hatten, zurück. Die Kompensationsmöglichkeiten blieben aufgrund der strengen Vorgaben für Betriebe im Kannenbäckerland sehr begrenzt. Die vorgegebenen gesetzlichen Randbedingungen wurden durch §7 Abs. 3 und § 48 Abs. 4 BImSchG näher konkretisiert.

2.3.2 TA-Luft Entwicklung „HF“

Die nachfolgende Tabelle stellt die „Entwicklung“ der TA-Luft für die Abgaskomponente Fluorwasserstoff dar.

Tab. 2.3.2-1: Entwicklung der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) für die Abgaskomponente Fluorwasserstoff

		TA-Luft 1974	TA-Luft 1983	TA-Luft 1986	TA-Luft 2002
Immissionswert	IW I [$\mu\text{g m}^{-3}$]	2	1,0	1,0	0,4¹
	IW II [$\mu\text{g m}^{-3}$]	4	3,0	3,0	0,3²
Emissionswert	[$\mu\text{g m}^{-3}$]	30 mg m⁻³ (Bezug 3 Vol.% CO ₂) bzw. 5 mg m ⁻³ (wenn Schädigungen zu erwarten sind)	30 mg m⁻³ (Bezug 3 Vol.% CO ₂) bzw. 5 mg m ⁻³ (wenn Schädigungen zu erwarten sind)	Bei einem Massenstrom \geq 50 g h ⁻¹ 5 mg m⁻³ (Bezug 18 Vol.% O ₂)	5 mg m⁻³ oder 15 g h ⁻¹ (Bezug 17Vol.% O ₂) bei kontinuierlich betriebenen Öfen bzw. 10 mg m⁻³ oder 30 g h ⁻¹ bei diskontinuierlich betriebene Öfen

¹ Im Genehmigungsverfahren ist die Bestimmung der Immissionskenngrößen bei Unterschreitung des Bagatellmassenstrom für Fluorwasserstoff und gasförmige anorganische Verbindungen angegeben als F von 0,15 kg h⁻¹ nicht erforderlich.

² Bei sehr empfindlichen Schutzgüter (Pflanzen etc..) gilt der Immissionswert von 0,3 $\mu\text{g m}^{-3}$

Die Entwicklung der Emissions- bzw. Immissionsbegrenzung für die Abgaskomponente Fluorwasserstoff (HF) berücksichtigt die Entwicklung der Abgasreinigungssysteme und richtet sich nach dem Stand der Technik.

3.0 Fluor

3.1 Einleitung zum Kapitel 3

Fluor (F) kommt in der Natur wegen seiner hohen chemischen Reaktionsfähigkeit nicht in freier Form, sondern lediglich in Form von Verbindungen (Flussspat (CaF_2), Kryolith (Na_3AlF_6) und Fluorapatit ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) der wichtigsten fluorhaltigen Mineralien der Erdkruste vor (VDI 1989). Fluor kommt vom lateinischen Wort „fluere“ und weist auf seinen Gebrauch als Flussmittel bei der Erschmelzung verschiedener Metalle hin (Woolley et al., 1974). Fluor zählt zu den stärksten Oxidationsmitteln. Die Bezeichnung „Fluor“ oder „Fluorid“ umfasst in dieser Arbeit alle Verbindungen des Elementes, unabhängig von seiner chemischen Form (ionische bzw. molekulare). Da Fluor aufgrund seiner extremen Reaktivität (elektronegativstes Element) praktisch nie in elementarer Form auftritt ist die Bindungsform, der gasförmigen Fluorwasserstoffsäure (HF), wegen ihrer hohen Phytotoxizität, von besonderem Interesse (Halbwachs et al., 2001). Beim Brennen keramischer Rohstoffe werden Fluorwasserstoffemissionen durch den Brennvorgang fluorhaltiger Tone freigesetzt. Die Fluorwasserstoffbildung hängt, von der mineralogischen Zusammensetzung der Tone, der gewählten Brennkurve (Beachtung des „Temperaturfensters“), Wahl des Brennstoffes und dem Wassergehalt der Brennraumatmosfera ab. Nach der VDI (1989), wird folgende Definition der physikalischen und chemischen Parameter genannt:

Molgewicht	$20,01 \text{ g mol}^{-1}$
Schmelzpunkt F_p	$\cong -92,3 \text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt K_p	$\cong 19,5 \text{ }^\circ\text{C}$
Dampfdruck p_D	$\cong 1 \text{ bar (20}^\circ\text{C)}$

Für die Umrechnung des Volumenverhältnisses zur Massenkonzentration gilt:

$$\text{ppb} \cong \mu\text{g m}^{-3} * \frac{\text{Molvolumen}}{\text{Molgewicht}}$$
$$1,0 \text{ ppb} \cong 0,83 \mu\text{g m}^{-3} (20 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$$
$$1,2 \text{ ppb} \cong 1,00 \mu\text{g m}^{-3} (20 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$$

3.2 Herkunft natürlicher und anthropogener Quellen

3.2.1 Natürliche Vorkommen

Eine natürliche Quelle für fluorhaltige Emissionen stellen der Vulkanismus und Verwehungen von terrestrischen Stäuben und Meeres aerosolen dar. Bei diesen Emissionen ist Fluorwasserstoff die bedeutendste fluorhaltige Emissionskomponente. Weitere Fluorverbindungen bei den Vulkanemissionen sind das bereits erwähnte Siliciumtetrafluorid (SiF_4), Ammoniumfluorid (NH_4F), Natriumfluorsilikat (Na_2SiF_6) und das Kaliumfluorsilikat (K_2SiF_6) (VDI 2310, Bl.3). Die Fluorgehalte der Böden stehen in enger Beziehung zu den jeweiligen Fluorgehalten des Ausgangsgesteins und schwanken daher in weiten Grenzen (Halbwachs et al., 2001).

3.2.2 Anthropogene Emissionsquellen

Anthropogene Quellen bilden die Emissionen bestimmter Anlagen, wie zum Beispiel die Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse, Ziegeleien, Aluminiumhütten, Düngemittelfabriken, Emaille-, Porzellan- und Glasfabriken, sowie Großfeuerungs- und Müllverbrennungsanlagen. Hierbei wird in erster Linie Hydrogenfluorid, HF, als Fluorverbindung emittiert. Der Einsatz der Rohmaterialien (Masse) bestimmt überwiegend den Anteil an Fluorwasserstoff in dem Abgas einer Brennanlage (Rohgas). Der HF-Anteil ist neben der Verfahrenstechnik von den Mineralzusammensetzungen des eingesetzten Brenngutes und der Brennstoffwahl abhängig. Im Vergleich zur Brenngutmenge ist die Brennstoffmenge gering. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Anlagen handelt es sich fast ausschließlich um gasbetriebene Brennanlagen der keramischen Industrie (Erdgas oder in Ausnahmefällen Flüssiggas). Für die Ausbreitung der luftverunreinigenden Stoffe; Carbondioxid als klimawirksames Spurengas, Schwefeldioxid, Stickstoffoxide und Fluorwasserstoff wird das unterste Stockwerk der Atmosphäre, die Troposphäre, betrachtet. Innerhalb der Troposphäre, die sich von der unmittelbaren Erdoberfläche bis zur Tropopause in ca. 10 km Höhe (Mittel) erstreckt, spielt sich nicht nur das Wettergeschehen (die Troposphäre enthält nahezu den gesamten Wassergehalt der Atmosphäre), sondern auch der Großteil der chemischen Umwandlungsprozesse der Luftschadstoffe mit Wasser im flüssigen oder gasförmigen Zustand ab. Die Troposphäre dehnt sich am Äquator bis in ca. 17 km Höhe aus. An den Polen beträgt die Höhe der Troposphäre ca. 9 km. Ursache für den Höhenunterschied ist der unterschiedlichen Sonneneinstrahlungswinkel und die hierdurch bedingte Sonneneinstrahlungsdauer. Die Tropopause

bildet eine Grenzschicht für den Austausch von Spurengasen mit der höher liegenden Stratosphäre. Der Grund liegt in der Temperaturumkehr, da oberhalb der Tropopause die Temperatur der Atmosphäre bis zur Stratopause wieder ansteigt (globale Inversion). Innerhalb der Troposphäre nimmt der vertikale Temperaturgradient im Mittel bis zur Tropopause pro 1000m um 6,5 K ab. Lediglich langlebige Chlorfluorkohlenwasserstoffe, CFKW, bzw. reaktionsträge Stoffe, die zum Abbau der in der Stratosphäre liegende Ozonschicht führen, können durch die Tropopause in die Stratosphäre diffundieren. Diese Stoffe werden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter betrachtet, da sie bei den Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse von untergeordneter Bedeutung sind. Für die Transportvorgänge der Emissionen wird das atmosphärisch gesehene unterste Stockwerk - die Troposphäre - mit ihrer Unterteilung in Advektionsschicht und planetarische Grenzschicht betrachtet.

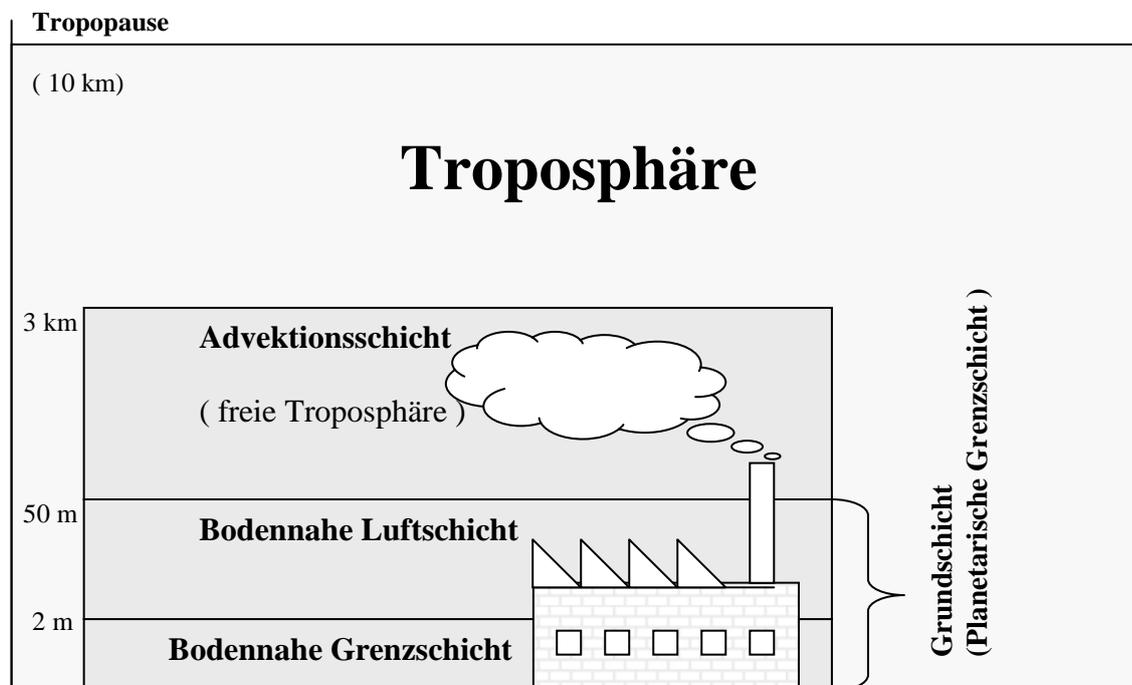


Abb. 3.2.2-1: Schematische Darstellung der Troposphäre

Die bodennahe Grenzschicht besitzt unmittelbar am Übergang Boden – Luft noch eine laminare Unterschicht. Für das Grenzflächenklima an Blattoberflächen bzw. für die Ablagerungen von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (siehe Kap. 4 „Material und Methoden“) spielt diese Unterschicht eine wesentliche Rolle. Durch die Spaltöffnungen (Stomata) der Assimilationsorgane sind Pflanzen in der Lage, Spurengase aufzunehmen bzw. abzugeben. Somit stellen die Pflanzen ein Absorptionsmedium dar. In der Grundschicht (Planetarische Grenzschicht) erfolgt der Austausch von Wärme, Wasser und Luftinhaltsstoffen zwischen Erdoberfläche und Atmosphäre.

3.2.3 Immission

Die durch die Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse verursachten Emissionen können je nach Ableitbedingungen (Schornsteinhöhe und –durchmesser, Abgastemperatur und –feuchte, freier Abtransport der Schadstoffe in die „freie“ Luftströmung) und klimatischen Parametern (Inversionswetterlagen, Lufttemperatur und –feuchte etc.) an Orten zu Immissionen führen, die weit von Emittenten entfernt liegen. Im Gegensatz zu den luftverunreinigenden Schadstoffen (z.B. Schwefel- und Stickstoffverbindungen), die über große Entfernungen transportiert werden können, sind die hochreaktiven Fluorverbindungen von lokaler und in Einzelfällen regionaler Bedeutung (Halbwachs et al., 2001). Einen bundesweiten „Hot spot“ für die Immissionen von Fluor stellt das Untersuchungsgebiet der Stadt Ransbach-Baumbach im Westerwald dar. Die wechselnden Eigenschaften der Atmosphäre mit den ablaufenden, zeitlich und räumlich stark veränderbaren meteorologischen Prozessen bilden die primären Faktoren bei der Frage:

„Wann wird aus einer Emission eine Immission?“

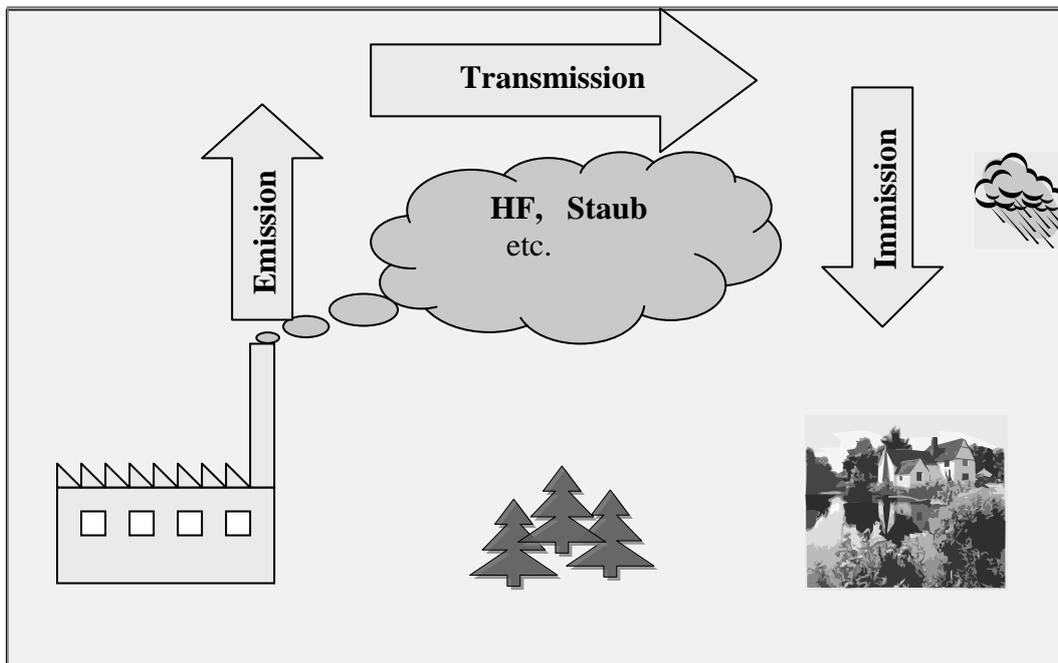
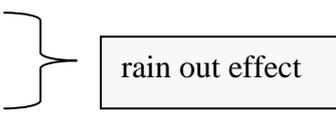


Abb. 3.2.3-1: Schematische Darstellung der Vorgänge: Emission, Transmission, Immission

Für die Transmission verantwortliche Größen sind:

- Windrichtung
- Windgeschwindigkeit
- Homogenität des Geschwindigkeitsvektors (Böigkeit)
- Inversionswetterlagen (Smog, verhindert vertikaler Luftmassenaustausch)
- Dynamische Turbulenzen (Orografie)
- Thermische Turbulenzen (Bodendeckung)
- Atmosphärische Diffusion

Hinsichtlich der Immissionen sind zu den o.g. bestimmenden Faktoren der meteorologischen Größen noch die atmosphärischen Selbstreinigungsprozesse

- Sedimentation
 - Auswaschen
 - Ausregnen
- 
- The diagram shows three bullet points: '➤ Sedimentation', '➤ Auswaschen', and '➤ Ausregnen'. A large right-facing curly bracket groups these three items. To the right of the bracket is a rectangular box with the text 'rain out effect' inside.

sowie die chemischen Umwandlungen Luft verunreinigender Stoffe maßgebend.

Von überregionaler Bedeutung sind auch die Stoffe, die aufgrund ihrer langen atmosphärischen Lebensdauer (τ) mehrere Monate bis Jahre in der Atmosphäre verweilen und somit, bedingt durch vertikale und horizontale Luftmassenbewegungen, zu einer globalen Verteilung der Gase in der Atmosphäre führen. Hier wären u.a. die klimawirksamen Gase Carbondioxid, CO_2 , Methan, CH_4 , Distickstoffoxid, N_2O , etc. zu nennen.

3.3 Wirkung der Fluoride auf heterotrophe Lebensformen

3.3.1 Toxizität

Toxikologische Bewertung von Fluorwasserstoff in der Atmosphäre. Nach der TA-Luft 2002 darf als Schutz vor erheblichen Nachteilen $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ HF (gemittelt über 1 Jahr) und als Schutz vor erheblichen Nachteilen durch Schädigung sehr empfindlicher Tiere, Pflanzen und Sachgüter der Grenzwert von $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$, HF, nicht überschritten werden. Aufgrund der spezifischen

toxikologischen Wirkungen, die von fluorhaltigen Verbindungen auf allen Organisationsebenen der Flora und Fauna entfaltet werden können, sind Fluoride von hoher ökotoxischer Relevanz und daher in vielen Teilen der Welt ein beachtliches Umweltproblem (Halbwachs et al., 2001). Nach Hapke (2001) erfolgt die enterale Absorption der Fluoride (Fluor-Ionen passieren biologische Membranen) schnell und kann die Ursache akuter Vergiftungen sein. Diese Erscheinungen sind bedingt durch die eine sofortige Bildung des unlöslichen Kalziumfluorid (CaF_2). Durch Inaktivierung des körpereigenen Ca^{2+} werden zahlreiche Enzyme in ihrer Aktivität und die Funktion vieler biologischer Membranen gestört (Hapke, 2001).

3.3.1.1 Nutztiere

Durch den Fluorgehalt der Gaskultur lässt sich eine Aussage über das mögliche Risiko für die Weideviehhaltung ableiten, da zwischen der Fluoridmenge im Futter und der dadurch verursachten Fluorintoxikation (Fluorose) der Weidetiere eine direkte Beziehung steht (Scholl, 1971). Bei den Herbivoren kann die Aufnahme von Fluorid über die Nahrungskette zur Akkumulation von derselben führen mit den konzentrationsabhängigen Folgeerscheinungen der Zahn- und später Knochenfluorose als chronische Vergiftungserscheinung. Bei einer Aufnahmerate von $> 6,0 \text{ mg kg}^{-1}$ Körpermasse und Tag kann die Aufnahme von Fluorid zu akuten Vergiftungserscheinungen und bei einer Aufnahmerate von $60 \pm 10 \text{ mg kg}^{-1}$ Körpermasse und Tag (LD_{50}) zum Tode führen (VDI, 2001). Wenn das Futter der Rinder mehr als $40 \text{ mg Fluor kg}^{-1}$ Trockenmasse enthält, was einer Tagesdosis von etwa 1 mg kg^{-1} Körpergewicht entspricht, erkranken diese (Hapke, 2001). Neben den aufgeführten Vergiftungserscheinungen kann es durch erhöhte Aufnahme von fluorhaltigen Futterpflanzen bei Rindern und Schafen zu einer Störung in der Fruchtbarkeit sowie zu einem Rückgang der Milch- und Fleischproduktion kommen.

3.3.1.2 Mensch

Nach dem European Union risk assessment report, Vol. 8, (2001), bewegen sich die Hinweise auf Wirkungen beim Menschen im Bereich mit der Größenordnung mg m^{-3} :

- Irritationen an Haut, Nasenschleimhaut und Augen bei Durchschnittskonzentrationen von $1,16 \text{ mg m}^{-3}$.

- Gesunde männliche Nichtraucher, Exposition gegenüber $0,6 \text{ mg m}^{-3}$ für 1 Stunde, "Lungenspülung" (Lavage): Signifikanter Anstieg von Myeloperoxidase und E-Selectin in der Bronchialfraktion der Spülung (Lund et al., 1999).
- Mit $30 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ wird die geringste akut wirksame Dosis angegeben und bezieht sich auf Effekte am Auge (RIVM, 1989).
- Untersuchungen in den Niederlanden zeigten, dass bei Konzentrationen von $3 - 16 \text{ mg m}^{-3}$ gasförmiger Fluoride aus einem HF-emittierenden Betrieb die Lungenfunktion der benachbart lebenden Kinder normal war (RIVM, 1989).

Für die inhalative chronische Exposition wurde ein NOAEL (no observed adverse effect level) an Ratten bestimmt (OECD assessment). Dieser liegt bei $720 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (European Union risk assessment report, Vol. 8, 2001). Aus diesem NOAEL für die chronische Exposition an der Ratte kann über die Sicherheitsfaktoren SF_c und SF_d der BBodSchV ein $NOAEL_e$ für die empfindlichste Bevölkerungsgruppe (Kinder) analog zur BMU, Bekanntmachung über Methoden und Maßstäbe für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmewerte nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 18.6.1999, Bundesanzeiger vom 28.8.1999, Nr. 161a von $7,2 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ abgeleitet werden. Als Sicherheitsfaktoren für SF_c und SF_d wurde der Faktor 10 angenommen. Somit sollte es bei einer Umgebungskonzentration von ca. $7 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ HF in der Luft noch nicht zu nachteiligen Effekten beim Menschen kommen.

3.4 Bedeutung der Fluor-Immissionen für die Vegetation

Die pflanzenschädigende Wirkung von Hydrogenfluorid wurde bereits im vorigen Jahrhundert in der Umgebung von Düngemittelfabriken, Glas- und Emailwerken sowie Ziegeleien erkannt. Fluor zählt zu den reaktionsfähigsten chemischen Verbindungen, die bereits bei geringen Immissionswerten zu Wuchsbehinderungen bei Pflanzen führen.

3.4.1 Wirkungsmechanismus bei Höheren Pflanzen

Fluorid vermag Enzymreaktionen zu hemmen, so dass physiologische Schädigungen der Pflanze auch ohne äußerlich erkennbare Symptome möglich sind (Van Haut und Krause, 1983). Bereits bei geringen Fluorkonzentrationen werden zahlreiche Enzyme verschiedener Stoffwechselwege

gehemmt, wobei nach der Richtlinie VDI 2310 Blatt 3 (1989) detaillierte Kenntnisse über die Einflüsse auf Glykolyse sowie Gluconeogenese vorliegen.

3.4.1.1 Aufnahme

Prinzipiell kommen für die Fluoraufnahme durch die Pflanze mehrere Pfade in Frage (Halbwachs et al., 2001): die Aufnahme aus Wasser oder der Bodenlösung über die Wurzeln, das Eindringen gasförmiger Fluorverbindungen durch die Stomata, und die Diffusion der Lösungsprodukte gas- und partikelförmiger Fluorverbindungen durch die Cuticula. Die Gefährdung der Vegetation durch Fluorderivate ergibt sich fast ausschließlich über den Gasaustausch der Blattorgane. Hierbei erfolgt der Gasaustausch bzw. Aufnahme von Fluorverbindungen überwiegend über die Blattöffnungen (Stomata). Die Stomata erlauben den Gasaustausch zwischen der Außenluft und den photosynthetisch aktiven Zellen im Blatt (Campbell et al., 1998). Die gasförmigen Fluorverbindungen, die über die Stomata aufgenommen werden, können sich in den Blattorganen anreichern. Für diese Anreicherung von Fluorderivaten in den Blattorganen sind insbesondere Faktoren wie Dauer und Konzentration der Exposition sowie die Pflanzenart von Bedeutung. Je nach Pflanzenart ist eine mehr oder weniger hohe Anreicherung möglich. Bei den empfindlicheren Pflanzen treten bereits bei kurzer Exposition mit hohen Dosen an Fluorwasserstoff (HF) erhebliche Schädigungen auf. Bei weniger empfindlichen Pflanzen wird durch die Aufnahme von Fluorwasserstoff der Stoffwechsel der geschädigten Blattorgane sehr schnell eingestellt, wodurch eine weitere Aufnahme verhindert wird. Der Weg der Fluorverbindungen aus der Atmosphäre durch die Stomata, den interzellulären Gasraum, wird durch Diffusion zurückgelegt. Nach einer Ableitung des Fickschen Gesetzes gilt für einen Diffusionsfluss I über eine bestimmte Strecke:

$$I = \frac{\Delta C}{R},$$

mit I als die pro Zeit- und Flächeneinheit diffundierende Substanzmenge, ΔC als Diffusionsgradient, Differenz zwischen Anfangs- und Endpunkt, und R als Diffusionswiderstand (Heldt, 1996). Vgl. Anlehnung an das Ohmsche Gesetz mit $I = \frac{U}{R}$, (I als Strom, Spannung U als Potentialdifferenz und dem el. Widerstand R).

3.4.1.2 Transport und Verteilung

Über die Wurzeln können aufgenommene Fluoride mit dem Transpirationsstrom in die oberirdischen Pflanzenteile und über das Xylem sowie durch den symplasmatischen und apoplasmatischen Transport in die Spitzen- oder Randpartien der Blattoorgane verlagert werden (VDI 1989). Die effektivste Form des Fluoreintrages von gasförmigen Fluorwasserstoff stellt die Aufnahme über die Stomata der Blattoorgane dar (Halbwachs et al., 2001). Bei den überwiegend durch die Stomata aufgenommenen Fluorverbindungen gelangt das Fluorid in die Interzellularräume und löst sich dort im Imbibitionswasser der Zellwände und tritt somit in Kontakt mit der äußeren Plasmagrenzschicht, dem Plasmalemma. Anschließend erfolgt eine Verlagerung der gelösten Fluorverbindungen mit dem Transpirationsstrom in weitere Organe. Nach Halbwachs et al. (2001) induzieren längerfristig einwirkende Fluorimmissionen häufig ein Schließen der Stomata, was negative Auswirkungen auf den Transpirationsstrom im Leitgewebe und damit auch die Wasserbewegung und Nährelementversorgung vor allem der oberen Kronenbereiche von Bäumen zur Folge hat.

3.4.1.3 Schädigungsverlauf

Die Normalgehalte von Fluorid (F^-) in Pflanzen betragen zwischen 5 und 50 ppm, wobei einige Pflanzenfamilien, z.B. *Theaceae* (Teegewächse) deutlich höhere Konzentrationen aufweisen können. Die meisten Arten ertragen Immissionskonzentrationen von 5 bis $10 \mu g F^- m^{-3}$ ohne größere Schädigung. Bei einer Überschreitung dieser Werte treten typische Fluorschäden in Form von Spitzen- und Randnekrosen der Blätter auf (Hock et al. 1995). Kurzfristige HF-Konzentrationen oberhalb von $10 mg m^{-3}$ in der Luft können bereits ausreichen, um Blattschädigungen in Form von Blattnekrosen auszulösen. Nachdem die Fluoridionen aus der Zellwand in den Protoplasten eingedrungen sind, ist mit weiteren Schädwirkungen zu rechnen. Innerhalb des Blattes können auch länger anhaltende niedrigere Konzentrationen von $1 mg m^{-3}$ zu erstgenannten Schädigungen führen, da sich in den Blättern Fluorid anreichert. Enzymreaktionen werden gehemmt, mit der Folge, dass physiologische Schädigungen der Pflanze auch ohne äußerlich erkennbare Schädigungen möglich sind. In der Pflanze wird Fluor, das hier in ionogener Form vorliegt, nicht entgiftet. Der Phytotoxizitätsgrad ist im Vergleich zu SO_2 ungleich größer, da sich Fluor besonders stark in den Chloroplasten anreichert. Fluor reichert sich am stärksten an basischen Kompartimenten (Thylakoidstroma) mit einem pH-Wert

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

um 8 bei Belichtung an. Im Allgemeinen weisen die aufnehmenden Pflanzenorgane jeweils die höchsten Fluorgehalte aus (VDI, 1989).

Die Klassifikation für die Einwirkung von Hydrogenfluorid auf verschiedene Organisationsstufen ist nach der VDI 2310 Blatt 3(1989) wie folgt:

Tab.3.4-1: Klassifikation der Wirkungen von Fluorwasserstoff auf die einzelnen Organisationsstufen der Pflanzen

Organisationsstufe			
Zelle	Gewebe und Organ	Organismus	Pflanzengemeinschaft/ Ökosysteme
Aufnahme des Fluors durch die Zelle	Aufnahme des Fluors durch Gewebe bzw. Organe	Veränderungen des Pflanzenwachstums	Änderungen der genetischen Struktur innerhalb von Arten
Anreicherung in einzelnen Zellorganellen	Anreicherung spez. in Blatträndern und -spitzen durch sekundäre Verlagerung	Erhöhte Anfälligkeit gegenüber abiotischen und biotischen Stressfaktoren	Verschiebung in der Zusammensetzung und Artenverarmung
Aktivitätsänderungen bei Enzymen		Störungen in der Fruktifikation	Gefährdung von Konsumenten und Destruenten
Änderungen im Stoffwechsel		Ertrags- und Qualitätsminderungen	Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit von Ökosystemen einschließlich ihrer Stabilität und Befähigung zur Selbstregulierung
Substrukturelle Veränderungen an Zellorganellen	Änderung in der Photosynthese, Respiration und Transpiration	Veränderungen in der Konkurrenzkraft	
Veränderung der Zellstruktur		Pflanzentod	
Störung der Zellfunktionen	Veränderung von Wachstum und Entwicklung einzelner Organe	Tiergefährdende Fluoranreicherung in Futterpflanzen	
Zelltod	Verfärbungen und Chlorosen Nekrosen		

3.5 Grenz- und Richtwerte

3.5.1 Grenzwerte für Landwirtschaftliche Nutztiere

Die nachfolgende Tabelle stellt die Dosisabhängigkeit der Wirkungen nach einer Fluoridaufnahme bei Nutztieren dar (VDI, 2001).

Tab. 3.5-1: Dosisabhängigkeit der Wirkungen nach einer Fluoridaufnahme bei Nutztieren nach der VDI (2001).

Dosisabhängigkeit bei Nutztieren (Rinder)	Fluorid – Aufnahme [mg kg⁻¹ Körpermasse und Tag]
Ohne erkennbare Wirkung	< 0,7
Zahnfluorose	≥ 0,7 < 1,2
Zahn- und Knochenfluorose (chronische Vergiftung)	≥ 1,2 < 6,0
Akute Vergiftung	≥ 6,0
Tod	60 ±10 (LD ₅₀)

3.5.2 Grenzwerte für die Vegetation

Bei weniger empfindlichen Pflanzen wird durch die Aufnahme von Fluorwasserstoff der Stoffwechsel der geschädigten Blattorgane sehr schnell eingestellt, wodurch eine weitere Aufnahme verhindert wird. Die praktische Unmöglichkeit, für jede einzelne Pflanzenart eine Beziehung zwischen Schadstoffdosis und Reaktion herzustellen, führte nach Halbwachs et al. (2001) zur Bildung von drei Empfindlichkeitsgruppen, und zwar „sehr empfindliche“, „empfindliche“ und „weniger empfindliche“ Pflanzen. Aus diesem Grund werden je nach Pflanzenart unterschiedliche Schwellenwerte festgelegt. Die Schwellenwerte sind nach der VDI (1989) wie folgt abgeleitet:

- sehr empfindliche Pflanzen 30 µg g⁻¹ TS
- empfindliche Pflanzen 60 µg g⁻¹ TS
- weniger empfindliche Pflanzen 80 µg g⁻¹ TS

Eine Auflistung mitteleuropäischer Pflanzenarten mit unterschiedlicher relativer Empfindlichkeit gegenüber Fluorwasserstoff (HF) findet sich u.a. bei van Haut und Krause (1983). Die

nachfolgende Abbildung zeigt eine sehr stark geschädigte *Thuja orientalis* L. am Messfeld „Desperweg 2“. Die Messfelder bzw. Immissionspunkte werden im Kapitel 4 erläutert.



Abb. 3.5.2-1: Blick auf das Messfeld „Desperweg 2“ mit einer sehr stark geschädigten *Thuja orientalis* L. (rechts im Bild).

MIK – Werte

Als maximale Immissionskonzentration - MIK - zum Schutze der Vegetation gegenüber Fluorwasserstoff wurden nach der Richtlinie VDI 2310 Blatt 3 (1989) folgende MIK–Werte abgeleitet:

Tab. 3.5-2: Grenzwerte für Fluorwasserstoff (MIK–Werte in $\mu\text{g m}^{-3}$) zum Schutze der Vegetation (nach VDI–Richtlinie 2310 Bl. 3, 1989)

Empfindlichkeitsstufe	Einwirkungsdauer		
	1 Tag	1 Monat	Vegetationsperiode (7 Monate)
Sehr empfindliche Pflanzen	1,0	0,3	0,2
Empfindliche Pflanzen	2,0	0,6	0,4
Weniger empfindliche Pflanzen	7,5	2,5	1,2

Mit den MIK-Werten für die gesamte Vegetationsperiode (April bis Oktober) wird nach van Haut und Krause (1983) dem Einfluss lang anhaltender niedriger HF-Konzentrationen Rechnung getragen, und zwar für die Wachstumszeit, in der Fluorwasserstoff besonders stark von den Pflanzen aufgenommen wird. Bei Einhaltung der in o.g. Tabelle aufgeführten Langzeitwerte (Mittelwerte) ist nach heutigem Wissensstand sowohl der Schutz von Pflanzen als auch der in der Nahrungskette folgenden Glieder gewährleistet (Halbwachs et al., 2001).

3.6 Bioindikation

Sobald bei einem Organismus ein bestimmter Umweltfaktor außerhalb des Toleranzbereiches bzw. im suboptimalen Bereich liegt, zeigt dieser Organismus, z.B. eine Pflanze, eine bestimmte spezifische Reaktion. Von Bioindikation spricht man, wenn sich in Folge der Wirkung ein Rückschluss auf die Ursache ableiten lässt. Auf Grund der lückenlosen zeitlichen Erfassung durch ein Biomonitoringverfahren unter Berücksichtigung der pflanzlichen Reaktionsmechanismen ist das Verfahren eine sehr leistungsfähige Ergänzung der direkten physiko-chemischen Luftanalysen. Das Verfahren der standardisierten Graskultur wird zur Feststellung der Immissionsrate bei der Beurteilung von Pflanzenschädigungen herangezogen. Bei dem Verfahren der standardisierten Graskultur kann auf der Grundlage, der von einem biologischen Indikator als standardisiertem Objekt aufgenommenen Fluorkonzentration die Gefährdung einer Vielzahl pflanzlicher Organismen beurteilt werden. Das Verfahren zur Bestimmung der Immissionswirkdosis von gasförmigem Fluorid erfolgt unter weitgehend normierten Bedingungen. Hierbei erstreckt sich die Normierung der Einflussfaktoren auf die gezielte Auswahl der Grassorte und Anzuchterde. Die Standardisierung bestimmt die Aussaat und Anzucht, Schnittfolge, Wasser- und Nährstoffversorgung sowie die Expositionstechnik. Als biologischer Indikator dient u.a. Welsches Weidelgras (*Lolium multiflorum* Lam. ssp., Sorte Lema). Die Graskulturen werden im geschnittenen Zustand exponiert. Das am Expositionsort nachgewachsene Gras dient als Akzeptor (Akkumulationsindikator) zur Ermittlung der Immissions-Wirkdosis für Fluorid. Nach der Expositionsdauer wird das Gras geschnitten und zur Analyse vorbereitet. Die anschließende Analyse erfolgt mit Hilfe einer ionenselektiven Elektrode. Der gemessene Fluorgehalt im Pflanzenmaterial wird in $\mu\text{g F g}^{-1}$ Trockensubstanz (ppm) angegeben.

3.6.1 Begriffsdefinitionen

Bioindikatoren sind Organismen oder Organismengemeinschaften, die auf Umwelteinflüsse mit Veränderungen ihrer Lebensfunktionen, ihrer Strukturen und / oder ihrer chemischen Zusammensetzung reagieren und damit Rückschlüsse auf den Zustand der Umwelt ermöglichen (Arndt, 2001). Bei der Bioindikation unterscheidet man hinsichtlich der Testorganismen zwischen Reaktions- und Akkumulationsindikatoren. Als Reaktionsindikatoren sind Wirkungsindikatoren zu nennen, welche bereits bei geringer Schadstoffaufnahme Schädigungen (Nekrosen, Chlorosen etc.) aufweisen. Ein Beispiel für die Indikation mittels Reaktionsindikators ist der Einsatz von Gladiolen im Immissionsgebiet. Akkumulationsindikatoren hingegen können Schadstoffe signifikant über das Umgebungsniveau, ohne erkennbare äußere Schädigungen, anreichern (akkumulieren) und eine anschließenden Analytik, z.B. mit einer ionenselektiven Elektrode nach der VDI (1981) ermöglichen. Als Akkumulationsindikatoren für Fluorwasserstoff ist z.B. das Welsche Weidelgras zu nennen.

3.6.2 Pflanzliche Bioindikationsverfahren

Beim Einsatz von Bioindikationsverfahren mit standardisierten Graskulturen ist auf ökologische Übertragbarkeit (Repräsentanz), Sensitivität (Reizschwellenwert, Auflösungsvermögen), Spezifität (Stoff- und/oder Reaktionsspezifität), Exaktheit (Messwert und Wirkung) sowie die zeitliche und räumliche Übertragbarkeit zu achten.

3.6.2.1 Pflanzen als Bioindikatoren

Nach Halbwachs und Arndt (1991) ist der Einsatz von Indikatororganismen aus dem Florenbereich deshalb nicht zufällig, weil Pflanzen meist in entsprechender Anzahl vorhanden sind, ihre Umweltansprüche relativ leicht erfasst und beurteilt werden können und die meisten Pflanzen den Vorteil einer starken Standortgebundenheit aufweisen. Bei der Standortsuche für den Tonabbau waren neben den geomorphologischen und geologischen Karten bereits in der Historie die Hinweise der „Ton- oder Lehmanzeiger“ hilfreich. Hierbei handelt es sich um Pflanzenarten, die stauende Nässe vertragen und durch ihre Anwesenheit einen Hinweis auf einen Lehm- oder Tonboden geben. Typische Vertreter dieser Pflanzen sind der Klatschmohn und der Huflattich (Bender, 2004).

3.6.2.2 Einteilung der Verfahren

3.6.2.2.1 Aktives Biomonitoring

Das Verfahren, Graskulturen pro Vegetationsperiode an exponierten Immissionspunkten nacheinander zu exponieren, wurde bereits Ende der 1960er Jahre entwickelt (Scholl, 1971). Bei einem aktiven Monitoringverfahren werden ausgewählte Pflanzen an exponierten Stellen der Außenluft ausgesetzt. Nach einer in der VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 festgelegten Anzucht und Expositionsdauer werden diese Pflanzen auf Schäden hin untersucht und danach einem Analysengang unterworfen (VDI, 2003). Mit Hilfe des Biomonitoringverfahrens lassen sich sehr unterschiedliche Schadstoffe bewerten. Richtlinien für Biomonitoringverfahren gibt es u.a. zur Beurteilung der Schwermetalldepositionen, der Ozonkonzentration und der Fluorwasserstoffkonzentration. Der Vorteil beim aktiven Biomonitoring, Pflanzen als Bioindikatoren einzusetzen liegt an der Standardisierung des Verfahrens. Die hohe Nachweisempfindlichkeit für immissionsbedingte Anreicherungen, die mehrmalige Exposition von Graskulturen an einem Ort und der hierdurch bedingten Interpretationsmöglichkeit eines räumlich- und zeitlichen Immissionsprofiles, sind weitere Vorteile des aktiven Biomonitoring. Der Nachteil des Einsatzes einer standardisierten Graskultur ist durch die Vegetationszeit der Kulturen bestimmt. Hiernach sind diese Kulturen nur für einen begrenzten Zeitraum, z.B. im Untersuchungszeitraum 2007 von April bis Oktober, auswertbar. Gegenüber dem nachfolgenden Verfahren (passives Biomonitoring) sind durch die Standardisierung der Graskulturen die Grundgehalte immissionsbedingter Anreicherung von Schadstoffen konstanter, die Vergleichbarkeit aufgrund des gleichen Entwicklungs- und Versorgungsstand (Nährstoff- und Bodenverhältnisse), gegenüber bodenständigen Pflanzen, besser (VDI 2003). Ein weiterer Vorteil beim aktiven Biomonitoring ist die freie Immissionspunktwahl.

3.6.2.2.2 Passives Biomonitoring

Beim passiven Biomonitoring werden bodenständige Pflanzen auf Abweichungen, Schädigungen etc. von ihrem Normalverhalten untersucht. Bei der natürlichen Flora können jedoch die Grundgehalte eines Stoffes von Pflanze zu Pflanze abweichen. Hierdurch wird eine Zuordnung, auch durch das Fehlen eines zeitlichen Bezuges zum Emissionsereignis, erschwert.

3.6.2.3 Wirkungskriterien

Das Ergebnis einer Fluoranalyse von Pflanzen als alleiniges Wirkungskriterium anzusehen ist nach Halbwachs et al. (2001) wegen der unterschiedlichen Empfindlichkeit der einzelnen Pflanzenarten nicht aussagekräftig. Langfristig einwirkende niedrige HF-Konzentrationen können bei relativ resistenten Pflanzen nur geringe Schädigungen, aber eine hohe Fluoranreicherung verursachen. Empfindliche Pflanzen dagegen reagieren unter den gleichen Immissionsverhältnissen oft mit stärkeren Symptomen, die Schadstoffanreicherung ist jedoch geringer (Halbwachs et al., 2001). Bezüglich der Bewertung pflanzlicher Bioindikatoren, um die Wirkungen von Immissionsbelastungen festzustellen, sind repräsentative Wirkungskriterien notwendig. Da sich die Akzeptorfläche und Biomasse durch das Wachstum der Graskulturen während der Expositionszeit verändert, wird auch die Fähigkeit, Stoffe aus der Luft aufzunehmen, beeinflusst. Folge ist, dass die Konzentration der aufgenommenen Schadstoffe verdünnt wird. Je kürzer ein Immissionsereignis vor der Probenahme liegt, desto stärker wirkt sich die Stoffkonzentration in den Graskulturen aus (vgl. Verdünnungseffekt durch das Wachstum der Biomasse, Kapitel 6). Als Wirkungskriterien können infolge dessen die Stoffwechselreaktionen selbst wie auch die Schadstoffakkumulation bewertet werden (VDI, 2003).

3.6.2.4 Multifunktioneller Einfluss auf die Wirkungsausprägung

Das gasförmige Fluor, welches überwiegend durch die Spaltöffnungen und zu einem geringen Teil über die Cuticula und die Lentizellen von Zweigen ins Blattgewebe eindringt, bedingt die Stoffwechselreaktionen bzw. die Schadstoffakkumulation. Die Aufnahme und letztendlich die Konzentration von Schadstoffen im Blatt sind von zahlreichen Faktoren abhängig (Arndt, 1984). Auf diese exo- und endogenen Faktoren wird in einem gesonderten Unterkapitel (Kapitel 3.6.5) Bezug genommen.

Ein wesentlicher Aspekt jeder Immissionswirkung bei Pflanzen ist nach Arndt (1984) seine Abhängigkeit von der Dosis. Die Dosis (K) wird definiert durch die Konzentration (C) und die Belastungszeit (t) in folgender Weise:

$$K = C * t$$

bzw. die Schwellendosis (K_S) unter Berücksichtigung der Schwellenkonzentration (C_R)

$$K_S = (C - C_R) * t$$

Neben der Konzentration (C) und der Dosis (K), die über die Belastungszeit (t) die Immissionswirkungen herbeiführen, ist auch die Anreicherungsgeschwindigkeit für die Schadwirkung an den Pflanzen verantwortlich. Die von O'Gara Anfang der 1930er Jahre aufgestellte Funktion $(C - C_R) * t = \text{konstant}$ besagt, dass zur Auslösung gleicher Schadwirkungen ein bestimmtes Produkt „ $(C - C_R) * t$ “ (O'Gara –Funktion) erforderlich ist, wobei Konzentration und Einwirkungszeit einander indirekt proportional gesetzt sind (Guderian und Grünhage, 2001). Die nachfolgende Abbildung zeigt den multifunktionellen Einfluss auf den Fluorgehalt im Blattgewebe.

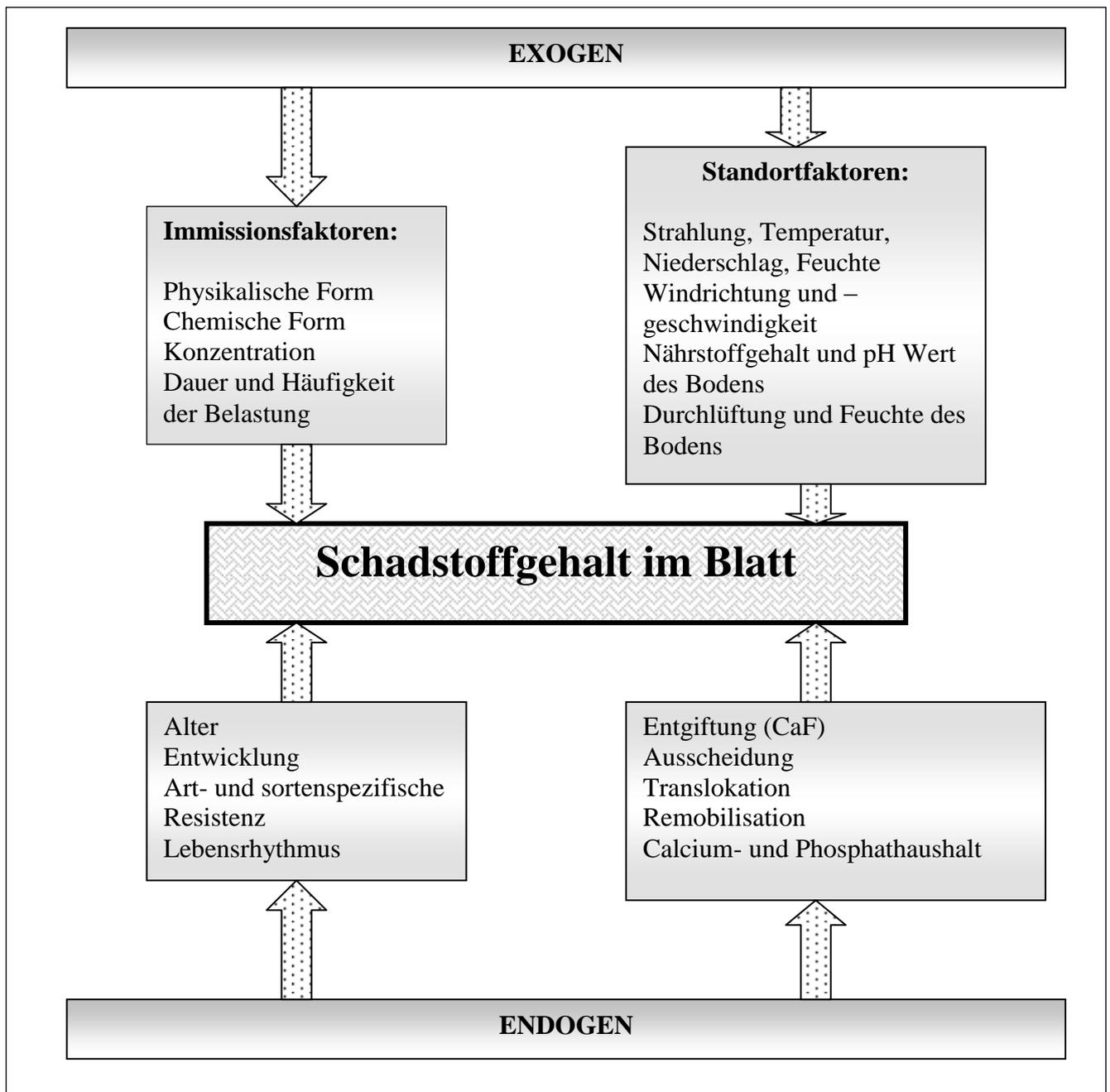


Abb. 3.6-2: Multifunktionelle Einflüsse auf den Fluorgehalt im Blattgewebe (Arndt, 1984 verändert)

Auch die empfindlichsten Pflanzen zeigen bis zu einer bestimmten Dosis keine signifikanten Abweichungen von unbelasteten Pflanzen. Erst bei einer Überschreitung der jeweiligen „Wirkungsschwelle“ wird eine Wirkung sichtbar (VDI 1989). Neben der Dosis spielen auch die Sequenz der Einwirkungen sowie die o.a. Einflüsse eine Rolle.

3.6.3 Anwendung der Bioindikation

3.6.3.1 Anwendungsbereiche

Bei der Beurteilung bezüglich der Immissionsbelastung in den Untersuchungsgebieten können im Rahmen eines Biomonitoringverfahrens Untersuchungen durchgeführt werden, um ein räumlich-zeitliches Immissionsprofil zu erstellen. Mit diesem Profil können im Rahmen von Umweltbeobachtungen emittenten- und flächenbezogene Studien erstellt werden. Betriebsstörungen können mit diesen Verfahren (aktiv und passiv) zeitnah und mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand nachgewiesen werden. Der Einsatz von Bioindikatoren ist bereits seit mehreren Dekaden bekannt und wird mit Erfolg angewendet. Das Verfahren der standardisierten Graskultur wurde beispielsweise bereits Ende der 1960er Jahre entwickelt (VDI 2003). Bei einer Immissionsmessung müssen immer die räumlichen, zeitlichen und meteorologischen Parameter berücksichtigt werden.

Die Aufgaben einer Immissionskontrolle und der Nutzen für entsprechende Genehmigungs- und Überwachungsbehörden (Aufsichtsbehörden) sind:

- Feststellung der Grundbelastung
- Emittentenanalyse
- Bauleitplanung → Gebietsfestlegung in einem Flächennutzungsplan und später in einem Bebauungsplan - BB-Plan -
- Beurteilung bei Inversionswetterlagen → Smogverordnung
- Erfolgskontrolle bei der Luftreinhaltung → Überprüfung auf Einhaltung der TA-Luft Immissionswerte

Eine Immissionskontrolle liefert nicht nur ein hervorragendes Instrument bei Genehmigungsverfahren nach dem BImSchG, sondern auch bei der Bearbeitung von Nachbarschaftsbeschwerden. Auch Planer (Architekten bzw. Anlagenbetreiber) können die Informationen hinsichtlich der Immissionssituation über die Auskunftspflicht der Behörden im

Sinne des Umweltinformationsgesetzes - UIG - anfordern und in ihre Planungen mit einbeziehen bzw. verwerten, wodurch die zum Teil sehr aufwendigen Genehmigungsverfahren zeitlich beschleunigt werden können.

3.6.3.2 Biindikation versus technische Messungen

Zum Schutz der Vegetation wurde nach der TA-Luft ein Grenzwert für die HF-Konzentration in der Außenluft von $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ formuliert. Die Basis für die gesetzlich geregelten Vorschriften zur Ermittlung der Luftqualitätsmerkmale nach der TA-Luft sind stichprobenartige Messungen der Schadstoffkonzentrationen. Nach der TA-Luft ist der jährliche Stichprobenumfang auf 13 Messungen von jeweils 30 min. Messdauer festgelegt. Durch diese Rasteruntersuchungen findet bei einer gleichmäßigen Zeitabdeckung alle 30 Tage eine Messung statt. Da industrielle Produktionsanlagen durchaus auch diskontinuierlich oder in den Nachtstunden betrieben werden können, wird die Wahrscheinlichkeit der Erfassung möglicher Spitzenemissionen eingeschränkt. In der Regel erfolgen nachts keine Probenahmen. Eine zeitlich unvollständige Abdeckung hat eine deutliche Messunsicherheit der Ergebnisse zur Folge. Durch den Einsatz von mobilen Messstationen können Untersuchungen mit einer höheren zeitlichen Abdeckung erfolgen. Ortsfeste Messstationen liefern ganzjährig, punktuelle, gegenwartsbezogene Messergebnisse von Emissionen und Immissionen. Sie sind vergleichsweise teuer, haben einen hohen betrieblichen Aufwand und lassen nur ein bestimmtes Spektrum von den Luftschadstoffen kontinuierlich überwachen.

Beim Einsatz von Biomonitoringverfahren erfolgt eine, auf die Vegetationsdauer beschränkte, flächendeckende, vergangenheitsbezogene, belastungsabhängige Immissionsabschätzung. Hierbei werden ausgewählte Pflanzen an exponierten Stellen der Außenluft ausgesetzt. Nach einer in der VDI 3957 Blatt 2 (VDI 2003) festgelegten Anzucht und Expositionsdauer werden diese Pflanzen auf Schäden hin untersucht und danach einem Analysengang unterworfen. Im Gegensatz zu den o.g. ortsfesten Messstationen lassen sich mit Biomonitoringverfahren sehr unterschiedliche Schadstoffe bewerten. Richtlinien für Biomonitoringverfahren gibt es u.a. zur Beurteilung der Schwermetalldepositionen, Ozon- und Fluorwasserstoffkonzentrationen. Ein Vergleich der chemisch-physikalischen Messverfahren zu den Biomonitoringverfahren ist in nachfolgender Tabelle aufgeführt:

Tab. 3.6-1: Vergleich der chemisch-physikalischen Messverfahren zu den Biomonitoringverfahren

Technische Messungen (chemisch-physikalisch)	Verfahren mittels Bioindikatoren
Quantitative Messung	Belastungsabhängige Abschätzung
Messung von Emissionen u. Immissionen	Immissionsabschätzung
Personal- und Kostenintensiv	Kostengünstig
Punktuelle Messung (punktuelle Aussagen)	Flächendeckende Messung mit einem Raum- Zeit Profil möglich (flächendeckende Aussagen)
Messungen sind ganzjährig möglich	In der Regel sind die Messungen an die Vegetationsperiode gebunden.
Messaussagen sind Gegenwartsbezogen	Messaussagen sind Vergangenheitsbezogen
Die Messwerte sind juristisch klar verwertbar und bieten den Überwachungsbehörden ein „sauberes“ Werkzeug für nachträgliche Anordnungen nach §17 BImSchG.	Die Messergebnisse lassen noch einen gewissen Interpretationsspielraum frei (siehe multifunktionaler Einfluss auf die Wirkungsausprägung)

3.6.4 Eingesetzte Bioindikatoren

Im Rahmen des Projekts werden zwei verschiedene Grassorten

- a) Welsches Weidelgras *Lolium multiflorum* LAM Sorte Lema (L)
- b) *Deschampsia flexuosa* (D)

eingesät und unterschiedlich lange exponiert.

Erreicht die exponierte Graskultur (*Lolium multiflorum* Lam. ssp.) nicht das in der VDI-Richtlinie 3957, Blatt 2 (VDI 2003) geforderte Mindestgewicht von zwei Gramm Trockensubstanz, dann ist diese Probe zu verwerfen. Das Verwerfen der Proben hat jedoch eine zeitliche Beurteilungslücke von 14 Tagen oder gar 4 Wochen zur Folge. In diesem Zusammenhang ist es von großem Interesse zu erfahren, wie sich die Anreicherung von Fluorid

aus der Exponierung mit HF-haltiger Luft bei niedrigeren Wachstumsraten verändert, um dennoch eine Aussage von den Analyseergebnissen dieser Proben ableiten zu können. Um das nach der VDI (2003) geforderte Mindestgewicht zu unterschreiten, wurden neben dem biologischen Indikator *Lolium multiflorum* Lam. ssp. zusätzlich Kulturen von *Lolium multiflorum* Lam. ssp. mit einem 50-%tigen Sandgemisch (Substrat / Sand) exponiert. Ferner wurden Graskulturen von *Deschampsia flexuosa* Trin. ausgebracht.

3.6.4.1 *Lolium multiflorum* Lam. (Weidelgras)

Charakteristika von *Lolium multiflorum* Lam., Welsches Weidelgras (Flora Web, 2008):

Wissenschaftlicher Name: *Lolium multiflorum* Lam.

Deutscher Name: Vielblütiges Weidelgras

Familienzugehörigkeit: Poaceae, Süßgräser

Status: eingebürgerter Neophyt

„Bestimmungshilfe/Morphologie:

30-80 cm. Halme oben u. Scheiden etwas rau. Pfl nicht rasenbildend. Blätter bis 10 mm br, in der Knospe gerollt. Ährchen 11-22-blütig, einzeln, sitzend, in 1 endstdgn Ähre, mit der Schmalseite zur Ährenachse gestellt, 1 Hüllspelze, etwa so lg wie grünhäutige Deckspelze od. kürzer (kürzer als 1/2 Ährchen). Deckspelze nicht begrannt. Ähre bis 30 cm lg, meist nickend. Ährchen bei Blüte abstehend spreizend. Staubbeutel rötl. (Flora Web, 2008).“ Nach der o.g. VDI (2003) wird für die Durchführung des Biomonitoring-Verfahrens als biologischer Indikator Welsches Weidegras (*Lolium multiflorum* Lam. ssp.) der Sorte „Lema“, wegen seiner gegenüber Fluoriden bekannten Unempfindlichkeit, eingesetzt.

3.6.4.2 *Deschampsia flexuosa* Trin.

Charakteristika von *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin., Draht-Schmieie (Flora Web, 2008):

Wissenschaftlicher Name: *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin.

Deutscher Name: Draht-Schmieie

Familienzugehörigkeit: Poaceae, Süßgräser

Status: einheimisch

„Bestimmungshilfe/Morphologie:

30-50 cm. Pfl lockerrasig. Blätter fein borstl., eingerollt, schlaff, sich "ölig glatt" anfühlend. Ährchen 2-blütig, 2-6 mm lg, Deckspelze meist 4-zählig, begrannt, das Ährchen deutl.

überragend, gekniet. Rispe sehr locker, mit je 2 geschlängelten Ästen pro Knoten“ (Flora Web, 2008).

3.6.5 Biotische und abiotische Einflüsse auf die Schädigungsrate der Bioindikatoren

3.6.5.1 Biotische Einflüsse

Der Einfluss innerer und äußerer Wachstumsfaktoren auf Immissionsstress äußert sich im art-, sorten- und individualspezifischen Resistenzverhalten der Pflanzen, das mit den Milieubedingungen und im Verlaufe der Pflanzenentwicklung großen Schwankungen unterliegt (Bücker und Guderian, 2001). Zwei Mechanismen (Vermeidung und Toleranz) bestimmen generell die pflanzliche Resistenz gegenüber Luftverunreinigungen. Nach Bücker und Guderian (2001) vermögen Vermeidungsstrategien Stressfaktoren vom Wirksamwerden auszuschließen, d.h. der Stress gelangt erst gar nicht zum Wirkort. Bei der Toleranzstrategie wird bis zu einem bestimmten Schwellenwert die Aufnahme eines Schadstoffes toleriert. Durch die Aufnahme gasförmiger Schadstoffe können bei Pflanzen das Wachstum und die Entwicklung beeinflusst werden. Hierdurch können zahlreiche Wirt – Parasit – Interaktionen durch die Immissionen bzw. die Aufnahme von Luftschadstoffen verändert werden. In den überwiegenden Fällen führen die Immissionen von Luftschadstoffen zu einer endogenen Abwehr des Wirtes mit der Folge, dass es zu einer Verstärkung der Krankheits- oder Befallssymptome kommt (Hock et. al, 1995). Als Reaktion auf diese exogenen Einflüsse bilden Pflanzen eine Hypersensitivität aus. Die Hypersensitivität ist eine spezifische Reaktion von Wirtspflanzen gegenüber Parasiten (Pilze etc.), die zu einer Resistenz führt. Um die Eindringstelle sterben bei einer Infektion einige Wirtszellen samt dem Pathogen ab. Als typisches Erscheinungsbild sind Nekrosen um die Penetrationsstellen des befallenen Gewebes zu sehen (Bahadir et al. 1995).

3.6.5.2 Abiotische Einflüsse

Nach Bücker und Guderian (2001) werden die exogenen abiotischen Faktoren, die die Reaktion von Pflanzen auf den Immissionseinfluss modifizieren in edaphische und klimatische untergliedert. Die edaphischen Faktoren untergliedern sich nach Bodenstruktur, -feuchtigkeit, -luft, -temperatur, Nährstoffe, Salzkonzentration und Azidität der Bodenlösung. Zu den klimatischen Faktoren zählen Wind, Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit Licht und Azidität des Regenwassers (Bücker und Guderian, 2001).

3.6.5.2.1 Licht / Temperatur / Strahlung

Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass Pflanzen mit zunehmender Lichtintensität zu einer stärkeren Akkumulation von Fluor neigen (VDI 1989). Das Licht stimuliert die Schließzellen der Stomata dazu, Kaliumionen anzureichern und turgeszent zu werden. Das Öffnen und Schließen der Stomata wird durch Veränderungen des Turgordrucks hervorgerufen. Hierbei löst ein Rezeptor für blaues Licht, der sich wahrscheinlich in der Plasmamembran der Schließzellen befindet, diese Reaktion aus (Campbell et al., 1998). Nach Campbell et al. stimuliert dieser aktivierte Blaulichtsensor wiederum die ATP-getriebenen Protonenpumpen in der Plasmamembran der Schließzellen mit der Folge, dass die Aufnahme von K^+ -Ionen in Gang gesetzt wird. Durch diese reversible Aufnahme und Abgabe von Kaliumionen wird das Öffnen bzw. Schließen der Stomata chemiosmotisch gesteuert. Licht führt somit primär zu einer erhöhten stomatären Öffnungsweite. Mit stärkerer Einstrahlung geht in der Regel eine Temperaturerhöhung einher. Der Stoffwechsel und damit der Gasaustausch nehmen durch eine steigende Umgebungstemperatur zu. Hierdurch steigt in der Regel auch die Schädigungsrate an. Dieser Temperatureinfluss gilt jedoch nur innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches von ca. 5°C – ca. 32°C. Bei Wassermangel und steigenden Temperaturen schließt die Pflanze zum Schutz vor dem Austrocknen die Stomata teilweise oder vollständig mit der Folge, dass die Photosynthese gedrosselt oder ausgeschaltet wird (Heldt, 1996). Durch den Einfluss der Sonnenstrahlen entstehen aus Stickoxiden Photooxidantien, deren Leitsubstanzen u.a. Peroxyacetylnitrat (PAN) und Ozon sind. Photooxidantien können bei einer Immission auf die Pflanzen die Cuticula, angreifen bzw. zerstören. Hierdurch wird die Durchlässigkeit der äußeren Epidermis erhöht, mit der Folge, dass zusätzliche Schadstoffe in den Organismus eindringen können.

Auf Pflanzen wirken, neben der Strahlung, als natürliche abiotische Stressfaktoren:

- trockene und heiße Witterung,
- sehr kalte oder zu warme Winter,
- Spät- und Frühfröste,

sowie

- extreme Temperatursprünge

ein (Schüler, 1984).

Die nachfolgende Tabelle stellt die Bedeutung der Temperatur für Pflanzen dar:

Tab. 3.6.5-1: Bedeutung der Temperatur für die Pflanzen (Stahr, verändert 2007)

Temperatur [°C]	Wirkung
0	Gefrierpunkt
4 - 5	„biologischer Nullpunkt“
≥ 5 - ≤ 32	Normalbereich
> 32	Hitzeschäden bilden sich aus
ca. 45	Hitzetod der Blätter, Wurzeln; Eiweißgerinnung

Die Lufttemperatur nimmt Einfluss auf die Stomataöffnung und damit auf die Schadstoffaufnahme. Interaktionen von Temperatur und Luftschadstoffen sind nach Bücken und Guderian (2001) jedoch auch im Metabolismus der Pflanzen zu erwarten, Abwehr-, Kompensations- und Entgiftungsprozesse stützen sich auf temperaturabhängige enzymatische Prozesse.

3.6.5.2.2 Luftfeuchte

Die Luftfeuchte beeinflusst ebenfalls die stomatare Öffnungsweite über einen „Feed-Forward“-Mechanismus: Niedrige Luftfeuchten vergrößern die Differenz zwischen dem Wassersättigungsdefizit in der Atmosphäre und dem Blatt und führen tendenziell zu einem Stomataschluss als Schutz vor Austrocknung, während die Stomata bei hoher Luftfeuchte tendenziell weiter geöffnet sind. Trockene Luft führt demnach zu einem Stomataschluss, während feuchte Luft die Stomataöffnung und damit die Schadstoffaufnahme begünstigt (Bücken und Guderian, 2001). Die Reaktionen treten nach Bücken und Guderian (2001) bei Veränderungen der Luftfeuchte bereits innerhalb sehr kurzer Zeitspannen auf und sind unabhängig vom Bodenwassergehalt.

3.6.5.2.3 Windgeschwindigkeit

Da zwischen Wirkdosis und Windgeschwindigkeit eine Korrelation besteht, kann hierdurch indirekt ein Zusammenhang zwischen Emissionsrate und Wirkdosis abgeleitet werden (Scholl, 1978). Höhere Windgeschwindigkeiten bewirken einen stärkeren Schadstoffeintrag auf die

Pflanze, da die Depositionswiderstände erniedrigt werden. Ein Heranführen von z.B. trockener und warmer Luft an die Pflanze lässt die Stomata schließen, da hierdurch in der Regel die Luftfeuchte herabgesetzt wird. Ein Heranführen von feuchter, mit Schadstoff beladener Luft kann das Gegenteil bewirken. Die Windgeschwindigkeit an der planetaren Grenzfläche wird durch die Orographie des Geländes und durch die Gebäude in der unmittelbaren Umgebung der Pflanzen beeinflusst. Im Windschatten von Gebäuden auf der Lee-Seite kann die Windgeschwindigkeit bis auf Null reduziert werden. Auf der anderen Seite kann es durch eine dichte Bebauung in Ballungszentren von Städten, innerhalb der Häuserzeilen, zu Düseneffekten mit einer vielfachen Erhöhung der Windgeschwindigkeiten kommen.

3.6.5.2.4 Niederschlag

In der Atmosphäre vorhandene, anthropogen erzeugte, fluorhaltige Verbindungen, in der Regel aus Industriebetrieben emittierter Fluorwasserstoff, können mit den Niederschlägen aus der Atmosphäre durch Sorption und Sedimentation „ausgewaschen“ werden. Durch den auf diese Weise in den Boden verfrachteten Schadstoff kann es über die Jahre zu einer Akkumulation kommen. Hierbei spielt jedoch nur der pflanzenverfügbare Anteil von Fluor eine Rolle. Dieser wird durch die Mobilität des Fluors im Boden bestimmt. Der pflanzenverfügbare Anteil wird bestimmt von der Menge und Löslichkeit der eingetragenen Fluorverbindungen und den Eigenschaften der Böden (Ton, Humus Carbonatgehalt, pH-Wert etc.) (VDI, 1989). Nach Zimmermann (1982) übt die Menge und Häufigkeit von Niederschlägen einen entscheidenden Einfluss auf die Erfassung von Immissionen mit Hilfe von Akkumulationsindikatoren aus.

3.6.5.2.5 Nährstoffe

Der Calcium- und Phosphathaushalt einer Pflanze bestimmt wesentlich die Fluoraufnahme. Phosphat wird im Dunkeln wie auch im Licht von dem Pflanzengewebe stärker aufgenommen, wenn dieses mittels NaF vorbelastet ist. Ist auch noch genügend Calcium in der Pflanze enthalten, wird die Phosphataufnahme weiter erhöht (Arndt, 1984). Der Nährstoffgehalt eines Bodens bestimmt als exogener Faktor den Schadstoffgehalt der Pflanze mit. Ist das Nährstoffangebot gering, wird der Zuwachs der Biomasse ebenfalls reduziert.

3.6.5.2.6 pH-Wert

In Böden kann der Fluoridgehalt unter anderem durch langjährige Immissionen im Einwirkungsbereich von Industriebetrieben der keramischen Industrie beträchtlich sein. Der größte Teil des Fluorids ist hierbei jedoch an Silikat- und Phosphatmineralien gebunden. Hierdurch ist nur eine geringe Menge der Gesamtfluoride wasserlöslich. Die Werte der wasserlöslichen Fluoride bewegen sich zwischen 0,3 und 0,5 ppm, während sich die Gehalte an Gesamtfluoriden im Bereich zwischen 10 und 1000 ppm bewegen können (Hock und Elstner, 1995). Bei höheren pH-Werten des Bodens oder wenn Calcium und Phosphat in höheren Konzentrationen vorhanden sind liegen die im Boden gebundenen Fluoride als CaF_2 oder $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_2$ vor. Der Calcium- und Phosphathaushalt einer Pflanze ist wesentlich für die Fluoraufnahme verantwortlich. Nach Arndt (1984) sind unterschiedliche Resistenzen einzelner Pflanzenarten gegenüber fluorhaltigen Immissionen auf die unterschiedlichen Interdependenzen zwischen Fluor, Calcium und Phosphat zurückzuführen.

3.6.5.2.7 Schädigungsrate als Funktion der Standortparameter

Die exogenen und endogenen Faktoren, als maßgebliche Standortparameter, sind bereits in Kap. 3.6.2.4 (multifunktionaler Einfluss auf die Wirkungsausprägung) beschrieben. Die Schädigungsrate als Funktion dieser Standortparameter wird somit durch die klimatischen Faktoren (Lichtangebot, Temperatur, Windgeschwindigkeit und -richtung, Niederschlag) den Standort (Boden, Entfernung zur Emissionsquelle, thermischen und dynamischen Turbulenzen aufgrund der Orographie) und natürlich der endogenen Faktoren (Pflanzenalter, Resistenz etc.) bestimmt.

3.6.5.2.8 Wirkungsveränderung durch begleitende Luftschadstoffe

Die Ursache einer Wirkungsveränderung durch begleitende Luftschadstoffe ist dadurch bedingt, dass eine Immission von Fluorwasserstoff bzw. allg. Fluorverbindungen in der Regel nicht alleine, sondern in Kombination mit weiteren Luftschadstoffen einhergeht (VDI 1989). Photooxidantien, deren Leitsubstanzen u.a. Peroxyacetylnitrat (PAN) und Ozon (O_3) sind, entstehen unter dem Einfluss der Sonneneinstrahlung aus den Stickoxiden. Hierdurch kann die Cuticula (das Wachshütchen um die Blätter und Nadeln) zerstört werden (Schüler, 1984). Durch

diese Zerstörung können Schadstoffe zusätzlich in die Pflanze eindringen. Neben den Luftschadstoffen Schwefeldioxid (SO₂) und Stickstoffoxid (NO_x), welche die Pflanzen direkt als trockene oder nasse Säuredeposition schädigen, erfahren die Böden durch diese Depositionen eine Absenkung des pH-Wertes mit der Folge, dass sich u.a. toxische Al-Verbindungen im Boden lösen und von den Pflanzen aufgenommen werden können. Ebenso können direkte Schwermetalldepositionen die Pflanzen nachhaltig schädigen.

3.6.5.3 Einfluss von Entwicklungsstadium und Blattalter

Die Sensitivität von Blätter und Nadeln variiert mit dem physiologischen Alter der Pflanze (Blätter, Nadeln). Die höhere Empfindlichkeit der jüngeren Blätter und Nadeln gegenüber älterem Gewebe wird auf eine Verschiebung des Stoffabbaus von der Glykolyse auf den Pentose-Phosphatweg zurückgeführt (Arndt, 1984). Der Einfluss von Entwicklungsstadium und Blattalter ist bei sehr empfindlichen Reaktionsindikatoren am deutlichsten. Die chlorophyllführenden Blätter sind somit die am empfindlichsten reagierenden Pflanzenteile und ein sehr guter Indikator für den Verunreinigungsgrad der Luft mit gasförmigen Fluoriden (VDI 1989). Die Akkumulation von Fluorid verhält sich proportional zur relativen Trockensubstanzbildung der Pflanze.

3.6.6 Dosis und Wirkungsbeziehung

Die Dosis–Wirkungsbeziehung ist bei Pflanzen durch einen sigmoidalen Kurvenverlauf charakterisiert. Bis zu einer bestimmten Dosis zeigen auch empfindliche Pflanzen keine signifikanten Abweichungen gegenüber unbelasteten Pflanzen auf. Erst bei einer Überschreitung einer bestimmten Wirkungsschwelle wird eine Wirkung sichtbar (VDI 1989). An der Schädigungskurve, die die Abhängigkeit der Symptomstärke von der Schadstoffkonzentration darstellt, kann man erkennen, dass für eine HF-Toxizität eine Schwellenkonzentration (Wirkungsschwelle) überschritten werden muss, damit Symptome auftreten. Dieses wird durch die Dosis-Wirkungskurve, die sigmoid verläuft, dargestellt (Hock und Elstner, 1995). Die Spanne bis zur Wirkungsschwelle stellt theoretisch den „no effect level“ dar (Guderian und Grünhage, 2001). Durch Erhöhung der Dosis steigt die Wirkung zunächst steil an, bis sie, durch den Stoffwechsel der Pflanze bedingt, bei einer bestimmten Schädigung abflacht und sich dem höchst möglichen Schädigungsgrad annähert. Durch die unterschiedlichen Resistenzen der Pflanzen nach ihrer Fluorid-Empfindlichkeit (von weniger empfindlich bis zu sehr empfindlich) sind bis zum Eintritt einer Schädigung entsprechend höhere Schadstoffmengen erforderlich. Hierdurch

verschiebt sich die Dosis-Wirkungskurve nach links oder rechts. Die Steilheit der Kurve wird durch das von der Belastungshöhe abhängige Resistenzverhältnis verschiedener Pflanzen untereinander vorgegeben.

Die nachfolgende Abbildung zeigt beispielhaft den graphischen Verlauf der Dosis – Wirkungsbeziehung einer Pflanze:

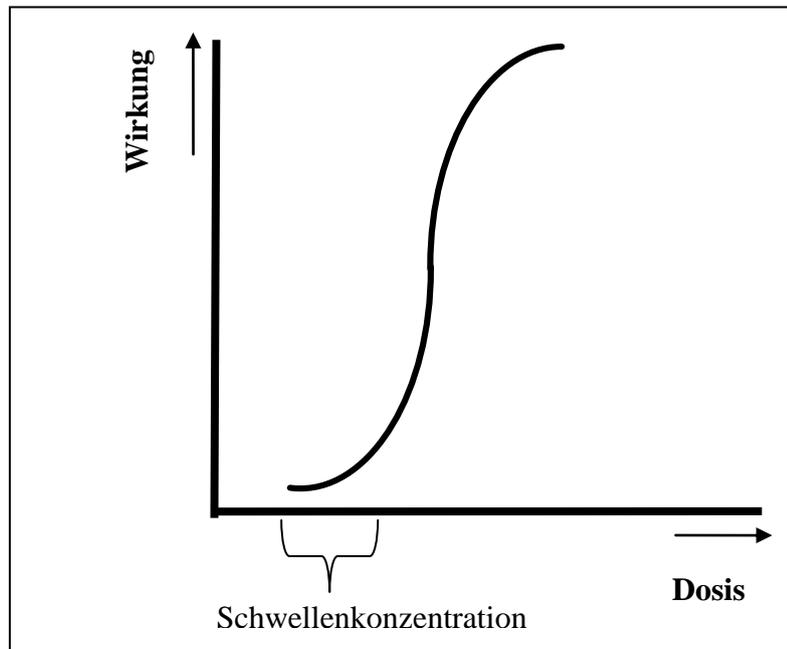


Abb. 3.6.1: Deterministisches Modell zur Beschreibung der quantitativen Beziehung zwischen Dosis und Wirkung an Pflanzen.

Bei empfindlichen Pflanzen verschiebt sich die Kurve nach links, bei weniger empfindlichen Pflanzen nach rechts.

3.6.6.1 Konzentration und Einwirkungsdauer

Die Beurteilung von Vegetationsgefährdungen durch die Fluorgehalte in der Pflanzensubstanz ist speziell bei stark schwankenden Fluorwasserstoffkonzentrationen in der Immissionskonstellation sehr schwierig, da die Schadwirkung des absorbierten Fluors noch von seiner Anreicherungsgeschwindigkeit abhängt (van Haut und Krause, 1983). Die Beziehung zwischen Immission von Fluor und die nachfolgende Wirkung (Schädigung) gehorcht nicht generell dem Reizmengengesetz, wonach gleiche Dosen gleiche Wirkungen verursachen (VDI 1989). Die Akkumulation von Fluorverbindungen in den Graskulturen weicht nach Kostka-Rick und Arndt (1987) deutlich von einem zeitlichen Expositionsverlauf ab, mit dem Ergebnis, dass nach einer anfangs stark erhöhten Akkumulationsrate in den ersten Tagen der Exposition gegen Ende der

Exposition eher der Verlauf einer Sättigungskurve angenommen wird. Da bei hohen Immissionswerten der Stoffwechsel einer Pflanze, bei einer bestimmten Schädigung, zum Erliegen kommt ist auch eine Erhöhung der Expositionszeit von 14 auf 28 Tage nicht sinnvoll.

3.7 Physiko- chemische Messverfahren mit radialsymmetrischen Passivsammler

3.7.1 Radiello© (radialsymmetrischer Passivsammler)

Radiellos© (Physiko-chemische Messverfahren) sind Diffusionssensoren. Damit können verschiedene Schadstoffe in der Luft quantitativ erfasst werden. Sie haben die Größe kleiner Teströhrchen (7 cm Länge, 1 cm Durchmesser) und enthalten einen Absorptionsstoff, der den Schadstoff durch Molekulardiffusion auffängt. Nach einigen Tagen der Exposition wird der Absorptionsgrad aller gesammelten Proben im Labor analysiert. Radiellos© sind radialsymmetrische Passivsammler für Gase und Dämpfe in der Luft in Übereinstimmung mit dem CEN/TC 264 WG 11 Standard.

Die Vorteile beim Einsatz radialsymmetrischer Passivsammler sind

Quelle: <http://www.mlu-a.co.at/de/geraete/radiello.html>

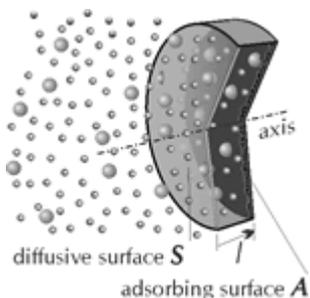
- Hohe Probensammelrate und niedrige Nachweisgrenze
- Detektion von VOC's, Aldehyden, Anästhesiegasen und -dämpfen, O₃, HF, NO₂, SO₂, NO, HCl, NH₃
- Einfacher Einsatz
- Geringe Betriebskosten
- Expositionszeiten von einigen Minuten bis zu einer Woche
- Leicht und kompakt, keine Geräusentwicklung
- Weder Stromversorgung noch Betreuung durch Messpersonal notwendig
- Wieder verwendbar

Das Radiello© Sammlersystem besteht aus:

- Polycarbonathalterungen
- Diffusionskörper blau
- Absorptionskörper für HF
- Schutzdach (Protective shelter)

Die Aufstellung des Sammlersystems erfolgt in ca. 1,5m Höhe am maßgeblichen Immissionsort.

3.7.2 Funktionsweise



Die Funktionsweise des radialsymmetrischen Passivsammlers Radiello basiert auf dem Spontantransport von Gasmolekülen durch eine Diffusionsmembran. Der Radiello besteht aus einem mikroporösen Diffusionszylinder, der eine Absorberkartusche enthält.

Abb. 3.7.2-1: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines radialsymmetrischen Passivsammlers (URL, http://www.radiello.it/english/funz_en.htm).

4.0 Material und Methoden

In der vorliegenden Studie wurden Graskulturen von *Lolium multiflorum* Lam. nach VDI 2003 eingesetzt. Zusätzlich und in Abwandlung der VDI Richtlinie wurden Graskulturen mit *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin. verwendet. Um ein vermindertes Pflanzenwachstum zu bewirken, wurden zusätzlich 4 Lema-Proben (*Lolium multiflorum* Lam.) in einem Substratgemisch aus 0-Erde und grobem Sand angezogen und exponiert. Durch die Beeinträchtigung des Pflanzenwachstums wird gezielt eine niedrige Probenmenge für die anschließenden Untersuchungen forciert. Ferner wurden am Messpunkt Desperweg und Florianweg jeweils drei radialsymmetrische Passivsammler „Radiello“ exponiert. Die Aufstellung erfolgte in ca. 1,5 m Höhe. Je Sammlersystem wurden 3 Diffusionskörper exponiert. Der Wechsel der sechs Passivsammler erfolgte im vierzehntägigen Intervall über die gesamte Expositionsdauer des *Lolium multiflorum* Lam.

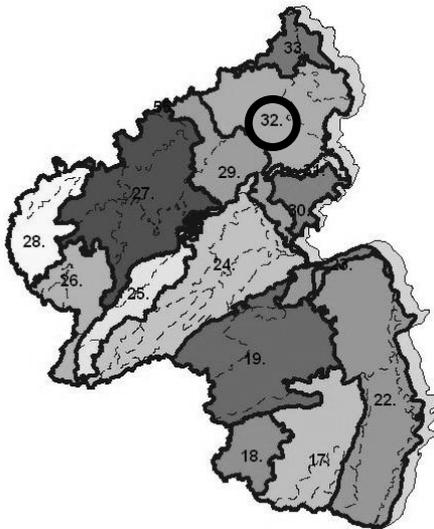
4.1 Untersuchungsgebiet

Rheinland-Pfalz, und hier führend der Westerwaldkreis, ist ein bedeutender Industriestandort der keramischen – und Glasindustrie. Ein Zentrum dieser Entwicklung etablierte sich im südlichen Teil des Westerwaldkreises gelegenen Kannenbäckerland. Die Verbandsgemeinde Ransbach-Baumbach stellte einen Schwerpunkt der Keramikindustrie im Kannenbäckerland dar. Im Jahr 2005 wurde an 15 Immissionsmesspunkten in Ransbach-Baumbach der räumliche und zeitliche

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Verlauf der Fluorimmissionsrate in unmittelbarer Nachbarschaft zu Produktionsanlagen der keramischen Industrie bestimmt.

In der Abbildung sind beispielhaft die 16 Naturräume der 4. Gliederungsebene in unterschiedlichen Farben dargestellt. Sie sind durch die zweistellige Naturraumnummer gekennzeichnet (LUWG 2007): 32. Westerwald



Tab. 4.1-1: Gliederung des Untersuchungsgebietes

Zone		Europäisches Mittelgebirge der gemäßigten Breiten
Großregion		Mitteleuropäisches Mittelgebirge
Region		Rheinisches Schiefergebirge
Gruppe der Haupteinheiten	32.0	Westerwald
Haupteinheit	324.	Niederwesterwald
Untereinheit	324.3	Montabaurer-Kannenbäcker-Hochfläche
Teileinheit	3.2.4.3.1	Kannenbäcker-Hochfläche
Grundeinheit	3.2.4.3.1.1	Ransbach-Baumbach

Abb.4.1-1: Karte der naturräumlichen Grobgliederung des Landes Rheinland-Pfalz

Auf dem Auszug der Preußischen Uraufnahme aus dem Jahre 1843 sind bereits die ersten Tongruben für die damalige Gemeinde „Randsbach“ ausgewiesen.

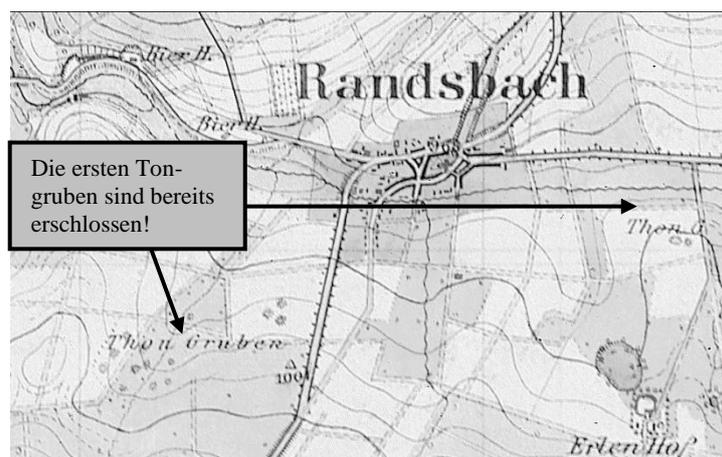


Abb. 4.1-2: Auszug einer topographischen Karte des Untersuchungsgebiet Ransbach-Baumbach mit Angaben zur wirtschaftlichen Nutzung im Jahre 1843. Preußische Uraufnahme 1843, Landschaft im Wandel LaWa 25, Blatt 5512 Montabaur.

4.1.1 Geographische Lage

Die Stadt Ransbach-Baumbach liegt am südlichen Teil des Landkreises Westerwald und weist eine geographische Lage von $50^{\circ} 28'$ nördlicher Breite und $7^{\circ} 44'$ östlicher Länge auf. Die durchschnittliche Höhenlage beträgt 300 m ü. NN. Umgeben wird die Stadt rundum von Waldungen. Ransbach-Baumbach stellt einen Kernbereich der Keramikindustrie im Kannenbäckerland dar. Eine Vielzahl der seit Jahrzehnten bestehenden Betriebe hat sich, unter Beibehaltung ihres Standortes derart vergrößert, dass eine klare Gebietstrennung von Industrie und Gewerbe mit der Wohnbebauung nicht mehr besteht.

4.1.2 Stadtgebiet und Nutzung

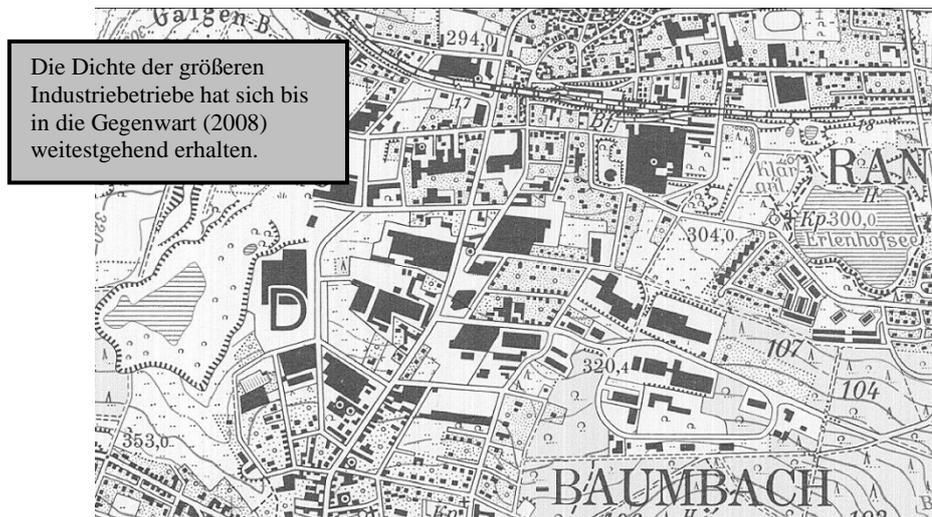


Abb. 4.1.2-1: Auszug einer topographischen Karte des Untersuchungsgebietes Ransbach-Baumbach im Jahre 1996. Landschaft im Wandel LaWa 25, Blatt 5512 Montabaur.

Nach dem 2. Weltkrieg ging mit dem wirtschaftlichen Aufschwung ein rasanter Anstieg der industriellen Produktion keramischer Erzeugnisse, verbunden mit den ständig wachsenden Emissionen an Luftschadstoffen, einher. Als in den 1980er Jahren viele keramikproduzierende Betriebe sich unter Beibehaltung des Standortes vergrößerten, verschmolzen Gewerbe- und Wohngebiete. Eine klare Gebietstrennung ist, wie am Beispiel der Verbandsgemeinde Ransbach-Baumbach deutlich zu sehen ist, nicht mehr vorhanden. Die Stadt erstreckt sich über 12,14 km². Die Stadtgebietsfläche teilt sich in die Stadtteile Ransbach und Baumbach. In der Stadt leben ca. 7.400 Einwohner. Die Bevölkerungsdichte beträgt z.Zt. 607 Einwohner je km².

4.1.3 Wirtschaft- und Verkehrsstrukturen

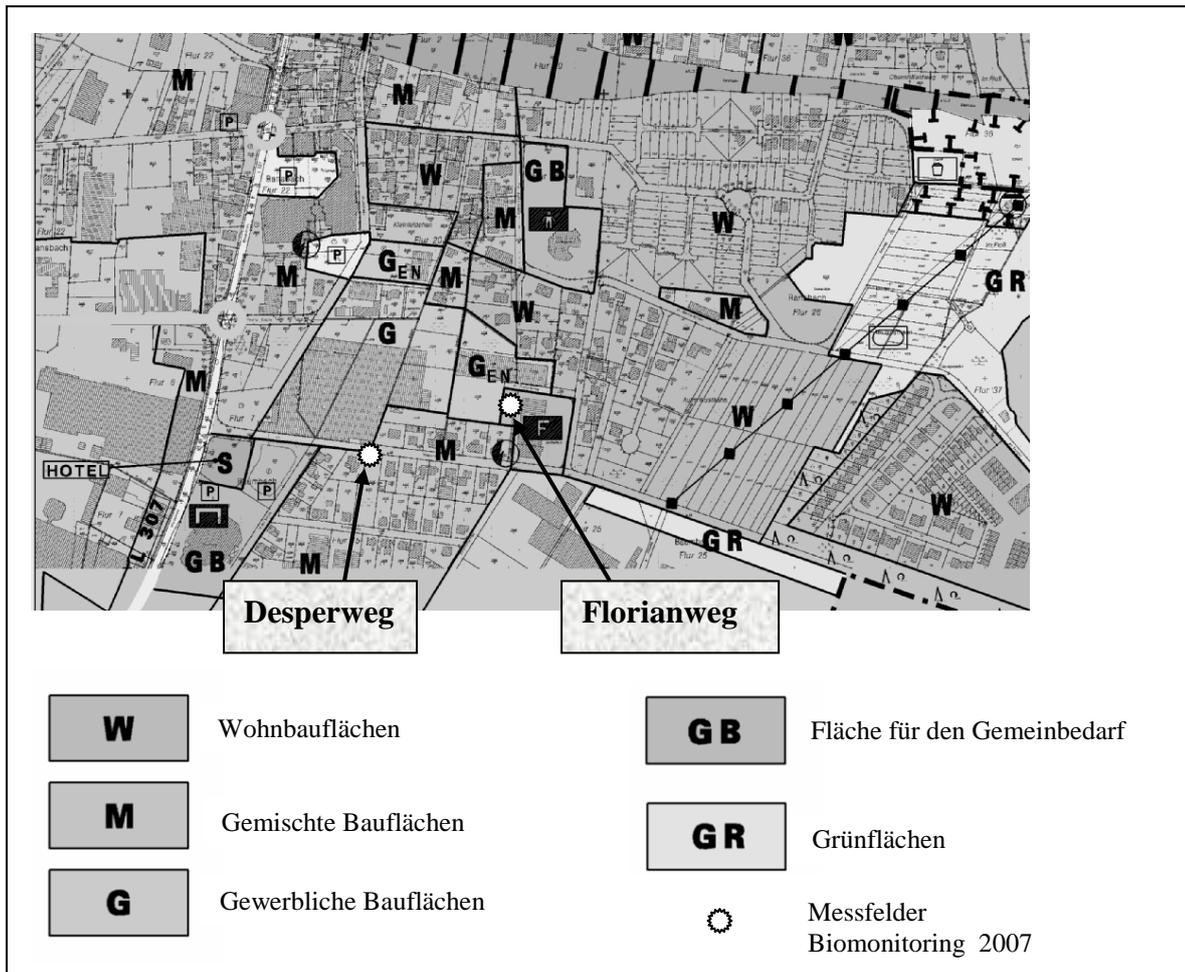


Abb.4.1.3-1: Auszug aus dem Flächennutzungsplan der Verbandsgemeinde Ransbach-Baumbach 2005 verändert zur Darstellung der Gebietsausweisung des Untersuchungsgebiet Ransbach-Baumbach

Der Ausschnitt aus dem Flächennutzungsplan (FNP) zeigt für das Untersuchungsgebiet die Siedlungsflächen W, M und G nach §5 Abs.2 Nr. 1 des Baugesetzbuches BauGB vom 23.09.2004 BGBl. I S.2414, zuletzt geändert durch Art. 1 des Gesetzes vom 21.Dez.2006 (BGBl. I S.3316) mit den Flächen für den Gemeinbedarf GB nach §5 Abs.2 Nr. 5 und den Grünflächen GR nach BauGB. Die verkehrstechnische Haupteinschließung des Expositionsgebiet „Desperweg“ und „Florianweg“ erfolgt über die westlich gelegene L 307 (Rheinstraße). Bei den in Abb. 4.1.3-1 angegebenen Messfeldern handelt es sich um das Messfeld „Desperweg 2“ und „Florianweg“. Bei diesen Feldern werden die Graskulturen des *Lolium multiflorum* Lam. und *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin. sowie je Messfeld drei radialsymmetrische Passivsammler „Radiello“ exponiert.

4.1.4 Klimatische Faktoren

4.1.4.1 Allgemeines

Die Windrichtungsverteilung am Oberrand einer atmosphärischen Grenzschicht wird maßgeblich durch die großräumige Luftdruckverteilung bestimmt. Das Jahresmittel wird für Mitteleuropa durch das Vorherrschen der südwestlichen bis westlichen Richtungskomponenten in Bodennähe bestimmt. Ein sekundäres Maximum ist für östliche Windrichtungen zu finden, das im Sommerhalbjahr im Wesentlichen durch stabile Hochdruckwetterlagen bei Ausdehnung des Azorenhochs bis nach Mitteleuropa und im Winter durch die Ausdehnung des kontinentalen Kältehochs über dem osteuropäischen Festland hervorgerufen wird. Ferner wird durch die Orographie und die Rauigkeit des Bodens das Windfeld in Richtung und Geschwindigkeit beeinflusst. Für Ransbach-Baumbach werden die großräumig vorherrschenden Windrichtungen infolge der Leitwirkung des Westerwälder-Rückens modifiziert. Die für die Berechnung erforderlichen meteorologischen Daten werden in Form einer Zeitreihe und Ausbreitungsklasse (AKTerm) der Station Westerwald – Neuhäusel bestimmt. Die Ausbreitungsklassenzeitreihe wird vom Landesamt für Umweltschutz, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht - LUWG -, Mainz, als repräsentativ für das Biomonitoring in Ransbach-Baumbach angesehen.

4.1.4.2 Klimatische Faktoren im Untersuchungszeitraum

4.1.4.2.1 Temperatur und Windverteilung

Die Temperaturaufzeichnungen erfolgten durch eine Messstation in Bendorf, 10 km westlich von Ransbach-Baumbach.³ Die Station liegt in einer Höhe von 129 m üNN und ist somit ca. 180 m niedriger als die durchschnittliche Höhe im Untersuchungsgebiet Ransbach-Baumbach mit einer Höhe von 300m üNN. Insofern müsste von dem o.a. Temperaturverlauf, sollte er auf Ransbach-Baumbach übertragen werden, noch ca. 1-2°C abgezogen werden, da die Lufttemperatur in der höher gelegenen Stadt Ransbach-Baumbach adiabatisch mit der Höhe sinkt. Die nachfolgende Abbildung zeigt den Temperaturverlauf der Tageshöchstwerte in °C der Messstation Bendorf für den Zeitraum 16.05.2007 bis 31.10.2007.

³ Quelle: <http://www.wetteronline.de/>, Zugriff am 15.02.2008

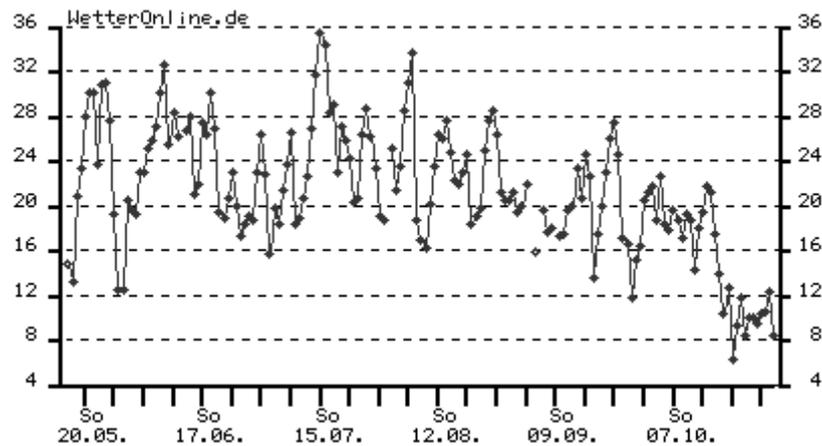


Abb.4.1.4-1: Temperaturverlauf in dem Expositionszeitraum des Jahres 2007 (Messstation, Bendorf)

Die nachfolgenden „Windrosen“, welche die Windverteilung und –geschwindigkeit darstellen, wurden vom Zentralen Immissionsmessnetz ZIMEN des LUWG Rheinland-Pfalz bereitgestellt. Die Station befindet sich in der 8 km südlich vom Expositionsort gelegener Gemeinde Neuhäusel. Einen Überblick über den Standort der Windmessstation „Neuhäusel“ des Landesamtes für Umweltschutz, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht -LUWG- befindet sich im Anhang IV Abb. 10-4.

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

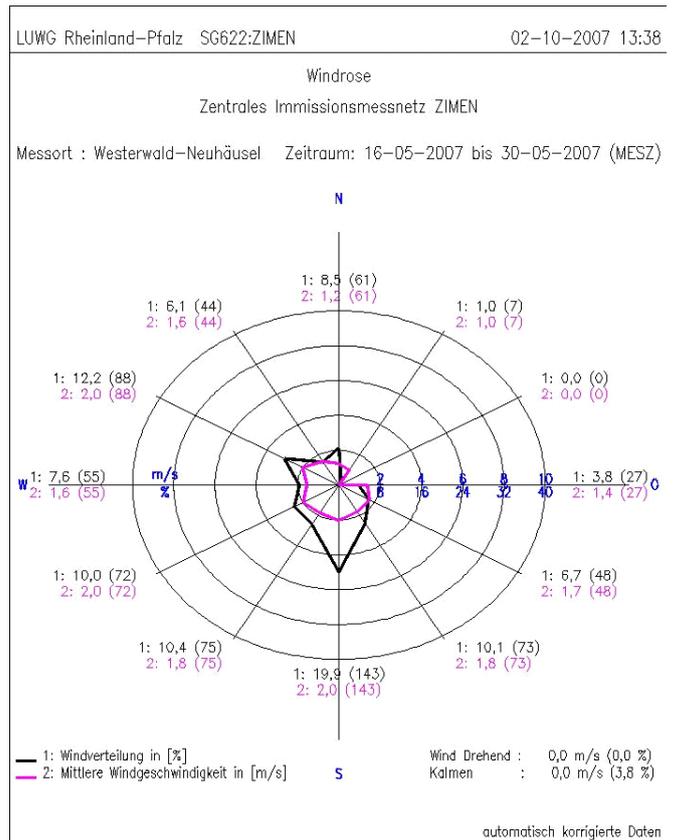
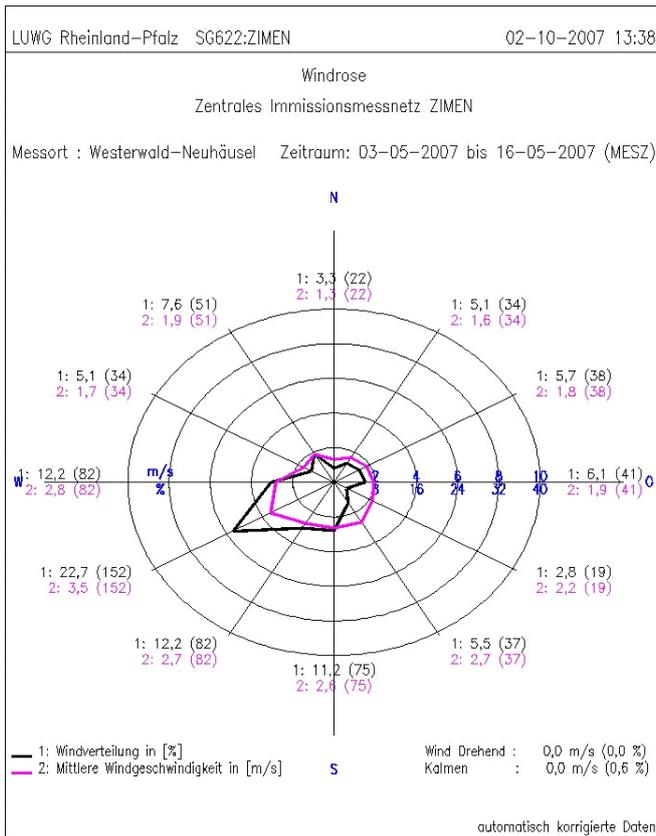


Abb.4.1-6: Windrose für den Zeitraum 03.05. bis 16.05.2007

Abb.4.1-7: Windrose für den Zeitraum 16.05. -30.05:

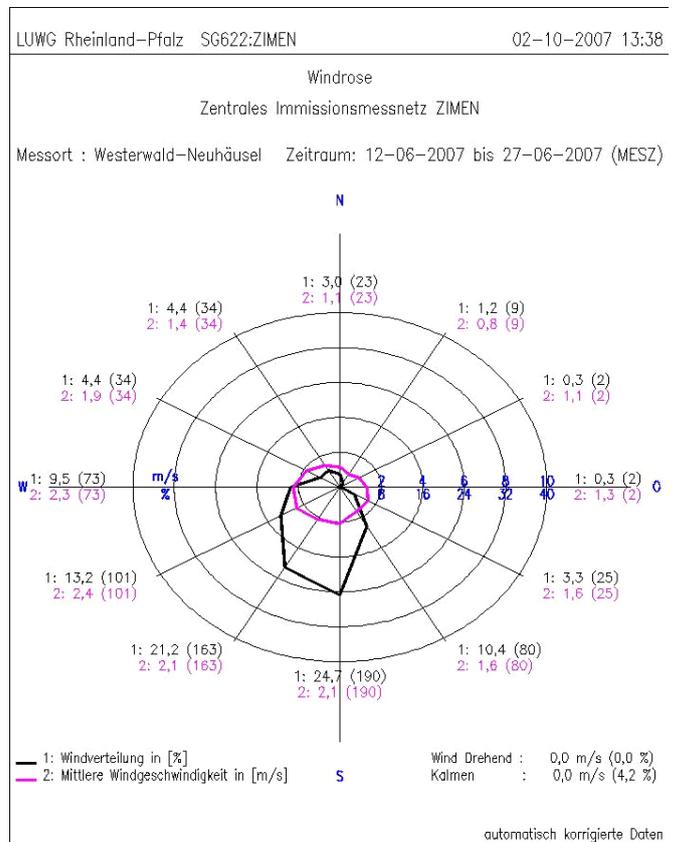
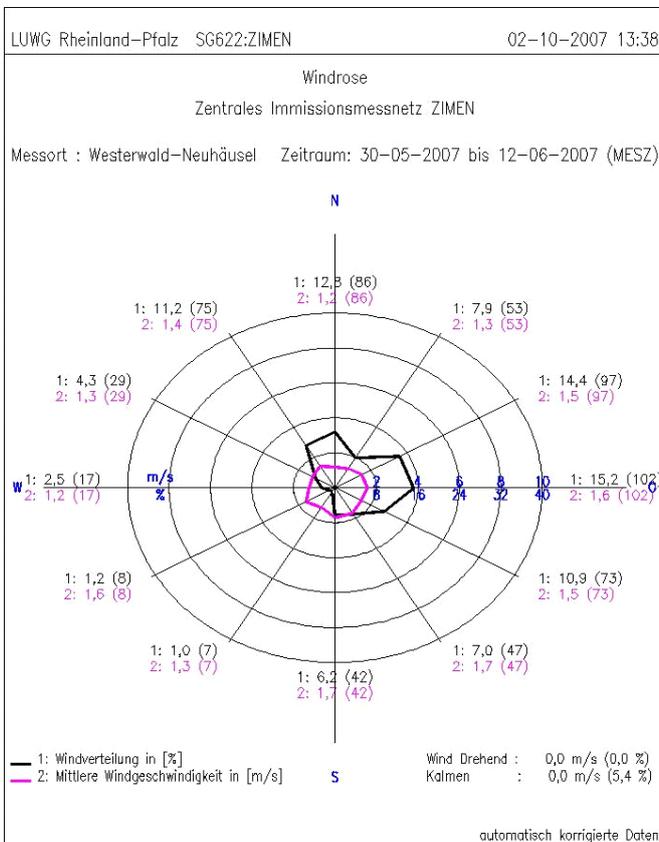


Abb.4.1-8: Windrose für den Zeitraum 30.05. bis 12.06. 07

Abb.4.1-9: Windrose, Zeitraum 12. 6.- 27.06.07

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

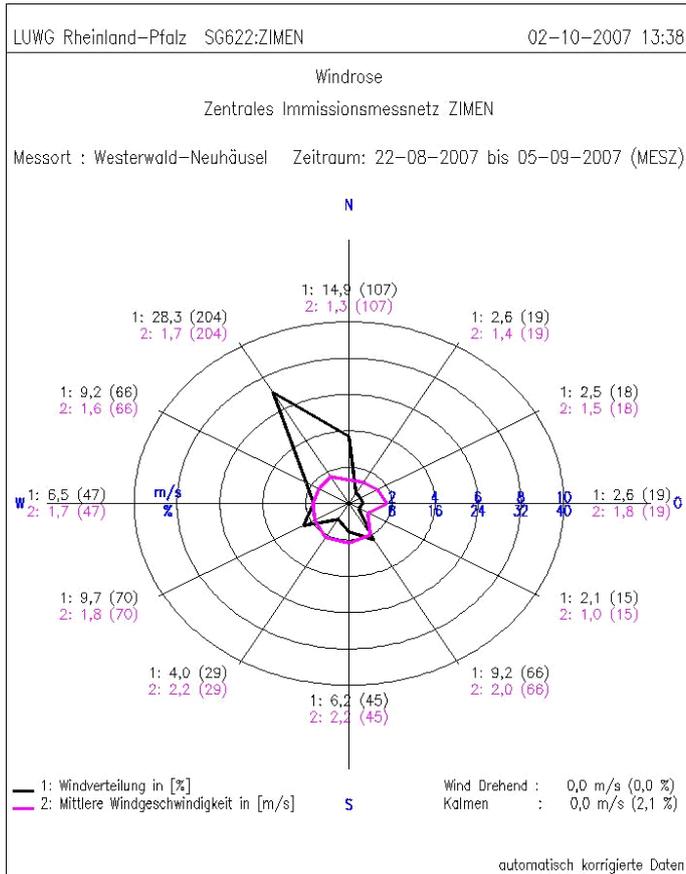


Abb. 4.1-14: Windrose für den Zeitraum 22.08. bis 05.09.07

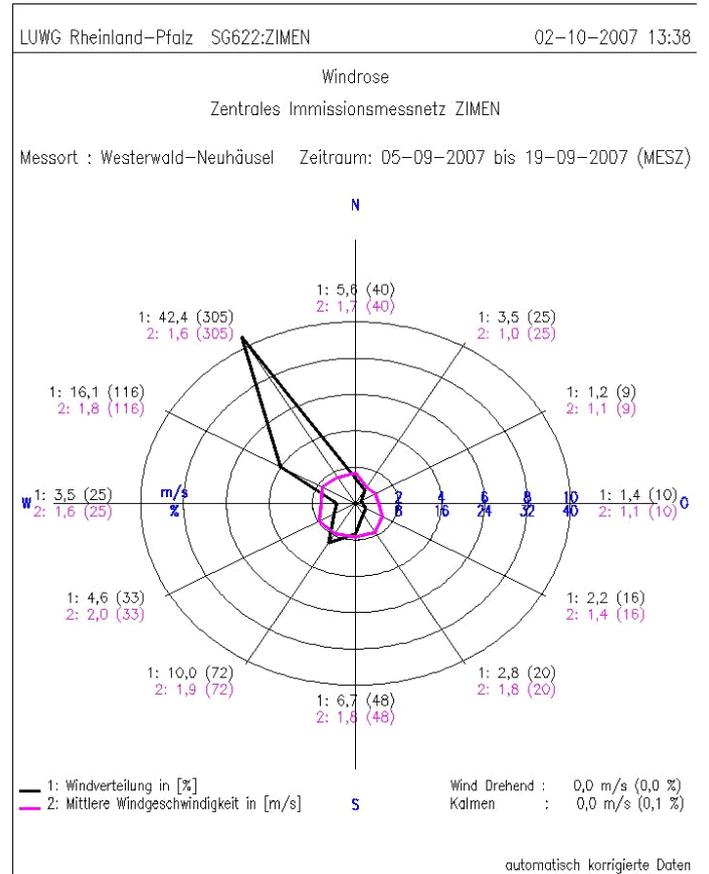


Abb. 4.1-15: Windrose für den Zeitraum 05.09.-19.09.07

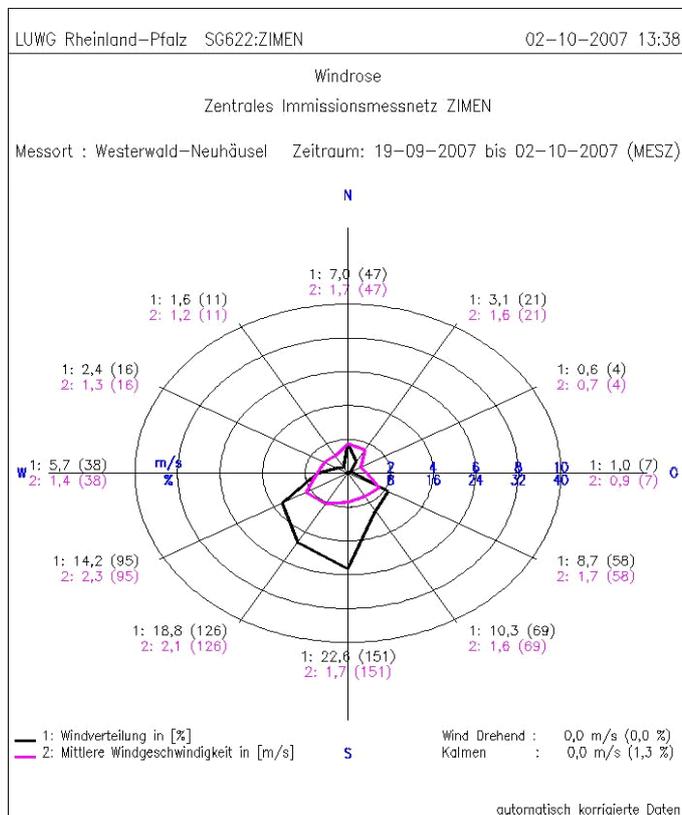


Abb. 4.1-16: Windrose für den Zeitraum 19.09. bis 02.10.07

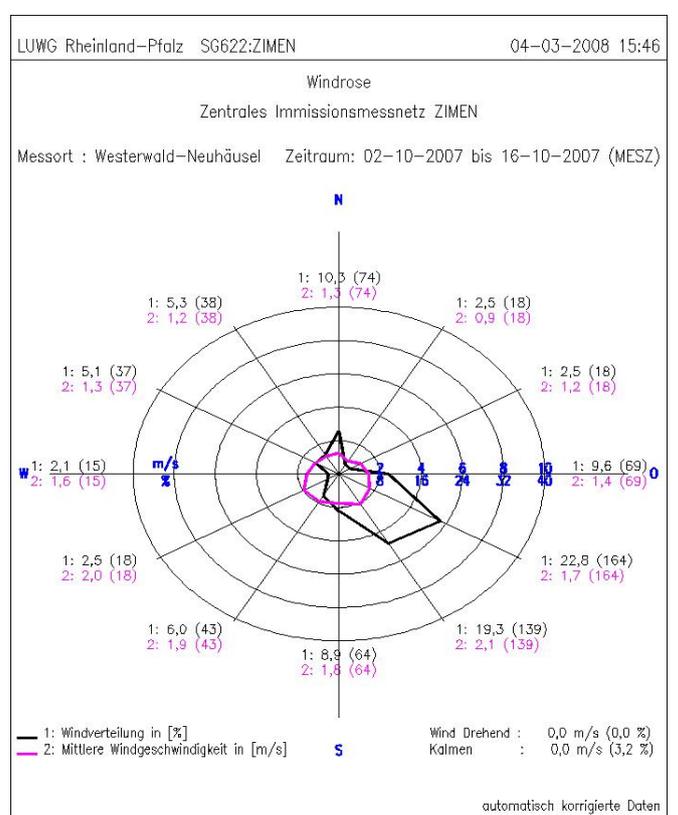


Abb. 4.1-17: Windrose für den Zeitraum 02.10. 16.10.07

Die Wetterstation „Neuhäusel“ liegt in ca. 8 Km Entfernung in südlicher Richtung. Sie wird vom Zentralen Immissionsmessnetz -ZIMEN- des Landesamtes für Umweltschutz, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht -LUWG- betrieben.

4.1.4.2.2 Niederschlag

Die Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen, welche mit der Struktur- und Genehmigungsdirektion Nord, Regionalstelle Montabaur betrieben wird, befindet sich ca. 5 km süd-westlich von Ransbach-Baumbach in der Stadt Höhr-Grenzhausen. Aufgrund der geographischen Vergleichbarkeit dieser beiden Städte können die Niederschlagswerte, welche in Höhr-Grenzhausen im Untersuchungszeitraum registriert wurden, als repräsentativ für die Stadt Ransbach-Baumbach angesehen werden.

Bei den Kurvenverläufen des Niederschlages für die Expositionsdauer der Vegetationsperiode des Jahres 2007 wurden die Tageshöchstwerte zwecks besserer Übersicht mit einem Graph verbunden. Es handelt sich hierbei folglich nicht um Kurvenverläufe im mathematischen Sinn.

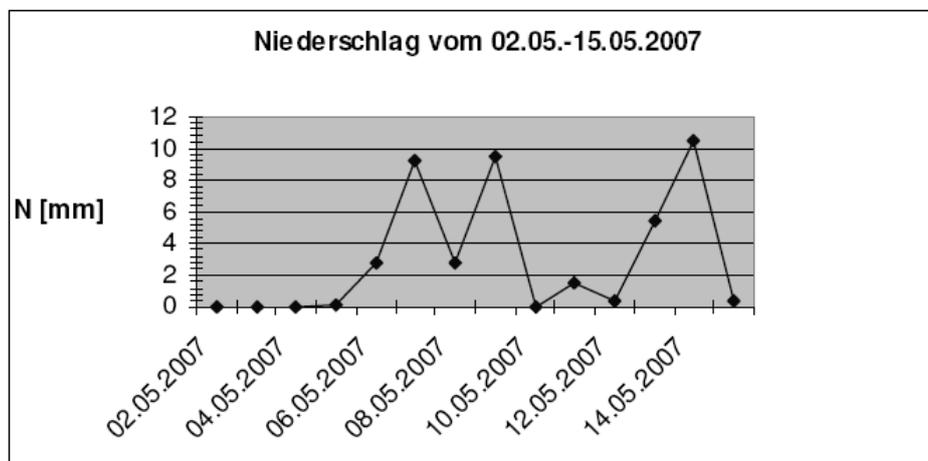


Abb. 4.1-18: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 2.05. – 15.05.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)

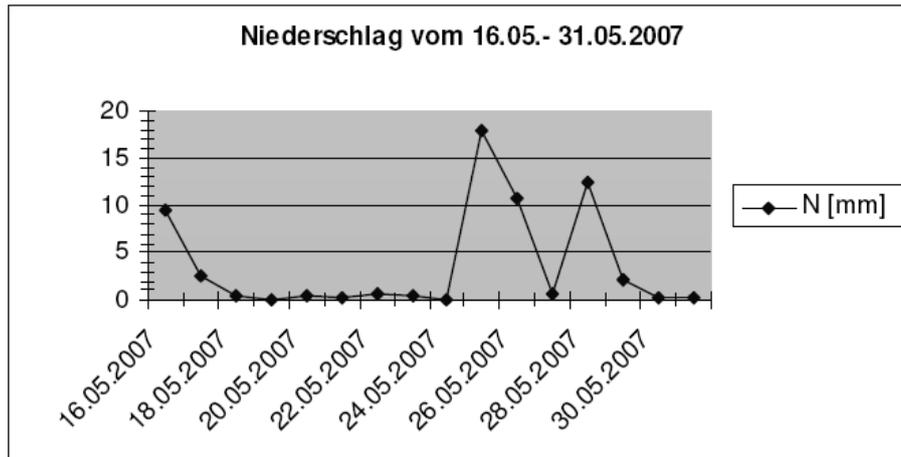


Abb. 4.1-19: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 16.05. – 31.05.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Hör-Grenzhausen)

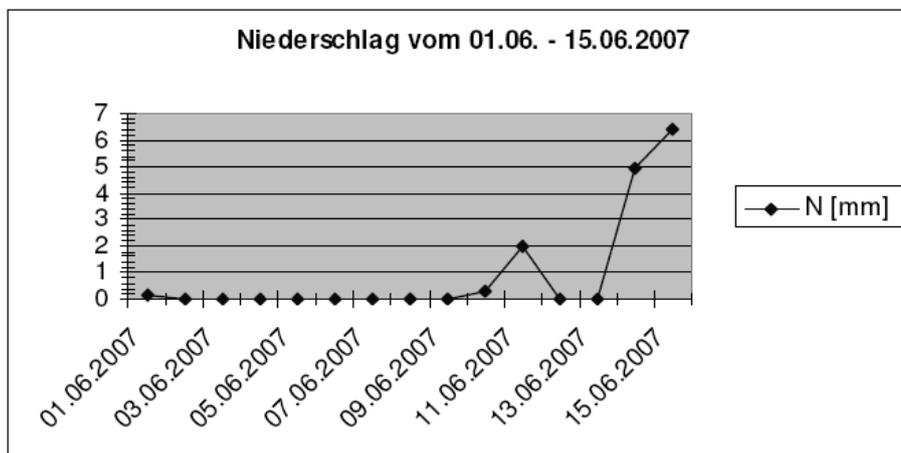


Abb. 4.1-20: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 01.06. – 15.06.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Hör-Grenzhausen)

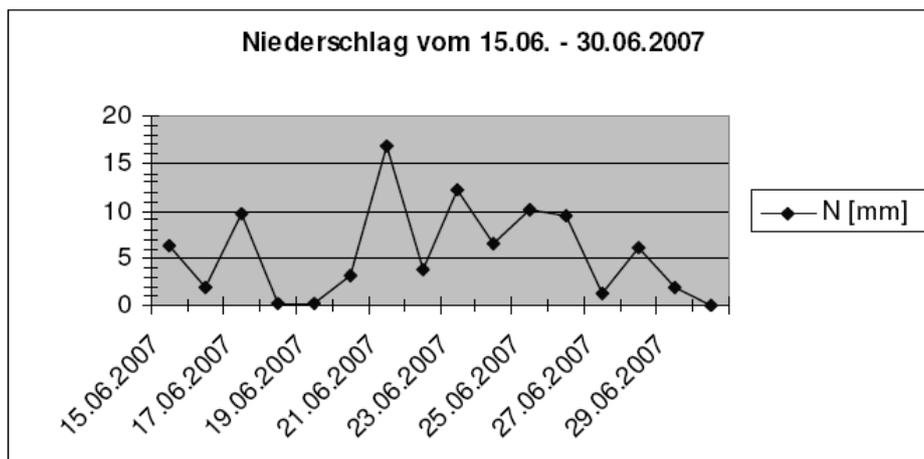


Abb. 4.1-21: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 15.06. – 30.06.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Hör-Grenzhausen)

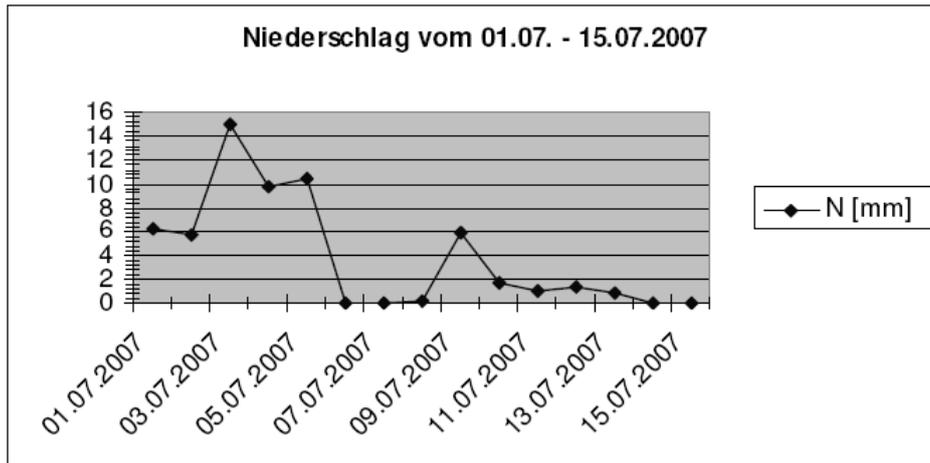


Abb. 4.1-22: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 01.07. – 15.07.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)

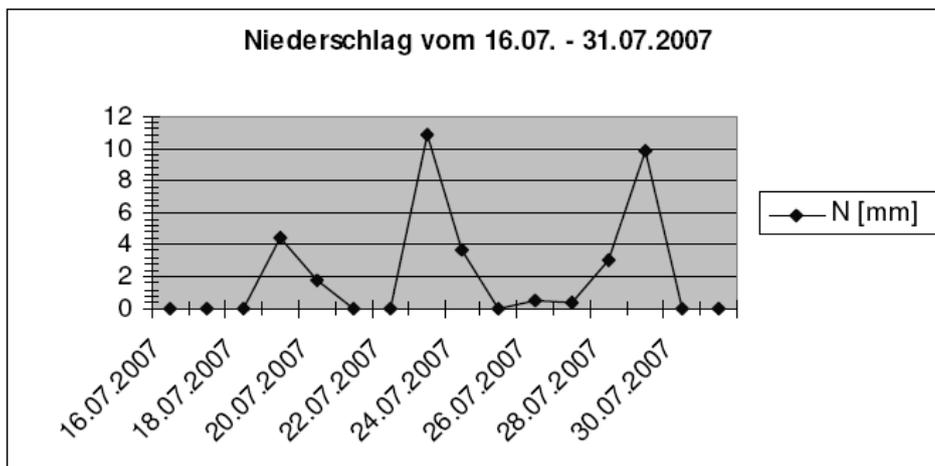


Abb. 4.1-23: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 16.07. – 31.07.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)

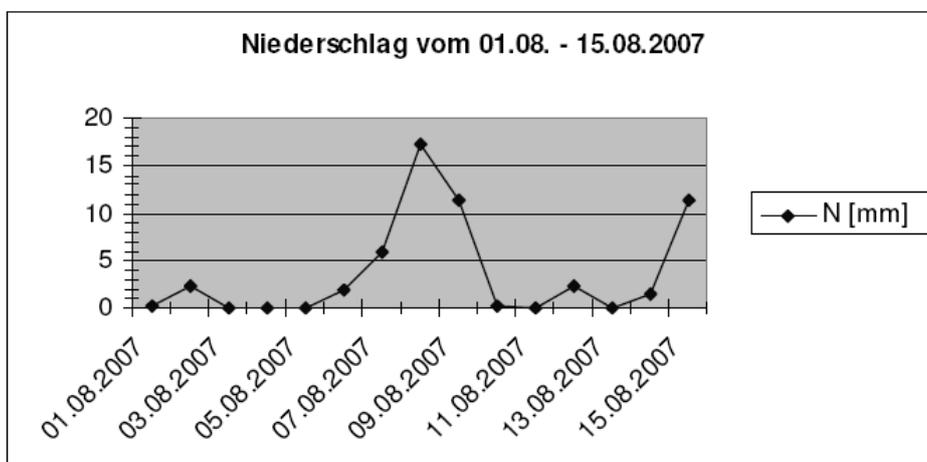


Abb. 4.1-24: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 01.08. – 15.08.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

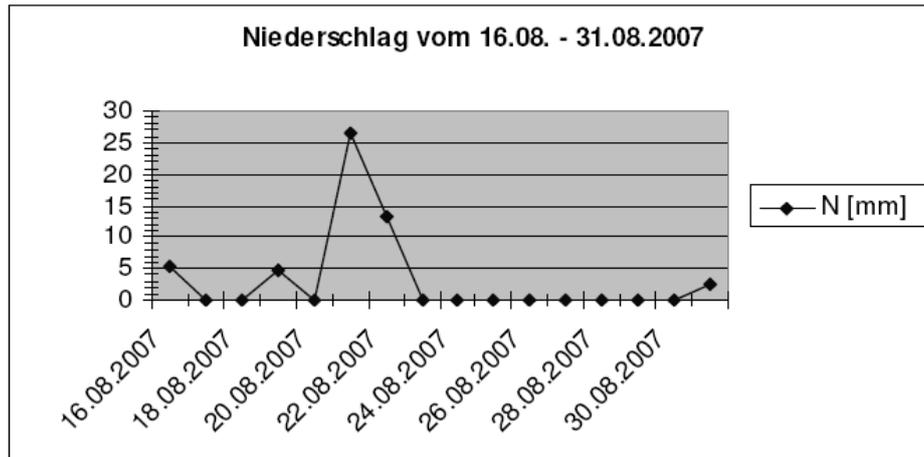


Abb. 4.1-25: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 16.08. – 31.08.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)

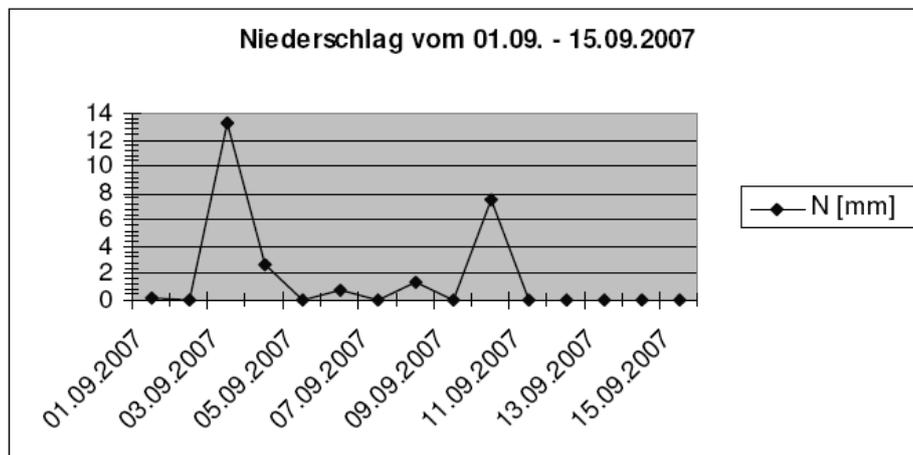


Abb. 4.1-26: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 01.09. – 15.09.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)

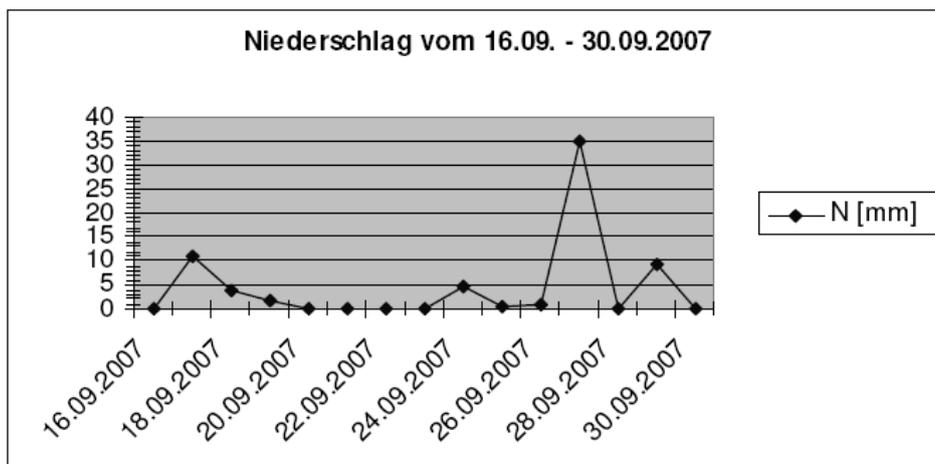


Abb. 4.1-27: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 16.09. – 30.09.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)

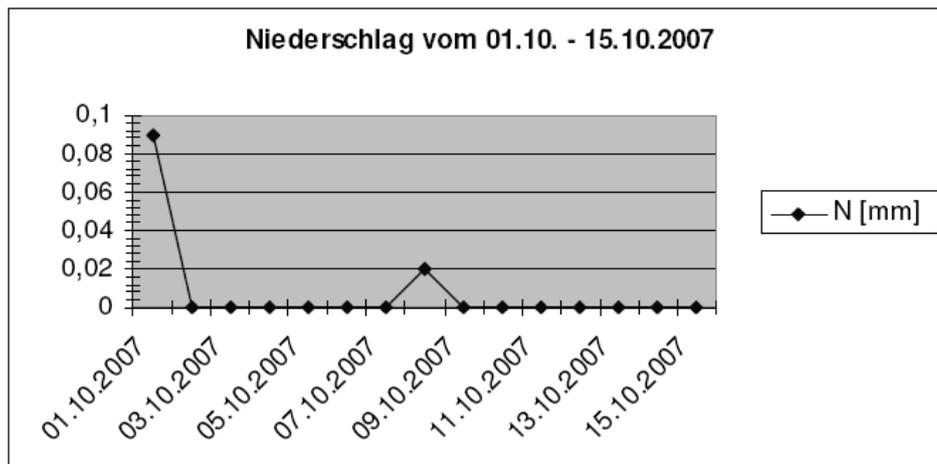


Abb. 4.1-28: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 01.10. – 15.10.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)

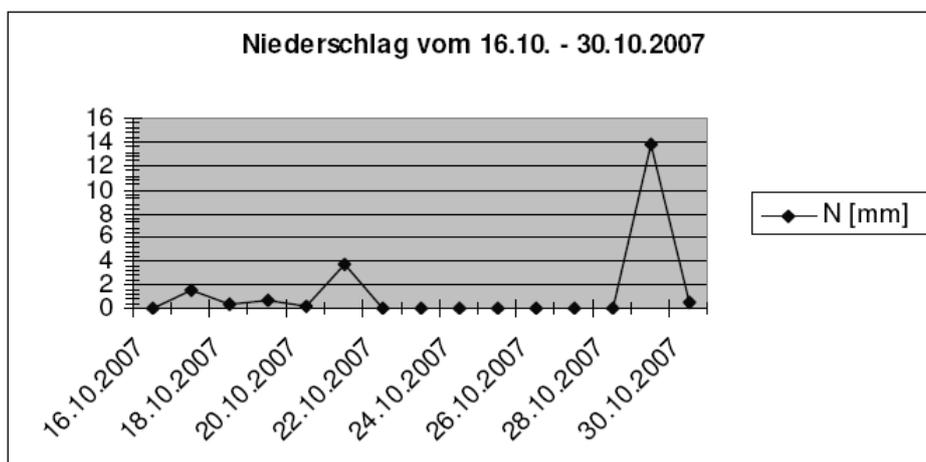


Abb. 4.1-29: Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 16.10. – 30.10.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)

4.1.5 Immissionssituation

Bei der Beurteilung bezüglich der Immissionsbelastung in den Untersuchungsgebieten können in den Fällen, in denen keine Immissionsprognosen bzw. keine Untersuchungen im Rahmen eines Biomonitoringverfahrens durchgeführt wurden, anhand einzelner Emissionsraten aus den Emissionskatastern lufthygienische Relevanzreihen aufgestellt werden. Bei einer Immissionsmessung müssen immer die räumlichen, zeitlichen und meteorologischen Parameter berücksichtigt werden.

4.1.6 Standortauswahl

Bereits in der Vegetationsperiode 2005 wurde an ausgewählten Messpunkten unter Einsatz einer standardisierten Graskultur ein Biomonitoring-Verfahren gemäß der VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 durchgeführt. Hierbei kann auf Grundlage der von einem biologischen Indikator als standardisiertem Objekt aufgenommenen Fluorkonzentration die Gefährdung anderer Pflanzen beurteilt werden. Die Dichte der Ansiedlung von Gewerbe und Industrie lässt eine ausgeprägte zeitliche und räumliche Inhomogenität der Fluorimmissionsbelastung erwarten. Die Auswahl der Messpunkte erfolgte durch eine Auswertung von Emissionserklärungen der Betreiber von Anlagen zum Brennen keramischer Produkte und aus der Historie (ehemalige Gebiete mit einer hohen Immissionsbelastung an Fluor).

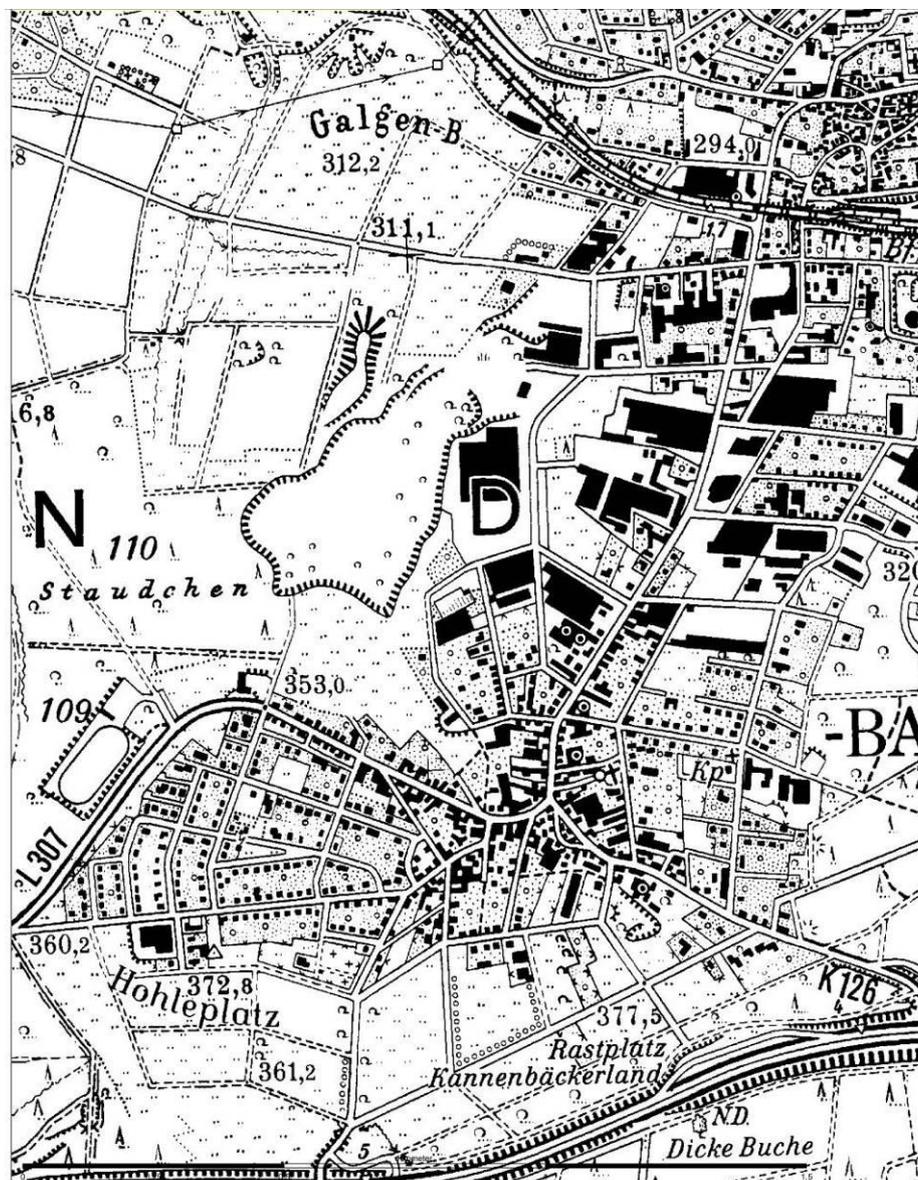


Abb. 4.1-30: Topographische Karte des Untersuchungsgebietes

Messplanung zum Biomonitoring

Messpunkte für das Gebiet Baumbach 2005



Abb. 4.1-31: Orthographische Luftaufnahme des Untersuchungsgebiets Baumbach mit Kennzeichnung der Immissions-Messpunkte für die aktiven Graskulturen im Rahmen eines Biomonitorings nach der VDI (2003) des Jahres 2005. Freigabe des Luftbildes durch die SGD Nord RLP.

Messpunkte für das Gebiet Ransbach 2005



Abb. 4.1-32: Orthographische Luftaufnahme des Untersuchungsgebiets Ransbach mit Kennzeichnung der Immissions-Messpunkte für die aktiven Graskulturen im Rahmen eines Biomonitorings nach der VDI (2003) des Jahres 2005. Freigabe des Luftbildes durch die SGD Nord RLP.

Koordinaten der Messpunkte

Tab. 4.1-2: Koordinaten der Immissions-Messpunkte zur Ermittlung der Fluor-Belastungssituation des Untersuchungsgebiets Ransbach-Baumbach 2005

Messpunkt 	Geographisch		Gauss - Krüger	
	Nord	Ost	Rechtswert	Hochwert
MP 1	50° 27' 26,5''	7° 43' 18,8''	3409137	5591888
MP 2	50° 27' 35,7''	7° 43' 7,7''	3409037	5592163
MP 3	50° 27' 39,2''	7° 43' 25,9''	3409396	5592322
MP 4	50° 27' 40,9''	7° 43' 9,7''	3409105	5592405
MP 5	50° 27' 43,3''	7° 43' 32,6''	3409557	5592488
MP 6	50° 27' 46,4''	7° 43' 44,5''	3409754	5592549
MP 7	50° 27' 49,1''	7° 43' 43,4''	3409744	5592625
MP 8	50° 27' 51,9''	7° 43' 23,2''	3409433	5592720
MP 9	50° 27' 52,1''	7° 43' 51,6''	3409950	5592730
MP 10	50° 27' 52,5''	7° 43' 36,6''	3409601	5592716
MP 11	50° 27' 54,1''	7° 43' 50,7''	3409869	5592759
MP 12	50° 27' 56,5''	7° 43' 47,6''	3409870	5592818
MP 13	50° 28' 11,9''	7° 43' 27,2''	3410544	5593361
MP 14	50° 28' 16,1''	7° 43' 40,5''	3410723	5593437
MP 15	50° 28' 33,6''	7° 43' 50,9''	3410724	5594227

Bei der Erhebung im Jahr 2005 wurden zur Ermittlung der Immissionen von Fluorwasserstoff je Messpunkt (MP) eine Probe von *Lolium multiflorum* LAM Sorte Lema (L) exponiert. Nach Auswertung der Belastungssituation wurden für das Biomonitoring im Jahr 2007 die Stellen der Messpunkte MP 7 und MP 9 als geeignete Standorte für die Durchführung der wesentlich umfangreicheren Untersuchungen ausgewählt.

4.2 Anzucht der Pflanzen

Die Anzucht der Pflanzen erfolgte im Gewächshaus des Landesamtes für Umweltschutz, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht (LUWG) in Mainz. Vor dem Befüllen der Pflanztöpfe mit Einheitserde, wurden diese nach der VDI 3957 Blatt 2 (VDI 2003) mit angefeuchteten, parallel verlaufenden Saugdochten (Ø 5 mm, Länge 90-120 cm) zur späteren Wasserversorgung versehen. Im nächsten Schritt wurden die Töpfe bis zum oberen Rand mit Substrat locker aufgefüllt. Hierbei war zu beachten, dass die Dochte in der Mitte auf ca. 2/3 der Topfhöhe im Substratraum lagen. Das Substrat wurde so verdichtet, dass das Saatbeet etwa 2 cm unter dem Topfrand lag. Pro Pflanztopf wurden 0,6 g Samen vom Welschen Weidelgras – *Lolium*

multiflorum Lam. Sorte Lema oder *Deschampsia flexuosa* ausgewogen, gleichmäßig auf das Saatbeet ausgebracht und mit einer dünnen, ca. 3 mm dicken Schicht Einheitserde bedeckt und leicht angedrückt. Anschließend wurde das Substrat mit entionisiertem Wasser besprüht, bis die Deckschicht gut durchfeuchtet war. Die angesäten Pflanztöpfe wurden über Wannen mit Wasser gestellt. Von Anfang an erfolgte die Wasserversorgung über die Glasfaserdochte. Um oberflächliches Abtrocknen der Kulturen zu verhindern, mussten diese regelmäßig mit entionisiertem Wasser befeuchtet werden.

4.2.1.1 Anzucht

4.2.1.1 *Lolium multiflorum* Lam.

Nach VDI 3957 Blatt 1 (VDI 2003) wurden die Graskulturen bei einer Höhe von 10 cm auf 4 cm zurück geschnitten, um die Bestockung zu fördern. Eine Woche nach der Aussaat, zwei Wochen vor dem Expositionstermin und unmittelbar vor der Exposition (Transport) wurden jeweils 50 ml Düngelösung (je Liter entionisiertem Wasser: 5,8g KH_2PO_4 ; 8,5g KNO_3 und 5,3g NH_4PO_3) auf die Kulturen aufgebracht und, nachdem diese in das Substrat eingedrungen waren, mit 50 ml entionisiertem Wasser nachgegossen.

4.2.1.2 *Deschampsia flexuosa* Trin.

Die Anzucht von *Deschampsia flexuosa* Trin. erfolgte unter den gleichen standardisierten Bedingungen wie die von *Lolium multiflorum* Lam. Das Ziel der Anzucht war auch hierbei eine gut bestockte Graskultur. Um den Immissionseinfluss gering zu halten, erfolgte die Anzucht im Gewächshaus des LUWG.

4.2.2 Exposition

Nach der VDI 3957 Blatt 2 (VDI 2003) wurden pro Vegetationsperiode an jedem Messpunkt jeweils mehrere Graskulturen nacheinander exponiert. Hierdurch wurde die Immissionsbelastung in ihrer zeitlichen Abfolge erfasst, somit ließen sich die Ergebnisse statistisch absichern. Für die Untersuchung wurden in der Vegetationsperiode 2007 an den Immissionspunkten MP 7 und 9 (nach Abb. 4.1-31.) zusätzlich zu den standardisierten Graskulturen nach VDI 3957 Blatt 2 (VDI 2003) weitere Kulturen mit *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin. sowie jeweils sieben im Wachstum gehemmte Kulturen von *Lolium multiflorum* Lam. exponiert. Um ein vermindertes

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren

Pflanzenwachstum zu bewirken wurden von diesen sieben Kulturen je Standort jeweils vier Kulturen von *Lolium multiflorum* Lam. in einem Substratgemisch aus 0-Erde und grobem Sand angezogen. In den nachfolgenden Tabellen werden diese Kulturen mit (LS) bezeichnet. Zu den jeweiligen Proben wurden an einem unbelasteten Referenzpunkt in Bodenheim, Baynstraße, jeweils 2 Blindwertproben exponiert. Jede Stange wurde als eigener Messpunkt bezeichnet, die verschiedenen Sorten wurden farblich gekennzeichnet.

Die nachfolgende Tabelle stellt die Expositionsorte mit den dazugehörigen Messpunkten der verschiedenen Graskulturen im Jahr 2007 dar:

Tab. 4.2-1: Expositionsorte (Standort mit Messpunkt) der Grassorten *Lolium multiflorum* (L), *Deschampsia flexuosa* (D), *Lolium multiflorum* mit Sand (LS) sowie *Lolium multiflorum* verlängert (L_{verlängert}) 2007.

Graskultur	Standort mit Messpunkten (MP)		
	Desperweg	Florianweg	Bodenheim Baynstr. (Referenzpunkt)
<i>Lolium multiflorum</i> (Expositionsdauer 14-Tage)	MP 01, 02, 03	MP 31, 32, 33	
<i>Deschampsia flexuosa</i> (Expositionsdauer 42-Tage)	MP 21, 22, 23	MP 91, 92, 93, 94, 95, 96	MP 91, 92, 93, 94, 95, 96
<i>Lolium multiflorum</i> (Substratgemisch 0- Erde und grober Sand) (Expositionsdauer 14-Tage)	MP 4, 5, 6, 7	MP 34, 35, 36, 37	MP 74, 75
<i>Lolium multiflorum</i> (Verlängert) (Expositionsdauer 14-28 Tage)	MP 11,12, 13	MP 41, 42, 43	MP 82, 83

Im Rahmen des Projekts wurden je Standort (Desperweg und Florianweg) zwei verschiedene Grassorten

- Welsches Weidelgras *Lolium multiflorum* LAM Sorte Lema (**L**)
- *Deschampsia flexuosa* (**D**)

eingesät und unterschiedlich lange exponiert.

Bei den Lema-Proben an den Messpunkten MP 11 bis 13, MP 41 bis 43 und MP 82 bis 83 erfolgte nach dem Schnitt eine weitere Exposition von 2 Wochen (**L verlängert**) um ein verstärktes Pflanzenwachstum beobachten zu können. Hierbei wurden die Lema-Proben 28 Tage exponiert (nach den ersten 14 Tagen erfolgte eine Probenahme durch einen Schnitt der Proben, der Rest der Kultur wurde für weitere 2 Wochen exponiert). Die nachfolgende Tabelle stellt die zum Teil überlappende Exposition der Lema- und *Deschampsia flexuosa* Proben dar.

Tab. 4.2-2: Expositionsdauer der Grassorten *Lolium multiflorum* (L), *Deschampsia flexuosa* (D), *Lolium multiflorum* mit Sand (LS) sowie *Lolium multiflorum* verlängert (L_{verlängert}) mit der Anzahl der verwendeten Proben je Periode. In der Tabelle wurde die teilweise überlappende Expositionsdauer exemplarisch bis zur Periode 7 dargestellt.

Periode	Periode 1	Periode 2	Periode 3	Periode 4	Periode 5	Periode 6	Periode 7	Periode x
Woche	1/2	3/4	5/6	7/8	9/10	11/12	13/14	../..
LS	4	4	4	4	4	4	4	4
L	3	3	3	3	3	3	3	3
L _{verlängert}		3	3	3	3	3	3	3
D	3							
D		3						
D			3					
D				3				

4.2.2.1 Ausbringungszeiträume

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Expositionszeiträume aus dem Jahre 2005. Für die Untersuchung hinsichtlich der HF-Belastungssituation wurde 2005 an jedem Messpunkt nach Abb. 4.1.31 und Abb. 4.1.32 eine Probe von *Lolium multiflorum* LAM Sorte Lema (L) exponiert.

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 4.2-3: Ausbringungszeiträume der Pflanzproben im Jahr 2005 zur Ermittlung der Grundbelastung an Fluor als Ausgangssituation für die anschließende Erhebung mittels *Lolium multiflorum* und *Deschampsia flexuosa* im Jahr 2007.

Exposition	„Ernte“
04.05.2005	18.05.2005
17.05.2005	01.06.2005
01.06.2005	15.06.2005
15.06.2005	29.06.2005
29.06.2005	13.07.2005
13.07.2005	27.07.2005
27.07.2005	10.08.2005
10.08.2005	24.08.2005
24.08.2005	07.09.2005
07.09.2005	21.09.2005
21.09.2005	05.10.2005
05.10.2005	19.10.2005

Die Tabelle 4.2-4. stellt die Termine für die Aussaat, Exposition und „Ernte“ des Jahres 2007 mit den Proben L (*Lolium multiflorum* LAM Sorte Lema), D (*Deschampsia flexuosa*), LS (*Lolium multiflorum* LAM Sorte Lema in einem Sand / Substratgemisch) und L Verlängert (*Lolium multiflorum* LAM Sorte Lema mit einer 28 tägigen Expositionsdauer) dar.

Tab. 4.2-4: Ausbringungszeiträume für die Expositionsdauer Mai bis Oktober 2007 (Periode 1 bis 13) der Grassorten *Lolium multiflorum* (L), *Deschampsia flexuosa* (D), *Lolium multiflorum* mit Sand (LS) sowie *Lolium multiflorum* verlängert (L_{verlängert}) mit der Anzahl der verwendeten Proben je Periode und Messpunkt. Die Expositionsorte (Messpunkte) der Graskulturen sind der Tabelle 4.2-1. zu entnehmen.

Periode aktuell	Probenart	Aussaat Datum	Aussaat Probe	Exposition	Messpunkte	Einholen
1	D	20.03.07	6 x D	02.05.07	21, 22, 23, 51, 52, 53	13.06.07
1	D	20.03.07	2 x D	02.05.07	91, 92	12.06.07
1	L	20.03.07	6 x L	02.05.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	16.05.07
1	L	20.03.07	2 x LS	02.05.07	74, 75	15.05.07
1	L	20.03.07	8 x LS	02.05.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	16.05.07
2	D	03.04.07	6 x D	16.05.07	24, 25, 26, 54, 55, 56	27.06.07
2	D	03.04.07	2 x D	15.05.07	93, 94	26.06.07
2	L	03.04.07	6 x L	16.05.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	30.05.07
2	L	03.04.07	2 x LS	15.05.07	74, 75	29.05.07
2	L	03.04.07	8 x LS	16.05.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	30.05.07
2	L verlängert			15.05.07	82, 83	29.05.07
2	L verlängert			16.05.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	30.05.07
3	D	17.04.07	6 x D	30.05.07	27, 28, 29, 57, 58, 59	11.07.07
3	D	17.04.07	2 x D	29.05.07	95, 96	10.07.07
3	L	17.04.07	6 x L	30.05.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	13.06.07

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Periode aktuell	Probenart	Aussaat Datum	Aussaat Probe	Exposition	Messpunkte	Einholen
3	L	17.04.07	2 x LS	29.05.07	74, 75	12.06.07
3	L	17.04.07	8 x LS	30.05.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	13.06.07
3	L verlängert			29.05.07	82, 83	12.06.07
3	L verlängert			30.05.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	13.06.07
4	D	02.05.07	6 x D	13.06.07	21, 22, 23, 51, 52, 53	25.07.07
4	D	02.05.07	2 x D	12.06.07	91, 92	24.07.07
4	L	02.05.07	6 x L	13.06.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	27.06.07
4	L	02.05.07	2 x LS	12.06.07	74, 75	26.06.07
4	L	02.05.07	8 x LS	13.06.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	27.06.07
4	L verlängert			12.06.07	82, 83	26.06.07
4	L verlängert			13.06.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	27.06.07
5	D	15.05.07	6 x D	27.06.07	24, 25, 26, 54, 55, 56	08.08.07
5	D	15.05.07	2 x D	26.06.07	93, 94	07.08.07
5	L	15.05.07	6 x L	27.06.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	11.07.07
5	L	15.05.07	2 x LS	26.06.07	74, 75	10.07.07
5	L	15.05.07	8 x LS	27.06.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	11.07.07
5	L verlängert			26.06.07	82, 83	10.07.07
5	L verlängert			27.06.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	11.07.07
6	D	29.05.07	6 x D	11.07.07	27, 28, 29, 57, 58, 59	22.08.07
6	D	29.05.07	2 x D	10.07.07	95, 96	21.08.07
6	L	29.05.07	6 x L	11.07.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	25.07.07
6	L	29.05.07	2 x LS	11.07.07	74, 75	25.07.07
6	L	29.05.07	8 x LS	11.07.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	25.07.07
6	L verlängert			10.07.07	82, 83	24.07.07
6	L verlängert			11.07.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	25.07.07
7	D	12.06.07	6 x D	25.07.07	21, 22, 23, 51, 52, 53	05.09.07
7	D	12.06.07	2 x D	24.07.07	91, 92	04.09.07
7	L	12.06.07	6 x L	25.07.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	08.08.07
7	L	12.06.07	2 x LS	25.07.07	74, 75	08.08.07
7	L	12.06.07	8 x LS	25.07.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	08.08.07
7	L verlängert			24.07.07	82, 83	07.08.07
7	L verlängert			25.07.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	08.08.07

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Periode aktuell	Probenart	Aussaat Datum	Aussaat Probe	Exposition	Messpunkte	Einholen
8	D	26.06.07	6 x D	08.08.07	24, 25, 26, 54, 55, 56	19.09.07
8	D	26.06.07	2 x D	07.08.07	93, 94	18.09.07
8	L	26.06.07	6 x L	08.08.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	22.08.07
8	L	26.06.07	2 x LS	07.08.07	74, 75	21.08.07
8	L	26.06.07	8 x LS	08.08.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	22.08.07
8	L verlängert			07.08.07	82, 83	21.08.07
8	L verlängert			08.08.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	22.08.07
9	D	10.07.07	6 x D	22.08.07	27, 28, 29, 57, 58, 59	02.10.07
9	D	10.07.07	2 x D	21.08.07	95, 96	02.10.07
9	L	10.07.07	6 x L	22.08.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	05.09.07
9	L	10.07.07	2 x LS	21.08.07	74, 75	04.09.07
9	L	10.07.07	8 x LS	22.08.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	05.09.07
9	L verlängert			21.08.07	82, 83	04.09.07
9	L verlängert			22.08.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	05.09.07
10	D	24.07.07	6 x D	05.09.07	21, 22, 23, 51, 52, 53	17.10.07
10	D	24.07.07	2 x D	04.09.07	91, 92	16.10.07
10	L	24.07.07	6 x L	05.09.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	19.09.07
10	L	24.07.07	2 x LS	04.09.07	74, 75	18.09.07
10	L	24.07.07	8 x LS	05.09.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	19.09.07
10	L verlängert			04.09.07	82, 83	18.09.07
10	L verlängert			05.09.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	19.09.07
11	D	07.08.07	6 x D	19.09.07	24, 25, 26, 54, 55, 56	31.10.07
11	D	07.08.07	2 x D	18.09.07	93, 94	30.10.07
11	L	07.08.07	6 x L	19.09.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	02.10.07
11	L	07.08.07	2 x LS	18.09.07	74, 75	02.10.07
11	L	07.08.07	8 x LS	19.09.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	02.10.07
11	L verlängert			18.09.07	82, 83	02.10.07
11	L verlängert			19.09.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	02.10.07
12	L	21.08.07	6 x L	02.10.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	17.10.07
12	L	21.08.07	2 x LS	02.10.07	74, 75	16.10.07
12	L	21.08.07	8 x LS	02.10.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	17.10.07
12	L verlängert			02.10.07	82, 83	16.10.07
12	L verlängert			02.10.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	16.10.07

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren

Periode aktuell	Probenart	Aussaat Datum	Aussaat Probe	Exposition	Messpunkte	Einholen
13	L	04.09.07	6 x L	17.10.07	01, 02, 03, 31, 32, 33	31.10.07
13	L	04.09.07	2 x LS	16.10.07	74, 75	30.10.07
13	L	04.09.07	8 x LS	17.10.07	04, 05, 06, 07, 34, 35, 36, 37	31.10.07
13	L	04.09.07	2 x L	16.10.07		30.10.07
13	L verlängert			16.10.07	82, 83	30.10.07
13	L verlängert			17.10.07	11, 12, 13, 41, 42, 43	31.10.07

Die Exposition erfolgte nach folgender Aufstellung:

Messpunkt Desperweg 2 (Weihnachtsbaumschonung)

In der nachfolgenden Tabelle wurden die Perioden der 14-tägigen Expositionsdauer mit P1 bis P13 bezeichnet.

01, 02, 03	L	Start am 02.05.07 mit P1 14-tägige Exposition
04, 05, 06, 07	LS	Start am 02.05.07 mit P1 14-tägige Exposition
11, 12, 13	L verlängert	Start am 16.05.07 mit P2 14-tägige Exposition
21, 22, 23	D	Start am 02.05.07 mit P1 42-tägige Exposition
24, 25, 26	D	Start am 16.05.07 mit P2 42-tägige Exposition
27, 28, 29	D	Start am 30.05.07 mit P3 42-tägige Exposition

Messpunkt Florianweg (Feuerwache)

31, 32, 33	L	Start am 02.05.07 mit P1 14-tägige Exposition
34, 35, 36, 37	LS	Start am 02.05.07 mit P1 14-tägige Exposition
41, 42, 43	L verlängert	Start am 16.05.07 mit P2 14-tägige Exposition
51, 52, 53	D	Start am 02.05.07 mit P1 42-tägige Exposition
54, 55, 56	D	Start am 16.05.07 mit P2 42-tägige Exposition
57, 58, 59	D	Start am 30.05.07 mit P3 42-tägige Exposition

Referenzpunkt Bodenheim, Baynstraße

74, 75	LS	Start am 02.05.07 mit P1 14-tägige Exposition
82, 83	L verlängert	Start am 16.05.07 mit P2 14-tägige Exposition
91, 92	D	Start am 02.05.07 mit P1 42-tägige Exposition
93, 94	D	Start am 16.05.07 mit P2 42-tägige Exposition
95, 96	D	Start am 30.05.07 mit P3 42-tägige Exposition

u.s.w.

4.2.2.2 Expositionseinrichtungen

Das verwendete Expositionsgefäß nach VDI 3957 Blatt 2 (VDI 2003) wurde von Arndt et al. (1987) als Standardisierung der Expositionseinrichtungen entwickelt und bestand aus einem handelsüblichen Pflanztopf (Nenndurchmesser 14 cm), der im Boden vier Bohrungen (0,5 cm Durchmesser) für die 90 – 120 cm langen Glasfasersaugdochte hat. Der so präparierte Pflanztopf wurde in ein aus PVC befindlichen Wasservorratsgefäß (Inhalt 8 l) eingesetzt. Zur Aufstellung wurden Wasserrohre (3/4") mit aufgesetzten Stahlkörben verwendet. Die Wasserversorgung erfolgte über die Saugdochte. Diese „Dochtbewässerung“ hatte gegenüber der „alten“ Methode mit der „Keramikzylinderbewässerung“ den Vorteil, dass die Förderleistung der Keramikzylinderbewässerung mit ca. 40 ml l⁻¹, die den aktuellen Wasserbedarf der Kulturen in den Sommermonaten nicht vollständig decken konnte, nun nicht mehr zu einem wachstumsbegrenzenden Faktor wurde (Kostka-Rick und Arndt, 1987). Um die Verdunstungsverluste gering zu halten wurde der Freiraum zwischen dem Pflanzgefäß und der inneren Wand des Wasservorratsgefäßes durch einen Reduzierring (PVC) abgedeckt. Beim Aufstellen der Expositionseinrichtung ist neben der guten Anströmbarkeit auf Schutz der Pflanzen gegen Verbiss, gegenüber Tropfwasser von Gebäuden oder Bäumen etc. und auf eine einheitliche Höhe des Expositionsgefäßes oberhalb des Bodens zu achten. Diese sollte bei 1,50 m (Gefäßoberkante) liegen.



Abb.4.2-1: Pflanztopf im Expositionsgefäß. Im Hintergrund zum Expositionsgefäß ist eine Rauchgasreinigungsanlage (Trockenabsorptionsanlage) eines angrenzenden Emittenten zu sehen.

4.3 Wirkungserhebungen

4.3.1 Visuelle und analytische Bewertung (Probenbehandlung)

4.3.1.1 Bonitierung der Akkumulationsindikatoren

Im Gegensatz zu einer Bonitierung von Reaktionsindikatoren gibt es beim Einsatz mit aktiven Akkumulationsindikatoren wie *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin. bzw. *Lolium multiflorum* Lam. in der Regel keine geschädigten Blattbereiche, da bei diesem Typ von Indikatoren Schadstoffgehalte, die über den Normalgehalten der Blattspiegelwerte liegen, mit einer entsprechenden Analytik nachgewiesen werden müssen. Eine Bewertung von fluorbedingten Nekrosen ist hierbei, im Gegensatz zu Reaktionsindikatoren (wie z.B. Gladiolen), nicht möglich.

4.3.1.2 Analytische Verfahrensweise

4.3.1.2.1 Probenvorbereitung

Nach der Probennahme, bei der die Kulturen in einer Höhe von 4 cm über dem Boden abgeschnitten und in eine Transporttüte verbracht waren, wurden die Proben gewogen. Die Ergebnisse wurden unmittelbar nach dem Wiegevorgang in das EDV-Programm WIN-LIMS übertragen. Entgegen der Vorgabe nach der VDI 3957, Blatt 1 (1999) wurden die Proben gewaschen, da bei der anschließenden Bestimmung von Fluorid davon ausgegangen wurde, dass die Aufnahme Fluorid durch die Pflanze überwiegend durch den Gasaustausch über die Stomata erfolgte (VDI, 1989). Für die Bestimmung nichtflüchtiger Substanzen wie z.B. Fluorid wurden die Proben bei 80° C im Trockenschrank getrocknet. Für die weitere Probenvorbereitung wurden die getrockneten Proben durch einen Mahlvorgang homogenisiert. Bei dieser Homogenisierung war darauf zu achten, dass keine Kontamination der nachfolgenden Proben erfolgte. Die gemahlten Proben wurden für die spätere Veraschung im Muffelofen in Nickeltiegel eingewogen. Die nach Charge (Periode) vorbereiteten Proben wurden protokolliert und anschließend in die Messwerterfassungssoftware WIN-LIMS übertragen. Bei dieser Software wurden die Ergebnisse jedes Arbeitsschrittes in eine Datenbank eingetragen. Als Standard-Referenzmaterial wurde eine Probe vom National Institute of Standards and Technology (NIST) mit der Referenz-Nr. 2695, das zur analytischen Kontrolle von Fluoriden eingesetzt wird, verwendet. Hierbei handelte es sich um bereits getrocknetes, fein gemahltes „timothy grass“ mit einer Konzentration von $277 \pm 27 \mu\text{g F}^- \text{g}^{-1} \text{TS}$ (Trockensubstanz). Eine Kopie des Zertifikates des verwendeten NIST Standards befindet sich im Anhang.

Veraschung und Aufschluss der Proben

Für die anschließende Veraschung wurden die Proben im Nickelblecheinsatz bereitgestellt. Damit die eventuell aus dem Ofenmaterial -Schamotte- im beheizten Zustand austretenden Fluorverbindungen nicht von den alkalisch reagierenden Aschen aufgenommen wurden, mussten die zu veraschenden Pflanzenproben in einem Nickelblecheinsatz verascht werden. Durch eine gedrosselte Luftzufuhr über zwei Ventile am Nickelblecheinsatz wurde ein zu schnelles Abbrennen der Proben verhindert. Die Veraschung der in Nickeltiegel eingewogenen Pflanzenproben erfolgte für 15 Stunden bei 500°C im Muffelofen. Für die Blindwertbestimmung wurden leere Nickeltiegel hinzugefügt. Die Proben standen nun für den anschließenden Aufschluss mit Natriumhydroxid (NaOH) bereit. Bei dem Aufschluss wurden die Fluoride und ihre zum Teil schwerlöslichen Verbindungen vollständig aus der Pflanzenasche aufgeschlossen. Für die Herstellung der Aufschlusslösung wurde 1 g Natriumhydroxid (NaOH) der Asche zugegeben. Dieses Natriumhydroxid (NaOH) wurde mit der Asche über einem Gasbrenner bis zur klaren Schmelze erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit ca. 12 ml entionisiertem Wasser gelöst. Im folgenden Schritt wurden die Proben in ein Becherglas überführt. Die Probelösungen wurden nach VDI 3795, Blatt 2 (1981), mit 5 ml Salzsäure, 12,5 ml Citratlösung (340 g Citronensäure-monohydrat / l) versetzt und anschließend mit Natronlauge (30 g NaOH / 100 ml Wasser) mit Hilfe einer Glaselektrode auf einen pH-Wert von $6,2 \pm 0,1$ eingestellt.

4.3.1.2.2 Fluoridanalyse

Eine qualitative Fluoridanalyse kann mittels VDI 3795, Blatt 1 (1978) und VDI 3795 Blatt 2 (1981) in biologischen Proben vorgenommen werden. Die Richtlinie VDI 3795, Blatt 1 (1978) beschreibt ein photometrisches Verfahren, im Gegensatz zu der VDI 3795 Blatt 2 (1981) welche das Vorgehen nach einem elektrometrischen Verfahren bestimmt.

4.3.1.2.2.1 Ionenselektive Elektrode (ISE)

Zur Bestimmung des Fluoridgehaltes in biologischen Proben wird fast ausschließlich das elektrometrische Verfahren unter Einsatz einer ionenselektiven Elektrode eingesetzt. Keines der instrumentellen Analysenverfahren, wie z.B. die Ionenchromatographie, besitzt die Nachweisstärke und Selektivität wie die ionenselektiven Elektroden (ISE). Diese werden für die direktpotentiometrische Konzentrationsbestimmung, bei der aus einem Gemisch eine gezielte Ionenart erfasst werden muss, eingesetzt. Für die Probenvorbereitung musste ein

Aktivitätskoeffizient, welche von der Ionenstärke abhängig war, konstant gehalten werden. Dies geschah, indem die Probe mit einer Lösung versetzt wurde, die mindestens eine um den Faktor 10 höhere Leitfähigkeit besaß. Zum Einsatz kam hierbei TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). Durch diese Lösung aus Zitronensäure und Salzsäure wurde der pH- Wert auf ca. 5,7 eingestellt. Die ISE gleicht Ionenstärken an und komplexiert störende Ionen. Die mit entionisiertem Wasser auf 50ml aufgefüllte Lösung konnte nun direkt mit der ionenselektiven Elektrode gemessen werden. Die elektrometrische Bestimmung erfolgte, indem ca. 25 ml der Probelösung in das saubere Doppelmantelgefäß gegeben wurde. Die Temperatur der Probelösung wurde mit Hilfe des Thermostates auf $25,0 \pm 0,3^\circ \text{C}$ gehalten. Nachdem die Probelösung diese konstante Temperatur erreichte, wurde die Messelektrode eingesetzt. Während des Messvorganges wurde die Probelösung mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt.

4.3.1.2.2 Potentiometrische Messung

Die Messungen der Weidelgras- und Deschampsia Proben wurden mit der ISE Orion 96-09 der Firma Thermo Electron Cooperation, Beverly, MA 01915 USA, durchgeführt. Nebenstehende Abbildung stellt das Schema dieser Fluorid-Einstabmeßkette im Detail dar. Nachdem die Steilheit der Elektrode über eine Stammlösung mit einem bekannten Fluoridgehalt eingestellt wurde, erfolgte die Kalibrierung mit der bereitgestellten Kalibrierlösung in unterschiedlichen Konzentrationen. Die auf 25°C in dem nach der o.g. VDI-Richtlinie thermostatisiertem Doppelmantelgefäß temperierte Probe wurde mittels eines Magnetrührers homogenisiert und später gemessen. Die Homogenisierung diente dazu ein konstantes Diffusionspotential, für einen guten Austausch der Probe mit der Membranoberfläche der ISE, zu ermöglichen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte anschließend rechnerisch mit Hilfe der Nernstschen Gleichung in dem EDV Programm WIN – LIMS. Hierbei wurde aus den Potentialen der Kalibrierlösungen eine logarithmische Regressionsgerade berechnet:

$$E = K + S \cdot \log C_F$$

E: Elektrodenpotential in mV

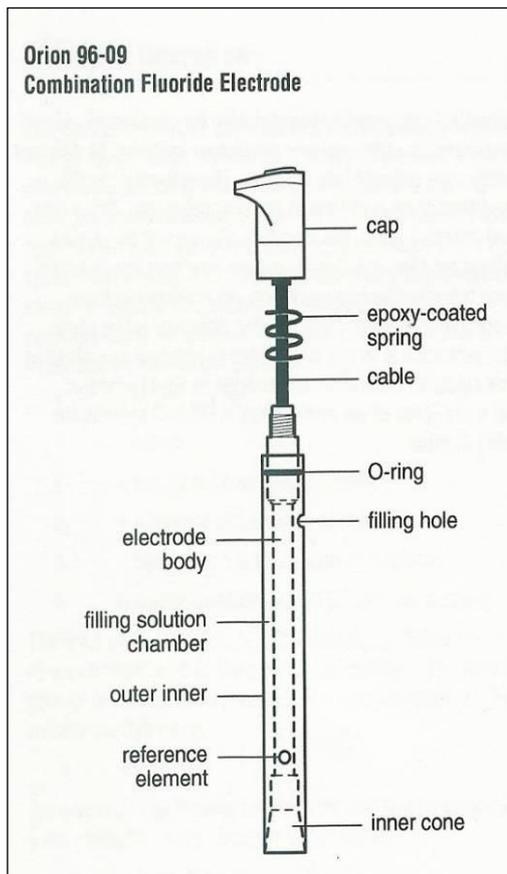
K: Konstante in mV (intercept of the function)

$$C_F = 10^{(E-K)/S}$$

S: Konstante in mV (slope of the function)

C_F : Fluoridkonzentration in $\mu\text{g ml}^{-1}$

TS: Trockensubstanz



Die anschließende Umrechnung in [ppm] bzw. [$\mu\text{g g}^{-1}$ TS] erfolgte mit dem o.g. Programm WIN LIMS, da dort bereits die Einwaage der Trockensubstanz [g] und das Volumen der Probelösung [ml] eingetragen wurden.

Die Analyse der radialsymmetrischen Passivsammler Radiello® erfolgte ebenfalls mit der o.g. ionenselektiven Elektrode ISE.

Abb. 4.3-1: Schematische Darstellung einer ionenselektiven Elektroden (ISE), Orion 96-09, der Firma Thermo Electron Cooperation, Beverly, MA 01915 USA

5.0 Ergebnisse

5.1 *Lolium Multiflorum* Lam. Sorte Lema

5.1.1 Fluoridkonzentration im Weidelgras

5.1.1.2 Einzelstationen

Nachfolgende Abbildungen bzw. Tabellen zeigen die Fluoridgehalte von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg (MP 1 bis 3) und am Messort Florianweg (MP 31 bis 33) aus den Expositionsperioden P1 bis P12. Bei der Tabelle ist zusätzlich der Mittelwert (MW) der einzelnen Messperioden sowie die relative Standardabweichung (RSD in %), bezogen auf die Mittelwerte, angegeben.

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

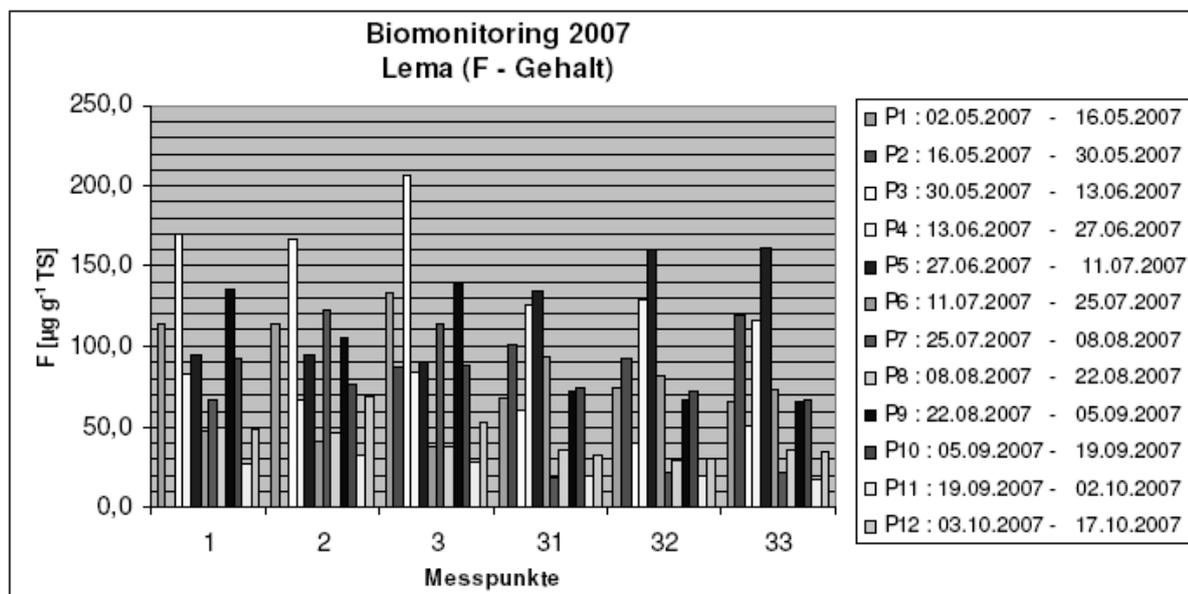


Abb. 5.1.1-1: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und am Messort Florianweg (MP 31 bis 33).

Tab 5.1.1-1.: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen der Expositionsperiode (P1 bis P12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und am Messort Florianweg (MP 31 bis 33) mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung RSD (bezogen auf die Mittelwerte MW).

MP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	MW	RSD (%)
1	114,6	-	169,7	82,4	95,2	47,7	66,3	49,9	135,5	92,6	27,1	48,8	84,5	4,4
2	114,4	-	166,5	66,3	95,1	41,8	122,3	46,7	106,0	76,4	32,5	69,5	85,2	
3	133,8	87,5	205,8	83,7	90,4	37,1	114,1	37,8	138,8	88,5	28,1	52,6	91,5	
31	68,5	100,3	61,1	126,4	135,0	92,9	17,9	34,7	71,1	73,7	20,0	32,6	69,5	1,2
32	73,7	92,0	39,8	128,3	160,5	80,9	22,1	29,4	67,0	71,1	19,1	29,9	67,8	
33	65,7	119,0	50,7	116,0	161,6	72,6	21,4	35,1	65,7	66,3	17,4	34,1	68,8	

Folgende Abbildung bzw. Tabelle zeigt die Fluoridgehalte von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (mit Sand) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg (MP 4 bis 7) und am Messort Florianweg (MP 34 bis 37) aus den Expositionsperioden P1 bis P12. Bei diesen Proben wurde die Einheitserde mit einem Gemisch aus Erde und Sand im Verhältnis 50/50 verwendet, um das Wachstum zu beeinflussen. Die Messpunkte MP 74 bzw. MP 75 bilden die Referenzwerte ab.

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

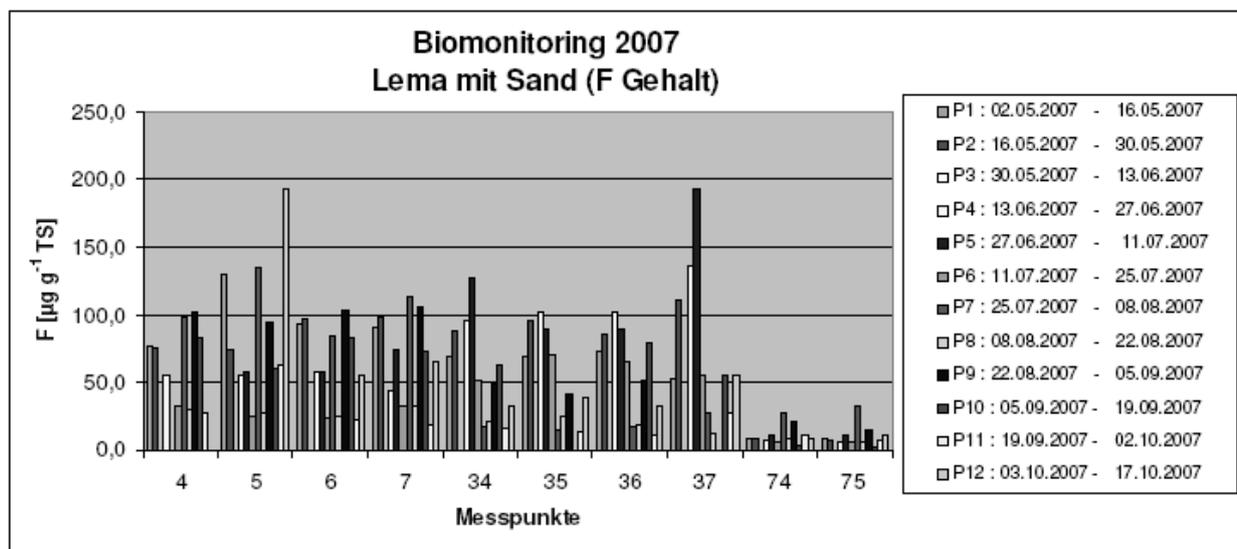


Abb. 5.1.1-2: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**mit Sand**) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und am Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.

Tab. 5.1.1-2: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen der Expositionsperiode (P1 bis P12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**mit Sand**) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und am Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Ausfall in der Periode 3 am MP 4 bis 7 und 34 bis 35 wegen zu schlechter Probenqualität. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

MP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	MW	RSD (%)
4	76,8	75,5	-	54,9	0,0	33,3	99,1	29,4	102,9	83,4	27,1	0,0	64,7	15,4
5	130,4	75,1	-	55,5	58,1	24,6	134,4	26,6	94,6	59,4	62,6	193,5	83,2	
6	93,3	96,3	-	57,5	57,5	24,0	84,2	25,3	104,0	83,1	22,9	54,5	63,9	
7	91,0	98,3	-	43,7	74,7	31,5	113,9	31,9	105,7	72,6	18,8	65,1	67,9	
34	69,9	87,8	-	95,4	127,6	51,5	17,1	21,3	49,2	62,7	16,3	32,7	57,4	1,14
35	68,4	95,6	-	101,7	89,9	70,8	15,3	24,5	42,3	0,0	14,2	38,5	56,1	
36	73,0	85,4	-	103,0	89,2	64,8	17,1	19,0	51,5	78,2	10,9	31,4	56,7	
37	52,3	111,5	-	136,7	193,1	54,3	27,6	12,2	0,0	55,4	26,4	55,1	72,5	
74	73,7	92,0	39,8	6,7	11,2	6,3	26,9	8,4	20,9	2,9	11,0	8,1	10,8	
75	65,7	119,0	50,7	5,8	11,0	5,9	31,7	6,2	15,2	2,3	6,7	11,3	10,2	

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Die Ergebnisse der Fluoridgehalte des *Lolium Multiflorum* Lam. Sorte Lema (Verlängert) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg (MP 11 bis 13) und dem Messort Florianweg (MP 41 bis 43) aus den Expositionsperioden P1 bis P12 zeigt folgende Abbildung und Tabelle. Bei diesen Proben wurden die Pflanzen nach einer 14-tägigen Exponierung geschnitten und für weitere 14 Tage am Expositionsort, um die Bestockung und damit das Wachstum zu beeinflussen, exponiert. Die Messpunkte MP 82 bzw. MP 83 bilden die Referenzwerte ab.

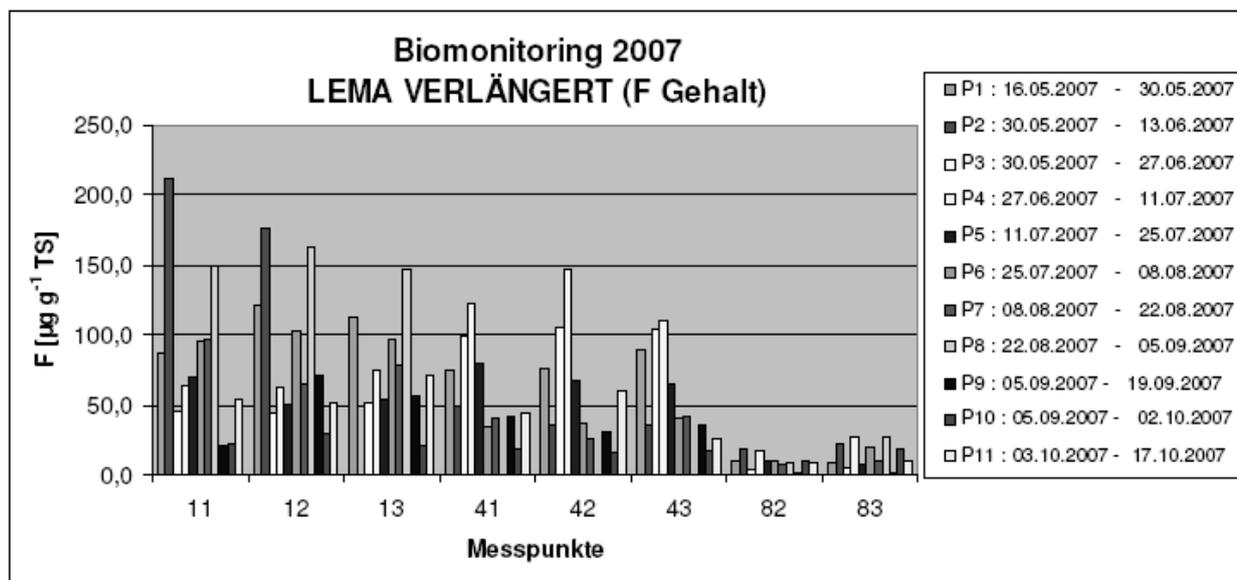


Abb. 5.1.1-3: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 11) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**verlängert**) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.

Tab. 5.1.1-3: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen der Expositionsperiode (P1 bis P11) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**verlängert**) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

MP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	MW	RSD (%)
11	86,7	212,2	45,4	63,5	69,4	95,1	97,0	148,3	21,1	22,2	53,7	83,1	5,8
12	121,8	176,4	44,3	62,5	50,6	103,8	64,9	162,4	71,2	29,3	52,0	85,4	
13	112,4	0,0	51,9	75,3	53,4	96,6	77,8	146,8	56,7	21,5	71,2	76,4	
41	74,8	49,9	99,0	122,6	80,4	33,3	40,3	0,0	41,0	18,1	43,8	60,3	3,6
42	76,1	36,3	105,2	146,9	68,0	37,0	26,8	0,0	30,8	15,7	60,5	60,3	

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren

MP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	MW	RSD (%)
43	90,0	36,0	104,7	111,2	65,1	39,6	41,8	0,0	36,0	16,7	25,5	56,7	
82	9,0	17,7	4,5	16,8	9,2	10,1	7,1	8,5	1,7	9,6	8,1	9,3	
83	8,9	21,7	5,2	27,3	7,5	20,5	9,1	26,9	2,2	19,0	10,5	14,4	

5.1.1.2 Überprüfungen mit Grenz- und Richtwerten

Lolium multiflorum Lam. Sorte Lema

Die Verfügbarkeit der Daten des Biomonitoringmessprogrammes 2007 lag mit nur zwei Ausfällen (Periode 2, MP 1 und 2) relativ hoch, so dass das Ergebnis als repräsentativ angesehen werden kann. Die Ausfälle wurden durch ein zu schlechtes Wachstum der Graskulturen im Einzelfall verursacht. Zur Beurteilung der Messwerte, die in $\mu\text{g Fluor g}^{-1}$ Trockensubstanz angegeben sind, werden die formulierten Konzentrationswerte nach der VDI-Richtlinie 2310 Blatt 3 (VDI, 1989) herangezogen. An den Messpunkten wurden zumindest zeitweise Überschreitungen der o.g. Konzentrationswerte registriert. Bei der Betrachtung der Mittelwerte über dem gesamten Expositionsraum sind an den Immissionspunkten 1, 2, 3 (Desperweg 2) und 31, 32, 33 (Florianweg) Überschreitungen der Konzentrationswerte registriert worden. Der Schwerpunkt der Belastung lag dabei sowohl von der Häufigkeit her als auch in Bezug auf das Konzentrationsniveau am Messpunkt 3. Hier wurde die höchste Belastung von $205,8 \mu\text{g Fluor g}^{-1}$ Trockensubstanz ermittelt. Im Mittel wurde an den Messpunkten 1, 2 und 3 Konzentrationen festgestellt, die den Schwellenwert von $80 \mu\text{g g}^{-1}$ (zum Schutz der Vegetation auch für weniger empfindliche Pflanzen) überschreiten. Die Beurteilungskonzentration für empfindliche Pflanzen von $60 \mu\text{g g}^{-1}$ TS wurde an den Messpunkten 31, 32 und 33 im Mittel überschritten.

Lolium multiflorum Lam. Sorte Lema (mit Sand)

Die Verfügbarkeit der Daten des Biomonitoringmessprogrammes 2007 mit *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (mit Sand) lag mit einem Ausfall (Periode 3 komplett) und vier weiteren Einzelwerten (MP 4 in P2, MP 37 in P9, MP 35 in P10 und MP 4 in P12) im bewertbaren Mittel, so dass das Ergebnis als repräsentativ angesehen werden kann. Die Ausfälle wurden durch ein zu schlechtes Wachstum der Graskulturen im Einzelfall verursacht. Die 11 von 12 auswertbaren Perioden spiegeln jedoch mit einer hinreichenden Sicherheit das Ergebnis wider. An den Messpunkten wurden zumindest zeitweise Überschreitungen der o.g. Konzentrationswerte registriert. Bei der Betrachtung der Mittelwerte über dem gesamten Expositionsraum sind an den

Immissionspunkten 4, 5, 6, 7 (Desperweg 2) und 34, 35, 36, 37 (Florianweg) Überschreitungen der Konzentrationswerte registriert worden. Der Schwerpunkt der Belastung lag dabei sowohl von der Häufigkeit her als auch in Bezug auf das Konzentrationsniveau an den Messpunkten 5 und 37. Hier wurde die höchste Belastung mit $134,4 \mu\text{g Fluor g}^{-1}$ Trockensubstanz (MP 5) bzw. $193,1 \mu\text{g Fluor g}^{-1}$ TS ermittelt. Im Mittel wurde an dem Messpunkt 5 die Konzentration festgestellt, die den Schwellenwert von $80 \mu\text{g g}^{-1}$ TS (zum Schutz der Vegetation auch für weniger empfindliche Pflanzen) überschreiten. Die Beurteilungskonzentration für empfindliche Pflanzen von $60 \mu\text{g g}^{-1}$ TS wurde an den Messpunkten 4 bis 7 und 37 im Mittel überschritten.

Lolium multiflorum Lam. Sorte Lema (Verlängert)

Die Verfügbarkeit der Daten des Biomonitoringmessprogrammes 2007 lag mit zwei Ausfällen (Periode 2, MP 13 und Periode 8, MP 41, 42, 43) relativ hoch, so dass das Ergebnis als repräsentativ angesehen werden kann. Die Ausfälle wurden durch ein zu schlechtes Wachstum der Graskulturen im Einzelfall verursacht. An den Messpunkten wurden zumindest zeitweise Überschreitungen der o.g. Konzentrationswerte registriert. Bei der Betrachtung der Mittelwerte über den gesamten Expositionsraum sind an den Immissionspunkten 11 und 12 (Desperweg 2) Überschreitungen der Konzentrationswerte registriert worden. Der Schwerpunkt der Belastung lag dabei sowohl von der Häufigkeit her als auch in Bezug auf das Konzentrationsniveau am Messpunkt 11 und 12. Hier wurde die höchste Belastung von $212,2 \mu\text{g Fluor g}^{-1}$ TS am Messpunkt 11 bzw. $176,4 \mu\text{g g}^{-1}$ TS am MP 12 ermittelt. Im Mittel wurde an den Messpunkten 11 und 12 Konzentrationen festgestellt, die den Schwellenwert von $80 \mu\text{g g}^{-1}$ (zum Schutz der Vegetation auch für weniger empfindliche Pflanzen) überschreiten. Die Beurteilungskonzentration für empfindliche Pflanzen von $60 \mu\text{g g}^{-1}$ TS wurde an den Messpunkten 13, 41 und 42 im Mittel überschritten.

5.1.2 Zeitliche Verteilung und Einfluss klimatischer Faktoren

Unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden meteorologischen Informationen der ZIMEN-Messstation Neuhäusel zur Interpretation der Ergebnisse zeigt sich, dass die Konzentrationsverteilung windrichtungsabhängig ist. Ferner ist der Produktionsverlauf bei potentiellen Emittenten erfahrungsgemäß an die Schulferien gebunden. Viele Unternehmen legen ihre Betriebsferien in die Zeit der Schulferien mit dem Ergebnis, dass im Hinblick auf die bevorstehende Urlaubszeit die Produktionskapazität, ein bis zwei Monate vor der Urlaubszeit, in hohem Maße ausgelastet ist. Hierdurch sind stark erhöhten Emissionen vor den Ferien und das

Minimum des Emissionsmassenstromes in der Ferienzeit (gedrosselte Produktion) festzustellen. Bei einem Vergleich zwischen Emissionsrate und Wirkdosis von Fluorid in standardisierten Graskulturen im Bereich eines Aluminiumwerkes zeigte Scholl, dass zwischen Wirkdosis und Windrichtung eine Korrelation besteht, aus der indirekt ein Zusammenhang zwischen der Emissionsrate und der Wirkdosis abgeleitet wird (Scholl, 1978). Nach Scholl beeinflussen Windgeschwindigkeit und -richtung die Dispersion der emittierten Stoffe. Unter Berücksichtigung der Windrosen der ZIMEN-Messstation Neuhäusel (siehe Kap. 4.1.4.2.1) wird die von Scholl geschilderte Beobachtung bestätigt. Die folgende Tabelle stellt die Niederschlags-Mittelwerte, auf die 2. Nachkommastelle gerundet, für die einzelnen Expositionsperioden dar. Hervorzuheben ist die Periode P4 (15.06.-30.06.2007) mit einem durchschnittlichen Niederschlag von 6,0 mm und die Periode P10 (16.09.-30.09.2007) mit 4,45 mm Niederschlag im Mittel. In Zeitraum der Periode P11 (01.10.-15.10.2007) fiel so gut wie kein Niederschlag (0,01 mm).

Tab. 5.1.2-1: Niederschlag (Mittelwerte) für den Expositionszeitraum des Jahres 2007. Aufgezeichnet durch die Niederschlagsmessstation der Verbandsgemeindewerke Hör-Grenzhausen

Periode	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
Mittelwert N[mm]	3,05	3,63	0,92	6,0	3,88	2,16	3,60	3,29	1,84	4,45	0,01	1,39

Der über die ganze Expositionszeit (02.05. bis 30.10.2007) gemessene Niederschlag betrug im Mittel 2,82 mm je Tag.

5.1.3 Substanzertrag

5.1.3.1 Rohgewicht

Die nachfolgende Tabelle zeigt den Substanzertrag (Rohgewicht) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema in Gramm. Die Standardabweichung (RSD) bezieht sich auf die Mittelwerte (MW):

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 5.1.3-1: Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und Messort Florianweg (MP 31 bis 33) des Jahres 2007. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

MP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	MW	RSD (%)
1	2,2	0,0	1,4	9,0	2,4	2,7	1,9	2,3	1,4	1,9	0,5	2,3	2,55	16,7
2	2,8	0,0	3,0	11,7	1,5	4,9	0,9	4,4	1,9	4,0	1,2	3,0	3,57	
3	1,5	6,3	4,4	2,9	2,0	5,4	2,3	5,5	2,2	1,8	2,0	3,1	3,28	
31	4,2	12,7	1,4	3,1	2,3	3,8	4,1	2,1	0,9	2,5	1,4	2,6	3,43	3,5
32	2,3	8,3	3,2	7,8	2,2	4,1	2,2	5,3	1,3	2,2	1,7	3,4	3,66	
33	9,0	2,6	1,5	6,0	4,6	4,4	1,8	1,9	1,4	2,6	1,3	4,5	3,47	

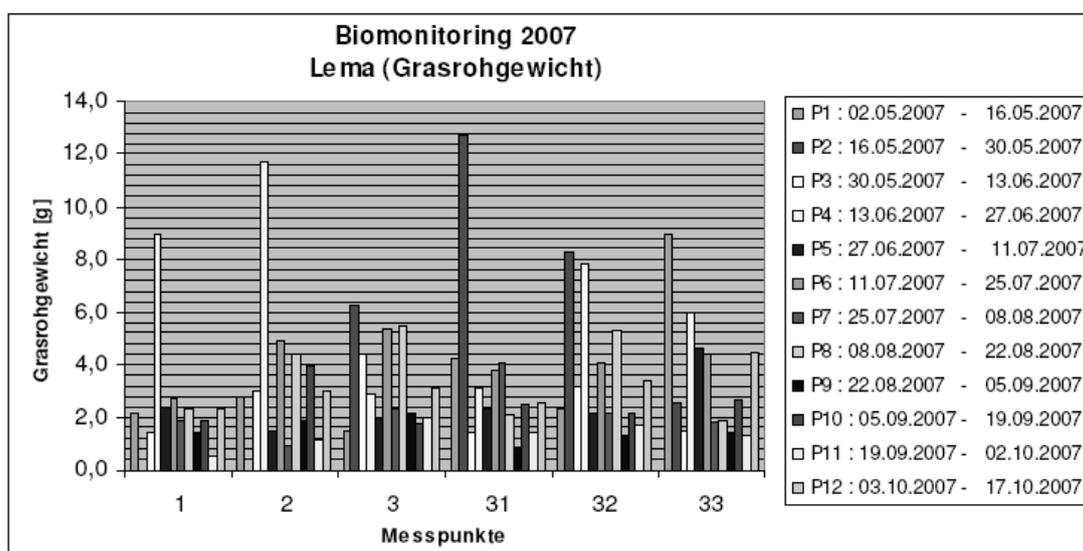


Abb. 5.1.3-1: Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und Messort Florianweg (MP 31 bis 33) des Jahres 2007.

Die nächste Tabelle bzw. Abbildung zeigt den Substanzertrag (Rohgewicht) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**mit Sand**) in Gramm:

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 5.1.3-2: Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**mit Sand**) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Ausfall in der Periode 3 wegen zu schlechter Probenqualität. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

MP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	MW	RSD (%)
4	5,3	5,6		11,3	0,0	3,9	1,9	3,7	0,7	1,8	1,4	0,0	3,95	7,8
5	5,6	5,1		10,8	1,2	6,8	2,3	6,8	0,9	2,5	1,6	1,7	4,12	
6	5,9	2,9		10,3	2,9	7,2	2,4	3,3	1,6	2,1	1,5	2,6	3,87	
7	4,2	2,7		8,8	1,7	5,8	1,8	3,4	1,9	3,0	2,5	1,9	3,42	
34	6,4	8,1		11,2	2,1	5,1	1,2	3,4	0,7	1,3	0,8	2,3	3,87	
35	5,4	7,1		10,1	5,3	3,1	2,4	2,8	0,6	0,0	0,6	3,2	4,07	
36	1,5	7,6		10,6	2,6	4,2	1,1	4,9	0,9	0,8	0,6	3,0	3,43	
37	5,0	5,6		4,0	1,8	6,1	1,5	6,5	0,0	2,4	0,8	3,3	3,70	
74	7,3	5,1		4,4	3,3	4,2	1,9	3,9	2,7	1,3	2,3	0,8	3,38	
75	6,6	4,7		5,3	3,4	6,0	1,6	5,4	2,8	1,3	1,6	1,9	3,68	

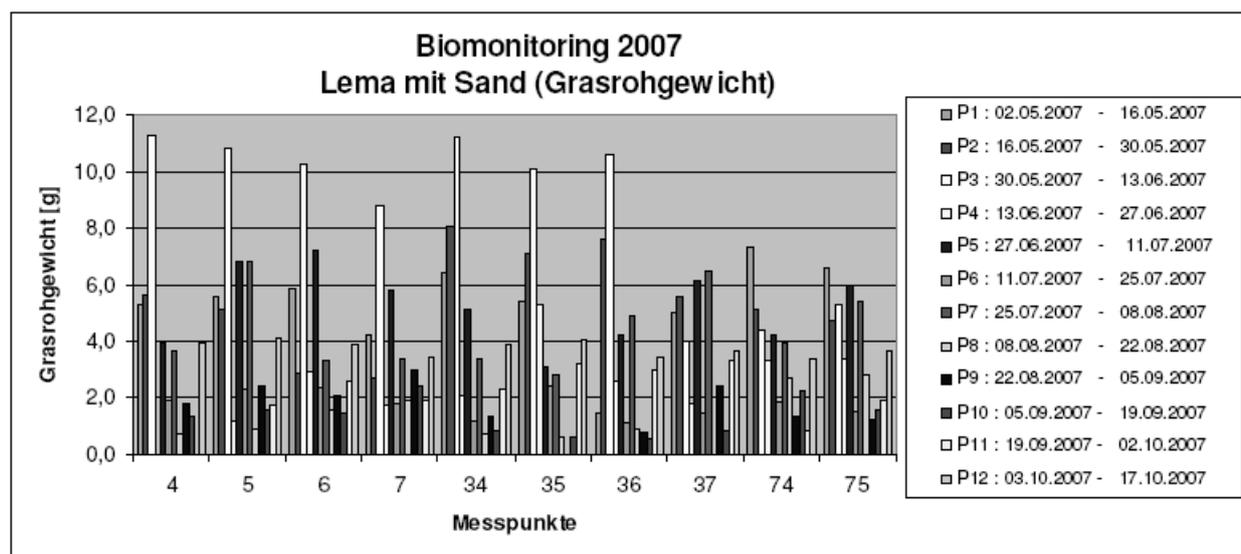


Abb. 5.1.3-2: Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**mit Sand**) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Ausfall in der Periode 3 wegen zu schlechter Probenqualität.

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Der Substanzertrag (Rohgewicht) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**Verlängert**) in Gramm zeigen nachfolgende Abbildung und Tabelle:

Tab. 5.1.3-3: Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P11) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**verlängert**) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

MP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	MW	RSD (%)
11	5,8	2,3	8,1	3,4	0,7	6,4	1,8	2,9	10,4	4,0	3,0	4,43	5,8
12	3,3	4,7	9,3	4,0	1,1	9,1	2,5	2,1	8,4	3,9	4,0	4,77	
13	6,4	0,0	2,7	2,0	1,0	7,5	1,2	1,6	11,9	6,0	2,2	4,25	
41	12,2	2,0	2,9	2,5	1,4	6,1	1,0	0,0	9,4	8,6	2,2	4,83	2,5
42	8,6	4,9	1,8	2,1	2,4	7,0	2,9	0,0	9,9	7,5	2,8	4,98	
43	9,5	3,0	3,3	3,1	3,2	4,6	1,7	0,0	7,4	8,1	3,5	4,74	
82	12,1	3,5	7,3	1,7	1,6	5,6	4,3	7,9	8,2	2,9	1,8	5,17	
83	6,8	3,2	6,1	1,4	2,3	1,8	3,4	2,3	7,1	2,5	2,4	3,56	

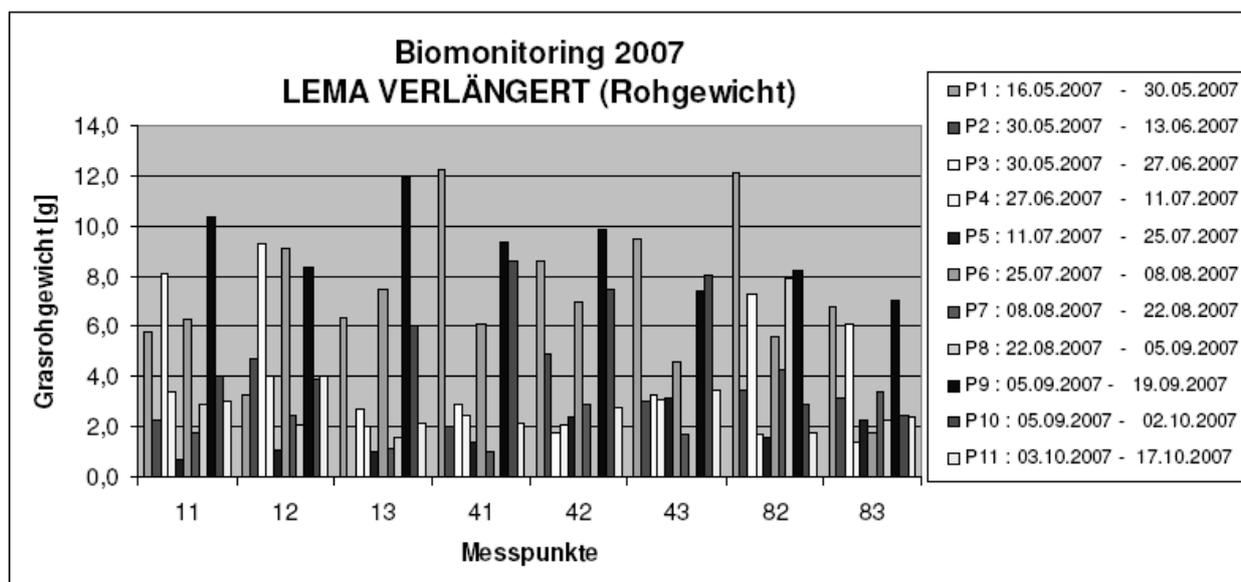


Abb. 5.1.3-3: Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P11) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**verlängert**) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.

5.1.3.2 Gewicht der Trockensubstanz

Die nachfolgende Tabelle zeigt den Substanzertrag (Trockengewicht) des *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema in Gramm:

Tab. 5.1.3.2-1: Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und Messort Florianweg (MP 31 bis 33) des Jahres 2007. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

MP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	MW	RSD (%)
1	0,3	0,0	0,2	1,5	0,3	0,5	0,5	0,2	0,3	0,2	0,1	0,5	0,41	11,6
2	0,4	0,0	0,4	1,8	0,2	0,6	0,4	0,4	0,3	0,5	0,2	0,6	0,51	
3	0,2	1,0	0,6	0,5	0,3	0,8	0,5	0,5	0,4	0,2	0,2	0,6	0,49	
31	0,5	1,9	0,2	0,6	0,4	0,5	0,7	0,4	0,1	0,4	0,2	0,4	0,52	18,2
32	0,3	1,3	0,4	1,4	0,4	0,7	0,4	0,5	0,2	0,3	0,2	0,4	0,55	
33	1,0	0,4	0,2	1,0	0,7	0,6	0,7	0,1	0,2	0,4	0,2	0,6	0,38	

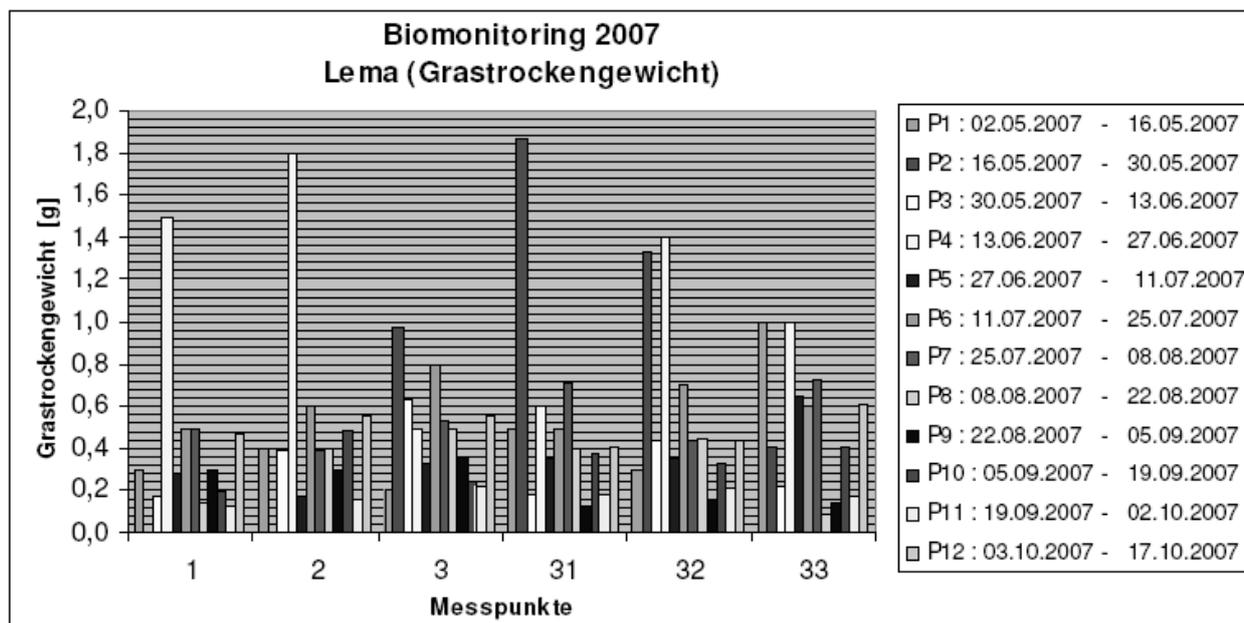


Abb. 5.1.3.2-1: Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und Messort Florianweg (MP 31 bis 33) des Jahres 2007.

Die nun folgende Tabelle bzw. Abbildung zeigt den Substanzertrag (Trockengewicht) des *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (mit Sand) in Gramm:

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 5.1.3.2-2: Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**mit Sand**) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Ausfall in der Periode 3 wegen zu schlechter Probenqualität. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

MP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	MW	RSD (%)
4	0,7	0,8		1,9	0,0	0,6	0,5	0,2	0,1	0,3	0,4	0,0	0,60	8,6
5	0,7	0,7		1,6	0,1	0,9	0,4	0,6	0,1	0,3	0,2	0,4	0,55	
6	0,7	0,4		1,8	0,4	0,7	0,6	0,1	0,3	0,3	0,2	0,5	0,54	
7	0,6	0,4		1,3	0,3	0,8	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4	0,49	
34	0,7	1,3		1,8	0,3	0,7	0,2	0,2	0,0	0,2	0,1	0,3	0,53	9,7
35	0,6	1,0		1,5	0,6	0,5	0,3	0,1	0,0	0,0	0,1	0,5	0,52	
36	0,2	1,1		1,5	0,3	0,5	0,2	0,3	0,0	0,2	0,1	0,3	0,43	
37	0,6	0,8		0,7	0,2	0,7	0,3	0,4	0,0	0,3	0,1	0,5	0,46	
74	1,0	2,9		0,6	0,4	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,6	0,1	0,66	
75	0,8	0,5		0,7	0,4	0,5	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,1	0,41	

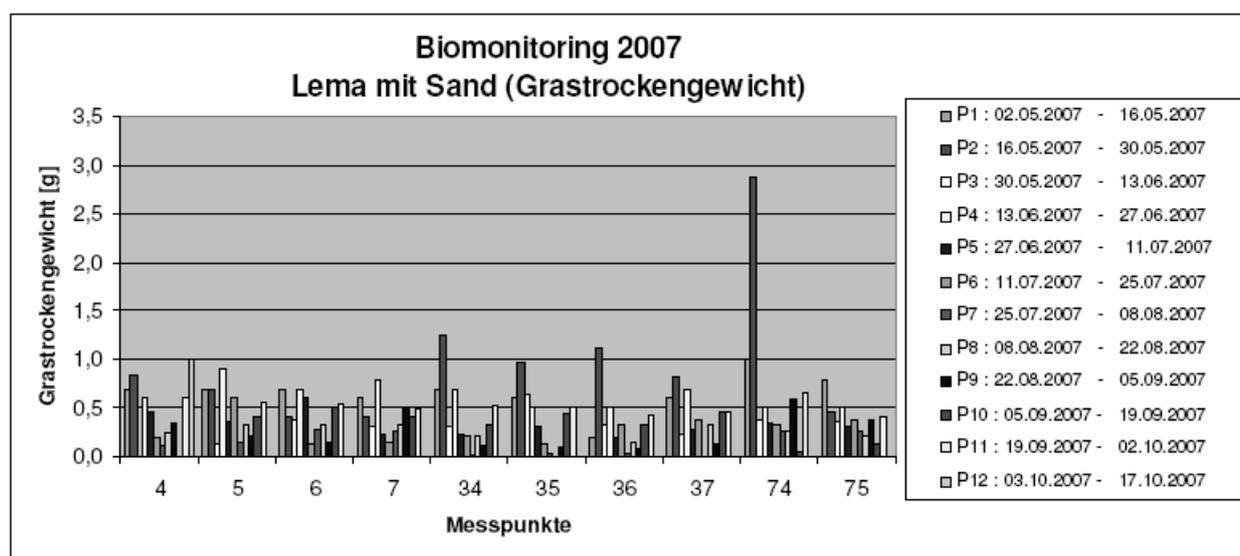


Abb. 5.1.3.2-2: Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**mit Sand**) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Ausfall in der Periode 3 wegen zu schlechter Probenqualität.

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Der Substanzertrag (Trockengewicht) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (Verlängert) in Gramm wird durch folgende Abbildung und Tabelle dargestellt:

Tab. 5.1.3.2-3: Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P11) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**verlängert**) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

MP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	MW	RSD (%)
11	1,0	0,5	1,0	0,6	0,3	1,2	0,0	0,5	1,3	0,5	0,6	0,68	6,3
12	0,5	0,9	1,0	0,7	0,3	1,5	0,3	0,3	1,3	0,5	0,8	0,73	
13	1,1	0,0	0,5	0,3	0,2	1,2	0,1	0,3	1,5	0,7	0,4	0,65	
41	1,8	0,4	0,6	0,4	0,3	1,2	0,2	0,0	1,3	0,9	0,4	0,74	3,9
42	1,4	0,8	0,4	0,3	0,4	1,1	0,3	0,0	1,2	0,8	0,5	0,73	
43	1,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,7	0,1	0,0	1,0	0,9	0,6	0,69	
82	1,2	0,5	1,0	0,2	0,3	0,6	0,5	0,7	0,7	0,6	0,2	0,59	
83	0,7	0,5	0,9	0,1	0,4	0,1	0,2	0,3	0,8	0,2	0,2	0,40	

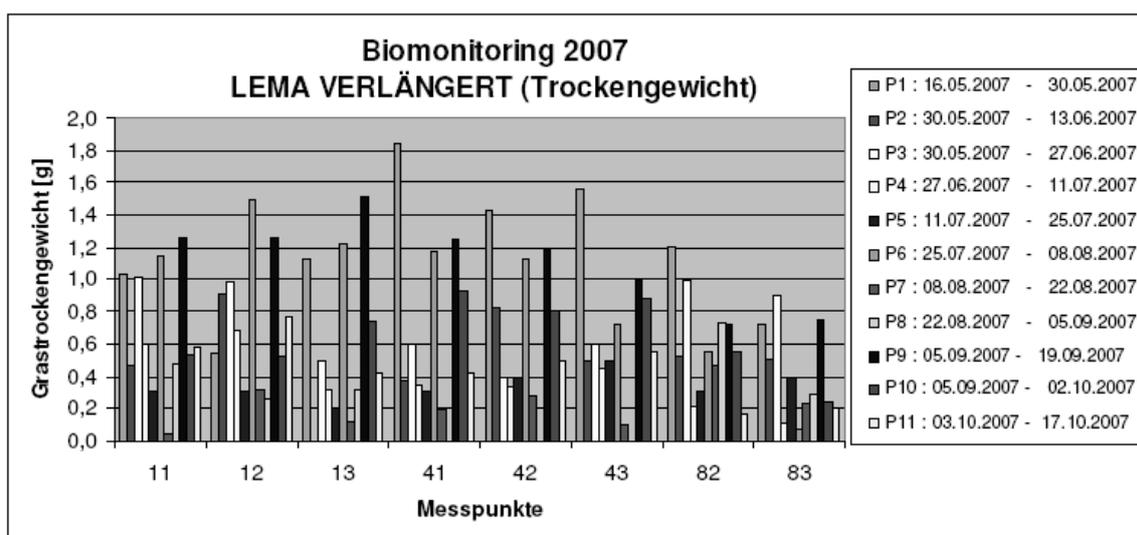


Abb. 5.1.2-3: Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P11) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**verlängert**) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.

5.1.3.3 Korrelation zwischen Fluoridkonzentration und Substanzertrag

Bei einer Übertragung der Messwerte der Fluoridkonzentrationen mit den Substanzgewichten, Roh- und Trockengewicht, in einem Diagramm zur Darstellung der linearen Abhängigkeit, werden die „Korrelationen“ dargestellt. Bei ökologischen / ökotoxikologischen Freilandhebungen sind Korrelationskoeffizienten R^2 von $\geq 0,6$ erforderlich, um auf deutliche Zusammenhänge (Beziehungen) hinzuweisen.

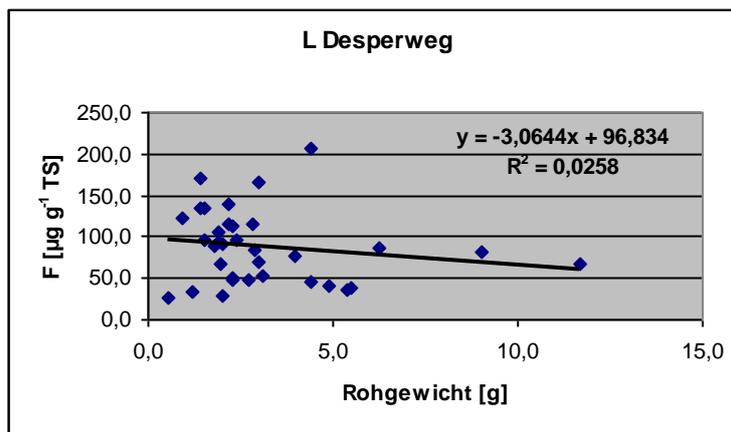


Abb. 5.1.3.3-1: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

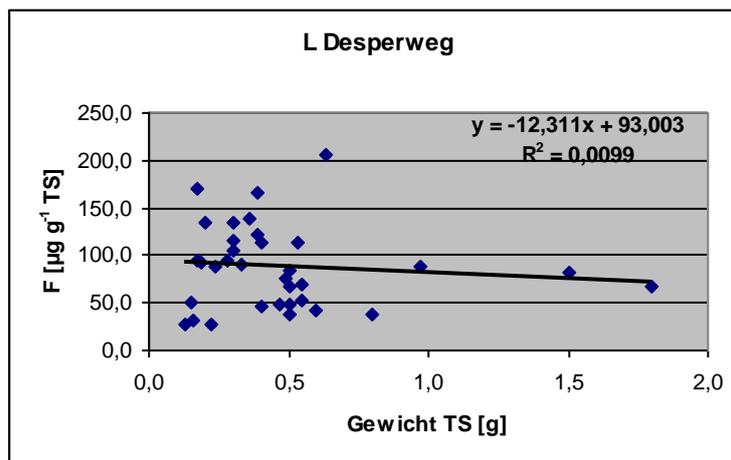


Abb. 5.1.3.3-2: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

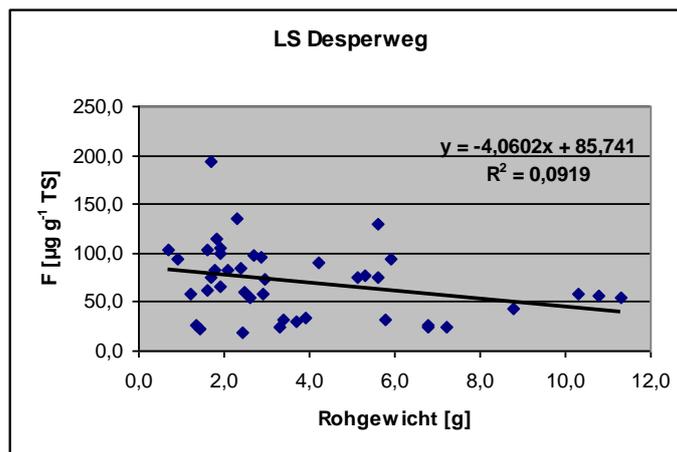


Abb. 5.1.3.3-3: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (mit Sand -LS-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

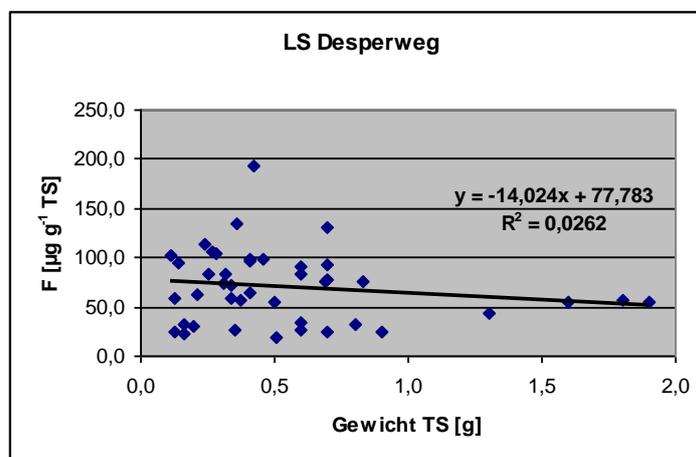


Abb. 5.1.3.3-4: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (mit Sand -LS-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

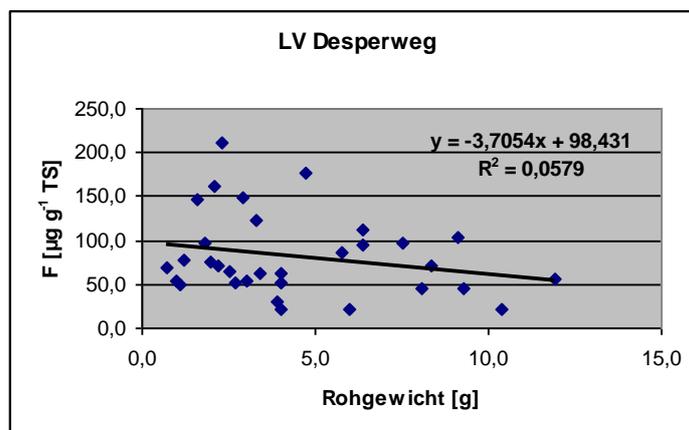


Abb. 5.1.3.3-5: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (verlängert -LV-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

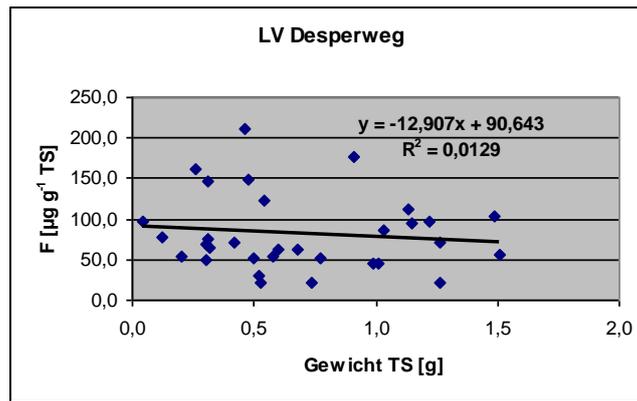


Abb. 5.1.3.3-6: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (verlängert -LV-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitring 2007.

Der Zusammenhang der Fluoridkonzentrationen mit den Substanzgewichten, Roh- und Trockengewicht für den Standort Florianweg wird durch nachfolgende Abbildungen dargestellt:

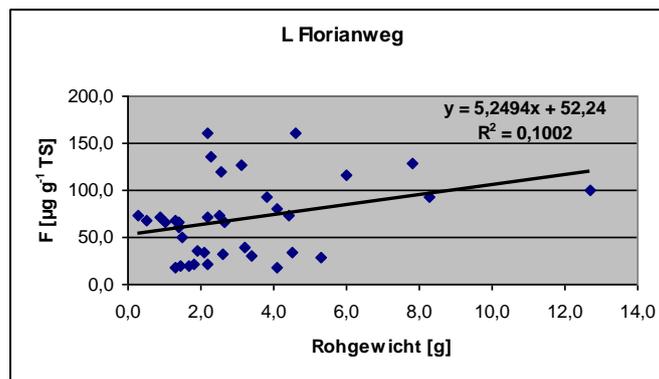


Abb. 5.1.3.3-7: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitring 2007.

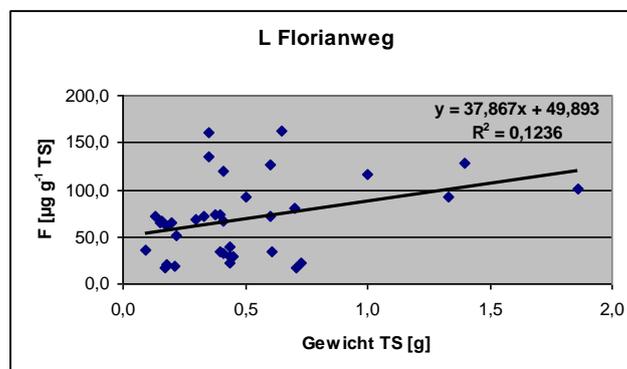


Abb. 5.1.3.3-8: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitring 2007.

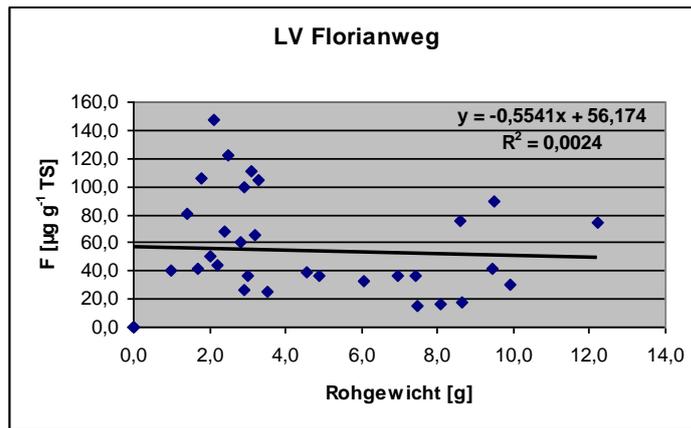


Abb. 5.1.3.3-9: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**verlängert -LV-**) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

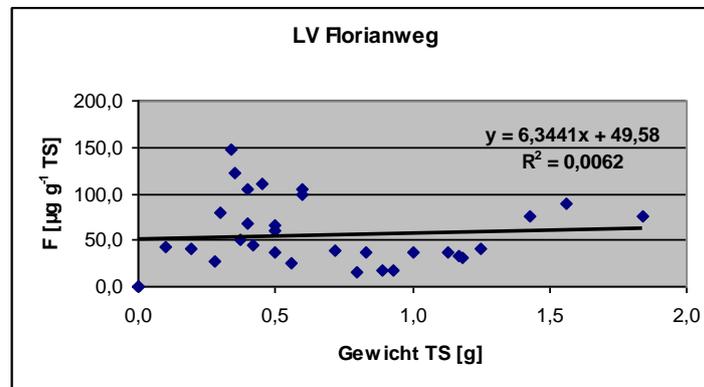


Abb. 5.1.3.3-10: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**verlängert -LV-**) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

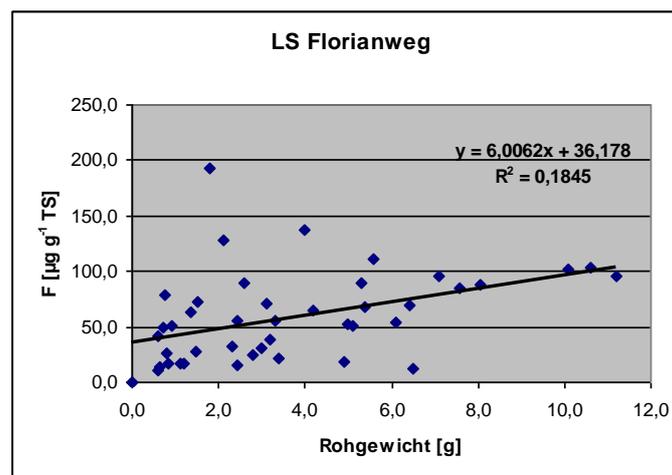


Abb. 5.1.3.3-11: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (**mit Sand -LS-**) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

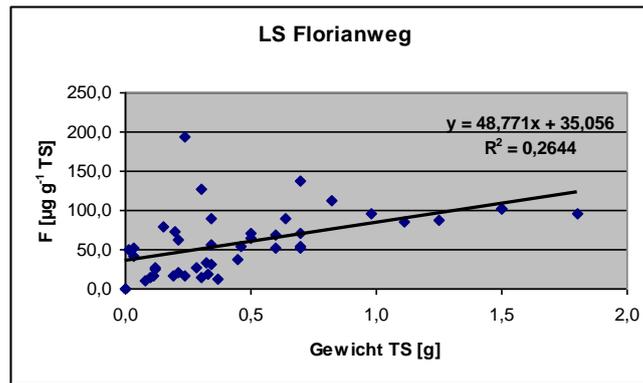


Abb. 5.1.3.3-12: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (mit Sand -LS-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

5.2 *Deschampsia flexuosa* Trin.

5.2.1 Fluoridkonzentration in *Deschampsia flexuosa* Trin.

5.2.1.1 Einzelstationen

Nachfolgende Abbildungen bzw. Tabellen zeigen die Ergebnisse der Fluoridgehalte der Grasart *Deschampsia flexuosa* in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg (MP 21 bis 29) und dem Messort Florianweg (MP 51 bis 59) aus den Expositionsperioden P1 bis P4. *Deschampsia flexuosa* wurde wegen seines gegenüber *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema langsameren Wachses und der damit reduzierten Probemenge an TS gewählt. Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.

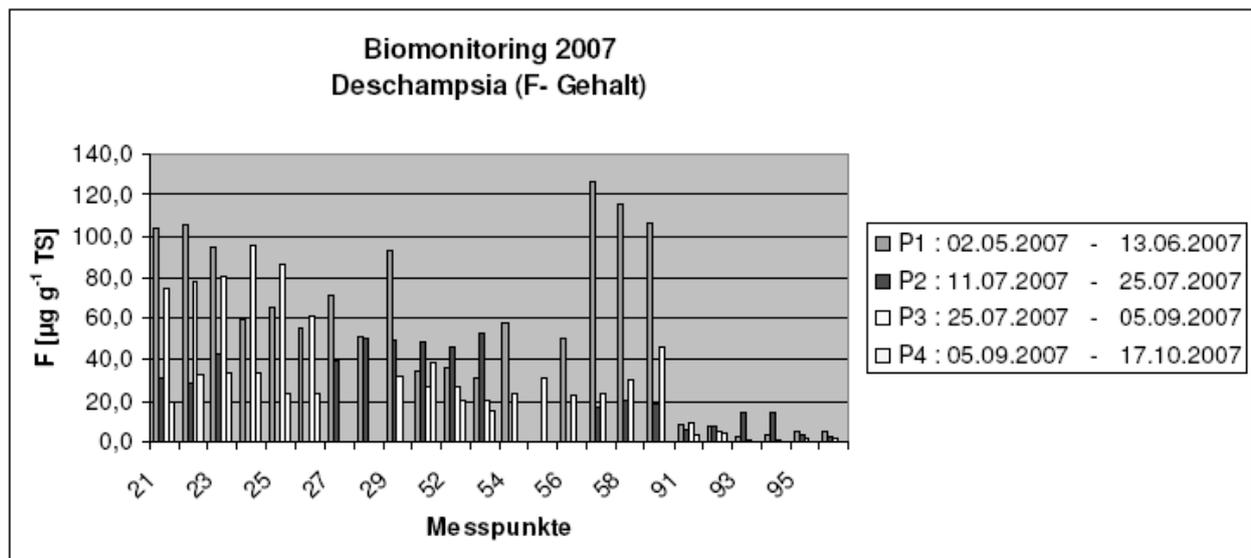


Abb. 5.2.1-1: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluoridkonzentrationen bezogen auf die einzelnen jeweils sechswöchigen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 4) von *Deschampsia flexuosa* in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und am Messort Florianweg (MP 51 bis 59). Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 5.2.1-1: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen jeweils sechswöchigen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 4) von *Deschampsia flexuosa* in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und am Messort Florianweg (MP 51 bis 59). Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

MP	P1 :	P2 :	P3 :	P4 :	MW	RSD (%)
21	104,0	31,3	74,7	19,4	57,4	9,5
22	105,8	29,0	78,1	32,7	61,4	
23	94,4	43,2	80,9	33,5	63,0	
24	59,2		95,3	33,7	62,7	
25	64,7		86,1	24,0	58,3	
26	55,2		61,3	24,0	46,8	
27	71,7	39,4			55,6	
28	51,2	50,6			50,9	
29	93,0	49,3	32,4		58,2	
51	34,2	48,4	27,3	39,1	37,3	26,7
52	35,9	45,9	27,3	20,8	32,5	
53	31,4	52,3	20,5	15,3	29,9	
54	57,9		24,0		41,0	
55	0,0		31,1		31,1	
56	50,4		23,1		36,8	
57	126,7	17,6	23,5		55,9	
58	115,3	20,8	30,4		55,5	
59	106,1	17,9	45,9		56,6	
91	8,4	5,5	8,9	2,9	6,4	29,72
92	7,5	7,3	5,3	3,8	6,0	
93	2,6	14,4	1,0		6,0	
94	3,7	14,8	0,5		6,3	
95	5,2	3,1	1,7		3,3	
96	5,3	2,5	1,5		3,1	

5.2.1.3 Überprüfungen mit Grenz- und Richtwerten

Die Verfügbarkeit der Daten des Biomonitoringmessprogrammes 2007 mit *Deschampsia flexuosa* lag mit einigen Ausfällen (Periode 1, MP 55, Periode 2, MP 24, 25, 26, 54, 55, 56 Periode 3, MP 27, 28, und Periode 4, MP 54 bis 59 sowie 93 bis 96) nicht so hoch, so dass das Ergebnis als bedingt repräsentativ angesehen werden kann. Die Ausfälle wurden durch ein zu schlechtes Wachstum der Graskulturen im Einzelfall bzw. durch unreinen Samen verursacht. An den bewertbaren Messpunkten wurden zumindest zeitweise Überschreitungen der o.g. Konzentrationswerte registriert. Bei der Betrachtung der Mittelwerte über dem gesamten Expositionsraum wurden an allen Immissionspunkten Überschreitungen der Konzentrationswerte

(30 $\mu\text{g g}^{-1}$ TS) registriert worden. Der Schwerpunkt der Belastung lag dabei sowohl von der Häufigkeit her als auch in Bezug auf das Konzentrationsniveau an den Messpunkten 22, 23 und 24. Hier wurde die höchste Belastung mit 63,0 $\mu\text{g Fluor g}^{-1}$ Trockensubstanz (MP 23) bzw. 62,7 $\mu\text{g Fluor g}^{-1}$ TS am MP 24 und 61,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ TS am MP 22 ermittelt. Im Mittel wurde an keinem Messpunkt eine Konzentration festgestellt, die den Schwellenwert von 80 $\mu\text{g g}^{-1}$ TS (zum Schutz der Vegetation auch für weniger empfindliche Pflanzen) überschritt. Die Beurteilungskonzentration für empfindliche Pflanzen von 60 $\mu\text{g g}^{-1}$ TS wurde an den Messpunkten 22, 23 und 24 im Mittel überschritten. Die Beurteilungskonzentration für sehr empfindliche Pflanzen von 30 $\mu\text{g g}^{-1}$ TS wurde an allen Messpunkten im Mittel überschritten. Zur Beurteilung der Messwerte, die in $\mu\text{g Fluor g}^{-1}$ Trockensubstanz angegeben sind, werden analog die formulierten Konzentrationswerte nach der VDI-Richtlinie 2310 Blatt 3 herangezogen. Die nach der VDI-Richtlinie 2310 Blatt 3 formulierten Konzentrationswerte beziehen sich auf die Fluoranreicherung im Welschen Weidelgras (*Lolium multiflorum* Lam. ssp.) und nicht auf *Deschampsia flexuosa*. Aus diesem Grunde werden die Messwerte nur analog zur o.g. VDI-Richtlinie angewendet.

5.2.2 Zeitliche Verteilung und Einfluss klimatischer Faktoren

Für die zeitliche Verteilung und Einfluss klimatischer Faktoren gilt beim Einsatz von *Deschampsia flexuosa* grundsätzlich die gleiche Aussage wie unter Kapitel 5.1.3 beim Einsatz von *Lolium multiflorum* Lam.

5.2.3 Substanzertrag

5.2.3.1 Rohgewicht

Der Substanzertrag (Rohgewicht) von *Deschampsia flexuosa* in Gramm zeigen nachfolgende Abbildung und Tabelle:

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 5.2.3-1: Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der jeweils sechswöchigen Expositionsperiode (P1 bis P4) von *Deschampsia flexuosa*. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und Messort Florianweg (MP 51 bis 59) des Jahres 2007. Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

MP	P1 :	P2 :	P3 :	P4 :	MW	RSD (%)
21	10,0	10,7	5,4	8,2	8,58	25,7
22	16,6	13,7	4,1	6,5	10,23	
23	16,0	16,0	5,1	15,7	13,20	
24	20,0	0,0	3,9	3,6	9,17	
25	16,6	0,0	3,3	3,6	7,83	
26	16,9	0,0	1,7	5,9	8,19	
27	7,9	9,9	0,0	0,0	8,90	
28	9,0	8,8	0,0	0,0	8,90	
29	2,0	5,4	6,2	0,0	4,52	
51	13,9	15,9	4,0	13,1	11,73	23,45
52	9,7	12,3	6,2	10,6	9,70	
53	7,6	9,6	7,1	9,6	8,48	
54	10,7	0,0	4,5	0,0	7,61	
55	0,0	0,0	5,3	0,0	5,30	
56	8,4	0,0	4,0	0,0	6,20	
57	3,5	16,4	6,4	0,0	8,75	
58	12,7	14,8	2,9	0,0	10,14	
59	11,4	11,5	0,9	0,0	7,94	
91	7,9	1,9	7,9	8,3	6,50	22,38
92	5,9	1,8	7,5	10,1	6,33	
93	21,9	1,6	6,3	0,0	9,92	
94	13,8	1,1	7,0	0,0	7,32	
95	6,0	10,3	7,7	0,0	8,00	
96	5,3	9,0	1,5	0,0	5,27	

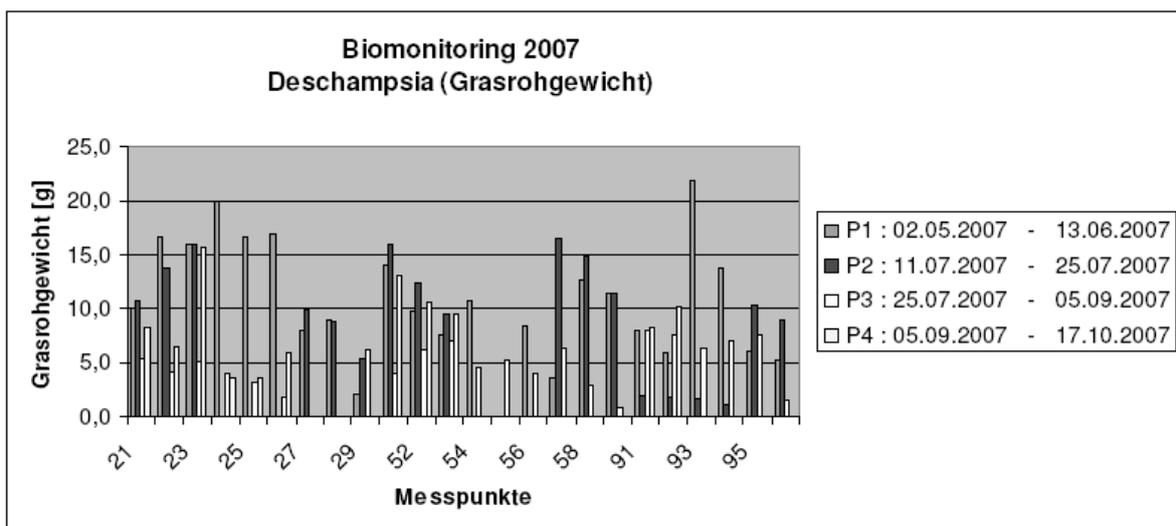


Abb. 5.2.3-1: Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der jeweils sechswöchigen Expositionsperiode (P1 bis P4) von *Deschampsia flexuosa*. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und Messort Florianweg (MP 51 bis 59)

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

des Jahres 2007. Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

5.2.3.2 Gewicht der Trockensubstanz

Der Substanzertrag (Trockengewicht) von *Deschampsia flexuosa* in Gramm zeigen nachfolgende Tabelle und Abbildung:

Tab. 5.2.3-2: Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der jeweils sechswöchigen Expositionsperiode (P1 bis P4) von *Deschampsia flexuosa*. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und Messort Florianweg (MP 51 bis 59) des Jahres 2007. Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).

MP	P1 :	P2 :	P3 :	P4 :	MW	RSD (%)
21	2,3	2,4	1,7	1,8	2,04	26,3
22	3,6	2,8	1,3	1,5	2,28	
23	3,9	3,8	1,6	3,0	3,09	
24	5,3	0,0	0,9	0,7	2,32	
25	4,2	0,0	0,9	0,9	1,98	
26	4,1	0,0	0,5	1,5	2,03	
27	1,8	2,1	0,0	0,0	1,96	
28	2,1	2,1	0,0	0,0	2,06	
29	0,5	1,1	1,2	0,0	0,96	
51	2,8	3,5	1,3	2,8	2,60	
52	2,2	2,5	1,9	2,2	2,20	
53	1,8	2,2	2,1	2,5	2,16	
54	2,5	0,0	1,2	0,0	1,86	
55	0,0	0,0	1,5	0,0	1,49	
56	2,0	0,0	1,2	0,0	1,58	
57	0,7	2,6	1,2	0,0	1,53	
58	2,5	2,5	0,6	0,0	1,87	
59	2,1	2,1	0,3	0,0	1,48	
91	1,9	0,6	1,4	1,2	1,26	23,17
92	1,4	0,6	1,5	1,5	1,24	
93	4,2	0,3	1,3	0,0	1,92	
94	2,6	0,1	1,3	0,0	1,32	
95	1,0	2,0	1,2	0,0	1,38	
96	0,9	1,8	0,3	0,0	0,98	

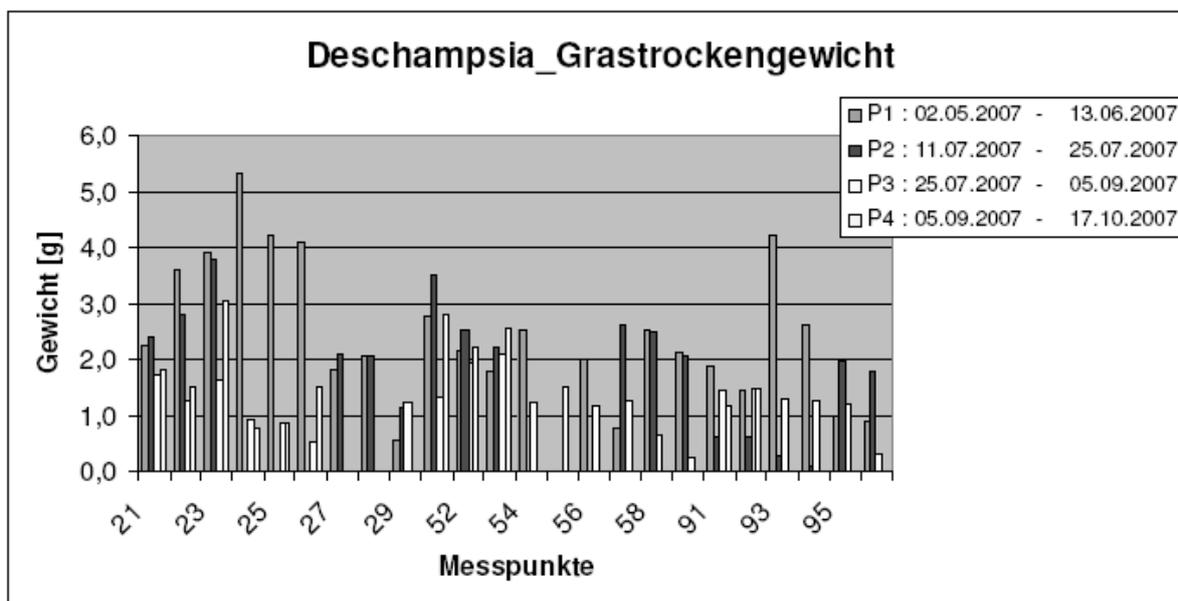


Abb. 5.2.3-2: Substanzertrag Trockengewicht) in Gramm der jeweils sechswöchigen Expositionsperiode (P1 bis P4) von *Deschampsia flexuosa*. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und Messort Florianweg (MP 51 bis 59) des Jahres 2007. Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.

5.2.3.3 Korrelationen zwischen Fluoridkonzentration und Substanzertrag

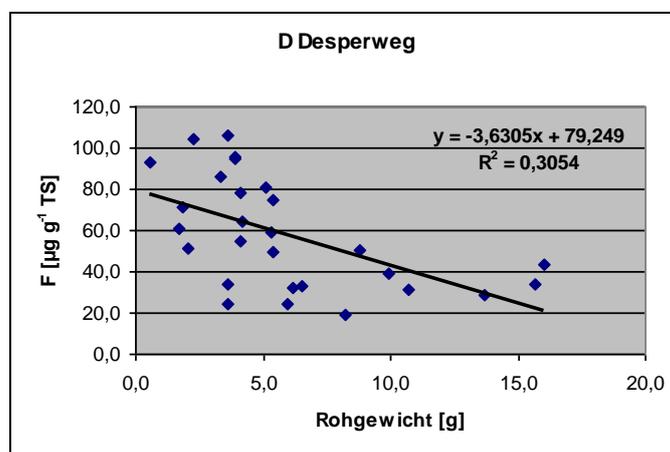


Abb. 5.2.3-3: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Deschampsia flexuosa* in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

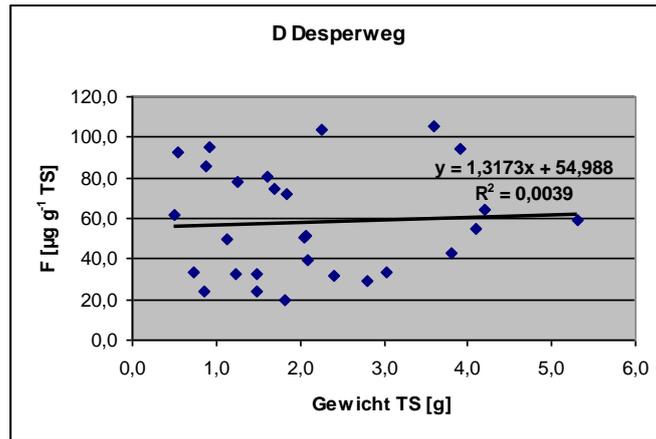


Abb. 5.2.3-4: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Deschampsia flexuosa* in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

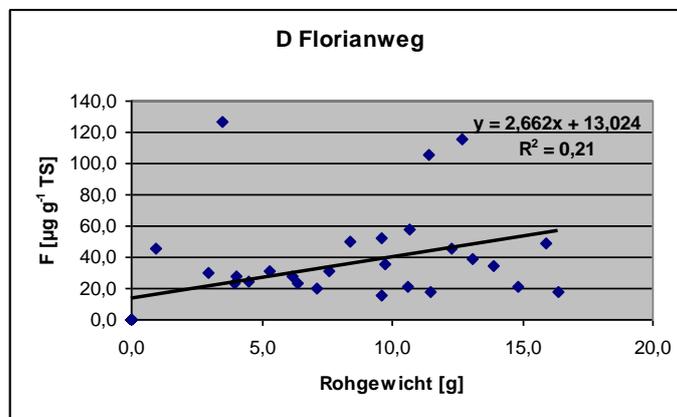


Abb. 5.2.3-5: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Deschampsia flexuosa* in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

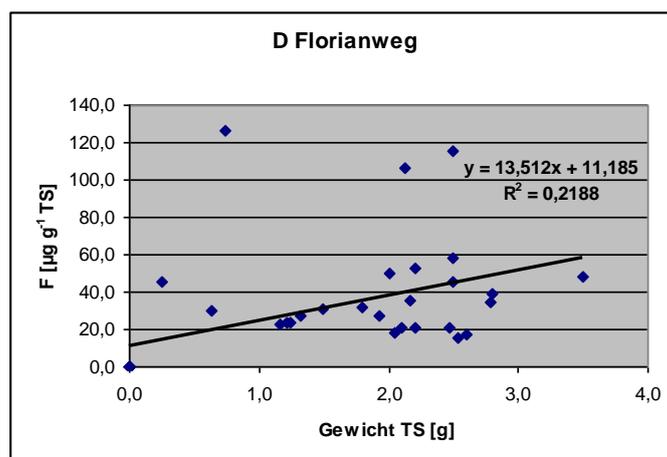


Abb. 5.2.3-6: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Deschampsia flexuosa* in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

5.3 Datenvergleich der verschiedenen Ansätze

5.3.1 Messfeld Desperweg

Tab.5.3.1-1: Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Fluoridgehalte von *Lolium multiflorum* Lam. gegen *Lolium multiflorum* Lam. mit Sand gegen *Lolium multiflorum* Lam. verlängert gegen *Deschampsia flexuosa* in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) mit den dazugehörigen mittleren Substanzroh- bzw. Substanzrockengewichten in Gramm am Messort Desperweg.

	Substanzrohgewicht [g]	Trockengewicht [g]	Mittelwerte der Fluoridgehalte [$\mu\text{g g}^{-1}$ TS]
<i>Lolium multiflorum</i> Lam.(L)	3,13	0,47	87,06
<i>Lolium multiflorum</i> Lam. mit Sand (LS)	3,84	0,55	69,93
<i>Lolium multiflorum</i> Lam. verlängert (LV)	4,48	0,69	81,63
<i>Deschampsia</i> <i>flexuosa</i> (D)	8,84	2,08	57,14

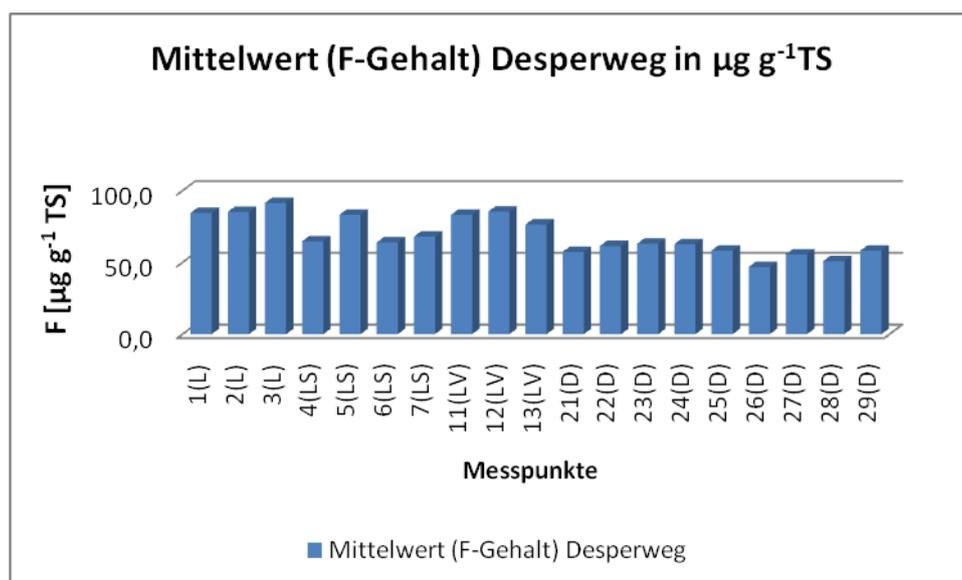


Abb. 5.3.1-1: Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Fluoridgehalte von *Lolium multiflorum* Lam. (L) gegen *Lolium multiflorum* Lam. mit Sand (LS) gegen *Lolium multiflorum* Lam. verlängert (LV) gegen *Deschampsia flexuosa* (D) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg.

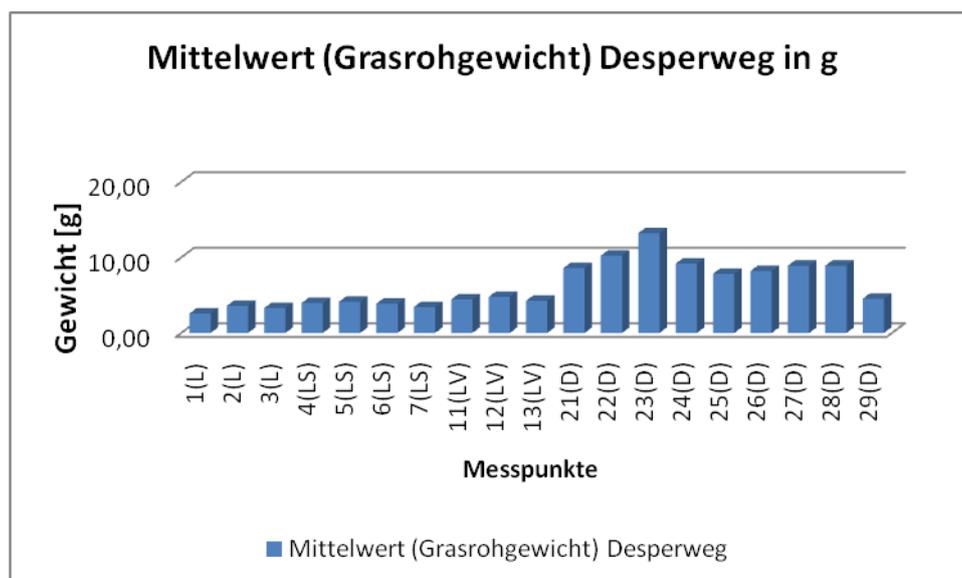


Abb. 5.3.1-2: Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Grasrohgewichte von *Lolium multiflorum* Lam. (L) gegen *Lolium multiflorum* Lam. mit Sand (LS) gegen *Lolium multiflorum* Lam. verlängert (LV) gegen *Deschampsia flexuosa* (D) in g am Messort Desperweg.

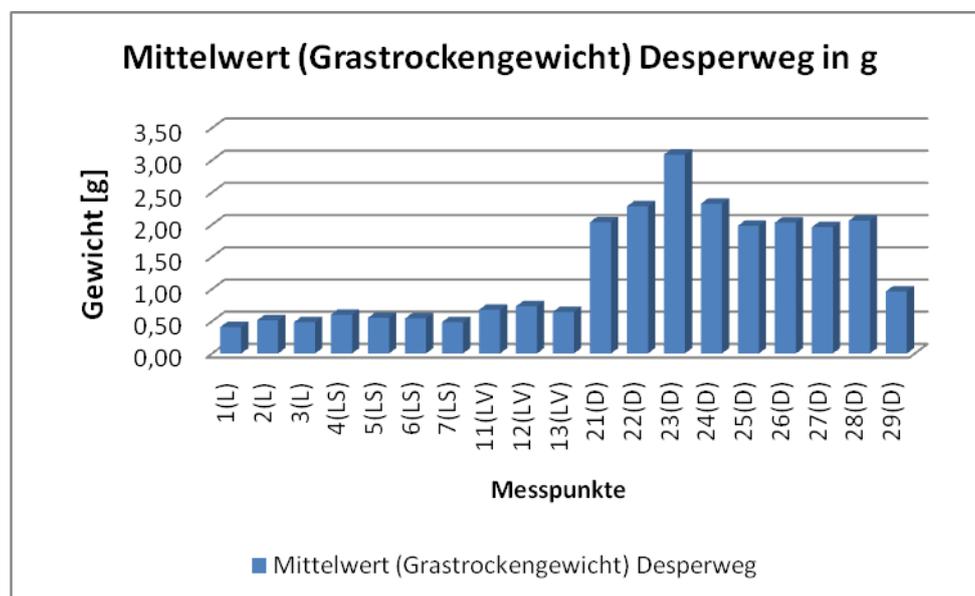


Abb. 5.3.1-3: Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Grastrockengewichte von *Lolium multiflorum* Lam. (L) gegen *Lolium multiflorum* Lam. mit Sand (LS) gegen *Lolium multiflorum* Lam. verlängert (LV) gegen *Deschampsia flexuosa* (D) in g am Messort Desperweg.

5.3.2 Messfeld Florianweg

Tab.5.3.2-1: Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Fluoridgehalte von *Lolium multiflorum* Lam. gegen *Lolium multiflorum* Lam. mit Sand gegen *Lolium multiflorum* Lam. verlängert gegen *Deschampsia flexuosa* in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) mit den dazugehörigen mittleren Substanzroh- bzw. Substanztrockengewichten in Gramm am Messort Florianweg.

	Substanzrohgewicht [g]	Trockengewicht [g]	Mittelwerte der Fluoridgehalte [$\mu\text{g g}^{-1}$ TS]
<i>Lolium multiflorum</i> Lam.(L)	3,52	0,48	68,70
<i>Lolium multiflorum</i> Lam. mit Sand (LS)	3,78	0,49	60,68
<i>Lolium multiflorum</i> Lam. verlängert (LV)	4,85	0,72	59,10
<i>Deschampsia</i> <i>flexuosa</i> (D)	8,43	1,86	41,84

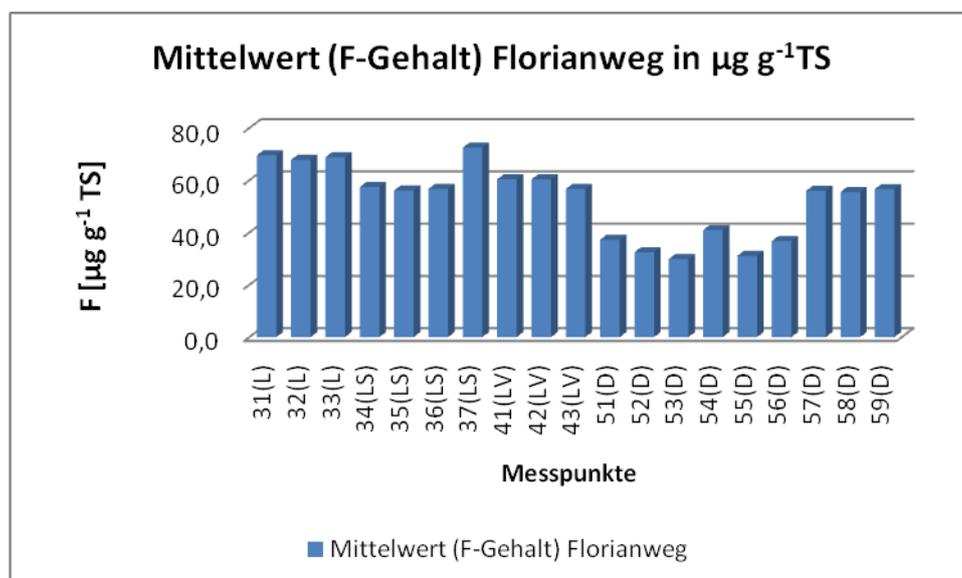


Abb. 5.3.2-1: Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Fluoridgehalte von *Lolium multiflorum* Lam. (L) gegen *Lolium multiflorum* Lam. mit Sand (LS) gegen *Lolium multiflorum* Lam. verlängert (LV) gegen *Deschampsia flexuosa* (D) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Florianweg.

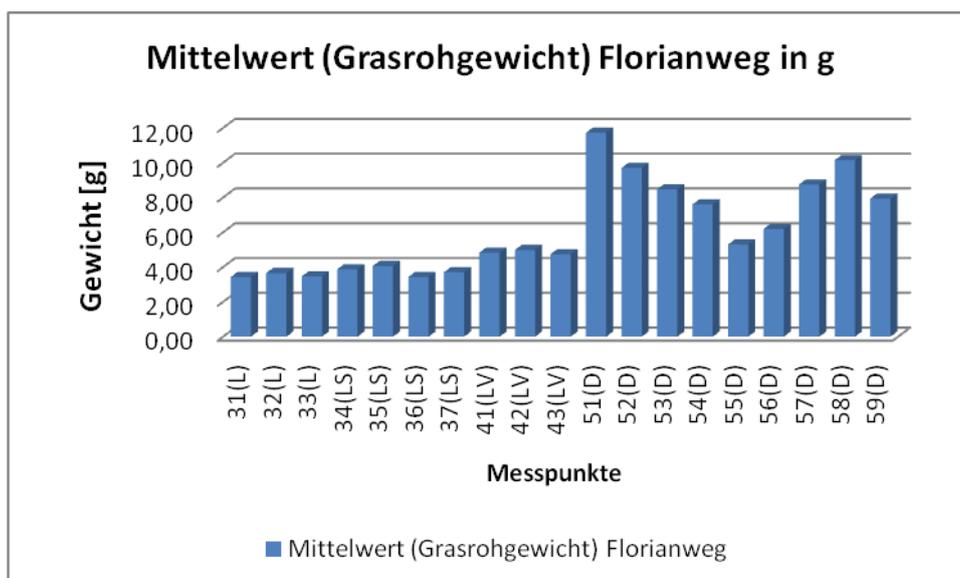


Abb. 5.3.2-2: Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Grasrohgewichte von *Lolium multiflorum* Lam. (L) gegen *Lolium multiflorum* Lam. mit Sand (LS) gegen *Lolium multiflorum* Lam. verlängert (LV) gegen *Deschampsia flexuosa* (D) in g am Messort Florianweg.

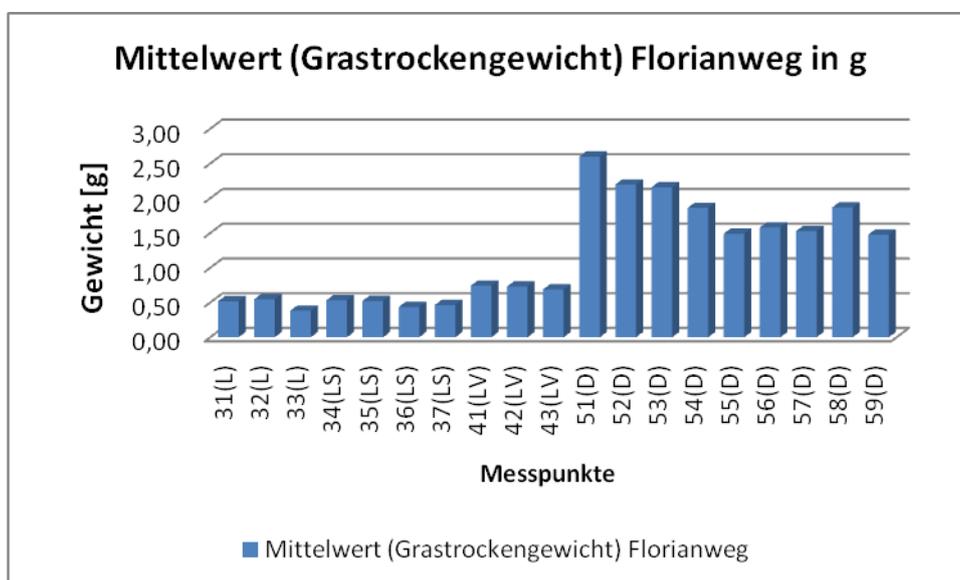


Abb. 5.3.2-3: Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Gastrockengewichte von *Lolium multiflorum* Lam. (L) gegen *Lolium multiflorum* Lam. mit Sand (LS) gegen *Lolium multiflorum* Lam. verlängert (LV) gegen *Deschampsia flexuosa* (D) in g am Messort Florianweg.

5.4 Passivsammler

5.4.1 Fluoridkonzentration des radialsymmetrischen Passivsammlers

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Fluoridkonzentration in $\mu\text{g m}^{-3}$ die mit den Radiellos ermittelt wurden.

Tab. 5.4.1-1: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluoridkonzentrationen der Expositionsperiode (P1 bis P12) von den radialsymmetrischen Passivsammler Radiello in $\mu\text{g m}^{-3}$ am Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und am Messort Florianweg (MP 31 bis 33) mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung RSD. Die Messpunkte MP 74 und MP 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.

MP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	MW	RSD (%)
1	0,40	0,82	0,59	0,34	0,19	0,28	0,12	0,07	0,03	0,50	0,26	0,30	0,32	2,6
2	0,37	0,44	0,65	0,39	0,19	0,49	0,23	0,08	0,11	0,67	0,17	0,26	0,34	
3	0,36	0,48	1,25	0,31	0,18	0,29	0,00	0,03	0,16	0,38	0,03	0,08	0,32	
31	2,07	0,28	0,03	0,10	0,07	0,17	0,13	0,15	0,14	0,16	0,27	0,45	0,33	7,3
32	0,29	0,22	0,17	0,10	0,06	0,06	0,05	0,21	1,73	0,03	1,19	0,03	0,34	
33	0,27	0,23	0,17	0,24	0,10	0,07	0,24	0,35	0,45	0,29	0,82	0,36	0,30	
74	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,08	0,05	0,03	0,04	
75	0,03	0,03	0,06	0,07	0,03	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	

In der technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA-Luft - in der Ausgabe von 2002 wurde der in der TA-Luft von 1986 formulierte Grenzwert von $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$ HF auf $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ HF gesenkt. Ein Kurzzeitwert, wie er bis dahin mit $3,0 \mu\text{g m}^{-3}$ HF bestand, existiert nicht mehr. Die mittlere HF-Konzentration der Referenzwerte am MP 74 und MP 75 liegen im Bereich der Nachweisgrenze von $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$.

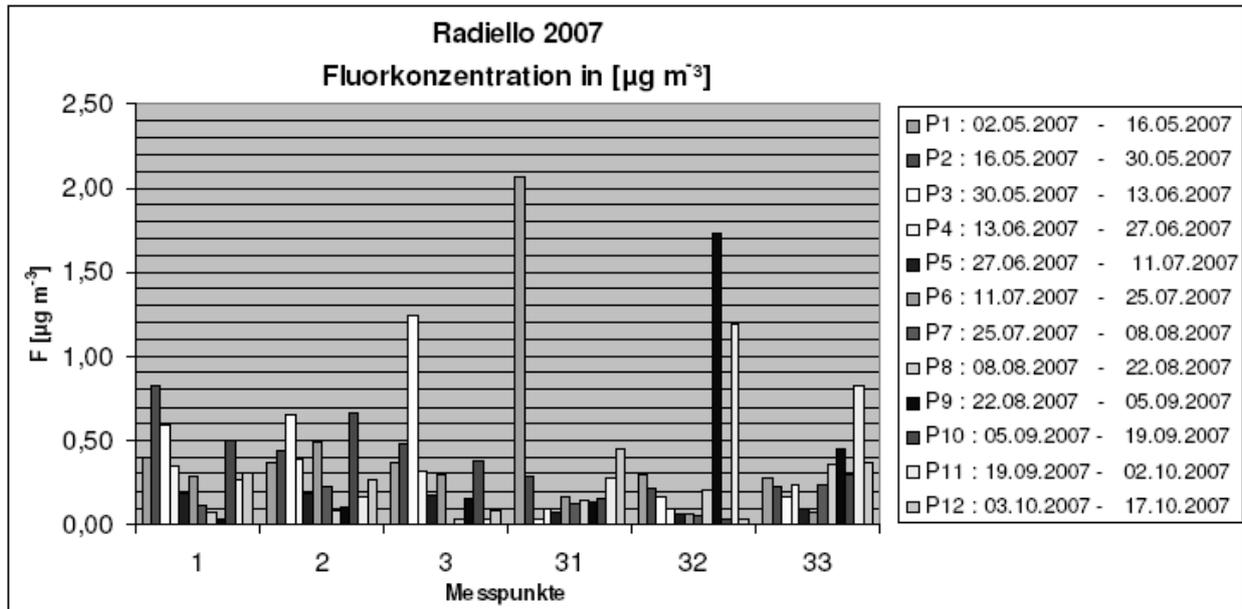


Abb. 5.4.1-1: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluoridkonzentrationen der Expositionsperiode (P1 bis P12) von den radialsymmetrischen Passivsammler Radiello in µg m⁻³ am Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und am Messort Florianweg (MP 31 bis 33).

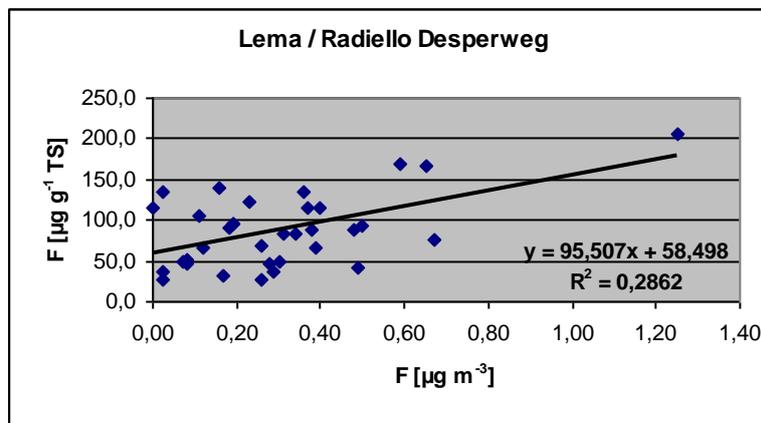


Abb. 5.4.1-2: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Deschampsia flexuosa* in µg g⁻¹ Trockensubstanz (TS) zur ermittelten Fluoridkonzentration der Expositionsperiode (P1 bis P12) von den radialsymmetrischen Passivsammler Radiello in µg m⁻³ am Standort Desperweg 2. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

Entwicklung der gebietsbezogenen Jahresemissionsmassenströme von Fluorwasserstoff im Kannenbäckerland

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Jahresemissionsmassenströme verschiedener Emittenten in denen, in Kapitel 2 vorgestellten Untersuchungsgebieten Ransbach-Baumbach (RB), Höhr-Grenzhausen (HG), Mogendorf und Umgebung (MO) und Ötzingen und Umgebung (ÖU). Die Dichte und Anzahl der Emittenten für die o.a. Untersuchungsgebiete ist der Auswertung im Anhang X zu entnehmen.

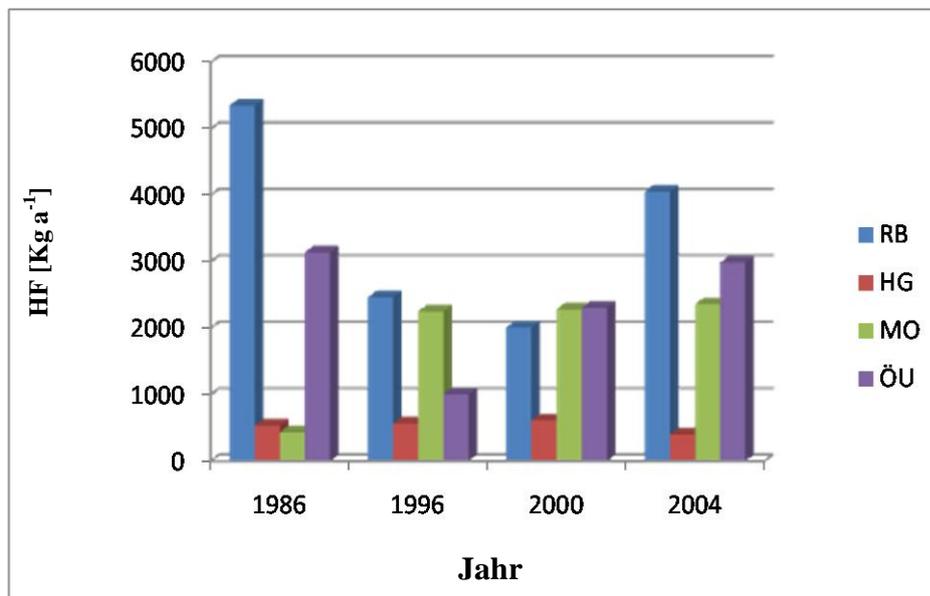


Abb. 5.4.1-3: Entwicklung der gebietsbezogenen Jahresemissionsmassenströme von Fluorwasserstoff in $[\text{Kg a}^{-1}]$ in den Verbandsgemeinden Ransbach-Baumbach (RB), Höhr-Grenzhausen (HG), Mogendorf (MO) und Ötzingen mit Umgebung (ÖU) der Jahre 1986 bis 2004. Die Daten für das Jahr 2008 müssen von den Betreibern keramischer Brennanlagen erst im Jahr 2009 im Rahmen der Emissionserklärung nach der 11. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz -11.BImSchV- den Überwachungsbehörden gemeldet werden.

Die fallende Tendenz für das Untersuchungsgebiet RB wird für den Erklärungszeitraum 2004 durch wenige Emittenten mit einem erhöhten Jahresauswurf an HF, aufgehalten. Zu beobachten ist auch der Anstieg in den Untersuchungsgebieten MO und ÖU seit 1996, während die Jahresemissionsmassenströme im Untersuchungsgebiet HG weitestgehend stagnieren.

6.0 Diskussion

Der zeitliche Verlauf der über das Untersuchungsgebiet im Jahr 2005 gemittelten Fluorimmissionsraten wies eine Belastung des Untersuchungsgebietes mit Fluor auf, wie die nachfolgende Abbildung zeigt.

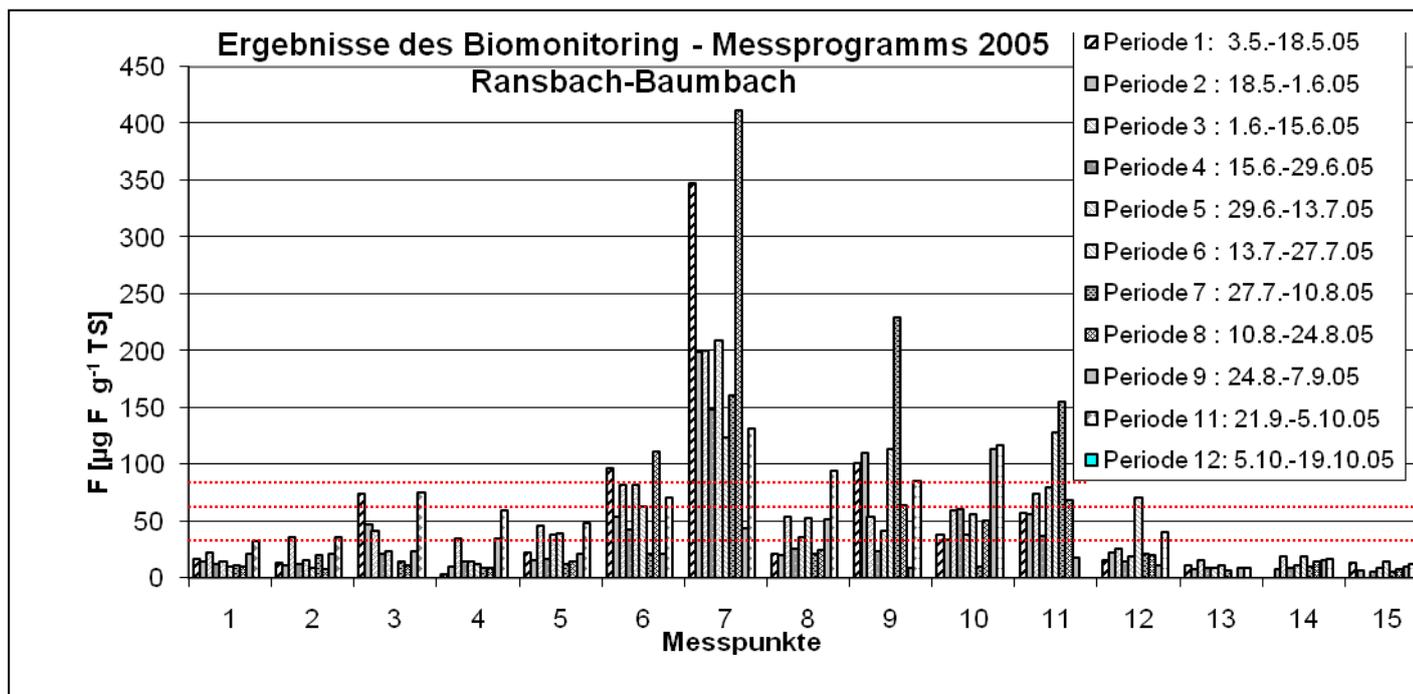


Abb. 6-1: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2005 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) und Messpunkte (1 bis 15), die gestrichelten Linien stellen die Schwellenwerte nach der VDI 2310, Bl. 3 (VDI 1989) dar.

Die Verfügbarkeit der Daten des Biomonitoringmessprogrammes lag mit zwei Ausfällen (Periode 10 und 12) im Erhebungsjahr 2005 relativ hoch, so dass das Ergebnis als repräsentativ angesehen werden konnte. Die Ausfälle wurden durch ein zu schlechtes Wachstum der Graskulturen im Einzelfall verursacht. Bei der Periode 10 standen lediglich ca. 0,2 g Trockensubstanz je Probe zur Verfügung (Benötigt wurden 1 g). In der Periode 12 wuchs aufgrund der Witterungseinflüsse fast nichts mehr. Die 10 von 12 auswertbaren Perioden spiegelten jedoch mit einer hinreichenden Sicherheit das Ergebnis wider. Zur Beurteilung der Messwerte, die in µg Fluor g⁻¹ Trockensubstanz angegeben sind, wurden die formulierten Konzentrationswerte nach der VDI (1989) herangezogen. An den Messpunkten 1 bis 12 wurden zumindest zeitweise Überschreitungen der o.g. Konzentrationswerte registriert. Bei der Betrachtung der Mittelwerte über dem gesamten Expositionsraum wurden am Immissionspunkt 3 sowie 6 bis 11 Überschreitungen der Konzentrationswerte registriert. Der Schwerpunkt der Belastung lag dabei sowohl von der Häufigkeit her als auch in Bezug auf das Konzentrationsniveau am Messpunkt 7. Hier wurde die höchste Belastung von 412,1 µg Fluor g⁻¹ Trockensubstanz ermittelt. Die Vermutung, dass sich um die Produktionsstätte, welche durch den Messpunkt 7 repräsentiert wurde, zu erhöhten Immissionskonzentrationen von HF kam, wurde durch das o.a. Biomonitoring bestätigt. Im Mittel wurde an den Messpunkten 7 und 9 Konzentrationen festgestellt, die den Schwellenwert von 80 µg g⁻¹ TS (zum Schutz der

Vegetation auch für weniger empfindliche Pflanzen) überschritten. Aufgrund der oben geschilderten Annahme und der Nähe zum Messpunkt Nr. 7 lag die Vermutung nahe, dass die Überschreitungen an dem Immissionspunkt Nr. 9 ebenfalls durch ein und denselben Verursacher hervorgerufen wurde. Die Beurteilungskonzentration für empfindliche Pflanzen von $60 \mu\text{g g}^{-1}$ TS wurde an den Messpunkten 7, 9 und 11 im Mittel überschritten. Der höchste Mittelwert der Fluoridkonzentration aus dem Jahr 2005 wurde am Immissionspunkt MP 7 mit $197,6 \mu\text{g g}^{-1}$ TS gemessen. Im Biomonitoring 2007 wurde an dem gleichen Messpunkt „nur“ noch eine mittlere Fluoridkonzentration von $91,5 \mu\text{g g}^{-1}$ TS am Immissionspunkt MP 3 gemessen. Bei der Betrachtung der Mittelwerte des Jahres 2007 über dem gesamten Expositionsraum sind an den Immissionspunkten 1, 2, 3 (Desperweg 2) und 31, 32, 33 (Florianweg) Überschreitungen der Konzentrationswerte registriert worden. Der Schwerpunkt der Belastung lag dabei sowohl von der Häufigkeit her als auch in Bezug auf das Konzentrationsniveau am Messpunkt 3. Hier wurde die höchste Belastung von $205,8 \mu\text{g Fluor g}^{-1}$ Trockensubstanz (Einzelwert in der Periode 3) ermittelt. Im Mittel wurde an den Messpunkten 1, 2 und 3 Konzentrationen festgestellt, die den Schwellenwert von $80 \mu\text{g g}^{-1}$ (zum Schutz der Vegetation auch für weniger empfindliche Pflanzen) überschreiten. Die Beurteilungskonzentration für empfindliche Pflanzen von $60 \mu\text{g g}^{-1}$ TS wurde an den Messpunkten 31, 32 und 33 des Jahres 2007 im Mittel überschritten.

Ein unmittelbarer Vergleich der Belastungssituation des Jahres 2005 bzw. 2007 mit Fluorwasserstoff im Untersuchungsgebiet zu der anlagenbezogenen Ermittlung der räumlich-zeitlichen Fluor-Immissionsbelastung von Bockholt (1987), Bockholt und Fingerhut (1982) zeigt zwar eine deutliche Reduzierung der Immissionsbelastung gegenüber 1982, gibt jedoch noch keinen Grund zur „Entwarnung“.

Unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden meteorologischen Informationen der ZIMEN-Messstation Neuhäusel zur Interpretation der Ergebnisse zeigte sich, dass die Konzentrationsverteilung windrichtungsabhängig ist. Nach Guderian und Grünhage (2001) beeinflussen die klimatischen Bedingungen vor, während und nach einer Belastung die Art und den Umfang der Pflanzenreaktion auf den Immissionsstress wesentlich. Die Arbeitsgruppe um Halbwachs et al. (1993) ging der Frage nach einer Quantifizierung des von der Vegetation aufgenommenen Fluoranteils, gespiegelt an der Gesamtfluoremission eines Aluminiumwerkes nach und stellte den Zusammenhang zwischen der Fluorakkumulation im Ökosystem in Abhängigkeit vom Emittenten und den Hauptwindrichtungen dar. Die Auswirkungen von Fluorwasserstoffemissionen einer HF produzierenden Fabrik auf die unmittelbare Umgebung der Fabrik wurden von Franzaring et al. (2005) mit einem aktiven und passiven Biomonitoring untersucht. Hierbei wurden u.a. signifikante Abhängigkeiten der Fluorkonzentrationen in ppm TS

von der Distanz zur Emissionsquelle gefunden. Weitere Untersuchungen mit einem aktiven Biomonitoring nach dem Verfahren der standardisierten Graskultur, VDI (2003), der Arbeitsgruppe Franzaring et al. (2007) in der Nachbarschaft einer weiteren Fabrik zur Herstellung von Fluorwasserstoff zeigte die Beziehung der Fluorkonzentration in ppm der Trockensubstanz (TS) zur Entfernung von der Quelle mit einem Korrelationskoeffizienten R^2 von 0,41 weniger deutlich. Bei der Betrachtung der Messergebnisse von Ransbach–Baumbach fällt eine mehr oder weniger starke Streuung um die Mittelwerte auf. Diese Streuung deutet auf einen Zusammenhang mit der Windrichtung und auf den jährlichen Produktionsverlauf eines potentiellen Emittenten hin. Erfahrungsgemäß legen die Firmen ihre Betriebsferien häufig in die Zeit der Schulferien, die sich 2007 vom 09.07. bis zum 17.08.2007 erstreckten, also von Ende der 5. bis Anfang der 9. Periode. Ein maßgeblicher Emittent für die am Desper- und Florianweg nachgewiesenen Immissionen hatte in der Zeit der Schulferien, in der Periode 8 vom 08.08. bis 22.08.2007, tatsächlich zwei kontinuierlich betriebene Rollenöfen außer Betrieb genommen. Die Wirkdosis bzw. Fluoridkonzentration zeigte für diese Periode 8 an den Immissionspunkten im Desperweg (MP 7) und Florianweg (MP 6) eine signifikant windrichtungsabhängige Minderung der Immissionen an. Dieses Minimum im August deutete auf die stark gedrosselte Produktion während der Urlaubszeit hin. Die in den Perioden 5 und 6 gemessenen Wirkdosen lassen sich durch die in dieser Zeitspanne vorherrschenden Windrichtung aus SSW erklären, während in den Perioden 9 und P 10 bei voller Produktionsauslastung die Hauptwindrichtung aus NNW kam. Diese Abhängigkeit lässt den Schluss zu, dass zwischen der Wirkdosis und der Windrichtung eine Korrelation besteht, aus der der indirekte Zusammenhang zwischen Emissionsrate und Wirkdosis abgeleitet werden kann. Dieser Zusammenhang wurde bereits von Scholl (1978) an seinem Vergleich zwischen der Emissionsrate und Wirkdosis von Fluorid in standardisierten Graskulturen im Bereich eines Aluminiumwerkes beschrieben. Erhöhte Fluoridaufnahmen bei verstärkter Windexposition wurden auch von Arndt (1984) und Kostka-Rick et al. (1987) beobachtet. Produktionsabhängige Schwankungen partikulärer Fluoriddepositionen mit niedrigerer Konzentration an den Wochenenden zeigte eine Untersuchung von Franzaring et al. (2006). Ferner kommt die Arbeitsgruppe um Franzaring et al. (2006) in ihrer Studie u.a. zu dem Schluss, dass die Bedeutung partikulärer Fluoriddepositionen gegenüber der Deposition gasförmiger Fluoridverbindungen (HF) auf Pflanzen wesentlich geringer ist.

Der Stoffwechsel und damit der Gasaustausch nehmen durch eine steigende Umgebungstemperatur zu (Bücker und Guderian, 2001). Hierdurch steigt in der Regel auch die Schädigungsrate an. Dieser Temperatureinfluss ist jedoch nur innerhalb des Temperaturbereiches 5°C – ca. 32°C konstant. Im Untersuchungszeitraum wurde lediglich Mitte Juli 2007 an zwei

Tagen und Anfang August 2007 an einem Tag die 32°C leicht überschritten. Die 5°C wurden an keinem Tag innerhalb des Expositionszeitraumes unterschritten. Im Gegensatz zu der eindeutigen Beziehung der Fluorakkumulation der Pflanzproben des aktiven Biomonitorings zu den Hauptwindrichtungen konnte in dieser Studie ein Zusammenhang (Korrelation) der Wirkdosis luftgetragener anorganischer Fluorverbindungen zu Niederschlag und Lufttemperatur nicht bestätigt werden. Ebenso bestand in der Untersuchung von Franzaring et al. (2007) keine Beziehung zwischen der Fluoridkonzentration der Graskulturen und dem Niederschlag bzw. Lufttemperatur während der Exposition. Graskulturen sollen nach der VDI (2003) 28 ± 1 Tag im Untersuchungsgebiet exponiert werden, um durch diese Ausdehnung der Expositionsdauer gegenüber der Vorläufer-Richtlinie, bei der eine Exposition von 14 ± 1 Tag vorgeschrieben war, höhere Biomasseerträge zu erhalten. Durch diese Erhöhung der Biomasseerträge wird nach Kostka-Rick (pers. Mitteilung) sowohl den generell niedrigen Immissionsniveaus durch ein effizienteres „Auskämmen“ der Luft, bedingt durch den größeren Grasbestand, als auch dem erhöhten Bedarf an Probenmaterial für die Bestimmung persistenter (halo) organischer Verbindungen Rechnung getragen. Dieses mag bei niedrigen Immissionsniveaus durchaus angezeigt sein, im Einwirkungsbereich potentieller Emittenten der keramischen Industrie mit hohen Immissionsbelastungen ist eine Expositionsdauer von 14 ± 1 Tag jedoch durchaus ausreichend, wie in der vorliegenden Studie bestätigt wird. Die VDI 3957 Blatt 2 (2003) ersetzt die drei Richtlinienblätter VDI 3792 Blatt 1 bis 3. Die VDI 2310 Blatt 3 (1989) wurde nicht durch die o.g. Richtlinien ersetzt. Nach der noch gültigen VDI 2310 Blatt 3 (1989) wird zur Erfassung und Bewertung immissionsbedingter Fluoranreicherungen in Pflanzen eine Expositionsdauer von 14 ± 1 Tag je Messzeitintervall vorgeschrieben. Nach einer stark erhöhten Akkumulationsrate während der ersten Tage nach Expositionsbeginn nimmt die Aufnahme rate zusehends ab und folgt in ihrem weiteren Verlauf annähert einer Sättigungskurve (Kostka-Rick und Arndt, 1987; Guderian und Grünhage, 2001). Bei hohen Immissionskonzentrationen von Fluorverbindungen in einem Untersuchungsgebiet sollte durch diesen sigmoidalen Kurvenverlauf der Dosis zur Wirkung durch die Schadstoffanreicherung in der Graskultur an der Expositionsdauer von 14 ± 1 Tag je Messzeitintervall festgehalten werden. Intervalle von vierzehntägiger Dauer sind nach Zimmermann (1982) für stärker belastete Zonen zweckmäßig. Nach einer Untersuchung, wie die Menge des Trockensubstanzaufwuchses erhöht werden kann, wurden von Kostka-Rick und Arndt mögliche Ansätze durch eine Verlängerung der Expositionsdauer (von 14 auf 28 ± 1 Tag) und Änderungen der Größe oder Dichte des Graskulturbestandes untersucht (Kostka-Rick und Arndt, 1987). Ein Ergebnis dieser Untersuchung war, dass nicht eine Verlängerung der Expositionszeit sondern eine Optimierung

der Bestandsdichte mittels einer Vergrößerung der Expositionseinrichtung und Erhöhung der Saatstärke mehr Probensubstanz liefert. Dieses war, wie das durchgeführte Biomonitoring nach dem Verfahren der standardisierten Graskultur in Ransbach-Baumbach im Jahre 2005 und 2007 zeigte, bei hohen Belastungswerten jedoch nicht erforderlich. Nach Kostka–Rick und Arndt (1987) unterliegen die exponierten Bioindikatoren starken zeitlichen Schwankungen der Immissionsbelastung. Diese können einerseits durch Änderungen im Emissionsgeschehen und andererseits durch einen Wechsel der Transmissionsbedingungen (meteorologische Bedingungen) erfolgen (Guderian und Grünhage, 2001). Abgesehen von einer Reduzierung der Produktionskapazität in den Sommerferien werden die Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse der größeren Emittenten mit ihren Rollen- und Tunnelöfen in einer kontinuierlichen Betriebsweise gefahren. Der Emissionsmassenstrom an Fluorwasserstoff unterliegt hierbei lediglich kleineren Schwankungen. Der Einfluss des Belastungszeitpunktes bzw. die Immissionsbelastung auf das Anreicherungsverhalten der exponierten Graskulturen besteht darin, dass der zu Beginn der Exposition einwirkenden Belastung der noch wenig entwickelte Grasbestand eine geringe Akzeptorfläche, als gegen Ende des Expositionsintervalls, entgegensetzt (Kostka-Rick und Arndt, 1987). Die aufgenommene Schadstoffmenge wird durch die weitere Substanzbildung im Verlauf der Exposition verdünnt (Kostka-Rick und Arndt, 1987; Franzaring et al., 2007). Wegen der relativ langen Expositionsdauer der Graskulturen, der Vielzahl der Betriebe sowie der geographischen und orographischen Verhältnisse ist eine Zuordnung der Untersuchungsergebnisse zur Emission von Einzelbetrieben nur mit Einschränkung möglich, da für weitergehende Aussagen neben einer Erfassung aller möglichen Emissionsquellen (inklusive der diffusen Quellen) Kurzzeitmessungen des Fluorgehaltes in den bodennahen Luftschichten unter Berücksichtigung meteorologischer Parameter erforderlich sind. Die meteorologischen Parameter müssen für diese genaueren Untersuchungen unmittelbar aus dem Untersuchungsgebiet stammen.

Einsatz von *Deschampsia flexuosa* als zusätzliche Graskultur im Biomonitoring.

Die Exposition von *Deschampsia flexuosa* über 42 Tage brachte gegenüber einer 14-tägigen Exposition von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema keinen Vorteil. Das langsam wüchsige *Deschampsia flexuosa* wurde über die Vegetationsperiode des Jahres 2007 jeweils sechs Wochen exponiert, um größere Graskulturbestände zu erhalten. Nach Kostka-Rick et al. liefern dichte Graskulturbestände nicht nur mehr Probenmaterial, sondern bewirken durch intensiveres „Auskämmen“ der Luft auch eine effektivere Schadstoffaufnahme (Kostka-Rick und Arndt, 1987). Am Beispiel des Einsatzes von *Deschampsia flexuosa* als Akkumulationsindikator

konnten keine signifikant erhöhten Fluoridgehalte in [$\mu\text{g g}^{-1}$ TS] gegenüber *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema festgestellt werden. Im Gegenteil, die Fluoridgehalte von *Deschampsia flexuosa* waren gegenüber den Fluoridgehalten von *Lolium multiflorum* Lam. sogar deutlich niedriger. Am Standort Desperweg 2 waren die Mittelwerte der Fluoridgehalte in der Periode 1 für *Deschampsia flexuosa* $77,69 \mu\text{g g}^{-1}$ TS und die Mittelwerte der Fluoridgehalte für *Lolium multiflorum* Lam. $120,9 \mu\text{g g}^{-1}$ TS. Das mittlere Substanzrohgewicht betrug bei *Deschampsia flexuosa* $12,78 \text{ g}$, das mittlere Trockengewicht $3,1 \text{ g}$ TS. Bei *Lolium multiflorum* Lam. betrug das mittlere Substanzrohgewicht $2,16 \text{ g}$ und das mittlere Trockengewicht $0,3 \text{ g}$ TS. Die Verwendung von *Deschampsia flexuosa* setzt u.a. voraus, dass nach der VDI 3957 Blatt 1 (1999) die Verfahrenskenngröße der Repräsentativität erfüllt wird. Die Übertragbarkeit ist ein Maß für die Übereinstimmung einer ermittelten Wirkung mit den Verhältnissen bei anderen Organismen (VDI, 1999). Eine mögliche Ursache der o.g. Abweichung könnte darin liegen, dass die Proben von *Deschampsia flexuosa* nicht rein waren. Es befand sich sehr viel Fremdgras in den Kulturen. Ein Versuch die Töpfe in einem frühen Stadium zu reinigen, indem die Fremdgrasarten durch auszupfen entfernt werden sollten scheiterte, da die Wurzeln des Fremdgrases sich nicht ohne weiteres von den Wurzeln des *Deschampsia flexuosa* lösten. Hierdurch wurden unverhältnismäßig viele Gräser von *Deschampsia flexuosa* mit entfernt. Aus diesem Grunde entschied sich der Autor eine neue Lieferung von Samen einzusetzen. Auch nach Bestellung einer zweiten Lieferung von *Deschampsia flexuosa* Samen konnte kein besseres Ergebnis erzielt werden. Auf der nachfolgenden Abbildung am Standort „Desperweg 2“ ist der Anteil von Fremdgras zu *Deschampsia flexuosa* sehr gut zu sehen. Die langen breiten Blätter sind das Fremdgras.



Abb. 6-2: Expositionseinrichtung am Messpunkt 27 im Messfeld „Desperweg 2“. Graskultur des schmalen langsamwüchsigen *Deschampsia flexuosa* mit einem größeren Anteil an Fremdgras.

Tab.6-1: Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007, 1. Periode) der Fluoridgehalte von *Deschampsia flexuosa* und *Lolium multiflorum* Lam. in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 mit den dazugehörigen mittleren Substanzroh- bzw. Substanztrockengewichten in Gramm am Standort Desperweg.

	Substanzrohgewicht [g]	Trockengewicht [g]	Mittelwerte der Fluoridgehalte [$\mu\text{g g}^{-1}$ TS]
<i>Deschampsia flexuosa</i>	12,78	3,1	77,69
<i>Lolium multiflorum</i> Lam.	2,16	0,3	120,9

Pflanzen können als repräsentative Organismen für ein Biomonitoring eingesetzt werden, wenn bei ihnen als Akzeptor für Luftverunreinigungen gegenüber anderen Individuen der gleichen und anderer Art vergleichbare Wirkungen festgestellt werden (VDI, 1999). Unter anderem ist auf Grund der hohen Differenz der Fluoridgehalte von *Deschampsia flexuosa* zu *Lolium multiflorum* Lam. der Einsatz von *Deschampsia flexuosa* als Akkumulationsindikator, nach dem Verfahren der standardisierten Graskultur gemäß der VDI Richtlinie 3957 Blatt 2 (2003) nicht das Mittel der Wahl. Reaktionen von Pflanzen auf eine einwirkende Immissionsbelastung hängen nach Guderian (2001) von zahlreichen wirkungsbezogenen Faktoren ab, von denen primär die genetische Ausstattung der Pflanzen maßgebend ist. Auswirkungen von Fluorimmissionen auf Pflanzen hängen grundsätzlich von der einwirkenden Dosis, die sich aus dem Produkt von Konzentration und Einwirkungsdauer ergibt, ab (Halbwachs et al., 1993; Guderian und Grünhage, 2001). Nach Halbwachs et al. (1993) ist die physiologische Aktivität einer Pflanze für die Fluoraufnahme entscheidend. Ferner beeinflussen mikroklimatische Standortfaktoren sowohl direkt als auch indirekt, über morphologische Veränderungen des Pflanzenbestandes, die Schadstoffaufnahme und –anreicherung (Kostka-Rick, 1994). Die relativ hohe Unempfindlichkeit der *Lolium*-Gräser gegenüber Fluorwasserstoff, sowie deren gutes Anreicherungsvermögen, der frühe Vegetationsbeginn mit einer kurzen Entwicklungszeit von der Keimung bis zum Schnitt und nicht zuletzt der hohen Regenerationsfähigkeit nach jedem Schnitt mit einer großen Schnitthäufigkeit bei einer bis weit in den Herbst reichenden Vegetationszeit haben diese Gräser als Standard für das Biomonitoringverfahren gekennzeichnet. Bei dem Verfahren der standardisierten Graskultur erstreckt sich die Normierung der Einflussfaktoren auf die gezielte Auswahl der Grassorte und Anzuchterde und die Standardisierung auf die Aussaat,

Anzucht, Wasser- und Nährstoffversorgung sowie der Expositionstechnik. Die Bioindikation erfasst zunächst die biologische Wirkung, die durch einen Umweltfaktor ausgelöst wird; von dieser können dann Rückschlüsse auf Qualität und Quantität des einwirkenden Umweltfaktors gezogen werden. Zur Beurteilung des Wirkungsgrades ist jedoch die Kenntnis der Reaktionsbreite des nicht beeinflussten Bioindikators, d.h. seines physiologischen Toleranzbereich erforderlich (Halbwachs und Arndt, 1991). Die Sensitivität von *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin. gegenüber Fluorimmissionen ist in der Regel nur im kontrollierten Belastungsexperiment zu ermitteln (VDI, 1999). Beim Einsatz von *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin. als Akkumulationsindikator in einem solchen Verfahren müssen die o.g. Parameter genauer untersucht werden. Die Beurteilung von Vegetationsgefährdungen anhand der Fluoridgehalte in der Pflanzensubstanz sind nach van Haut und Krause (1983) speziell unter Immissionskonstellationen mit stark schwankenden Fluorwasserstoffkonzentrationen problematisch, denn die Schädwirkung hängt außer von der Menge des absorbierten Fluors noch von seiner Anreicherungs geschwindigkeit ab. Nach der VDI 3957 Blatt 1 (1999) sind Wirkungen alle Reaktionen der pflanzlichen Organismen auf Immissionen. Zu diesen Wirkungen gehört auch die Veränderung der chemischen Zusammensetzung, wie z.B. die Veränderung der Schadstoffzusammensetzung in Pflanzen. Ferner wird nach Kostka-Rick und Arndt (1987); Franzaring et al. (2007) die aufgenommene Schadstoffmenge während der Substanzbildung im Verlauf der Exposition zunehmend verdünnt. Dieser „Verdünnungseffekt“ wurde in dieser Studie trotz der Tatsache, dass *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin sechs Wochen und *Lolium multiflorum* Lam. jeweils in zwei Wochen Intervalle exponiert war, nicht genauer untersucht. Der Einsatz von *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin. als geeigneter Akkumulationsindikator muss in weiteren Studien geprüft werden.

Radiello

Da der Grenzwert in der Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA-Luft - (Ausgabe 2002) von $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ als Jahresmittelwert zum Schutz der Vegetation formuliert wurde und in dem Untersuchungsgebiet nachweislich Schäden durch Hydrogenfluorid (HF) aufgetreten sind, müsste eine Überschreitung des o.g. Jahresmittelwertes schon alleine aus der Sicht der Wirkungsbeziehung heraus vorliegen. Die Auswertung der radialsymmetrischen Passivsammler konnte jedoch die Ergebnisse des Biomonitoring nach dem Verfahren der standardisierten Graskultur, wonach bereits weniger empfindliche Pflanzen an den vereinzelt Immissionspunkten geschädigt werden können, nicht in dieser Größenordnung bestätigen. Die durchgeführten Messungen zeigten, dass keine deutliche Beziehung zwischen der

Hydrogenfluorid-Konzentration in der Luft und dem Fluoridgehalt F^- [$\mu\text{g g}^{-1}$ TS] in den Loliumkulturen existieren.

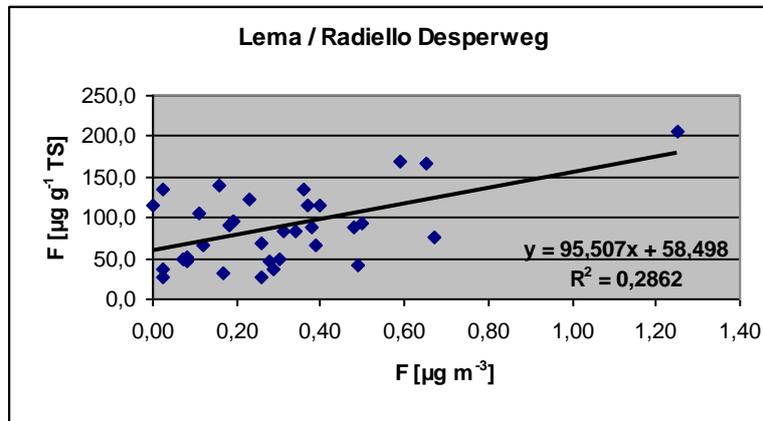


Abb. 6-3: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Deschampsia flexuosa* in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zur ermittelten Fluoridkonzentration der Expositionsperiode (P1 bis P12) von den radialsymmetrischen Passivsammler Radiello in $\mu\text{g m}^{-3}$ am Standort Desperweg 2. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

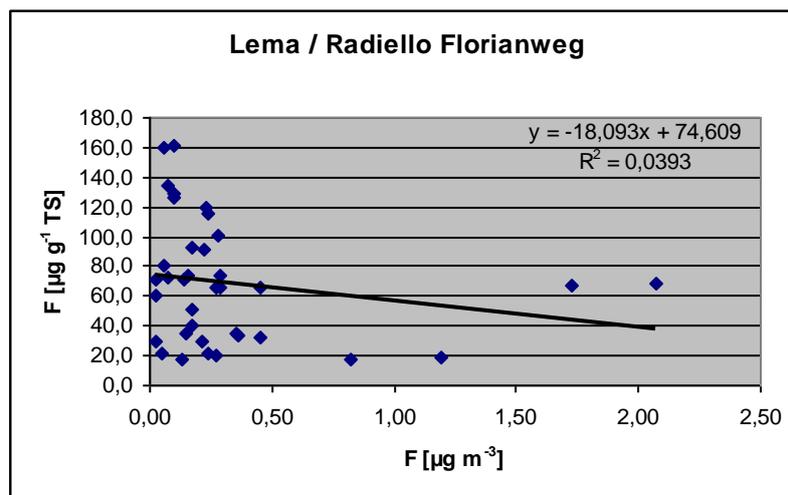


Abb. 6-4: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Deschampsia flexuosa* in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zur ermittelten Fluoridkonzentration der Expositionsperiode (P1 bis P12) von den radialsymmetrischen Passivsammler Radiello in $\mu\text{g m}^{-3}$ am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

Eine mögliche Erklärung für diese Feststellung ist, dass es sich um zwei verschiedene Untersuchungsmethoden handelt (physiko-chemisch gegenüber der Bioindikation). Beim Einsatz von Biomonitoring muss man sich grundsätzlich darüber im Klaren sein, dass es sich hierbei um biologische Objekte mit ihren individuellen Eigenschaften handelt und nicht um physikalisch-chemische Messeinrichtungen. Sie dürfen dementsprechend auch nicht mit diesen in einem bewertenden Sinne verglichen werden (Arndt, 2001). Obwohl aus den Messdaten von

biologischen Verfahren Hinweise auf die Art von Emissionen oder Immissionen gewonnen werden können, ist hieraus der Rückschluss auf den Schadstoffgehalt der Luft nur bedingt möglich und auch nicht Ziel der Wirkungsaussage (VDI, 1999). Unter dem Aspekt von Freilanduntersuchungen, sollte die Forderung nach Schwellenwerten für sensible Indikatoren nicht über den Schadstoff in der Luft, sondern über das pflanzliche Material der Bioindikatoren erfolgen (Zimmermann, 1982). Die Schwierigkeit der Herstellung einer allgemeingültigen Beziehung zwischen einer Fluorkonzentration in der Atmosphäre, der Zeitdauer ihrer Einwirkung und dem hierdurch resultierenden Schädigungsgrad an einer betroffenen Pflanze stellte Halbwachs et al. (2001) dar, indem er darauf hinwies, dass die für das Eintreten einer Wirkung erforderliche Konzentration im Pflanzengewebe in keiner engen Beziehung zur Fluorkonzentration in der Atmosphäre stehen muss. Bioindikatorische Verfahren und physikalisch-chemische Messverfahren sollen ohnehin nicht in Konkurrenz zueinander stehen, sondern im Hinblick auf die Belastungssituation sich ergänzen (Halbwachs und Arndt, 1991). Die Aufnahme von Luftschadstoffen wie z.B. HF mit einem radialsymmetrischen Passivsammler wird zudem nicht unwesentlich von den meteorologischen Parametern Temperatur und Luftdruck bestimmt. Die in der Vegetationsperiode des Jahres 2007 im Untersuchungsgebiet Ransbach-Baumbach ermittelten Fluoridkonzentration der radialsymmetrischen Passivsammler liegen im Mittel an allen Messpunkten $< 0,4 \mu\text{g m}^{-3}$. Der in der TA-Luft in der Ausgabe von 2002 formulierte Grenzwert von $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ HF wurde am Messpunkt Desperweg MP (1,2 und 3) sowie am Messpunkt Florianweg MP (31,32 und 33) eingehalten. Die mittlere HF-Konzentration der Referenzwerte am MP 74 und MP 75 lagen im Bereich der Nachweisgrenze von $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$. Nach der WHO (2002) wurden bei einer Entfernung zu einer maßgeblichen HF Quelle (Cornwall Island, Ontario, Canada) in 1,65 km noch Fluoridkonzentration von $(0,79-0,85) \mu\text{g m}^{-3}$ festgestellt. In der Tabelle 3 des Unterabschnittes 4.3 der WHO (2002) werden u.a. Beispiele mit Fluoridkonzentrationen bis in die Größenordnung $2-4 \mu\text{g m}^{-3}$ in der Umgebung relevanter HF-Quellen in China aufgeführt. In der Nachbarschaft einer Aluminiumhütte in Norwegen fand Vike (2005) durchschnittliche Fluoridkonzentrationen von $2,2 \mu\text{g m}^{-3}$.

Abhängigkeiten der Fluoridkonzentrationen mit den Substanzgewichten Roh- und Trockengewicht von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema

Bei einer Übertragung der Messwerte der Fluoridkonzentrationen mit den Substanzgewichten, Roh- und Trockengewicht, in einem Diagramm zur Darstellung der linearen Abhängigkeit, wurden die Korrelationen bewertet.

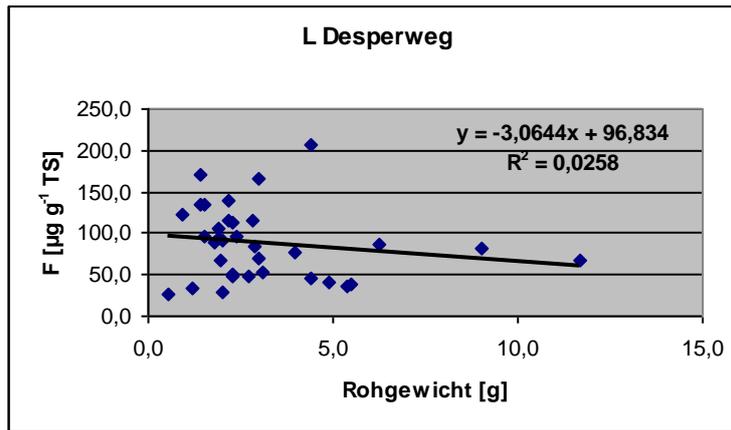


Abb. 6-5: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

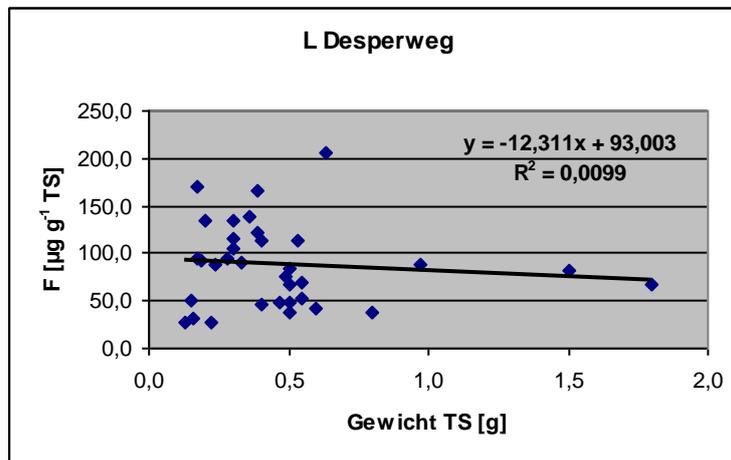


Abb. 6-6: Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.

Bei ökologischen / ökotoxikologischen Freilandhebungen sind Korrelationskoeffizienten R^2 von $\geq 0,6$ erforderlich, um auf deutliche Zusammenhänge hinzuweisen. Die o.a. Abbildungen zeigen jedoch so gut wie keinen korrelativen Zusammenhang am Standort Desperweg 2 zwischen dem Fluoridgehalt in $[\mu\text{g g}^{-1} \text{ TS}]$ und dem Rohgewicht bzw. Trockengewicht der Pflanzensubstanz in $[\text{g}]$ mit einem Korrelationskoeffizient R^2 von 0,0258 bzw. 0,0099. Das Ergebnis am Standort Florianweg zeigt ebenso die weitestgehende Unabhängigkeit von dem Fluoridgehalt in $[\mu\text{g g}^{-1} \text{ TS}]$ zu den Substanzgewichten Trocken- und Rohgewicht. Die Auswertungen mit den Proben, bei denen die Einheitserde durch ein Gemisch von 50% Sand und 50% Einheitserde getauscht wurde, sowie die Proben, welche während der Exposition nach dem

Schnitt noch für weitere 14 Tage exponiert wurden, bestätigen das Ergebnis, dass die Fluoridkonzentration in der Probensubstanz **nicht** vom Substanzgewicht abhängt.

Modifikationen eingeführter und bewährter Verfahren können sinnvoll und berechtigt sein, wenn hierdurch Verbesserungen im Sinne einer Weiterentwicklung entstehen und damit die Handbarkeit und die Verbreitung des Verfahrens erleichtern (Kostka-Rick und Arndt, 1987). Zur Bestimmung des Fluorid-Gehaltes in biologischen Proben wird überwiegend das elektrometrische Verfahren unter Einsatz einer ionenselektiven Elektrode eingesetzt. Keines der instrumentellen Analysenverfahren, wie z.B. die Ionenchromatographie, besitzt die Nachweisstärke und Selektivität wie die ionenselektiven Elektroden (ISE). Dennoch sind der Aussagekraft von Analyseergebnissen Grenzen gesetzt, die nicht in der begrenzten Leistungsfähigkeit des Analysenverfahrens, sondern viel mehr in der zur Verfügung stehenden Probenqualität begründet ist. Erreicht nämlich die exponierte Graskultur nicht das in der VDI-Richtlinie, geforderte Mindestgewicht, dann ist diese Probe zu verwerfen. Das Verwerfen der Proben hat jedoch eine zeitliche Beurteilungslücke von 14 Tagen oder gar 4 Wochen zur Folge. In diesem Zusammenhang war es von großem Interesse zu erfahren, wie sich die Anreicherung von Fluorid aus der Exponierung mit HF-haltiger Luft bei niedrigeren Wachstumsraten verändert, um dennoch eine Aussage von den Analyseergebnissen dieser Proben ableiten zu können. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit der standardisierten Graskultur haben in diesem Projekt gezeigt, dass es möglich ist, Wirkdosen bzw. Fluoridkonzentrationen mit Pflanzen nachzuweisen, auch wenn die nach der VDI 3957 Blatt 2 (2003) erforderliche Probenmenge nicht erreicht wird. Die Resultate der Vergleiche zwischen dem Fluoridgehalt in $\mu\text{g g}^{-1}$ TS des Probenmaterials und deren Probenmenge in Gramm des Roh- und Trockengewichtes zeigten so gut wie keine Abhängigkeiten.

Auf Grund der Ergebnisdiskussion wird empfohlen die Richtlinie VDI 3957 Blatt 2 (2003) zu überarbeiten um die Möglichkeit der Verwertung der Proben mit niedrigerem Wachstum zu gewährleisten. Hierdurch kann die Qualität der zukünftigen Messprogramme nochmals deutlich aufgewertet werden.

Bioindikation im Sinne des Vorsorgeprinzips nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz

Nach dem Bundesimmissionsschutzgesetz - BImSchG - ist der Einsatz von Bioindikatoren seit der Novellierung des Gesetzes im Jahre 1990 im § 47 BImSchG festgeschrieben. So müssen zur Aufstellung von Luftreinhalteplänen für ausgewiesene Untersuchungsgebiete Angaben über mögliche Auswirkungen für die in § 1 BImSchG genannten Schutzgütern gemacht werden.

Menschen, Tiere und Pflanzen zählen hierbei ebenso wie Boden, Wasser, Atmosphäre, Kultur- und sonstige Sachgüter. Leider sind nach der 4.BImSchVwV (1993) die Fluoride als Immissionskomponente für die Ermittlung von Immissionen in Untersuchungsgebieten im Gegensatz zu Schwefeldioxid (SO₂), Stickstoffdioxid (NO₂), Kohlenmonoxid (CO), Ozon (O₃), Schwebstaub und Staubniederschlag nicht aufgeführt. Pflanzliche Bioindikatoren liefern die Basisdaten für die Umwelt-, Naturschutz- und Verbraucherschutzpolitik (Franzaring et al., 2005). Die durch ein Biomonitoring durchgeführten Wirkungsmessungen dienen der Erfolgskontrolle von technischen Maßnahmen und als Entscheidungshilfe für den vorsorgenden Immissionsschutz (VDI, 1999). Nach der VDI 3957 Blatt 1 (1999) liefern Wirkungsmessungen konkrete Informationen über vorliegende Belastungen und geben Hinweise auf erforderliche Immissionsschutzmaßnahmen. Bioindikatoren können bevorzugt auch bei Untersuchungen im Rahmen von Begutachtungen oder von Beweissicherungen eingesetzt werden (Scholl, 1971). Somit ist der Einsatz von Bioindikatoren ein geeignetes Instrument für Behörden und Betreiber im Sinne einer möglichen Umwelthaftung. Bei der Leistungsfähigkeit des Verfahrens nach dem Verfahren der standardisierten Graskultur wird jedoch vermisst, dass wirkungsbezogene Grenzwerte in die betreffende Verwaltungsvorschrift (TA-Luft) Eingang findet, um die gewonnenen Ergebnisse mit Nachdruck in den praktischen Immissionsschutz umsetzen zu können (Bockholt, 1987). Wünschenswert ist u.a. der Einsatz von Bioindikationsverfahren bei Genehmigungsverfahren nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz - BImSchG - für Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 des Anhangs der vierten Verordnung zum BImSchG -4.BImSchV- bei denen mit einer Fluorvorbelastung (durch benachbarte Betriebe) zu rechnen ist. Mit den Daten aus dem Biomonitoring kann dann die Gesamtbelastung eines Gebietes aus Zusatz- und Vorbelastung ermittelt werden. In Brasilien haben z.B. Bioindikatoren über die wissenschaftlichen Fragestellungen hinaus Einzug in behördliche Genehmigungsverfahren für neu zu errichtende Industrieanlagen gefunden (Franzaring et al., 2005). So wird zum Beispiel in der Gegend Süd-Ost Brasilien in der Umgebung eines geplanten Kraftwerkes im Industriekomplex Cubatão (Bundesstaat Sao Paulo) ein Messnetz von Bioindikatorstationen mit verschiedenen Pflanzenarten eingerichtet (<https://www.uni-hohenheim.de/eurobionet/transferinhalt.html>) in Klumpp et al. (2003).

Auf der ökosystemaren Ebene ist die ökotoxische Bedeutung von anthropogen bedingten Fluorimmissionen in Deutschland dank verbesserter Filtertechnik (z.B. Trockenabsorptionsverfahren) im Allgemeinen rückläufig. Als lokales bis regionales Problem ist sie aber nach wie vor noch gegeben (Arndt, 2001). Die in dieser Studie geschilderte

Belastungssituation belegt, dass das Stadtgebiet von Ransbach-Baumbach als ein Brennpunkt für die bundesweite HF–Immissionssituation anzusehen ist.

Bei der Herstellung von keramischen Erzeugnissen wird gegenüber der Öffentlichkeit vermehrt darauf geachtet, dass nachweisbar umweltschonende Verfahren angewendet werden. Die konsequente Anwendung neuester Technologien mit ihren energiesparenden und umweltschonenden Produktionsmethoden ermöglicht durch Wärmeverbund, Verbrennungsluftvorwärmung, exakt gesteuerte Trocken- und Brennprozesse, Einsatz von internen oder externen Nachverbrennungsanlagen, gezielte Rohstoffauswahl und nicht zuletzt der Einsatz von Rauchgasreinigungsanlagen führen nicht nur zu einer Akzeptanzsteigerung in der Öffentlichkeit sondern auf lange Sicht zu einen nachhaltigen Wirtschaften, das wiederum zu mehr Produktivität führt. Durch Kenntnis des Ist–Zustands eines Brennaggregates (Ofen) und Optimierung der einzelnen am Brand beteiligten Komponenten und Prozesse kann in vielen Fällen bereits ein deutlich wirtschaftlicherer und produktschonenderer Einsatz des Ofens ohne Wechsel des Brennaggregates realisiert werden. Bei der Installation von Neuanlagen oder wesentlichen Änderungen sollte darauf geachtet werden, dass zur Verbesserung des Temperatenausgleiches Hochgeschwindigkeitsbrenner mit Impulsansteuerung mit leistungsabhängiger Variation der Pausen- zur Einschaltdauer, verwendet werden (Arthkamp et al., 1999). Durch diese Verbesserung des Temperatenausgleiches wird die Leistung der Ofenanlage erhöht und auch eine Stickstoffoxidsenkung erzielt. Die durch das Biomonitoringverfahren gewonnene Erkenntnis über die Grundbelastung der Immissionsraten von Fluorverbindungen anhand der räumlichen Verteilung für die Stadt Ransbach-Baumbach lässt bedingt Rückschlüsse für eine Emittentenanalyse zu und ist nicht nur ein hervorragendes Instrument bei Genehmigungsverfahren nach dem BImSchG sondern auch bei der Bearbeitung von Nachbarschaftsbeschwerden. Auch Planer (Architekten bzw. Anlagenbetreiber) können die Informationen hinsichtlich der Immissionssituation über die Auskunftspflicht der Behörden im Sinne des Umweltinformationsgesetzes - UIG - bzw. Landesumweltinformationsgesetz – LUIG - anfordern und in ihre Planungen mit einbeziehen bzw. verwerten, wodurch die zum Teil sehr aufwendigen Genehmigungsverfahren zeitlich beschleunigt werden können.

7.0 Zusammenfassung

Zur Ermittlung von wirkungsbezogenen Immissionsraten bzw. zur Messung der Wirkdosis von Fluorwasserstoffimmissionen nach der VDI 3957 Blatt 2 wird die Standardisierte Graskultur als ein langjährig bewährtes Verfahren mit sehr gutem Erfolg eingesetzt. Für die Ergebnisbeurteilung der Standardisierten Graskultur sind derzeit zwei Richtlinien in Arbeit, die auf der Basis mehrjähriger, umfangreicher Untersuchungen Beurteilungsmaßstäbe und Orientierungswerte bieten. Sie werden als VDI 3857 Blatt 1 und Blatt 2 voraussichtlich als Gründruck im Jahr 2009 veröffentlicht werden. Ebenso wird die Richtlinie VDI 2310 Blatt 3 zurzeit überarbeitet. Mit einer Veröffentlichung (Gründruck) kann ebenfalls im Jahr 2009 gerechnet werden.

Nach Nr. 5.3 der Richtlinie VDI 3957 Blatt 2 sind Proben mit weniger als 2 g Trockensubstanz zu verwerfen. Das Verwerfen der Proben hat jedoch eine zeitliche Beurteilungslücke von 14 Tagen oder gar 4 Wochen zur Folge. In diesem Zusammenhang sollte getestet werden, wie sich die Anreicherung von Fluorid aus der Exponierung mit HF-haltiger Luft bei niedrigeren Wachstumsraten verändert und ob Proben von exponierten Graskulturen, die nicht das in der o.g. VDI-Richtlinie geforderte Mindestgewicht von 2 g Trockensubstanz haben, dennoch zur Beurteilung der Immissionssituation herangezogen werden können. Zur Beurteilung dieser Fragen wurden in einem mit Fluor belasteten Untersuchungsgebiet, der Stadt Ransbach-Baumbach, Expositionsversuche mit der Standardisierten Graskultur und mit modifizierten Verfahren durchgeführt. Parallel zur Bioindikation wurde die Fluoridkonzentration in der Luft mit radialsymmetrischen Passivsammlern als physiko-chemischer Methode erhoben. Hierdurch konnte ein unmittelbarer Vergleich der Schadstoffkonzentration in der Luft mit dem Schadstoffgehalt in den Graskulturen abgeleitet werden.

Die Vermutung, dass es sich im Untersuchungsgebiet um ein Gebiet mit einer ausgeprägten, anthropogen verursachten Belastung mit Fluor handelt, wurde durch die vorliegende Arbeit bestätigt. Das Untersuchungsgebiet in Ransbach-Baumbach kann im bundesweiten Vergleich als ein Hot Spot für erhöhte Fluoridimmissionen angesehen werden. Die Ergebnisse bestätigen, dass Fluoridimmissionen auch aktuell, wenn auch meist nur vereinzelt und kleinräumig begrenzt, selbst in Mitteleuropa noch bedeutsam sind. Entsprechende Beurteilungsgrundlagen für Bioindikationsverfahren (passiv und aktiv) sollten für Fluorid weiterhin erarbeitet werden, auch wenn in großräumigen Bioindikationsmessnetzen immissionsbedingte Fluoridanreicherungen oft nicht mehr regelmäßig untersucht werden. Der Einsatz von *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin. als Akkumulationsindikator konnte in dieser Arbeit nicht als mögliche Alternative zu *Lolium multiflorum* Lam. bestätigt werden; die Abweichungen der Fluoridkonzentrationen in

Deschampsia flexuosa (L.) Trin. und *Lolium multiflorum* Lam. waren im raum-zeitlichen Vergleich zu groß. Die durchgeführten Messungen mit den radialsymmetrischen Passivsammlern zeigten keine deutliche Beziehung zwischen der Hydrogenfluorid-Konzentration in der Luft und dem Fluoridgehalt F^- [$\mu\text{g g}^{-1}$ TS] in den Loliumkulturen.

Zwischen den Fluoridkonzentrationen und Biomassezuwächsen als Roh- und Trockengewicht von *Lolium multiflorum* Lam. bestanden nur äußerst geringe Korrelationen (R^2 von 0,0258 bzw. 0,0099 an zwei Messstationen). Da bei ökologischen / ökotoxikologischen Freilandhebungen Korrelationskoeffizienten (R^2) von $\geq 0,6$ erforderlich sind, um auf deutliche Zusammenhänge schließen zu können, muss ein Zusammenhang zwischen Biomassezuwachs und Fluoridkonzentration für den Akkumulationsindikator *Lolium multiflorum* Lam. verneint werden. Es wird daher empfohlen, bei der Bestimmung immissionsbedingter Stoffanreicherungen wie Fluorid in Pflanzen nach dem Verfahren der standardisierten Graskultur die VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 so zu überarbeiten, dass auch Proben mit weniger als 2 g Trockensubstanz verwendet werden dürfen.

7.1 Summary

The standardised grass culture as described in VDI guideline 3957 sheet 2 has successfully been used for years to identify pollution related effects and to assess pollution load with hydrogen fluoride. At the moment, two directives are in preparation for the evaluation of the results from the exposure of standardised grass cultures which provide scales for judging and values for orientation on the basis of detailed studies. The directives will be published as VDI 3857 sheet 1 and sheet 2 as green print in 2009. The directive VDI 2310 sheet 3 is being revised as well. Its publication (green print) is also expected for 2009.

According to no. 5.3 of the directive VDI 3957 sheet 2, samples with less than 2 g of dry substance have to be rejected. However, the rejection of these samples leads to a time gap for assessing of 14 days or even of 4 weeks. In this context it should be tested how the accumulation of fluoride after exposure with air containing hydrogen fluoride would be affected at lower growth rates. It should also be tested if samples of exposed grass with a minimum weight of less than the required 2 g of dry substance can be used for determining the pollution situation. To evaluate these problems, exposures were performed with standardised grass cultures and with modified methodology in an area – the city of Ransbach-Baumbach – which is highly contaminated by fluorides. Parallel to bioindication, the fluoride concentration in the air was assessed with radial symmetric passive samplers as a physicochemical method. By this means a

direct comparison of the concentration of air pollutants with the pollutant concentration in the grass could be performed.

The tests confirmed that the study area is indeed quite contaminated with fluoride from anthropogenic sources. The area around Ransbach-Baumbach can be considered as a hot-spot for higher fluoride concentrations within Germany. The results confirm that fluoride pollution in Central Europe is still an ongoing problem, even though the pollution is mostly scattered and small scale limited.

Therefore, evaluation fundamentals for bioindication methods for fluoride (passive and active) should be worked out for the future, although fluoride accumulations are no longer regularly determined in large scale bioindication monitoring networks.

The application of *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin. as an accumulation indicator as a possible alternative to *Lolium multiflorum* Lam. could not be confirmed in this study; the deviations of fluoride concentrations in *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin. and in *Lolium multiflorum* Lam. were too large in the spatiotemporal comparison. The measurements performed with radialsymmetric passive samplers did not show a good relationship between the hydrogen fluoride concentration in the air and the fluoride concentration F^- [$\mu\text{g g}^{-1} \text{ ds}$] in the *Lolium* grass cultures.

There were only very low correlations between the fluoride concentration and the increase of biomass as raw and dry weight of *Lolium multiflorum* Lam. (R^2 of 0.0258 and 0.0099 at two measurement stations, respectively).

Since conventionally an R^2 of ≥ 0.6 is required to indicate significant relationships in ecological/ecotoxicological field studies, no link between the increase of biomass and fluoride concentration for the accumulation indicator *Lolium multiflorum* Lam. is concluded.

Therefore, it is recommended to revise the VDI guideline 3957 sheet 2 so that standardised grass culture samples of less than 2 g dry substance are also accounted for in the determination of the accumulation of air pollutants like fluoride in plants.

Danksagung

Die Untersuchungen wurden durch Forschungsmittel des Landesamtes für Umweltschutz, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht - LUWG -, Mainz, in Abstimmung mit dem Ministerium für Umwelt-, Forsten- und Verbraucherschutz - MUFV - des Landes Rheinland-Pfalz ermöglicht. Herrn Professor Dr. Fangmeier (Universität Hohenheim) sowie Herrn Dr. Weisenmeier (LUWG) mit seinem Team danke ich für wertvolle Diskussionen und die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Ferner möchte ich mich bei Susanne für die Korrekturen bedanken. Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Geraldine und meiner beiden Söhne Leon und Cosmo für ihre unendliche Geduld und Entlastung die sie mir sooft entgegenbrachten.

8.0 Literatur

- Arthkamp, J. et al., 1999: FLOX – schadstoffarmer Brenner für Industrieöfen. Sonderdruck aus „gwf – Gas/Erdgas“ 140, Heft 12, 840-842
- Arndt, U., 1984: Über die Wirkungen von Fluorimmissionen auf die Vegetation, *gi Bauphysik-Umwelttechnik-Gesundheitsingenieur* 105, Heft 6, 326-341
- Arndt, U., 2001: Bioindikation. In : Guderian, R. (Hrsg.): *Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie. Band 2b Terrestrische Ökosysteme – Immissionsökologische Grundlagen, Wirkungen auf Boden, Wirkungen auf Pflanzen.* Springer, Berlin, 293-325
- Bahadir, M et al., 1995: *Springer-Umweltlexikon Berlin ; Heidelberg [u.a.] : Springer, XXIII, 1176 S.*
- BauGB, 2006: *Baugesetzbuch BauGB (Neugefasst durch Bek. v. 23. 9.2004 BGBl I S. 2414) geändert durch Art. 19 des Gesetzes vom 18. Dez. 2006 (BGBl. I S. 2872) zuletzt geändert durch Art. 1 des Gesetzes vom 21. Dez. 2006 (BGBl. I S. 3316)*
- BBodSchG, 2001: *Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz-BBodSchG) Vom 27. März 1998 (BGBl. I S.502) zuletzt geändert am 09. September 2001 (BGBl. I S. 2331)*
- BBodSchV, 2004: *Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)*

Vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554) zuletzt geändert durch Art. 2 des Gesetzes am 23.
Dezember 2004 (BGBl. I. S. 3758) Bundesbodenschutzverordnung —; BGBl. I 1999,
S.1554

Bender, W., 2004: Vom Ziegelgott zum Industrieelektroniker, Bundesverband der Deutschen
Ziegelindustrie e.V., Bonn, 436 S.

BImSchG, 2007: Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch
Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge vom
26.09.2002 (Bundes-Immissionsschutzgesetz -BImSchG-; BGBl. I S. 3830 ff), zuletzt
geändert durch Gesetz vom 23.10.2007 (BGBl. I S. 2470)

4.BImSchV, 2007: Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-
Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen
(4. BImSchV) in der Fassung vom 17.05.2002 (BGBl. I S. 1569), zuletzt geändert
durch Gesetz vom 23.10.2007 (BGBl. I S. 2470)

4.BImSchVwV, 1993: Vierte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-
Immissionsschutzgesetz -Ermittlung von Immissionen in Untersuchungsgebieten
(4. BImSchVwV) vom 26.11.1993 (GMBL. S. 827)

5.BImSchVwV, 1992: Fünfte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-
Immissionsschutzgesetz -Emissionskataster in Untersuchungsgebieten
(5.BImSchVwV) vom 24.04.1992 (GMBL. S. 317, ber. 1993 S. 343)

9.BImSchV, 2007: Neunte Verordnung zur Durchführung des Bundes-
Immissionsschutzgesetzes in der Fassung der Bekanntmachung vom 29.05.1992
(Verordnung über das Genehmigungsverfahren -9. BImSchV-; BGBl. I S. 1001) zuletzt
geändert durch Art. 4 des Gesetzes vom 23.10.2007 (BGBl. I S. 1631)

11.BImSchV, 2007: Elfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes -
Emissionserklärungsverordnung (11. BImSchV) vom 05.03.2007 (BGBl. I S. 289)

22.BImSchV,2007: Zweiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-
Immissionsschutzgesetzes -Verordnung über Immissionswerte für Schadstoffe in der
Luft (22. BImSchV) vom 11.09.2002 (BGBl. I S. 3626 ff), zuletzt geändert durch Artikel
1 des Gesetzes vom 27.02.2007 (BGBl. I S. 241)

Bockholt, B., Fingerhut, D. 1982: Gutachten über die Fluor-Wirkdosis in Ransbach-
Baumbach nach dem Verfahren der standardisierten Graskultur,
Landesgewerbeaufsichtsamt, Messinstitut für Immissions-, Arbeits- und Strahlenschutz
(MIAS), unveröffentlicht, Mainz, 37 S.

Bockholt, B., 1987: Anlagenbezogene Ermittlung der räumlich – zeitlichen Fluor –
Immissionsbelastung durch Anwendung des Verfahrens der standardisierten
Graskultur, VDI Berichte Nr. 609, 317-336

BMLFUW, 2003: Stand der Technik bei der Herstellung keramischer Erzeugnisse (Dachziegel, Ziegelsteine, feuerfesten Steinen und Feinkeramik) durch Brennen, Schriftenreihe des BMLFUW der Republik Österreich, Band 02/2003, 223 S.

Breuer, H., et al., 2002. : WFAU Skript zur Kurseinheit „Atmosphärenchemie und Chemie der Luftschadstoffe“,02

Buggisch, W., 2002: Das Klima im Wandel der Zeit, Bericht in Expedition Erde- Beiträge zum Jahr der Geowissenschaften 2002-, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen, Wefer, G. (Hrsg.) Seite 146

Bücker, J. und Guderian, R., 2001: Äußere Wachstumsfaktoren. In : Guderian, R. (Hrsg.): Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie. Band 2a Terrestrische Ökosysteme – Immissionsökologische Grundlagen, Wirkungen auf Boden, Wirkungen auf Pflanzen. Springer, Berlin, 271-282

CAMPBELL, N. A., 1998: Biologie.- Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg-Berlin-Oxford - (1444 S.)

- ChemG, 2008: Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz). Neufassung vom 20.06.2002 BGBl. I S. 2090, zuletzt geändert durch Art. 1 des Gesetzes vom 20.05.2008 (BGBl. I S. 2331)
- Dehne, G., 1983: Die Abhängigkeit der Fluoremission beim Brand keramischer Produkte von den Brennbedingungen und der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, Institut für Kristallographie und Petrographie, Universität Hannover, 521-527
- Denissen, J. et al., 1998: Reduzierung der Fluoremissionen von Tonmineralien, TNO Institute of applied physics, NL-AN Eindhoven, ZI 2/98, 19-26
- Enrique, N. et al., 1998: Prevention et reduction integree de la pollution: L'exemple de l'industrie des carreaux ceramiques, in: L'Industrie ceramique & verriere, Nr.8, Paris, 452-464
- European Union risk assessment report, Vol. 8, (2001)
- Fangmeier, A. und Guderian, R., 2001: Wirkungen auf Pflanzengesellschaften. In : Guderian, R. (Hrsg.): Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie. Band 2a Terrestrische Ökosysteme – Immissionsökologische Grundlagen, Wirkungen auf Boden, Wirkungen auf Pflanzen. Springer, Berlin, 330-350
- Feldhaus, G. (Hrsg.), 2001: Kommentar zum Bundes-Immissionsschutzgesetz, CF Müller Verlag, 100 Erg.-Lfg-Immissionsschutz,
- FGK-Projekt 2000, Emissionsminderung Keramische Industrie, Forschungsinstitut für anorganische Werkstoffe, Höhr-Grenzhausen , unveröffentlicht
- Flora Web, 2008: Bundesamt für Naturschutz, FloraWeb - Daten und Informationen zu Wildpflanzen und zur Vegetation Deutschlands, Internetabruf am 24.10.2008 unter URL: <http://floraweb.de/pflanzenarten/druck.xsql?suchnr=3484&sipnr=3484&>
- Franzaring, J., et al., 2005: Pflanzliche Bioindikatoren liefern Grundlagendaten für verschiedene Umweltaktionsbereiche In: Böcker, R. (Hrsg.): Umweltindikatoren -

Mythos oder Wirklichkeit? - / Was wissen wir wirklich über unsere Umwelt Springer,
Stuttgart, 34-44

Franzaring, J., Fangmeier, A., et al., 2006: Environmental monitoring of fluoride emissions
using precipitation dust, plant and soil samples, *Environmental Pollution* 144, 158-165

Franzaring, J., et al., 2006: Pflanzliche Umweltindikatoren, *Naturwissenschaftliche
Rundschau* 59, 121-122

Franzaring, J., et al., 2007: Active biomonitoring of airborne fluoride near an HF producing
factory using standardised grass cultures, *Atmospheric Environment* 41, 4828-4840

Grätz, R., 1980: Untersuchungen zum Fluorkreislauf beim Brand in der Grobkeramik, *Bericht
der Dt. Keram. Ges.* 57, Nr.3, 41- 44

Grätz, R., 1980: Der Einfluss des Ofensystems auf die Fluoremission, *TIZ - Fachberichte
Rohstoff - Engineering*, Heft 8/80, 104. Jahrgang, 522 - 528

Guderian, R., 2001: Wirkungsbestimmende Faktoren. In : Guderian, R. (Hrsg.): *Handbuch
der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie. Band 2a Terrestrische Ökosysteme –
Immissionsökologische Grundlagen, Wirkungen auf Boden, Wirkungen auf Pflanzen.*
Springer, Berlin, 172-174

Guderian, R., 2001: Nachweis immissionsbedingter Pflanzenschäden. In : Guderian, R. (Hrsg.):
*Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie. Band 2b Terrestrische
Ökosysteme – Immissionsökologische Grundlagen, Wirkungen auf Boden,
Wirkungen auf Pflanzen.* Springer, Berlin, 341-357

Guderian, R. und Fangmeier, A., 2001: Interaktionen zwischen Luftverunreinigungen,
Wirtspflanzen und Parasiten. In : Guderian, R. (Hrsg.): *Handbuch der
Umweltveränderungen und Ökotoxikologie. Band 2a Terrestrische Ökosysteme –
Immissionsökologische Grundlagen, Wirkungen auf Boden, Wirkungen auf
Pflanzen.* Springer, Berlin, 353-377

- Guderian, R. und Bücken, J., 2001: Innere Wachstumsfaktoren. In : Guderian, R. (Hrsg.):
Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie. Band 2a Terrestrische
Ökosysteme – Immissionsökologische Grundlagen, Wirkungen auf Boden,
Wirkungen auf Pflanzen. Springer, Berlin, 287-314
- Guderian, R. und Grünhage, L., 2001: Ermittlung von Exposition-Wirkung-Beziehungen und
Ableitung von Richtwerten für Einzelkomponenten. In : Guderian, R. (Hrsg.):
Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie. Band 2a Terrestrische
Ökosysteme – Immissionsökologische Grundlagen, Wirkungen auf Boden,
Wirkungen auf Pflanzen. Springer, Berlin, 174-202
- Halbwachs, G. und Arndt, U., 1991: Möglichkeiten und Grenzen der Bioindikation, VDI
Berichte Nr. 901, 7 - 15
- Halbwachs, G., et al., 1993: Immissionsökologische Studie über die Belastung der Vegetation
durch Fluoride in der Umgebung von Fluoremittenten, Schriftenreihe der Sektion I des
Bundesministeriums für Umwelt, Jugend und Familie, Band 3, Wien, 211 S.
- Halbwachs, G., et al., 2001: Fluoride. In : Guderian, R. (Hrsg.): Handbuch der
Umweltveränderungen und Ökotoxikologie. Band 2b Terrestrische Ökosysteme –
Immissionsökologische Grundlagen, Wirkungen auf Pflanzen, Diagnose und
Überwachung, Wirkungen auf Tiere. Springer, Berlin, 63-78
- Hapke, H.-J., 2001: Schadstoffwirkungen auf Tiere. In : Guderian, R. (Hrsg.): Handbuch der
Umweltveränderungen und Ökotoxikologie. Band 2b Terrestrische Ökosysteme –
Immissionsökologische Grundlagen, Wirkungen auf Pflanzen, Diagnose und
Überwachung, Wirkungen auf Tiere. Springer, Berlin, 407-454
- Hartinger, H., 1980: Wege und Möglichkeiten der Fluoremissionsminderung in der
keramischen Industrie, Bericht der Dt. Keram. Ges.57, Nr.3, 45 - 48
- Hauck, D., 2005: Institut für Ziegelforschung Essen e.V., IZF-Seminar 2005
„Energieeinsparung“, unveröffentlicht

- Heldt, H.-W., 1996: Pflanzenbiochemie, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin
Oxford,
- Hermann, P., 1980: Fluorbestimmung in keramischen Roh- und Werkstoffen und
messtechnische Erfassung anorganischer gasförmiger Fluorverbindungen, Bericht der
Deutschen Keramischen Gesellschaft 57, Nr.3, S. 36 -40
- Hock, B. und Elstner, E. F., 1995: Schadwirkungen auf Pflanzen. Lehrbuch der Pflanzen-
toxikologie, 3. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford,
444
- Holleman – Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Auflage 101
- Immissionsschutzbericht der Bundesregierung (Emissionsabschätzung)
- IZF, 2005: Institut für Ziegelforschung Essen e.V., IZF Seminar 2005 „Energieeinsparung“,
unveröffentlicht
- JUNGE, K., 1993: Zur Entstehung von Schwelgasen beim Ziegelbrand, ZI 7-8/93
(Jahrbuch für die Ziegel-, Baukeramik- und Steinzeugröhren-Industrie)
- IVU-RL Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24.09.1996 über die integrierte Vermeidung und
Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie; Amtsblatt Nr. L 257 S. 26
ff)
- Kalmbach, S. und Müller, E., 1998: WFAU Skript zur Kurseinheit „Luftreinhaltung“, Koblenz
- Keramikmuseum Westerwald, 2008: Homepageinformation, Historische Keramik, Abruf am
24.10.2008, URL: http://www.keramikmuseum.de/e155/e173/index_ger.html
- Klumpp, A. et al., 1996: Fluoride impact on native tree species of the Atlantic Forest near
Cubatão, Brazil. Water and Air and Soil Pollution 87, 57-71.

- Klumpp, A. et al., 2003: Europaweites Netzwerk zur Beurteilung der Luftqualität mit Bioindikatoren. Abschlußbericht Eurobionet, LIFE99 ENV/D/000453, Universität Hohenheim, <http://www.eurobionet.com> ; 170 S.
- Kostka-Rick, R. und Arndt, U., 1987: Methodische Untersuchung zur Optimierung des Verfahrens der standardisierten Graskultur, VDI Berichte Nr. 609, 301-317
- Kostka-Rick, R., 1994: Bestandskomponenten und Fluorid – Anreicherung in der standardisierten Graskultur unter variierten Verfahrensparametern und Standortbedingungen, Institut für Landschafts- und Pflanzenökologie Universität Hohenheim (320 PÖ), 22-31
- KrW/AbfG, 2007: Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW/AbfG) Vom 27. September 1994 (BGBl. I S. 2705)
zuletzt geändert durch Art. 2 des Gesetzes vom 19. Juli 2007 (BGBl. I S. 1462)
- Kuntze, H., et al., 1994: Bodenkunde , Stuttgart (Ulmer Verlag), 5. Aufl., 424 S
- LUIG, 2005: Landesumweltinformationsgesetz (LUIG) vom 19.10.2005 (GVBl 2005, S.484)
- Lund, et al., Increased CD3 positive cells in bronchoalveolar lavage fluid after hydrogen fluoride inhalation; Scandinavian Journal of work environment and health
- LUWG, 2007: Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht, Naturschutz und Landschaftspflege, Naturräumliche Gliederung von Rheinland-Pfalz, Liste der Naturräume, 13 S., Internetabruf am 24.10.2008 unter der URL:
<http://www.luwg.rlp.de/internet/nav/f08/binarywriterservlet?imgUid=8c0591ce-8b53-6013-3e2d-cfc638b249d6&uBasVariant>
- MUF, 1987: Anwendungsmöglichkeiten marktwirtschaftlicher Instrumente in der Luftreinhaltung am Beispiel des „Modellvorhabens Kannenbäckerland“. Ministerium für Umwelt und Gesundheit Rheinland – Pfalz (MUF), Mainz, 29 S.

MUFV, 2006: Ministerium für Umwelt und Forsten des Landes Rheinland-Pfalz, Homepageinfo zum Thema „Luftreinhaltung“, URL <http://www.muf.rlp.de/index2.asp?bereich=106>, Abruf 05-2008

Müller, E. und Kalmbach, S., 2002: Schutz der Atmosphäre, Kurseinheit Luftreinhaltung
ZFUW

National Institute for Public Health and Environmental Protection (RIVM), The Netherlands,
Vol: Appendix to report No 758474010; (1989)

National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme: Priority existing chemical
assessment report Vol 19 (2001)

Nikel, E., Wüstenfeld, H., 1999: Einführung in die Bodenkunde, Universität Koblenz-Landau,
ZFUW, 2. Auflage 1999, S. 7

Pinder, J. et al. 1988: The interrelationships among plant biomass, plant surface area and
the interception of particulate deposition by grasses, Health Physics Vol. 55, No. I, pp.
51-58

Renz, O., et al. 2001: Exemplarische Untersuchung der praktischen Umsetzung des integrierten
Umweltschutzes in der Keramischen Industrie unter Beachtung der IVU-Richtlinie
und der Erstellung von BVT-Merkblättern, Forschungsprojekt 29894313/07 des BMU ,
S. 13

Rimpel, E., 2005: Institut für Ziegelforschung Essen e.V., IZF-Seminar 2005
„Energieeinsparung“, unveröffentlicht

RIVM, 1989: National Institute for Public Health and Environmental Protection (RIVM), The
Netherlands, Vol: Appendix to report No 758474010

Römpp, Chemie Lexikon 6Bd, Georg Thieme Verlag, ISBN: 978-3-13-107830-8. 1651

- Routschka G., Majdic, A., 1978: Über die Abgabe des Fluors beim betrieblichen Brand von feuerfesten Tonen zu Schamotten, ZI International, 1978, 6-15
- Rudolph, K.-H., Schmidt, T., 2000: Erdgaseinsatz in der Keramikindustrie, Sonderdruck aus „Gaswärme International“, Band 49, Heft 6
- Rudolph, K.-H., Mannek, H., 2001: Gasfeuerung an industriellen Thermoprozessanlagen, Betriebliche Gasversorgung Teil 3/1, Ruhrgas AG, 50 S.
- Schmidt, H., Scholze H., 1980: Charakterisierung der Fluoremission von feinkeramischen Massen, Bericht der Dt. Keram. Ges. 57 Nr. 3, 49-52
- Scholl, G., 1971: Ein biologisches Verfahren zur Bestimmung der Herkunft und Verbreitung von Fluorverbindungen in der Luft, Landwirtschaftliche Forschung: Zeitschrift des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, Band 29, Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, 29 – 35
- Scholl, G., 1978: Vergleich zwischen Emissionsrate und Wirkdosis von Fluorid in standardisierten Graskulturen im Bereich eines Aluminiumwerkes, Giradet, 75-89
- Schriftenreihe des BMLFUW der Republik Österreich, Band 02/2003
- Schubert, P., 1982: Minderung der Fluoridemission durch Feuerung mit Braunkohlenstaub, Keramische Zeitschrift, 34. Jahrgang, Nr.1, 23-24
- Schüler, G., 1984: Zum Waldsterben – Ursachen und Abhilfemöglichkeiten, Sonderdruck aus Kautschuk + Gummi. Kunststoffe, 37. Jahrgang, Heft 3, Hütig Verlag, 187-191
- Sigmann, D., Boyle E., 2000: Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon - dioxide, Nature Vol. 407
- Stahr, K. Edaphologie, Skript A5015, Institut für Standortslehre und Bodenkunde, 310, Universität Hohenheim, S.29

Schwedt, G., 1976: Taschenatlas der Umweltchemie, Thieme Verlag, 248 S.

TA-Luft, 2002: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz -
Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vom 24.07.2002
(GMBL. S. 509)

Tans, Pieter, NOAA, CMDL, Carbon Cycle Greenhouse Gases, Boulder, Colorado

Tünker, G., Schmidt, H., 1983: Untersuchungen zur Verminderung der Fluoremission beim
Brand einer Steingutmasse, Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg,
Keramische Zeitschrift 35. Jahrgang Nr. 7, 347-350

Tünker G., Schmidt, H., 1982: Lösung eines betrieblichen Fluoremissionsproblems bei der
Steinzeugherstellung, Ziegelindustrie International 3/82, 173-178

TÜV, 1986: Abschlußbericht des TÜV Rheinland, Niederlassung Koblenz, über die Arbeiten im
Emissionskataster Fluor im Kannenbäckerland, Bericht Nr. 536-655027,
unveröffentlicht, 11 S.

UIG, 2004: Gesetz zur Umsetzung der Richtlinie 90/313/EWG des Rates vom 07.06.1990 über
den freien Zugang zu Informationen über die Umwelt vom 08.07.1994
(Umweltinformationsgesetz; UIG, BGBl. I. S. 1490), in der Fassung der Bekanntmachung
vom 22.12.2004 (BGBl. I S. 3704)

van Haut, H., Krause, G.H.M., 1983: Wirkungen von Fluorwasserstoff - Immissionen auf die
Vegetation, Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes NW,
Heft 57, 27 S.

VDI, 1978. VDI 3795 Blatt 1: Bestimmung von Immissionskomponenten in biologischem
Material; Bestimmung des Fluorgehaltes in biologischen Proben sowie in IRMA-
Lösungen; Photometrische Bestimmung, Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL)
im VDI und DIN – Normenausschuss, 7 S.

VDI, 1981. VDI 3795 Blatt 2: Bestimmung von Immissionskomponenten in biologischem
Material; Bestimmung des Fluorgehaltes in biologischen Proben sowie in IRMA-

Lösungen; Elektrometrische Bestimmung, Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL)
im VDI und DIN – Normenausschuss, 4 S.

VDI, 1989. VDI 2310 Blatt 3: Maximale Immissionskonzentration für Fluorwasserstoff,
Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss, 48
S.

VDI, 1999. VDI 3957 Blatt 1: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der
Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) - Grundlagen und
Zielsetzung, Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN –
Normenausschuss, 27 S.

VDI, 2001. VDI 2310 Blatt 26: Maximale Immissions-Werte - Maximale Immissions-Werte
für Fluoride zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere, Kommission
Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss, 8 S.

VDI, 2003. VDI 3957 Blatt 2: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der
Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation), Verfahren der
Standardisierten Graskultur, Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI
und DIN – Normenausschuss, 28 S.

VDI, 2005. VDI 3957 Blatt 14: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der
Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation), Phytotoxische
Wirkungen von Immissionen anorganischer Fluorverbindungen, Verfahren der
standardisierten Gladiolen – Exposition, Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL)
im VDI und DIN – Normenausschuss, 28 S.

VDI, 2006. VDI 2585: Emissionsminderung – keramische Industrie, Kommission
Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss, 68 S.

Vike, E., 2005: Uptake, deposition and wash of fluoride and aluminium in plant foliage in the
vicinity of an aluminium smelter. *Water Air and Soil Pollution* 160, 145-159.

VwVfG: Verwaltungsverfahrensgesetz, BGBl. I Nr.4 vom 29.01.2003, 120 S.

Wefer, G., 2002: Expedition Erde, Beiträge zum Jahr der Geowissenschaften 2002,
Universität Bremen, 249 S.

WHG, 2007: Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) Vom
19. August 2002 (BGBl. I S. 3245) zuletzt geändert am 25. Juni 2005 (BGBl. I S. 1746)
zuletzt geändert am 10. Mai 2007 (BGBl. I S. 670)

WHO, 2002: Fluorides – Environmental Health Criteria 227. 4.3 Bioaccumulation. Electronic
resource under <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc227.htm#4.3>

Woolley, Alan et al., 1974: Der Kosmos Steinführer, Minerale – Gesteine – Fossilien, Franksche
Verlagshandlung Stuttgart, 318 S.

Zimmermann, R.-D., 1982: Optimierung verschiedener Bioindikationsverfahren zur
Erfassung wichtiger Immissionstypen, Dissertation, Justus-Liebig-Universität, FB
Biologie, Gießen,

9.0 Abbildungsverzeichnis mit Tabellen

Abb. 2.1-1:	Schematische Darstellung des Mechanismus der Fluoridemission (Denissen et al. verändert, 1998)	S. 13
Abb. 2.1-2:	Reaktionen beim Brand eines keramischen Erzeugnisses	S. 14
Abb. 3.2.2-1:	Schematische Darstellung der Troposphäre	S. 29
Abb. 3.2.3-1:	Schematische Darstellung der Vorgänge: Emission, Transmission, Immission	S. 30
Abb. 3.5.2-1:	Blick auf das Messfeld „Desperweg 2“ mit einer sehr stark geschädigten <i>Thuja orientalis</i> L. (rechts im Bild).	S. 38
Abb. 3.6-2:	Multifunktionelle Einflüsse auf den Fluorgehalt im Blattgewebe (Arndt, 1984 verändert)	S. 43
Abb. 3.6.1:	Deterministisches Modell zur Beschreibung der quantitativen Beziehung zwischen Dosis und Wirkung an Pflanzen.	S. 54
Abb. 3.7.2-1:	Schematische Darstellung der Funktionsweise eines radialsymmetrischen Passivsammlers (URL, http://www.radiello.it/english/funz_en.htm).	S. 56
Abb. 4.1-1:	Karte der naturräumlichen Grobgliederung des Landes Rheinland-Pfalz	S. 57
Abb. 4.1.2:	Auszug einer topographischen Karte des Untersuchungsgebiet Ransbach-Baumbach mit Angaben zur wirtschaftlichen Nutzung im Jahre 1843. Preußische Uraufnahme 1843, Landschaft im Wandel LaWa 25, Blatt 5512 Montabaur.	S. 57
Abb. 4.1.2-1:	Auszug einer topographischen Karte des Untersuchungsgebiet Ransbach-Baumbach im Jahre 1996. Landschaft im Wandel LaWa 25, Blatt 5512 Montabaur.	S. 58
Abb. 4.1.3-1:	Auszug aus dem Flächennutzungsplan der Verbandsgemeinde Ransbach-Baumbach 2005 verändert zur Darstellung der Gebietsausweisung des Untersuchungsgebiet Ransbach-Baumbach	S. 59
Abb. 4.1.4-1:	Temperaturverlauf in dem Expositionszeitraum des Jahres 2007 (Messstation, Bendorf)	S. 61
Abb. 4.1-6:	Windrose für den Zeitraum 03.05. - 16.05.07	S. 62
Abb. 4.1-7:	Windrose für den Zeitraum 16.05. - 30.05.07	S. 62
Abb. 4.1-8:	Windrose für den Zeitraum 30.05. - 12.06.07	S. 62
Abb. 4.1-9:	Windrose für den Zeitraum 12.06. - 27.06.07	S. 62
Abb. 4.1-10:	Windrose für den Zeitraum 27.06. - 11.07.07	S. 63
Abb. 4.1-11:	Windrose für den Zeitraum 11.07. - 25.07.07	S. 63
Abb. 4.1-12:	Windrose für den Zeitraum 25.07. - 08.08.07	S. 63
Abb. 4.1-13:	Windrose für den Zeitraum 08.08. - 22.08.07	S. 63
Abb. 4.1-14:	Windrose für den Zeitraum 22.08. - 05.09.07	S. 64

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Abb. 4.1-15:	Windrose für den Zeitraum 05.09. - 19.09.07	S. 64
Abb. 4.1-16:	Windrose für den Zeitraum 19.09. - 02.10.07	S. 64
Abb. 4.1-17:	Windrose für den Zeitraum 02.10. - 16.10.07	S. 64
Abb. 4.1-18:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 2.05. – 15.05.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 65
Abb. 4.1-19:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 16.05. – 31.05.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 66
Abb. 4.1-20:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 01.06. – 15.06.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 66
Abb. 4.1-21:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 15.06. – 30.06.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 66
Abb. 4.1-22:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 01.07. – 15.07.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 67
Abb. 4.1-23:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 16.07. – 31.07.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 67
Abb. 4.1-24:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 01.08. – 15.08.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 67
Abb. 4.1-25:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 16.08. – 31.08.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 68
Abb. 4.1-26:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 01.09. – 15.09.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 68
Abb. 4.1-27:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 16.09. – 30.09.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 68
Abb. 4.1-28:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 01.10. – 15.10.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 69
Abb. 4.1-29:	Aufzeichnung des Niederschlages für die Expositionsdauer vom 16.10. – 30.10.07 (Niederschlagstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen)	S. 69
Abb. 4.1-30:	Topographische Karte des Untersuchungsgebietes	S. 70

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Abb. 4.1-31:	Orthographische Luftaufnahme des Untersuchungsgebiets Baumbach mit Kennzeichnung der Immissions-Messpunkte für die aktiven Graskulturen im Rahmen eines Biomonitorings nach der VDI (2003) des Jahres 2005. Freigabe des Luftbildes durch die SGD Nord RLP.	S. 71
Abb. 4.1-32:	Orthographische Luftaufnahme des Untersuchungsgebiets Ransbach mit Kennzeichnung der Immissions-Messpunkte für die aktiven Graskulturen im Rahmen eines Biomonitorings nach der VDI (2003) des Jahres 2005. Freigabe des Luftbildes durch die SGD Nord RLP.	S. 72
Abb. 4.2-1:	Pflanztopf im Expositionsgefäß. Im Hintergrund zum Expositionsgefäß ist eine Rauchgasreinigungsanlage (Trockenabsorptionsanlage) eines angrenzenden Emittenten zu sehen.	S. 81
Abb. 4.3-1:	Schematische Darstellung einer ionenselektiven Elektroden (ISE), Orion 96-09, der Firma Thermo Electron Cooperation, Beverly, MA 01915 USA	S. 85
Abb. 5.1.1-1:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und am Messort Florianweg (MP 31 bis 33).	S. 86
Abb. 5.1.1-2:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (mit Sand) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und am Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.	S. 87
Abb. 5.1.1-3:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 11) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (verlängert) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.	S. 88
Abb. 5.1.3-1:	Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und Messort Florianweg (MP 31 bis 33) des Jahres 2007.	S. 92
Abb. 5.1.3-2:	Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (mit Sand) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte	S. 93

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

	am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Ausfall in der Periode 3 wegen zu schlechter Probenqualität.	
Abb. 5.1.3.3-3:	Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P11) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (verlängert) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.	S. 94
Abb. 5.1.3.2-1:	Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und Messort Florianweg (MP 31 bis 33) des Jahres 2007.	S. 95
Abb. 5.1.3.2-2:	Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (mit Sand) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Ausfall in der Periode 3 wegen zu schlechter Probenqualität.	S. 96
Abb. 5.1.3.2-3:	Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P11) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (verlängert) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.	S. 97
Abb. 5.1.3.3-1:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 98
Abb. 5.1.3.3-2:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 98
Abb. 5.1.3.3-3:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (mit Sand -LS-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 99

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Abb. 5.1.3.3-4:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (mit Sand -LS-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 99
Abb. 5.1.3.3-5:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (verlängert -LV-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 99
Abb. 5.1.3.3-6:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (verlängert -LV-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 100
Abb. 5.1.3.3-7:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 100
Abb. 5.1.3.3-8:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 100
Abb. 5.1.3.3-9:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (verlängert -LV-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 101
Abb. 5.1.3.3-10:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (verlängert -LV-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 101
Abb. 5.1.3.3-11:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (mit Sand -LS-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 101

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Abb. 5.1.3.3-12:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (mit Sand -LS-) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 102
Abb. 5.2.1-1:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen jeweils sechswöchigen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 4) von <i>Deschampsia flexuosa</i> in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und am Messort Florianweg (MP 51 bis 59). Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.	S. 102
Abb. 5.2.3-1:	Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der jeweils sechswöchigen Expositionsperiode (P1 bis P4) von <i>Deschampsia flexuosa</i> . Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und Messort Florianweg (MP 51 bis 59) des Jahres 2007. Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 105
Abb. 5.2.3-2:	Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der jeweils sechswöchigen Expositionsperiode (P1 bis P4) von <i>Deschampsia flexuosa</i> . Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und Messort Florianweg (MP 51 bis 59) des Jahres 2007. Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.	S. 107
Abb. 5.2.3-3:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Deschampsia flexuosa</i> in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 107
Abb. 5.2.3-4:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Deschampsia flexuosa</i> in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 108
Abb. 5.2.3-5:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Deschampsia flexuosa</i> in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 108
Abb. 5.3.1-1:	Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Fluoridgehalte von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. (L) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. mit Sand (LS) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. verlängert (LV) gegen <i>Deschampsia flexuosa</i> (G)	S.109

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

	in $\mu\text{g g}^{-1}$ TS am Messpunkt Desperweg.	
Abb. 5.3.1-2:	Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Grasrohgewichte von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. (L) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. mit Sand (LS) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. verlängert (LV) gegen <i>Deschampsia flexuosa</i> (G) in g am Messort Desperweg.	S.110
Abb. 5.3.1-3:	Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Grastrockengewichte von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. (L) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. mit Sand (LS) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. verlängert (LV) gegen <i>Deschampsia flexuosa</i> (G) in g am Messort Desperweg.	S.110
Abb. 5.3.2-1:	Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Fluoridgehalte von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. (L) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. mit Sand (LS) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. verlängert (LV) gegen <i>Deschampsia flexuosa</i> (G) in $\mu\text{g g}^{-1}$ TS am Messpunkt Florianweg.	S.111
Abb. 5.3.2-2:	Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Grasrohgewichte von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. (L) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. mit Sand (LS) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. verlängert (LV) gegen <i>Deschampsia flexuosa</i> (G) in g am Messort Florianweg.	S.112
Abb. 5.3.2-3:	Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Grastrockengewichte von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. (L) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. mit Sand (LS) gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. verlängert (LV) gegen <i>Deschampsia flexuosa</i> (G) in g am Messort Florianweg.	S.112
Abb. 5.4.1-1:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluoridkonzentrationen der Expositionsperiode (P1 bis P12) von den radialsymmetrischen Passivsammler Radiello in $\mu\text{g m}^{-3}$ am Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und am Messort Florianweg (MP 31 bis 33).	S. 114
Abb. 5.4.1-2:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Deschampsia flexuosa</i> in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zur ermittelten Fluoridkonzentration der Expositionsperiode (P1 bis P12) von den radialsymmetrischen Passivsammler Radiello in $\mu\text{g m}^{-3}$ am Standort Desperweg 2. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 114
Abb. 5.4.1-3:	Entwicklung der gebietsbezogenen Jahresemissionsmassenströme von Fluorwasserstoff in $[\text{Kg a}^{-1}]$ in den Verbandsgemeinden Ransbach-Baumbach (RB), Höhr-Grenzhausen (HG), Mogendorf (MO) und Ötzingen mit Umgebung (ÖÜ) der Jahre 1986 bis 2004. Die Daten für das Jahr 2008 müssen von den Betreibern keramischer Brennanlagen erst im Jahr 2009 im Rahmen der Emissionserklärung nach der 11. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz -11.BImSchV- den Überwachungsbehörden gemeldet werden.	S. 115

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Abb. 6-1:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2005 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) und Messpunkte (1 bis 15), die gestrichelten Linien stellen die Schwellenwerte nach der VDI 2310, Bl. 3 dar.	S. 116
Abb. 6-2:	Expositionseinrichtung am Messpunkt 27 im Messfeld „Desperweg 2“. Graskultur des schmalen langsamwüchsigen <i>Deschampsia flexuosa</i> mit einem größeren Anteil an Fremdgras.	S. 121
Abb. 6-3:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Deschampsia flexuosa</i> in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zur ermittelten Fluoridkonzentration der Expositionsperiode (P1 bis P12) von den radialsymmetrischen Passivsammler Radiello in $\mu\text{g m}^{-3}$ am Standort Desperweg 2. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 124
Abb. 6-4:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Deschampsia flexuosa</i> in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zur ermittelten Fluoridkonzentration der Expositionsperiode (P1 bis P12) von den radialsymmetrischen Passivsammler Radiello in $\mu\text{g m}^{-3}$ am Standort Florianweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 124
Abb. 6-5:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanzrohgewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 126
Abb. 6-6:	Verhältnis der durchschnittlichen Fluoridkonzentration von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) zum Substanztrockengewicht in Gramm am Standort Desperweg. Daten aus dem Biomonitoring 2007.	S. 126
Abb. 10-1:	Standard Reference Material, NIST Standard, timothy grass	S. 162
Abb. A. 2-1:	Fließschema für die Einstufung der Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.	S. 167
Abb. A.2.2-1:	Verfahrensfließbild der Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse	S. 168
Abb. A.2.2.1-1:	Borry- Diagramm für einen Ziegelton zur Darstellung der verschiedenen Trocknungsebenen (IZF, 2005)	S. 170
Abb. A.2.2.1-2:	Schematische Darstellung der Brennkurve eines Tunnelofens,	S. 172

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Abb. A.2.2.1-3:	Industrielle Sintertemperaturen für den Brand unterschiedlicher keramischer Erzeugnisse	S. 172
Abb. A.2.5-1:	Einteilung tonkeramischer Werkstoffe in Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz (BMLFUW, 2003).	S. 180
Abb. A.2.6.1-1:	Grundriss eines Tunnelofens einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz. (VDI, 2006).	S. 181
Abb. A.2.6.1-2:	Querschnitt eines Tunnelofens einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz. (VDI, 2006).	S. 181
Abb. A.2.6.1.2-1:	Querschnitt eines Rollenofens einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz. (VDI, 2006).	S. 182
Abb. A.2.6.1.2-2:	Querschnitt eines Herdwagenofens einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz. (VDI, 2006).	S. 183
Abb. A.2.7-1:	Anforderungen für den Betrieb von Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.	S. 186
Abb. A.2.7.1-1:	Besatzaufbau für Schnellbrand	S. 189
Abb. A.2.7.1-2:	Energieflussbild eines Tunnelofen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.	S. 190
Abb. A.2.7.1-3:	Energieflussbild eines Rollenofen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.	S. 190
Abb. A.2.7.1.1-1:	Wärmebedarf zur Aufheizung (Gesamt) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse	S. 191
Abb. A.2.7.1.1-2:	Wärmebedarf zur Aufheizung (Brennhilfsmittel) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse	S. 191
Abb. A.2.7.1.1-3:	Wärmebedarf zur Aufheizung (Ofenwagen) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse	S. 192
Abb. A.2.7.1.1-4:	Wärmebedarf zur Aufheizung (Verbrennungs-/ Falschlufft) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse	S. 192
Abb. A.2.7.1.1-5:	Wärmebedarf zur Aufheizung (Brenngut) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse	S. 193
Abb. A.2.7.1.1-6:	Wärmebedarf zur Aufheizung (Brennaggregat) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse	S. 193

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Abb. A.2.8-1:	Verfahrensfließbild der relevanten Emissionsquellen einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.	S. 195
Abb. A.2.9.1-1:	isolierter $[\text{SiO}_4]^{4-}$ Einzeltetraeder	S. 202
Abb. A.2.9.1-2:	Struktur eines Schichtsilikats (Nickel und Wüstenfeld, 1999)	S. 202
Abb. A.2.9.1-3:	Silikatverwitterung zur Neubildung des Tonminerals Kaolinit	S. 204
Abb. A.2.9.1-4:	Strukturmodelle des Zweischichtsilikats Kaolinit sowie der Dreischichtsilikate Illit und Smectit (Kuntze et al., 1994)	S. 205
Abb. A.2.10-2:	Grundriss (Schema) eines Tunnelofens (VDI,2006)	S. 59
Abb. A.2.10-3:	Graphische Darstellung einer Steuerung zur Ofen- Brennkurvenoptimierung	S. 198
Abb. 10-2:	Über das Untersuchungsgebiet (Ransbach-Baumbach) des Jahres 2005 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) und Messpunkte (1 bis 15).	S. 212
Abb. 10-3:	Geographische Verteilung der untersuchten Betriebe im Westerwaldkreis	S. 220
Abb. 10-4:	Standort der Windmessstation „Neuhäusel“ in Beziehung zum Untersuchungsgebiet Ransbach - Baumbach	S. 221
Abb. 10-5:	Fließbild eines Ofen-Trockner Verbundsystems	S. 194
Abb. 10-6:	Trockensorptionsverfahren mit Schüttschichtfilter nach der VDI (2006)	S. 210
Abb. 10-7:	Berufungsurkunde der KRdL Arbeitsgruppe für Peter Blanckart	S. 228

Tabellen

Tab. 2.1-1:	Fluorgehalt der Tone	S. 15
Tab. 2.2-1:	Durchschnittliche Rohgaswerte beim Brand von Porzellan durch Gasfeuerung (VDI 2006)	S. 15
Tab. 2.2-2:	Roh- und Reingaswerte (Durchschnitt) beim Sanitärbrand	S. 16
Tab. 2.2-3:	Rohgaswerte (Durchschnitt) beim Brand von keramischen Fliesen und Platten	S. 16
Tab. 2.2-4:	Rohgaswerte (Durchschnitt) beim Brand von grobkeramischen Erzeugnissen	S. 17
Tab. 2.2-5:	Rohgaswerte (Durchschnitt) beim Brand von feuerfesten Erzeugnissen	S. 17
Tab. 2.3-1:	Gegenüberstellung der TA-Luft 1986 mit der TA-Luft 2002	S. 19
Tab. 2.3.1-1:	Aufteilung der genehmigungsbedürftigen Brennanlagen (Öfen) des Jahres 1986, mit der prozentualen Verteilung der jährlichen Fluorwasserstoffemissionen und der damaligen Anzahl der Abgasreinigungsanlagen, auf die Verbandsgemeinden Höhr-Grenzhausen, Ransbach-Baumbach, Mogendorf und Ötzingen.	S. 23
Tab. 2.3.1-2:	Aufteilung der genehmigungsbedürftigen Brennanlagen (Öfen) des Jahres 1986, mit Angaben der Abgasreinigungsanlagen und Emissionsquellen, der	S. 24

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

	Verbandsgemeinde Ransbach-Baumbach. Untersuchungsergebnis des TÜV Rheinland aus dem Jahre 1986.	
Tab. 2.3.1-3:	Aufteilung der genehmigungsbedürftigen Brennanlagen (Öfen) des Jahres 1986, mit Angaben der Abgasreinigungsanlagen und Emissionsquellen, der Verbandsgemeinde Mogendorf, Höhr-Grenzhausen und Ötzingen. Untersuchungsergebnis des TÜV Rheinland aus dem Jahre 1986.	S. 25
Tab. 2.3.2-1:	Entwicklung der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) für die Abgaskomponente Fluorwasserstoff	S. 26
Tab. 3.4-1:	Klassifikation der Wirkungen von Fluorwasserstoff auf die einzelnen Organisationsstufen der Pflanzen	S. 36
Tab. 3.5-1:	Dosisabhängigkeit der Wirkungen nach einer Fluoridaufnahme bei Nutztieren nach der VDI (2001).	S. 37
Tab. 3.5-2:	Grenzwerte für Fluorwasserstoff (MIK – Werte in $\mu\text{g m}^{-3}$) zum Schutze der Vegetation (nach VDI –Richtlinie 2310 Bl. 3, 1989)	S. 38
Tab. 3.6-1:	Vergleich der chemisch-physikalischen Messverfahren zu den Biomonitoringverfahren	S. 46
Tab. 3.6.5-1:	Bedeutung der Temperatur für die Pflanzen (Stahr, verändert 2007)	S. 50
Tab. 4.1-1:	Naturräumliche Gliederung des Untersuchungsgebietes	S. 57
Tab. 4.1-2:	Koordinaten der Immissionsmesspunkte zur Ermittlung der Fluor - Belastungssituation des Untersuchungsgebiets Ransbach-Baumbach 2005	S. 73
Tab. 4.2-1:	Expositionsorte (Standort mit Messpunkt) der Grassorten <i>Lolium multiflorum</i> (L), <i>Deschampsia flexuosa</i> (D), <i>Lolium multiflorum</i> mit Sand (LS) sowie <i>Lolium multiflorum</i> verlängert ($L_{\text{verlängert}}$).	S. 75
Tab. 4.2-2:	Expositionsdauer der Grassorten <i>Lolium multiflorum</i> (L), <i>Deschampsia flexuosa</i> (D), <i>Lolium multiflorum</i> mit Sand (LS) sowie <i>Lolium multiflorum</i> verlängert ($L_{\text{verlängert}}$) mit der Anzahl der verwendeten Proben je Periode. In der Tabelle wurde die teilweise überlappende Expositionsdauer exemplarisch bis zur Periode 7 dargestellt.	S. 76
Tab. 4.2-3:	Ausbringungszeiträume der Pflanzproben im Jahr 2005 zur Ermittlung der Grundbelastung an Fluor als Ausgangssituation für die anschließende Erhebung mittels <i>Lolium multiflorum</i> und <i>Deschampsia flexuosa</i> im Jahr 2007.	S. 77
Tab. 4.2-4:	Ausbringungszeiträume für die Expositionsdauer Mai bis Oktober 2007 (Periode 1 bis 13) der Grassorten <i>Lolium multiflorum</i> (L), <i>Deschampsia flexuosa</i> (D), <i>Lolium multiflorum</i> mit Sand (LS) sowie <i>Lolium multiflorum</i> verlängert ($L_{\text{verlängert}}$) mit der Anzahl der verwendeten Proben je Periode und Messpunkt. Die Expositionsorte (Messpunkte) der Graskulturen sind der Tabelle 4.2-1. zu entnehmen.	S. 77
Tab. 5.1.1-1:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen der Expositionsperiode (P1 bis P12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am	S. 86

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

	Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und am Messort Florianweg (MP 31 bis 33) mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung RSD.	
Tab. 5.1.1-2:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen der Expositionsperiode (P1 bis P12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (mit Sand) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und am Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Ausfall in der Periode 3 am MP 4 bis 7 und 34 bis 35 wegen zu schlechter Probenqualität. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 87
Tab. 5.1.1-3:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen der Expositionsperiode (P1 bis P11) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (verlängert) in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 88
Tab. 5.1.2-1:	Niederschlag (Mittelwerte) für den Expositionszeitraum des Jahres 2007. Aufgezeichnet durch die Niederschlagsmessstation der Verbandsgemeindewerke Höhr-Grenzhausen	S. 91
Tab. 5.1.3-1:	Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und Messort Florianweg (MP 31 bis 33) des Jahres 2007. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 92
Tab. 5.1.3-2:	Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (mit Sand) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Ausfall in der Periode 3 wegen zu schlechter Probenqualität. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 93
Tab. 5.1.3-3:	Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P11) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (verlängert) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 94

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Tab. 5.1.3.2-1:	Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und Messort Florianweg (MP 31 bis 33) des Jahres 2007. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 95
Tab. 5.1.3.2-2:	Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (mit Sand) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Ausfall in der Periode 3 wegen zu schlechter Probenqualität. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 96
Tab. 5.1.3.2-3:	Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der Expositionsperiode (P1 bis P11) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (verlängert) des Jahres 2007. Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 97
Tab. 5.2.1-1:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen jeweils sechswöchigen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 4) von <i>Deschampsia flexuosa</i> in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und am Messort Florianweg (MP 51 bis 59). Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 103
Tab. 5.2.3-1:	Substanzertrag (Rohgewicht) in Gramm der jeweils sechswöchigen Expositionsperiode (P1 bis P4) von <i>Deschampsia flexuosa</i> . Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und Messort Florianweg (MP 51 bis 59) des Jahres 2007. Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 105
Tab. 5.2.3-2:	Substanzertrag (Trockengewicht) in Gramm der jeweils sechswöchigen Expositionsperiode (P1 bis P4) von <i>Deschampsia flexuosa</i> . Proben vom Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und Messort Florianweg (MP 51 bis 59) des Jahres 2007. Die Messpunkte MP 91 bis MP 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab. Tabelle mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung (RSD).	S. 106

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Tab.5.3.2-1:	Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Fluoridgehalte von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. mit Sand gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. verlängert gegen <i>Deschampsia flexuosa</i> in $\mu\text{g g}^{-1}$ TS am Messpunkt Desperweg.	S. 109
Tab.5.3.1-2:	Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007) der Fluoridgehalte von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. mit Sand gegen <i>Lolium multiflorum</i> Lam. verlängert gegen <i>Deschampsia flexuosa</i> in $\mu\text{g g}^{-1}$ TS am Messpunkt Florianweg.	S. 111
Tab. 5.4.1-1:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 ermittelte Fluoridkonzentrationen der Expositionsperiode (P1 bis P12) von den radialsymmetrischen Passivsammler Radiello in $\mu\text{g m}^{-3}$ am Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und am Messort Florianweg (MP 31 bis 33) mit Mittelwert (MW) und Standardabweichung RSD. Die Messpunkte MP 74 und MP 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.	S. 113
Tab. 6-1:	Vergleich der Mittelwerte (Erhebung, 2007, 1. Periode) der Fluoridgehalte von <i>Deschampsia flexuosa</i> und <i>Lolium multiflorum</i> Lam. in $\mu\text{g g}^{-1}$ Trockensubstanz (TS) am Messort Desperweg 2 mit den dazugehörigen mittleren Substanzroh- bzw. Substanztrockengewichten in Gramm am Standort Desperweg.	S. 122
Tab. A.2.3.2-1:	Änderungen der Genehmigungsbedürftigkeit von Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse im Zeitraum 1960 bis zur Gegenwart.	S. 176
Tab. A.2.4-1:	Einsatzgebiete und Erzeugnisse der Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz (VDI, 2006).	S. 179
Tab. A.2.6.2.1-1:	Übliche Anlagedaten von Öfen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.	S. 185
Tab. A.2.8-1:	Detaillierte Aufstellung der relevanten Emissionsquellen einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.	S. 196
Tab. A.2.9.1-1:	Übersicht der Tonminerale nach Bender (2004)	S. 203
Tab. A. 2.9.2.1-1:	Typischer Versatz tonkeramischer Werkstoffe (Durchschnittswerte aus der Literatur)	S. 209
Tab. 10-1:	Über das Untersuchungsgebiet (Ransbach-Baumbach) des Jahres 2005 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen in $[\mu\text{g g}^{-1}$ TS] bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) und Messpunkte (1 bis 15) mit Angabe der Mittelwerte.	S. 211

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Tab. 10-2:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 durchgeführte Bonitierung bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema am Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und am Messort Florianweg (MP 31 bis 33).	S. 213
Tab. 10-3:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 durchgeführte Bonitierung bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (mit Sand) am Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und am Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.	S. 214
Tab. 10-4:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 durchgeführte Bonitierung bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) von <i>Lolium multiflorum</i> Lam. Sorte Lema (verlängert) am Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.	S. 216
Tab. 10-5:	Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 durchgeführte Bonitierung bezogen auf die einzelnen jeweils sechswöchigen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 4) von <i>Deschampsia flexuosa</i> am Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und am Messort Florianweg (MP 51 bis 59). Die Messpunkte MP 91 bis 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.	S. 218
Tab. 10-6:	Auswertung der Emissionserklärungen für das Gebiet Ransbach-Baumbach im Zeitraum 1986 bis 2004 mit Angaben der Emissionsmassenströme, Quellenhöhe und Rauchgasreinigung.	S. 222
Tab. 10-7:	Auswertung der Emissionserklärungen für das Gebiet Höhr-Grenzhausen im Zeitraum 1986 bis 2004 mit Angaben der Emissionsmassenströme, Quellenhöhe und Rauchgasreinigung.	S. 224
Tab. 10-8:	Auswertung der Emissionserklärungen für das Gebiet Mogendorf und Umgebung im Zeitraum 1986 bis 2004 mit Angaben der Emissionsmassenströme, Quellenhöhe und Rauchgasreinigung.	S. 224
Tab. 10-9:	Auswertung der Emissionserklärungen für das Gebiet Ötzingen und Umgebung im Zeitraum 1986 bis 2004 mit Angaben der Emissionsmassenströme, Quellenhöhe und Rauchgasreinigung	S. 225

10. Anhang

I Zertifikat zum timothy grass



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 2695

Fluoride in Vegetation

(In Cooperation with the Aluminum Association, Inc.)

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use as an analytical control material for the determination of fluoride in vegetation. SRM 2695 consists of two 25 g bottles of powdered timothy grass, one each at the low and high fluoride levels. Both levels are elevated above the fluoride concentrations representative of baseline in uncontaminated plant materials.

The certified values given below are based on the determination of the fluoride content of samples randomly selected from the lot by one NIST and six cooperating laboratories. NIST determinations were made by ion-selective electrode (ISE) measurement after oxygen bomb decomposition of the dried sample. Most cooperating laboratories employed a semi-automated method (AOAC and Intersociety methods) based on colorimetric alizarin measurement following fusion and microdistillation from sulfuric acid [1,2]. One laboratory determined fluoride by titration with thorium nitrate following fusion and distillation.

<u>Material</u>	<u>Fluoride, $\mu\text{g/g}$</u>
Low level	64.0 \pm 8.4
High level	277 \pm 27

The uncertainties of the certified values are the 95%, 95% tolerance intervals, which include both the material variability and the measurement error. The interval formed by the certified value minus and plus the uncertainty will cover the true concentration of fluoride in 95% of the samples with 95% confidence [3].

The overall coordination of the Aluminum Association, Inc. activities in identifying material and making measurements leading to certification was performed by J.H. Goldman.

The overall coordination of the NIST technical measurements leading to certification was performed by W. F. Koch of the Inorganic Analytical Research Division. The statistical consultation and analyses were provided by S.B. Schiller of the Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by J. S. Kane.

Source and Preparation of Material: The material for this SRM, timothy grass at two fluoride concentration levels, was provided to NIST by Intalco Aluminum, Ferndale, WA. The material was cryogenically ground to -40 mesh and radiation sterilized. Preliminary testing showed considerable particle-size variation and inhomogeneous fluoride distribution as a function of particle size. Only the -100 + 150 mesh fraction of material at each concentration was used for the SRM.

Homogeneity testing: Measurements at NIST by the ISE method following oxygen bomb decomposition (Z. Chun, W. F. Koch) showed material heterogeneity of 8% and 6.5% (relative standard deviation) for the low and high level samples, respectively. Similar testing at the Boyce Thompson Institute supported these findings.

Gaithersburg, MD 20899
August 2, 1991

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

(over)

Abb. 10-1: Standard Reference Material, NIST Standard, timothy grass

Certification analyses were performed in cooperation with the Aluminum Association, Inc. by the following laboratories:

NIST, Inorganic Analytical Research Division, Z. Chun, L.A. Holland, and W.F. Koch.

Boyce Thompson Institute, Cornell University, Ithaca, NY, J.S. Jacobson and L. Weinstein.

Environmental Strategies, Ithaca, NY, R.H. Mandl and J. Heath.

National-Southwire Aluminum Company, Howesville, KY, A.G. Self.

Columbia Falls Aluminum Company, Columbia Falls, MO, D.F. Ryan.

Alcan Smelters and Chemicals, Ltd., Jonquire, Quebec, Canada, G. Desbiens.

Aluminum Company of America, Alcoa Center, PA, N.J. Hornung.

REFERENCES

- [1.] Association of Official Analytical Chemists 1990. Official Methods of Analysis, 15th Edition, Vol. 1. Fluoride in Plants Semi-automated Method 978.03, pp. 52-55.
- [2.] Intersociety Committee (1989). Methods of Air Sampling and Analysis, 3rd edition. J. P. Lodge, Jr., Editor, Method 204, pp.332-356.
- [3.] M. Natrella, Experimental Statistics, NBS Handbook 91, pp. 2-13 to 2-15.

Abb. 10-1: Standard Reference Material, NIST Standard, timothy grass (Fortsetzung)

Anhang II

Verfahrenstechnik, Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse, Teil 2

Inhaltsverzeichnis

A.2.0 Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse.....	S. 164
A.2.1 Fließschema.....	S. 166
A.2.2 Verfahrensflißbild.....	S. 167
A.2.2.1 Verfahrenstechnik.....	S. 168
A.2.2.2 Bandbreiten unterschiedlicher Sintertemperaturen.....	S. 171
A.2.3 Anforderungen aus Sicht des Bundes – Immissionsschutzgesetzes.....	S. 172
A.2.3.1 VDI 2585 / BVT, Stand der Technik oder beste verfügbare Technologie?.....	S. 173
A.2.3.2 Änderungen der Genehmigungsbedürftigkeit keramischer Brennöfen.....	S. 175
A.2.4 Anlagenunterscheidung nach Einsatzgebieten.....	S. 177
A.2.5 Grob- / Feinkeramik.....	S. 178
A.2.6 Anlagentechnologie (Brennöfen).....	S. 179
A.2.6.1 Kontinuierlich betriebene Öfen.....	S. 179
A.2.6.1.1 Tunnelofen.....	S. 180
A.2.6.1.2 Rollenofen.....	S. 181
A.2.6.2 Diskontinuierlich betriebene Öfen.....	S. 182
A.2.6.2.1 Herdwagenofen.....	S. 182
A.2.6.2.2 Haubenofen.....	S. 182
A.2.7 Anforderungen an den keramischen Brand.....	S. 185
A.2.7.1 Energieaufwand und –verteilung.....	S. 186
A.2.7.1.1 Wärmebedarf zur Aufheizung.....	S. 190
A.2.8 Emissionsquellen (Anlagenbezogen).....	S. 194
A.2.9 Chemierelevante Aspekte der Werkstoffe (Massen).....	S. 198
A.2.9.1 Tonminerale.....	S. 200
A.2.9.2 Gehandhabte Stoffe.....	S. 206
A.2.9.2.1 Typischer Versatz.....	S. 208
A.2.10 Schema einer Anlage zur Abgasreinigung.....	S. 209

A.2.0 Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse

Der Einfluss des Baustoffes „Ziegel“ ist aus unseren Kulturkreisen nicht mehr wegzudenken. Viele Kulturkreise und nicht zuletzt die europäische Baukultur wurden und werden vom Ziegel wesentlich geprägt. Als Erfinder des gebrannten Ziegels gelten die Sumerer, jenes geheimnisvolle Volk in Mesopotamien, dessen bereits erstaunlich hoch entwickelte Zivilisation vor etwa 6000 Jahren plötzlich wie aus dem nichts erschien. ...und sie sprachen untereinander: Wohlauf, lasst uns Ziegel streichen und brennen! Und nahmen Ziegel zu Stein und Erdharz zu Kalk (1 Mose 11,3). So beschrieb dieser auf sumerischen Quellen beruhende Bibeltext den Beginn der sumerischen Zivilisation, die – wie wir heute wissen – auch der Ursprung unserer Zivilisation ist (Bender, 2004). Die Überlieferung erfolgte auf Altbabylonischen Keilschriftziegel aus gebranntem Ton. Die ältesten Hochkulturen der Welt waren Ziegelkulturen. Sie entwickelten sich in Mesopotamien ab 4500 v.Chr., in Ägypten um 3200 v. Chr. Und im Indus-Stromland um 2600 v. Chr.(Bender, 2004). Von diesen Hochkulturen ausgehend eroberte der Ziegel die Kontinente. Der Ziegel gilt als erster von Menschenhand geformter Baustoff aus gebranntem Ton. Mit seiner nahezu achttausendjährigen Geschichte hat er seinen Platz als bevorzugter Baustoff auch unter den Gesichtspunkten der Nachhaltigkeit bis in die Gegenwart behauptet.

Die unmittelbare Nähe einer Produktionsstätte zu einer Grube war früher eine zwingende Notwendigkeit, um die teuren und sehr zeitaufwändigen Transportwege des Rohmaterials zu vermindern. Auch heute noch ist das eigene Tonvorkommen in Werksnähe ein wichtiger Standortvorteil. Bei der Standortsuche waren neben den geomorphologischen und geologischen Karten sicherlich die Hinweise der „Ton- oder Lehmanzeiger“ hilfreich. Hierbei handelt es sich um Pflanzenarten, die stauende Nässe vertragen und durch ihre Anwesenheit einen Hinweis auf einen Lehm- oder Tonboden geben. Typische Vertreter dieser Pflanzen sind der Klatschmohn und der Huflattich (Bender, 2004). Die Tone entstehen im Laufe sehr langer geologischer Zeiträume durch die Verwitterung von feldspathaltigen Gesteinen (Granit, Gneis, etc.). Diese Gesteine enthalten die verschiedensten Mineralien (Quarz, Feldspäte, Augit, Glimmer, etc.). Der Westerwald ist eines der wirtschaftlich bedeutendsten Tongebiete Deutschlands. Für die verschiedensten Zwecke der feuerfesten und keramischen Industrie finden sich hier die Rohstoffe: Schamottetone, Steinzeug- und Töpfertone. Der Organisationsplan „Keramik“ gliedert sich in die drei Hauptsparten Grobkeramik, Feinkeramik und Technische Keramik. Die Grobkeramik unterteilt sich ferner weiter in die Sparten Feuerfestkeramik, Grobsteinzeug und die Baukeramik. Die Feinkeramik gliedert sich in die Sparten Tongut und Tonzeug.

Die Tone werden zu folgenden Erzeugnissen verarbeitet:

zu feuerfesten Steinen für die verschiedensten Öfen, zu Glashäfen und -wannen, Klinkern, Fußboden- und Mosaikplatten, elektrischen Isolierkörpern, zu Steinzeug der verschiedensten Art, auch in der Kunsttöpferei werden sie verwandt. Der Quarzit gehört lagerstättenkundlich mit dem Ton zusammen. Der Westerwald ist zurzeit das wichtigste Rohstoffgebiet der deutschen Silikatindustrie.

Die Entstehung der Tonlagerstätten und Stratigraphie.

Das Liegende der tertiären Tone bildet das aus den verschiedensten Gesteinen des Devons, vereinzelt auch des Unterkarbons bestehende Grundgebirge. Es wurde im Alt- und Vortertiär oberflächlich weitgehend verändert, „vertont“, oder, soweit es das Ursprungsgestein zuließ, kaolinisiert. Die Tiefe, bis zu der diese Veränderungen reichen, ist beträchtlich. Sie ist wegen späterer Abtragungen nur schwer genau festzustellen, wird aber stellenweise 30-50 m erreichen. Diese Rinde wurde spätestens seit Beginn des Tertiärs in größeren Gebieten abgetragen und umgelagert; sie ist das Ausgangsmaterial der tertiären Schichten. Das Tertiär liegt daher nur teilweise auf der intakten Verwitterungsrinde des Grundgebirges; an anderen Stellen wurde sie vorher unterschiedlich tief abgetragen. Die stratigraphische Eingliederung der Westerwälder Tone ist bei dem Mangel an Fossilien schwierig. Sicher ist, dass sie in der Hauptmasse gleich alt sind, dass daneben aber auch ältere und vielleicht auch jüngere auftreten. Einige Kilometer östlich von Montabaur, von Ruppach (Bl. Meudt) aus nach O und SO, liegen dunkle Tone, die kleine Braunkohlenflöze enthalten. Soweit die Aufschlüsse (Ruppach) eine Beurteilung gestatten, gehen die Tone ganz allmählich in das vertonte Grundgebirge über (Ahrens 1936).

A.2.1 Fließschema

Die nachfolgende Abbildung zeigt in einem Fließschema, wie die Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz in die Genehmigungsbedürftigkeit einzustufen sind.

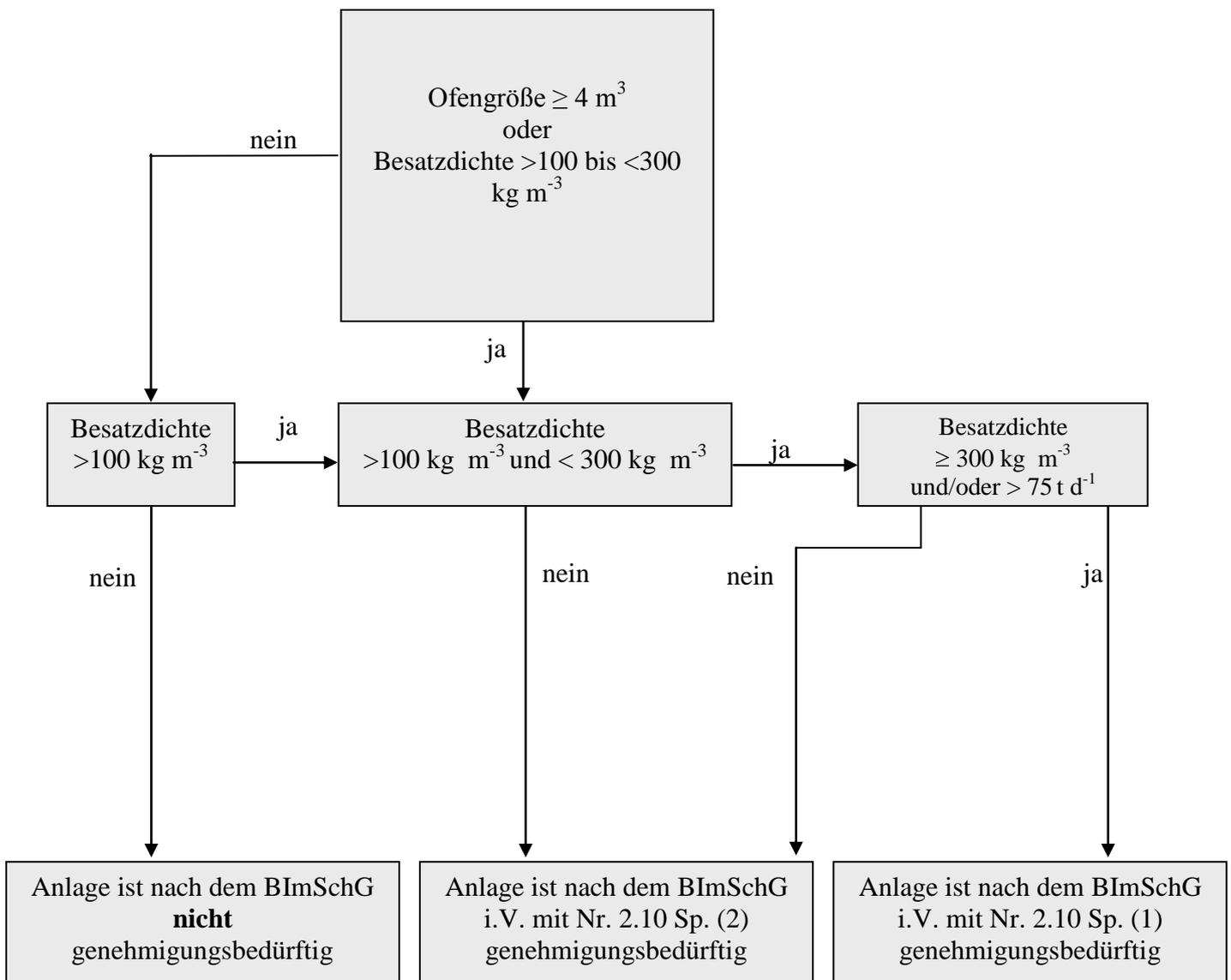


Abb.A.2-1: Fließschema für die Einstufung der Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.

Der Großteil der Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse liegt im Bereich der Anlagengröße mit einer Besatzdichte $> 100 \text{ kg m}^{-3}$ und $< 300 \text{ kg m}^{-3}$.

A.2.2 Verfahrensfließbild

Eine Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse besteht im Wesentlichen aus folgenden im Fließbild veranschaulichten Produktionsbereichen.

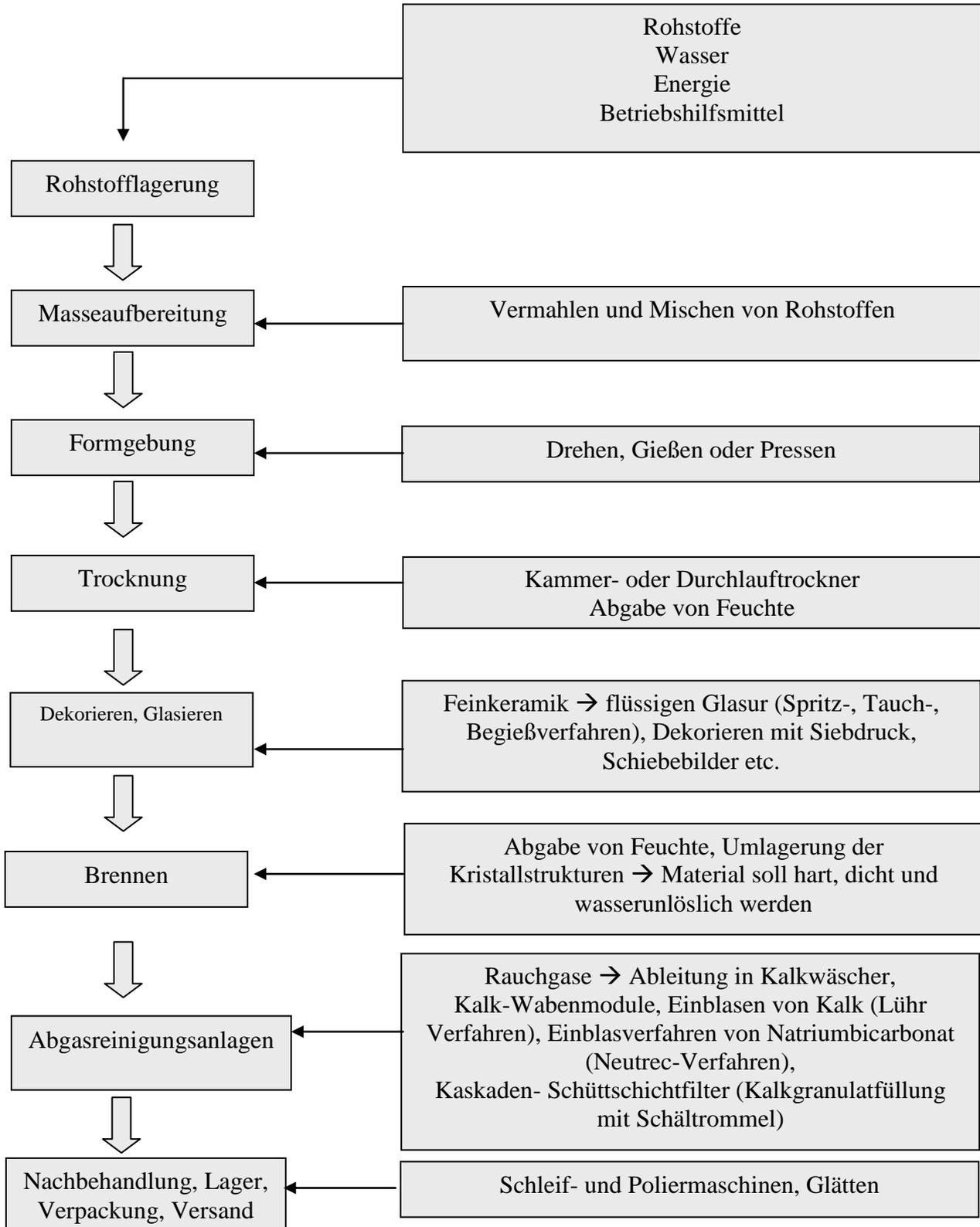


Abb. A. 2.2-1: Verfahrensfließbild der Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse

Auf seinem Weg durch die einzelnen Verfahrensschritte erfährt der Ton neben den geometrischen, physikalischen Umwandlungen (Volumen- und Masseänderung durch Trocken- und Brennschwindung) auch sprachliche Veränderungen. In der Tongrube spricht man von dem gewachsenen Boden (Naturstoff, Grubenton), der nach dem Tonabbau zum Rohstoff (Rohmaterial, Roh-ton) wird. In der nachfolgenden Aufbereitung entsteht aus dem Rohstoff die Arbeitsmasse (Pressmasse, Rohgut). Die Arbeitsmasse wird nach Zusammenstellen der Rohstoffe und Zusätze (Wasser, Sand, etc.) Versatz genannt. Der Versatz nimmt, nachdem er formfertig zerkleinert, gemischt und homogenisiert ist, in der Formgebung (z.B. Vakuumstrangpresse) Gestalt an und wird zum Formling (Formgut) oder Pressling. Dieser wird im nächsten Verfahrensschritt der Trocknung zum Rohling (Trockengut) oder Grünling. Im anschließenden Brennprozess wird aus dem Rohling der keramische Werkstoff (z.B. Ziegel). Dieses fertige Erzeugnis bezeichnet man als Scherben (Brenngut, Fertigerzeugnis).

Beim Trockenprozess wird dem Ton Wasser entzogen, hierdurch rücken die Tonteilchen näher aneinander, der Ton schwindet. Dieser Vorgang wird „Trockenschwindung“ genannt. Eine weitere Schwindung findet beim anschließenden Brennvorgang statt. Hierbei handelt es sich um die so genannte „Brennschwindung“.

A.2.2.1 Verfahrenstechnik

Nachdem die Rohstoffe entweder über werkseigene Gruben oder externe Anlieferung bezogen wurden, erfolgt die Dosierung zur Aufbereitung. Durch stufenweise Zerkleinerung wird eine maximale Korngröße der Hartstoffanteile angestrebt (< 2 mm). Als Zerkleinerungs- und Aufbereitungsmaschinen dienen in der Regel Walzenmühlen und Nasskollergänge. Anschließend wird durch Mischen eine Masse mit einheitlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften gewonnen. „Das Ziel ist die Herstellung einer homogenen Masse aus den Einzelkomponenten, die keine schädlichen Einschlüsse enthält und für die Formgebung geeignete, gleichmäßige und reproduzierbare physikalischen und chemischen Eigenschaften aufweist (BMLFUW, 2003). Die Aufbereitung erfolgt durch Zerkleinern, Klassieren (Korngrößenbegrenzung), Mischen und Aussondern (Wurzeln, Seine, Holz, Metall). Je nach Aufbereitungsart (Trocken-, Nass-, Halbnassaufbereitung) erhält man Rohmaterialpulver, Schlicker oder eine plastische Masse. Die nachfolgende Masseverdichtung erfolgt in Extrudern mit Schneckenpressen bzw. Strangpressen mit und ohne Vakuumkammer und die Ausformung eines Massestranges über ein Mundstück. Die Strangteilung in Formlinge geschieht mittels drahtbespannten Abschneidern. Die Schneckenextruder sind überwiegend als Vakuumaggregate ausgelegt (Kombination von Presse und Mischer) mit dem Ziel, dem Rohstoff die eingeschlossene Luft zur Texturminderung und

Erhöhung der Plastizität bei Beibehaltung des Wassergehaltes zu entziehen. Bei der Herstellung der Formlinge erhält das Material seine endgültige Form, die lediglich durch Schwindung beim Trockenprozess bzw. beim Brand verändert wird. Aus diesem Grund ist es für die Formgebung wichtig, dass ein möglichst homogenes Material eingesetzt wird. Ist das Material zu inhomogen, entstehen Formlinge mit unregelmäßigen Oberflächen, große Texturen und ungleichmäßiger Festigkeit. Um den Restfeuchtegehalt der Formlinge von 1 – 2 % zu gewährleisten, müssen diese im Kammer- oder Tunneltrockner getrocknet werden. Ist der Feuchtigkeitsgehalt zu hoch, entstehen während des Brennprozesses innere Spannungen, die letztendlich zu Sprüngen, Brüchen und Verformungen der Produkte führen können. Der Trocknungsprozess der Form- bzw. Rohlinge geschieht in zwei Ebenen. In der ersten Ebene (1. Trocknungsabschnitt) wird aus der Kühlzone des Ofens oder mit Zusatzbrennern erwärmte Luft, die über die Rohlingsoberfläche streicht, dem Rohling Wasserdampf durch Konvektionstrocknung entzogen. Das durch die Konvektionstrocknung an der Rohlingsoberfläche verdunstete Wasser wird, bedingt durch die Kapillarkwirkung, durch Wasser aus dem Rohlingsinneren ersetzt. Während durch die Kapillarkräfte immer mehr Wasser verdunstet, kommt es durch diesen volumetrischen Wasserverlust zu einer Abnahme des Rohlingsvolumens und somit zu einer von außen nach innen voranschreitender Schwindung. Diese erste Ebene ist bei Erreichen eines Grenzwassergehaltes abgeschlossen. Der Rohling schwindet nicht mehr weiter. Das durch die o.g. Verdunstung entstandene freie Porenvolumen wird nach der Schwindung nun durch nachströmende Luft gefüllt (siehe nachfolgende Abbildung). Nachdem dieser erste Trocknungsabschnitt abgeschlossen ist, verliert der Rohling seine durch lokale Schwinddifferenz verursachte Trockenrissempfindlichkeit. Durch Erhöhung der Lufttemperatur kann die Trocknungsgeschwindigkeit gesteigert werden. Die nachfolgende Abbildung des Instituts für Ziegelforschung - IZF - stellt die zwei Ebenen der Trockenschwindung dar (IZF, 2005).

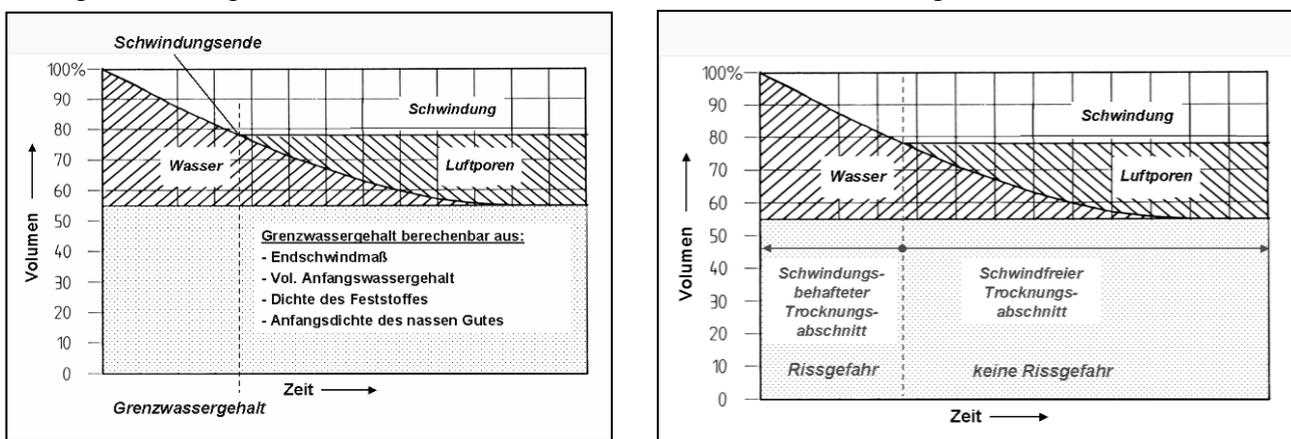


Abb. A.2.2.1-1: Borry-Diagramm für einen Ziegelton zur Darstellung der verschiedenen Trocknungsebenen (IZF, 2005)

Die zweite Ebene der Trocknung erfolgt, wenn die Kapillarkräfte nicht mehr ausreichen, Wasser aus dem trockner werdenden Rohlingsinneren, an die Rohlingsoberfläche zu leiten. Der „Trocknungsspiegel“ wandert jetzt von außen in das Innere des Rohlings hinein. Grundsätzlich ist bei pressfeuchten Form- bzw. Rohlingen der Energiebedarf zur Trocknung größer als derjenige des nachfolgenden Brennprozesses. Die Formlinge werden jedoch nicht nur durch Konvektion mit der umgebenden Luft, sondern auch über Wärmeleitung mit dem Trockengutträger, sowie durch Strahlungsaustausch mit anderen Oberflächen innerhalb der Trockenkammer, erwärmt. Neben der Konvektion kommt auf den Rohling zusätzlich die Wärmeströmung (Q_{zus}) aus Strahlung und Wärmeleitung. Die Energiebilanz setzt sich aus Wärme (Kühlluft des Ofens plus Zusatzenergie) sowie durch elektrische Energie für die Ventilation zusammen. Nach dem Institut für Ziegelforschung benötigt man zur Trocknung von Mauerziegeln ca. (40 – 80) kWh/ t_{Wasser} . Versuche zur Mikrowellenforschung am Institut für Ziegelforschung in Essen zeigen, dass die Mikrowellentrocknung bei Ziegeln nicht das „Mittel der Wahl“ ist, da die Poren der Ziegelrohlinge beim Trocknungsabschnitt in der ersten Ebene (die Schwindung ist noch nicht abgeschlossen) noch teilweise mit Wasser gefüllt sind. Bei diesen zum Teil mit Wasser gefüllten Poren kommt es durch den Einsatz der Mikrowellenstrahlung zu einem lokalen Temperaturanstieg der Rohlingsmasse. Sobald der Dampfdruck den atmosphärischen Luftdruck und die Festigkeitskräfte des Rohlings überschreitet, kommt es zu einer explosionsartigen Verdampfung mit der Folge, dass der Rohling platzt. Der Einsatz der Mikrowellentrocknung ist bei ganz dünnen Rohlingen (z.B. Porzellan) angezeigt. Weitere Forschungsprojekte zur Mikrowellentrocknung wurden am Forschungsinstitut für anorganische Werkstoffe - FGK -, Höhr-Grenzhausen, durchgeführt.

Bevor es zum eigentlichen Brand geht, werden je nach Produkt noch unterschiedliche Glasuren und Engoben aufgetragen. Der anschließende Brand geschieht in Tunnel-, Rollen-, Kammer- oder Herdwagenöfen. Je nach Produkt (Grob- oder Feinkeramik) unterscheiden sich die Brenntemperaturen sehr deutlich. In der Grobkeramik werden Garbrandtemperaturen von 850 bis 1090°C, in der Feinkeramik beim Glasurbrand 1150°C, in der Sanitärkeramik 1250°C und letztendlich bei der Herstellung der Feuerfestprodukte (Schamottesteine etc.) bis zu 1500°C erreicht.

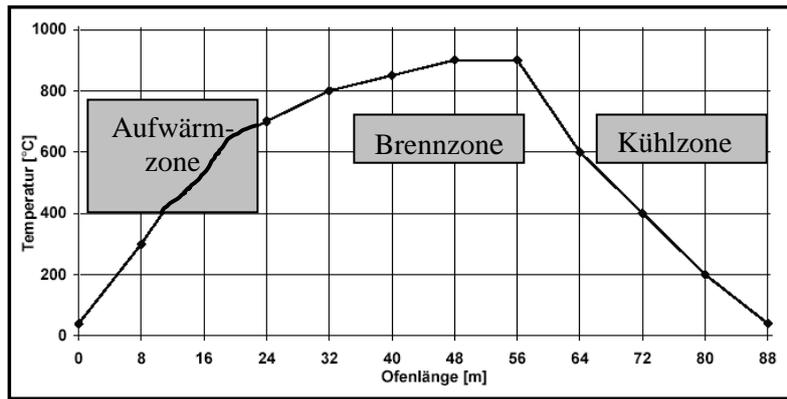


Abb.A.2.2.1-2: Schematische Darstellung der Brennkurve eines Tunnelofens

Der Rohling wird von der Aufwärmzone über die Brennzone durch die Kühlzone gefahren. Die Problematik beim Brennen keramischer Rohstoffe besteht oftmals darin, dass auch für gleiche Endprodukte Massen aus Rohstoffen mit sehr heterogenen mineralischen Zusammensetzungen verarbeitet werden. Entsprechend dieser Zusammensetzung weicht das Brennverhalten voneinander ab. Um eine gleich bleibende Qualität zu erzielen, ist es unerlässlich, die Betriebsbrennkurve auf die Art der zu verarbeitenden Rohstoffe und die während des Brennvorganges ablaufenden Reaktionen (physikalisch und chemisch) abzustimmen.

A.2.2.2 Bandbreiten unterschiedlicher Sintertemperaturen

Die nachfolgende Abbildung zeigt nach (Renz et al., 2001) die Bandbreiten unterschiedlicher Sintertemperaturen.

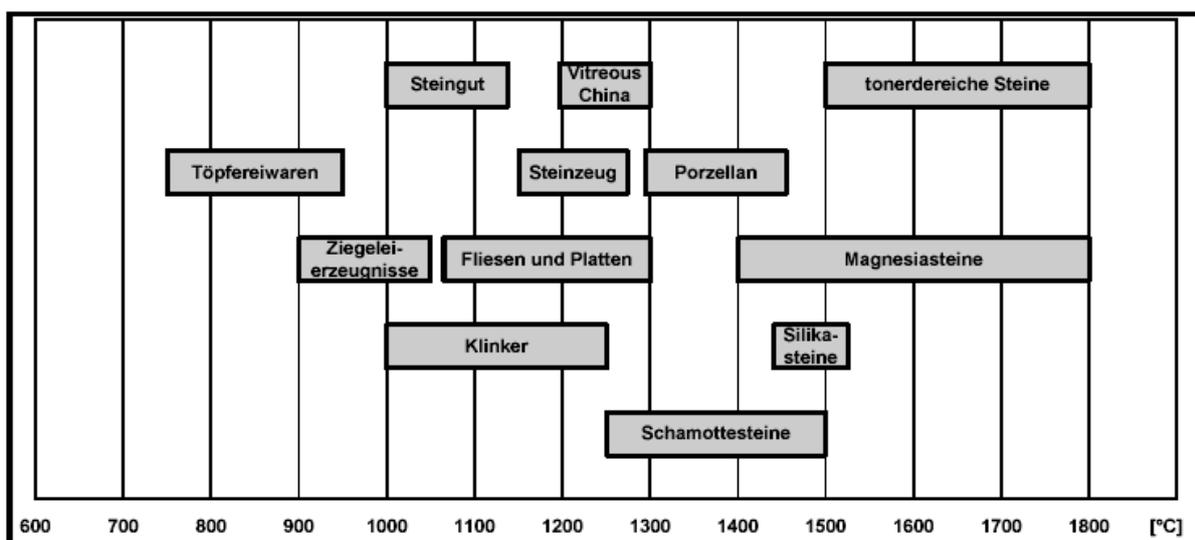


Abb.A.2.2.1-3: Industrielle Sintertemperaturen für den Brand unterschiedlicher keramischer Erzeugnisse

Nach dem Brennprozess erfolgt noch eine Oberflächennachbehandlung mit dem Ziel der Produktverbesserung. Diese Oberflächenbehandlung kann durch Glätten, Schleifen und Polieren erfolgen.

A.2.3 Anforderungen aus der Sicht des Bundes – Immissionsschutzgesetzes (BImSchG)

Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) Vom 26. September 2002 (BGBl. I S.3830), zuletzt geändert am 01.11.2005 (BGBl. I S.1865)

Genehmigungsbedürftige Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse sind nach § 5 Absatz (1) - BImSchG - so zu errichten und zu betreiben, dass

- schädliche Umwelteinwirkungen und sonstige Gefahren, erhebliche Nachteile und erhebliche Belästigungen für die Allgemeinheit und die Nachbarschaft nicht hervorgerufen werden können;
- Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen und sonstige Gefahren, erhebliche Nachteile und erhebliche Belästigungen getroffen wird, insbesondere durch die dem Stand der Technik entsprechenden Maßnahmen;
- Abfälle vermieden, nicht zu vermeidende Abfälle verwertet und nicht zu verwertende Abfälle ohne Beeinträchtigung des Wohls der Allgemeinheit beseitigt werden; Abfälle sind nicht zu vermeiden, soweit die Vermeidung technisch nicht möglich oder nicht zumutbar ist; die Vermeidung ist unzulässig, soweit sie zu nachteiligeren Umweltauswirkungen führt als die Verwertung; die Verwertung und Beseitigung von Abfällen erfolgt nach den Vorschriften des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes und den sonstigen für die Abfälle geltenden Vorschriften;
- Energie sparsam und effizient verwendet wird.

Das BImSchG stellt somit die grundlegende gesetzliche Basis für weitere untergesetzliche Regelungen zur Kontrolle der Luftverschmutzung dar. Eine dieser untergesetzlichen Regelungen ist die TA-Luft, die als 1. Verwaltungsvorschrift zum BImSchG von den Behörden zu beachten ist. Gleichzeitig gilt die TA-Luft als „antizipiertes Sachverständigengutachten“, das den „Stand der Technik“ widerspiegelt, und wurde als generelle administrative Anweisung in Verbindung mit § 48 BImSchG festgelegt. Sie regelt die Anforderungen an genehmigungspflichtige Anlagen,

die nicht in anderen Regelungen spezifiziert sind. Neben der neunten Verordnung zum BImSchG - 9.BImSchV -, die das Genehmigungsverfahren regelt, ist in der vierte Durchführungsverordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz -4. BImSchV - unter Nr. 2.10 des Anhanges die Genehmigungspflicht von Anlagen zur Herstellung keramischer Erzeugnisse geregelt.

In der vorliegenden Publikation werden lediglich Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse im Sinne der o.g. Nr. 2.10 betrachtet. Anlagen zum Blähen keramischer Erzeugnisse, Anlagen nach Nr. 2.7 des Anhangs zur 4.BImSchV, werden im Untersuchungsgebiet des Westerwaldkreises zurzeit nicht betrieben.

A.2.3.1 VDI 2585 / BVT, Stand der Technik oder beste verfügbare Technologie ?

Nach der Kommission zur Reinhaltung der Luft“ - KRdL - im Verein Deutscher Ingenieure – VDI - und dem DIN-Normenausschuss werden durch Fachleute der Disziplinen Wissenschaft, Industrie und Verwaltung in freiwilliger Selbstverantwortung VDI-Richtlinien und DIN-Normen zum Umweltschutz erarbeitet. Diese Richtlinien und Normen beschreiben den Stand der Technik bzw. Stand der Wissenschaft in der Bundesrepublik Deutschland und dienen somit als Entscheidungshilfe bei der Erarbeitung und Anwendung von Rechts- und Verwaltungsvorschriften (z.B. TA-Luft). Für den Bereich der keramischen Industrie ist die VDI 2585 „Emissionsminderung keramische Industrie“ maßgebend. Die Arbeitsergebnisse der KRdL fließen als deutscher Standpunkt in die europäische Regelsetzung beim europäischen Komitee für Normung (CEN) und in die internationalen Regelwerke bei den internationalen Organisationen (ISO) ein.

Mit der „Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-RL 96/61 EG) vom 24. September 1996 wird die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, die von industriellen Anlagen ausgehen, betrachtet. Das vorrangige Ziel der Richtlinie ist es ein hohes Schutzniveau für die Umwelt zu erreichen. Das zentrale Element zur materiellen Umsetzung dieser Richtlinie ist der Artikel 16 Absatz 2. Hiernach ist ein zentraler Informationsaustausch auf europäischer Ebene über die „Besten verfügbaren Techniken“ (BVT) für alle im Anhang I der IVU Richtlinie aufgeführten industriellen Anlagen zu gewährleisten. Nach Anhang I Abs. 3.5 werden Anlagen zur Herstellung von keramischen Erzeugnissen durch Brennen und zwar insbesondere von Dachziegeln, Ziegelsteinen, feuerfesten Steinen, Fliesen, Steinzeug oder Porzellan mit einer Produktionskapazität von über 75 t pro Tag und/oder einer Ofenkapazität von über 4 m³ und einer Besatzdichte von über 300 kg m⁻³ betrachtet. Die BVT sind in der europäischen

Umweltschutzpolitik und im Gemeinschaftsrecht mit dem Begriff im deutschen Umweltrecht nach dem „Stand der Technik“ **nicht** direkt vergleichbar. Vielmehr bezeichnet nach Art. 2 (11) die BVT die *„.....beste verfügbare Techniken den effizientesten und fortschrittlichsten Entwicklungsstand und entsprechende Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch geeignet erscheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern“* (Feldhaus 2001).

Die Definition des Standes der Technik in Absatz 6 wurde durch Artikel 2 Nr. 4 des Gesetzes zur Umsetzung der UVP-Änderungsrichtlinie, der IVU-Richtlinie und weiterer EG-Richtlinien zum Umweltschutz vom 27.07.2001 (BGBl. I S. 1950, 1973) neu gefasst. Amtliche Begründung hierzu (BT-Drucks. 14/5204 und 14/4599, zu Art. 2 Nr. 4, S. 125 ff):

„Gemäß Artikel 3 Satz 1 Buchstabe a müssen die der IVU-Richtlinie unterfallenden Anlagen so betrieben werden, dass alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen, insbesondere durch den Einsatz der besten verfügbaren Techniken, getroffen werden. Anstelle des im Gemeinschaftsrecht üblichen Begriffs der „besten verfügbaren Techniken“ wird im deutschen Recht seit langem der Begriff des „Standes der Technik“ gebraucht (§ 3 Abs. 6 BImSchG, § 7a Abs. 5 WHG, § 12 Abs. 3 KrW-/AbfG). Hierbei haben die konkretisierenden untergesetzlichen Regelwerke, die Verwaltungspraxis und Rechtsprechung klare Maßstäbe zur Anwendung dieses Rechtsbegriffs geschaffen. Um die erreichte Rechtssicherheit für Betreiber, Behörden und die Betroffenen zu erhalten und den für Umweltanforderungen bei genehmigungsbedürftigen Anlagen grundsätzlich bewährten Maßstab des Standes der Technik beizubehalten, wird der gemeinschaftsrechtliche Begriff der „besten verfügbaren Techniken“ nicht übernommen.

Allerdings ist es erforderlich, die Definition des Standes der Technik in § 3 Abs. 6 BImSchG im Hinblick auf den integrativen Ansatz der IVU-Richtlinie und die Definition der besten verfügbaren Techniken in Artikel 2 Nr. 11 der IVU-Richtlinie zu ändern. Dabei wird verdeutlicht, dass die Auswirkungen auf die Umwelt insgesamt zu berücksichtigen sind. Der Begriff „Stand der Technik“ wird für das Immissionsschutzrecht, das Wasserhaushaltsrecht und das Abfallrecht gleichlautend definiert (A. III 2a). Er wird durch einen Anhang im Sinne der Richtlinie konkretisiert. Nach Artikel 2 Nr. 11 der IVU-Richtlinie dienen die besten verfügbaren Techniken dazu, Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt zu vermeiden oder zu vermindern, wobei die in Anhang IV aufgeführten Punkte besonders zu berücksichtigen sind. Im Rahmen der geänderten Definition erfasst der Stand der Technik die Begrenzung der Emissionen in Luft, Wasser und Boden. Zur Verdeutlichung der Vorgaben der IVU-Richtlinie werden die

Anlagensicherheit, die umweltverträgliche Abfallentsorgung sowie die Vermeidung sonstiger Auswirkungen auf die Umwelt explizit als Ziel einbezogen. Als übergreifendes Ziel wird im Sinne der Richtlinie ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt genannt. Anstelle des bisherigen Satzes 2 wird zur näheren Bestimmung des Standes der Technik auf einen Anhang verwiesen, dessen Kriterien denen des Anhangs IV der IVU-Richtlinie entsprechen. Aufgrund der genannten Änderungen entspricht der deutsche Stand der Technik inhaltlich mindestens dem Anforderungsniveau der „besten verfügbaren Techniken“ i. S. des Artikels 2 Nr. 11 der IVU-Richtlinie, ohne dass der Ausdruck „beste verfügbare Techniken“ und dessen Definition im Einzelnen übernommen werden müsste. Die bisher im geltenden Recht verankerte Anforderung, dass die praktische Eignung einer Maßnahme zur Begrenzung von Emissionen als gesichert erscheinen muss, bleibt erhalten. In diesem Zusammenhang können auch praktische Modalitäten für bestimmte Anlagenarten wie beispielsweise Intensivtierhaltungen berücksichtigt werden (Feldhaus, 2001).“

A.2.3.2 Änderungen der Genehmigungsbedürftigkeit keramischer Brennöfen

Nachfolgend wird die Änderung der Genehmigungsbedürftigkeit von Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse in chronologischer Reihenfolge aufgeführt.

Tab. A.2.3.2-1: Änderungen der Genehmigungsbedürftigkeit von Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse im Zeitraum 1960 bis zur Gegenwart.

Ausgabedatum	Gewerbeordnung	Anlage	
04.08.1960	Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen nach § 16 der Gewerbeordnung	Anlagen zum Brennen oder Mahlen von....., Schamotte,... (<u>keine Keramik</u>)	
Ausgabedatum	Verordnung	Förmliches Genehmigungsverfahren	Vereinfachtes Genehmigungsverfahren
14.02.1975	4.BImSchV	§2 Förmliches Genehmigungsverfahren (3) Brennen von grobkeramischen Erzeugnissen	§4 Vereinfachtes Genehmigungsverfahren (11) Brennen von feinkeramischen Erzeugnissen
Ausgabedatum	Verordnung	Förmliches Genehmigungsverfahren Nr.: 2.10 Spalte 1	Vereinfachtes Genehmigungsverfahren Nr.: 2.10 Spalte 2
24.07.85 Änderung	4.BImSchV	Ofengröße $\geq 3 \text{ m}^3$ und Besatzdichte $\geq 300 \text{ kg m}^{-3}$ ausgenommen disk. E-Öfen ohne Abluftführung	Ofengröße $\geq 3 \text{ m}^3$ und Besatzdichte $< 300 \text{ kg m}^{-3}$ ausgenommen disk. E-Öfen ohne Abluftführung

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren

Ausgabedatum	Verordnung	Förmliches Genehmigungsverfahren Nr.: 2.10 Spalte 1	Vereinfachtes Genehmigungsverfahren Nr.: 2.10 Spalte 2
28.08.1991	4.BImSchV	Ofengröße $\geq 3 \text{ m}^3$ und Besatzdichte $\geq 300 \text{ kg m}^{-3}$ ausgenommen disk. E- Öfen ohne Abluftführung	Ofengröße $\geq 3 \text{ m}^3$ und Besatzdichte $< 300 \text{ kg m}^{-3}$ ausgenommen disk. E-Öfen ohne Abluftführung
22.04.1993 Änderung	4.BImSchV	Ofengröße $\geq 4 \text{ m}^3$ und Besatzdichte $\geq 300 \text{ kg m}^{-3}$ ausgenommen disk. E- Öfen ohne Abluftführung	Ofengröße $\geq 4 \text{ m}^3$ und Besatzdichte >100 bis <300 kg m^{-3} ausgenommen disk. E-Öfen ohne Abluftführung
16.12.1996 Änderung	4.BImSchV	Ofengröße $\geq 4 \text{ m}^3$ und Besatzdichte $\geq 300 \text{ kg/m}^3$ ausgenommen disk. E- Öfen ohne Abluftführung	Ofengröße $\geq 4 \text{ m}^3$ oder Besatzdichte >100 bis <300 kg m^{-3} ausgenommen disk. E-Öfen ohne Abluftführung
14.03.1997	4.BImSchV	Ofengröße $\geq 4 \text{ m}^3$ und Besatzdichte $\geq 300 \text{ kg m}^{-3}$ ausgenommen disk. E- Öfen ohne Abluftführung	Ofengröße $\geq 4 \text{ m}^3$ oder Besatzdichte >100 bis <300 kg m^{-3} ausgenommen disk. E-Öfen ohne Abluftführung
06.01.2004	4.BImSchV	Ofengröße $\geq 4 \text{ m}^3$ und Besatzdichte $\geq 300 \text{ kg m}^{-3}$ ausgenommen disk. E- Öfen ohne Abluftführung	Ofengröße $\geq 4 \text{ m}^3$ oder Besatzdichte >100 bis <300 kg m^{-3} ausgenommen disk. E-Öfen ohne Abluftführung
23.10.2007	4.BImSchV	Tagestonnage $> 75 \text{ t}$ oder soweit Ofengröße $\geq 4 \text{ m}^3$ und Besatzdichte $\geq 300 \text{ kg m}^{-3}$	Ofengröße $\geq 4 \text{ m}^3$ oder Besatzdichte >100 bis <300 kg m^{-3} ausgenommen disk. E-Öfen ohne Abluftführung

Mit der Novellierung der 4.BImSchV vom 06.01.2004 sind die diskontinuierlich betriebenen Elektroöfen (ohne Abluftführung) mit der Ofengröße $\geq 4 \text{ m}^3$ und der Besatzdichte $\geq 300 \text{ kg m}^{-3}$ in dem „Katalog“ der genehmigungsbedürftigen Anlagen aufgenommen. Bei der Novellierung im Jahre 2007 wurde, in Anlehnung an das Treibhausgasemissionshandelsgesetz – TEHG -, die Tagestonnage von 75 Tonnen aufgenommen. Aus der Begründung: „Die Änderung in Spalte 1 entspricht der Richtlinie 96/61/EG (IVU-RL). Durch den technologischen Fortschritt der letzten Jahre hat sich die Ausführung der Öfen zur Herstellung von Dachziegeln oder Fliesen erheblich verändert. Herkömmliche Tunnelöfen wurden durch Schnell- bzw. Durchlaufbrandöfen mit geringerer Besatzdichte und kürzeren Brennzeiten abgelöst. Der höhere Anlagendurchsatz verursacht gleichzeitig höhere Fluorwasserstoffemissionen. Um diesen Entwicklungen Rechnung

zu tragen, muss das Kriterium der Produktionskapazität als Maßstab für die Emissionsrelevanz einer Anlage berücksichtigt werden. Andernfalls würden Anlagen mit den größten HF-Emissionen aus der Genehmigungsbedürftigkeit entlassen“ (Drucksache 819/05, 2006). Bei der letzten Novellierung der 4. BImSchV vom 23.10.2007 blieb jedoch eine gewisse Anlagenkonstellation unberücksichtigt. Wie werden Anlagen die eine Ofengröße von $< 4 \text{ m}^3$, jedoch mit einer Besatzdichte von $> 300 \text{ kg m}^{-3}$ „gefahren“ werden, betrachtet? Inwieweit diese Konstellation eine Rolle spielt, muss bei einer genaueren Untersuchung der z. Zt. nicht genehmigten Anlagen im Westerwaldkreis erfolgen. Den Genehmigungs- und Aufsichtsbehörden in Rheinland-Pfalz sind z.Zt. **keine** Anlagen mit einem Rauminhalt unter 4 m^3 und einer Besatzdichte von mehr als 300 kg m^{-3} bekannt.

Die Besatzdichte ist wie folgt definiert (VDI 2006):

$$\text{Besatzdichte (kg/m}^3\text{)} = \frac{\text{max. Massen an Brenngut (ohne Brennhilfsmittel) (kg)}}{\text{max. Rauminhalt der Brennanlage (m}^3\text{)}}$$

mit

$$\text{max. Massen an Brenngut} = \text{max. Massenrohddichte des Brenngutes (kg/m}^3\text{)} \\ \times \text{Volumen des Brenngutes in der Brennanlage (m}^3\text{)}$$

und

$$\text{max. Rauminhalt der Brennanlage} = \text{max. Ofenvolumen - über dem Ofenwagenplateau - (m}^3\text{)} \\ = (\text{max. Breite} \times \text{max. Höhe} \times \text{Ofenlänge})$$

A.2.4 Anlagenunterscheidung nach Einsatzgebieten

Bei den Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse muss man je nach Gefügemerkmal des Einsatzstoffes (Masse) zwischen der Grobkeramik, die Gefügebestandteile sind mit bloßem Auge sichtbar ($d > 0,2 \text{ mm}$ und meist offener Porosität), und der Feinkeramik mit mikroskopischen Gefügebestandteilen ($d < 0,1 \text{ mm}$ und meist keiner Porosität) unterscheiden.

Die Einsatzgebiete richten sich nach den Erzeugnissen.

Hierbei wird unter folgenden Einsatzgebieten unterschieden:

Tab. A.2.4-1: Einsatzgebiete und Erzeugnisse der Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz (VDI, 2006).

Name, Einsatzgebiet	Erzeugnisse
Baukeramik	Ziegel, Dachziegel, Fliesen, Kanalisationsrohre, Drainrohre, Ofenkacheln
Sanitärkeramik	Waschtische, WC-Becken, Bidets, Komplettbäder
Geschirrkernik, Zier- und Gebrauchskeramik	Tafelservices, Haushaltsporzellan, Hotelporzellan, Zierporzellan, Nippes, Töpfereierzeugnisse, Gartenzwerge, Blumentöpfe, Futtertröge, Terrakotten
Technische Keramik	Isolatoren, Laborporzellan, HF-Bauteile, Kondensatoren, Piezobauteile, Weichferrite (Spulenkern), Hartferrite (Permanentmagnete), Thermistoren, Varistoren, Biokeramiken, Schneidkeramik, Konstruktionsbauteile, Katalysatoren
Feuerfestkeramik	Brennhilfsmittel, Ofenmauerwerk, Feuerbeton, Feuerleichtsteine, Stampfmassen

A.2.5 Grob- / Feinkernik

Keramische Werkstoffe sind nichtmetallisch, anorganisch, in Wasser schwer lösbar und zu $\geq 30\%$ kristallin. Sie werden bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse geformt und erhalten ihre typischen Gebrauchseigenschaften durch einen Brennvorgang mit Temperaturen $\geq 800^\circ\text{C}$.

Je nach Gefügemerkmal des Einsatzstoffes (Masse) wird zwischen der Grobkeramik, die Gefügebestandteile sind mit bloßem Auge sichtbar ($d > 0,2$ mm und meist offener Porosität), und der Feinkeramik mit mikroskopischen Gefügebestandteilen ($d < 0,1$ mm und meist keiner Porosität) unterschieden.

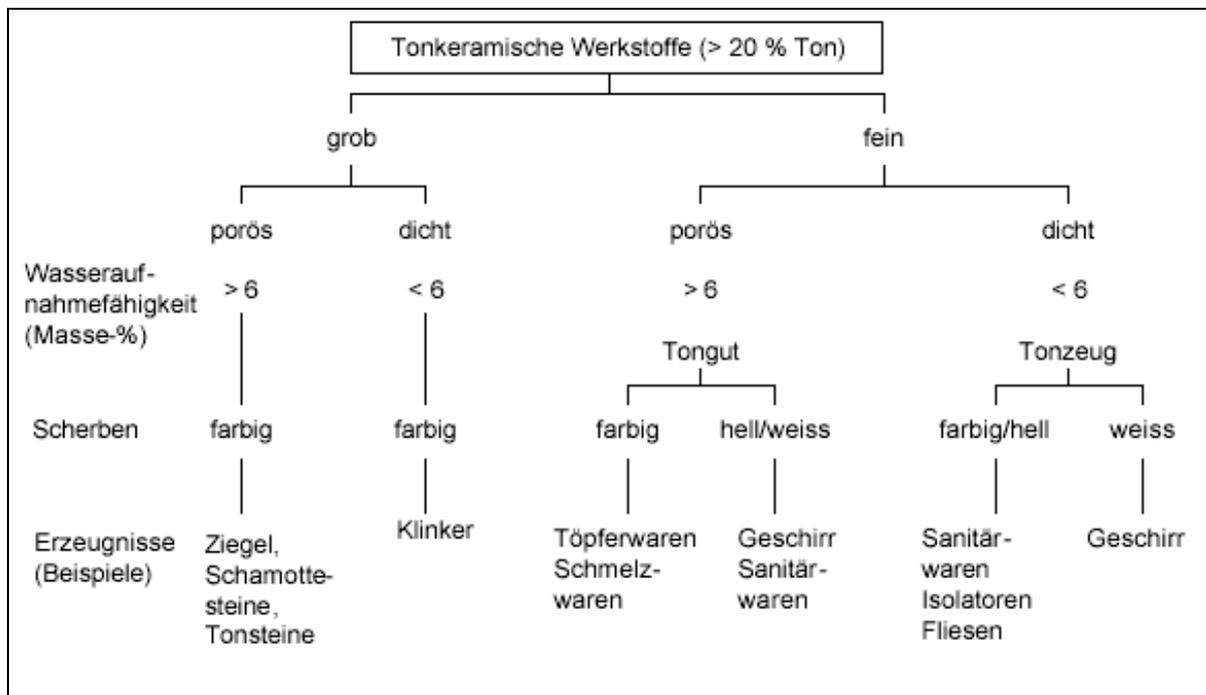


Abb. A.2.5-1: Einteilung tonkeramischer Werkstoffe in Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz (BMLFUW, 2003).

A.2.6 Anlagentechnologie (Brennöfen)

Die Herstellung keramischer Erzeugnisse ist sehr energieintensiv, und somit ist die Wahl des Energieträgers für die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit von größter Wichtigkeit bezüglich der Bewertung von Produktionsergebnissen. Als dominierender Energieträger für die Beheizung von Ofen- und Trocknungsanlagen ist sicherlich der Einsatz von Erdgas zu nennen. Je nach der Betriebsweise werden die Ofensysteme in periodisch, halbkontinuierlich und kontinuierlich betriebene Anlagen differenziert.

A.2.6.1 Kontinuierlich betriebene Öfen

Bei den kontinuierlich betriebenen Ofensystemen wandert der Besatz (Brenngut) kontinuierlich durch die Ofenanlage. Die Brennzone ist fest, die Temperaturkurve konstant.

A.2.6.1.1 Tunnelöfen

Keramische Erzeugnisse werden überwiegend in Tunnelöfen bei Temperaturen von 900 bis 1.700 °C gebrannt.

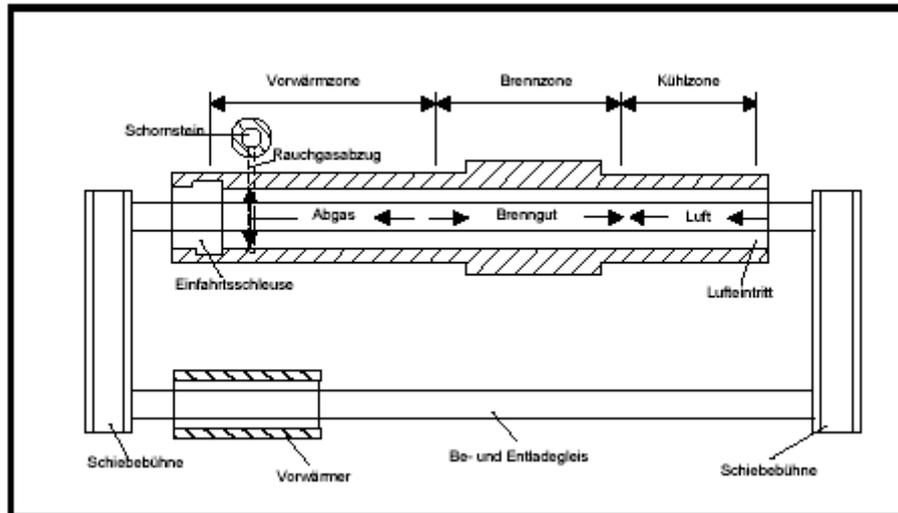


Abb. A.2.6.1-1: Grundriss eines Tunnelofens einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz. (VDI, 2006).

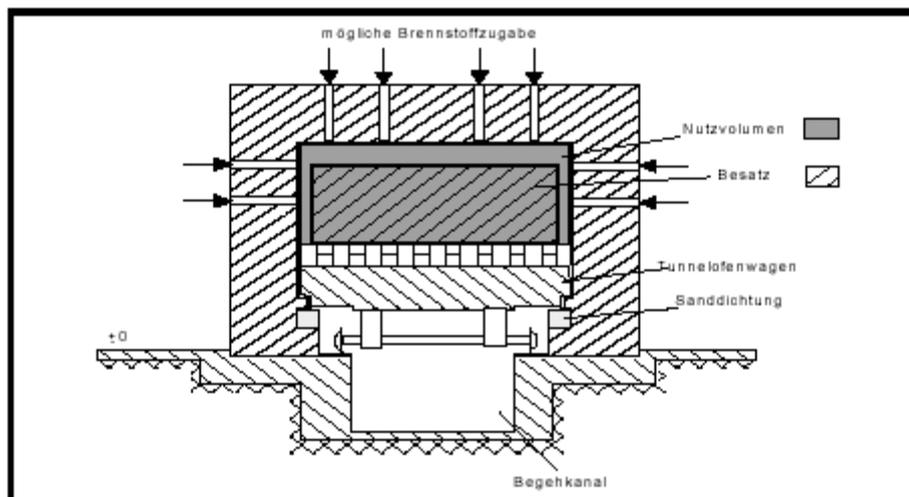


Abb. A.2.6.1-2: Querschnitt eines Tunnelofens einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz. (VDI, 2006).

Auf der Abb.2.6-2 ist sehr deutlich zu sehen, wie durch den Einsatz von Tunnelofenwagen der verfügbare Nutzquerschnitt und damit das zur Verfügung stehende Nutzvolumen des Ofens sich vermindert. Die Ofenwagen sind gegenüber dem Ofeninnenraum in der Regel mit einer Sanddichtung, um Falschlufteinträge zu verhindern, abgedichtet. In der Längsachse sind die Öfen in eine Vorwärm-, Brenn- und Abkühlzone gegliedert. Auf Ofenwagen wird das Brenngut

kontinuierlich durch den Ofen geschoben. Die Ofenanlage arbeitet bezüglich ihrer Heißgas- und Kühlmedienführung nach dem Gegenstromprinzip. Der Ofenkanal wird von den Heißgasen aus der Brennzone in Richtung Vorwärmzone durchströmt. Am Ofenausgang wird Luft eingesaugt, welche die Ware bis zur Brennzone abkühlt (Kühlzone). Die dabei erwärmte Kühlluft dient u.a. als Verbrennungsluft. Für Trocknungszwecke wird ein Teil der Kühlluft vor Erreichen der Brennzone abgesaugt und direkt oder indirekt für Trocknungszwecke eingesetzt (Warmluftabsaugung). Die gleichmäßige Aufheizung des Brenngutes sowie die Austreibung des chemisch gebundenen Wassers und weiterer flüchtiger Tonbestandteile erfolgt bereits in der Vorwärmzone.

A.2.6.1.2 Rollenofen

Die Rollenöfen haben aufgrund der niedrigeren Brennzeit, die zu einer Reduzierung des Energieverbrauches führt, die klassischen Tunnelöfen teilweise verdrängt. Die Emissionen aus dem Brenngut können aufgrund der zu einem Tunnelofen niedrigeren Brennzeit wesentlich geringer sein. Das Brenngut wird bei Rollenöfen auf den von außen angetriebenen Rollen, im Gegensatz zu den Brennwagen bei den Tunnelöfen, durch den Ofen transportiert. Teilweise ist dies sogar ohne Zwischenschaltung von Brennhilfsmitteln möglich. In Sonderfällen werden auch Mehretagenrollenöfen angefertigt. Die nachfolgende Abbildung stellt einen Querschnitt eines Rollenofens dar (VDI 2585 ebd.).

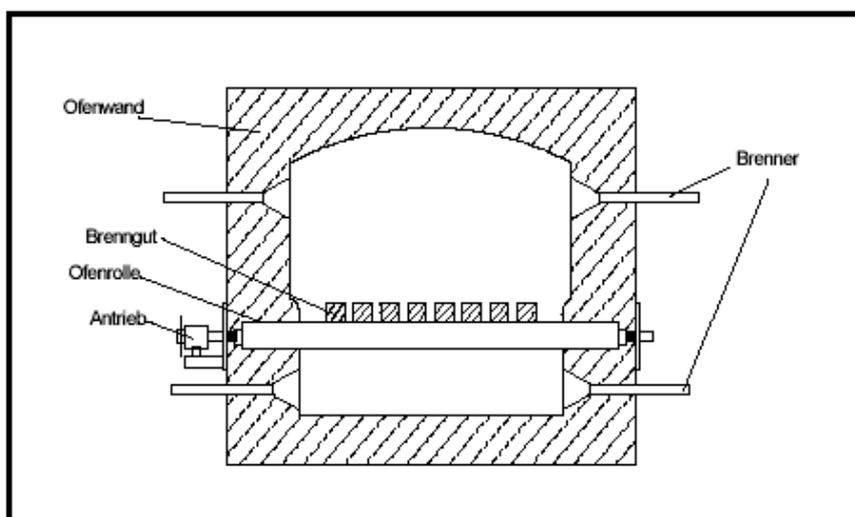


Abb. A.2.6.1.2-1: Querschnitt eines Rollenofens einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz. (VDI, 2006).

A.2.6.2 Diskontinuierlich betriebene Öfen

Bei den diskontinuierlich betriebenen Ofensystemen ist der Besatz (Brenngut) fest in der Ofenanlage. Die Brennzone ist ortsfest, die Temperaturkurve veränderlich.

A.2.6.2.1 Herdwagenofen

Kammeröfen, Herdwagenöfen und Haubenöfen werden im Gegensatz zu den kontinuierlich arbeitenden Öfen periodisch betrieben. Die Brennparameter (Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit sowie die Temperatur) können von Brand zu Brand den unterschiedlichen Anforderungen des Brenngutes angepasst werden. Der Brennraum eines Herdwagenofens wird als eine vorzugsweise rechteckige Grundfläche, in der das Gut während des Brandes ortsfest verbleibt, aufgezeigt. Das Abgas wird in der Regel durch eine gelochte Herdfläche abgesaugt.

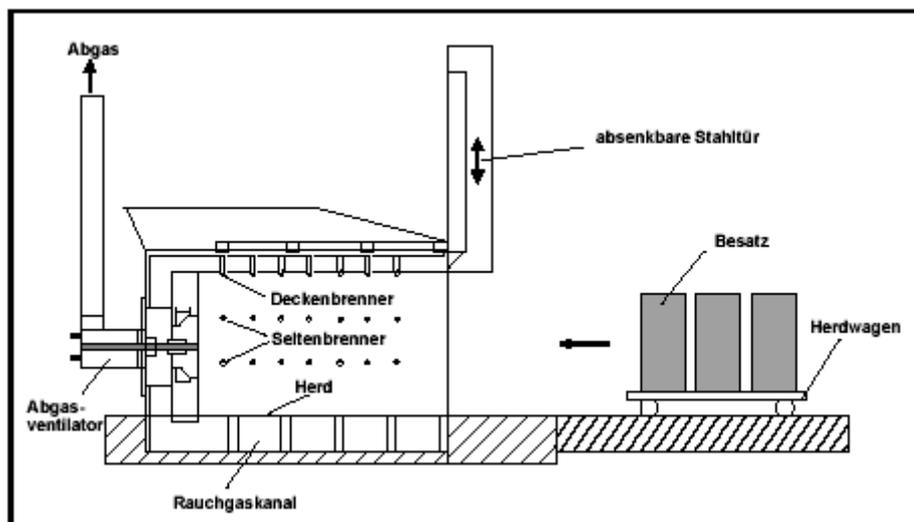


Abb. A.2.6.1.2-2: Querschnitt eines Herdwagenofens einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz. (VDI, 2006).

A.2.6.2.2 Haubenöfen

Der Haubenofen stellt eine besondere Variante einer diskontinuierlichen Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse dar. Hierbei wird über das Brenngut die Anlage wie eine Haube

gestülpt. Bei Haubenofen ist der Ofenkörper vertikal oder in Sonderfällen horizontal verfahrbar mit einem mobilen oder festen Herd (Bender, 2004). Zum Brennen von dickwandigen Sonderformaten und zum Brennen von Dachziegeln entwickelte die Fa. Keller HCW, Ibbenbüren- Langenbeck, den Herdwagenofen „Krokodil“. Die Ofenhaube ist hierbei über einen Drehpunkt einseitig fest gelagert und wird zum Ein- und Ausfahren der Herdwagen wie der Oberkiefer eines Krokodils hochgefahren (Bender, 2004).

In der nachfolgenden Tabelle sind einige Ofen- bzw. Anlagenparameter mit ihren durchschnittlichen Ofendaten aufgeführt.

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Tab. A.2.6.2.1-1: Übliche Anlagendaten von Öfen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.

Anlagendaten		Feinkeramik					Grobkeramik					
		Geschirrk- keramik		Sanitär Keramik	Fliesen u. Platten		Ziegel			Steinzeug	Feuerfest (Schamotte)	
Ein- heit	Glühbrand	Glattbrand	WA hoch		WA niedrig	Klinker	Leichtloch- ziegel	Hochloch- ziegel	Dachziegel			
Kapazität	t h ⁻¹	0,3 - 0,7	0,2 - 0,4	1,7	2,8	1,2	1 - 8	3 - 15	3 - 15	3 - 6	1 - 6	4
Ofenlänge	m	60 - 100	80	120	120	130	80 - 125	60 - 120	60 - 120	80 - 140	80 - 180	113
Ofenutzquer- schnitt	m ²	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0	1 - 2	1,5 - 2	1,5 - 2	1,3 - 6	4 - 12	4 - 12	4 - 10	6 - 10	2,4
Besatzdichte	Kg m ⁻³	60 - 70	60 - 70	100 - 150	500 - 700	700-1.000	650 - 1.500	350 - 500	500 - 570	200 - 400	150 - 300	600 - 1.500
Brenn- temperatur	°C	850 - 1.260	1.200 - 1.400	1.260	1.100	1.200	1.000 - 1.250	900 - 1.050	950 - 1.050	1.000 - 1.060	1.100 - 1.200	1.260
spez. Wärmebedarf für Trocknen + Brennen	kJ kg ⁻¹	25.000	20.000	5.200	3.500	3.900	1.600 - 3.000	1.000 - 2.200	1.000 - 2.000	1.750 - 2.800	3.000 - 4.000	3.200
Abgasvolumen -strom	m ³ h ⁻¹	3.500 - 5.000	3.500 - 5.000	12.000	15.000	15.000	5.000 - 20.000	10.000 - 50.000	10.000 - 50.000	10.000 - 40.000	4.000 - 18.000	10.000 - 15.000
Abgas- temperatur	°C	120 - 170	120 - 170	180	180	220	140 - 200	100 - 150	100 - 150	130 - 180	160 - 200	150 - 200
Brenndauer	h	18 - 30		16 - 24	20 - 50		30-50	20- 120	20-120	20- 120	30 - 80	30-70

A.2.6 Anforderungen an den keramischen Brand

Die nachfolgende Abbildung stellt die unterschiedlichen Faktoren für einen ergonomisch / ökologischen Betrieb einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse dar.

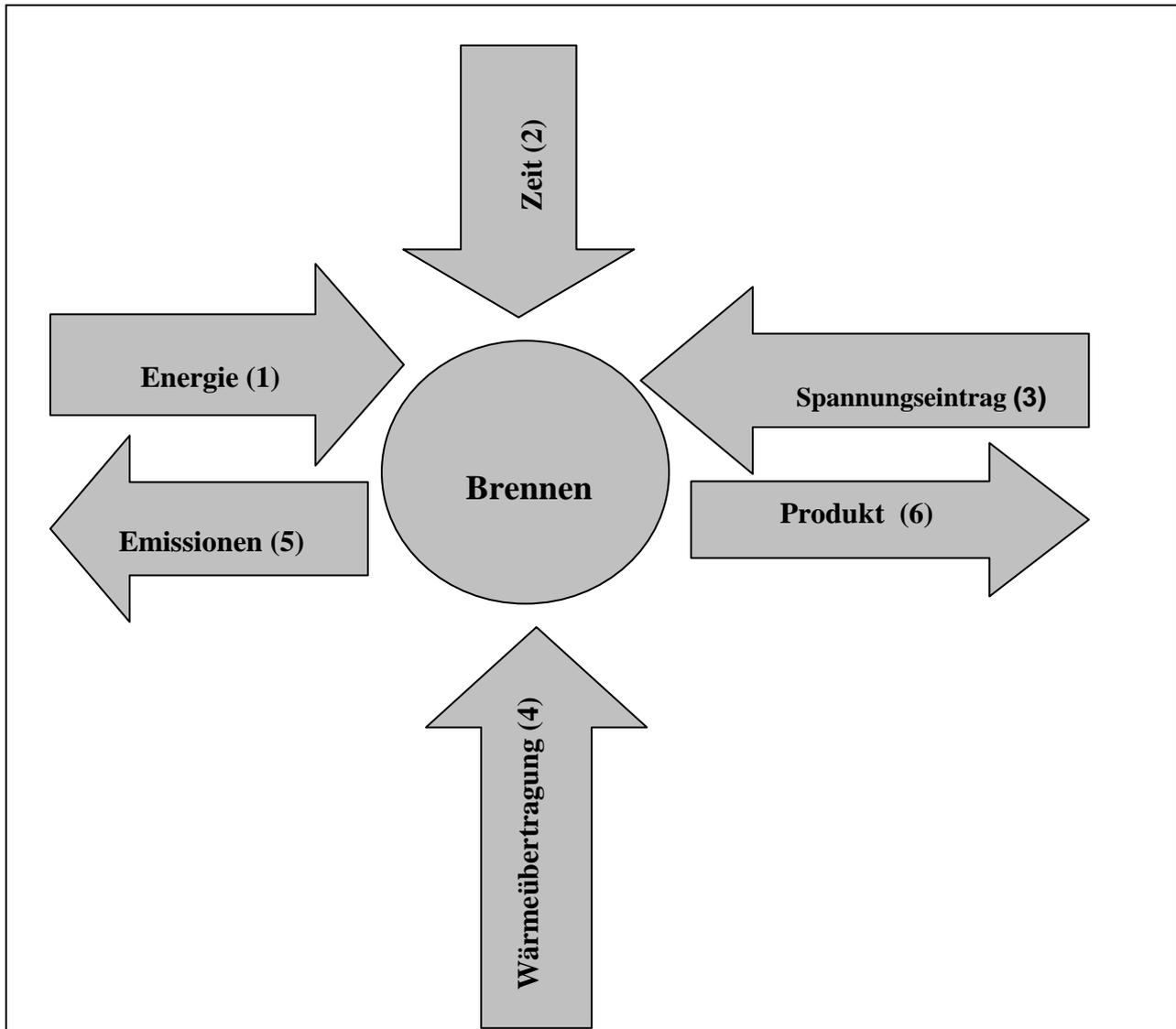


Abb. A.2.7-1: Anforderungen für den Betrieb von Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.

- | | | |
|---------------------------|---|--|
| 1 Energie | → | Die energetisch günstigsten Bedingungen müssen eingestellt werden. |
| 2 Zeit | → | Die kürzeste Verfahrenszeit ist erwünscht. |
| 3 Spannungseintrag | → | Der Spannungseintrag muss durch Trocknung so gering wie möglich gehalten werden (Rissbildung). |

- 4 Wärmeübertragung** → Es darf kein unnötiger Wärmefluss erzeugt werden.
- 5 Emissionen** → Die Emissionen müssen so gering wie möglich nach dem Stand der Technik ausfallen.
- 6 Produkt** → Das Produkt muss die gewünschten Eigenschaften (physikalisch, chemisch und mineralogisch) besitzen.

A.2.7.1 Energieaufwand und –verteilung

Traditionell wurde für den Brand von Fliesen und Porzellan im Westerwald der Tunnelofen mit Wagenförderung eingesetzt. Der Einsatz dieser Öfen mit ihren Tunnelofenwagen und den dazugehörigen Brennhilfsmittel ging jedoch mit einem erheblichen Energieaufwand für die zusätzliche „Beheizung“ der Tunnelofenwagen und Brennhilfsmittel einher. Neben dem erhöhten Energiebedarf beim Betrieb eines Tunnelofens im Vergleich zu einem Rollenofen verringert sich bei der Brenntechnik im Tunnelofen zusätzlich der verfügbare Nutzquerschnitt des Ofens. Mit der „Ölkrise“ in den 1970er Jahren und der damit verbundenen Kostenexplosion der Energiepreise wurden Stimmen laut, durch eine Änderung der Brenntechnik die Brennstoffkosten zu senken. Der Entwicklung und Einsatz so genannter Schnellbrandöfen stand nun nichts mehr im Wege. Bei dem Schnellbrandverfahren ist auf eine spezielle Zusammensetzung, Aufbereitung und Formgebung der keramischen Massen zu achten. Die Bezeichnung des Schnellbrandes hat immer mit Blick auf die bislang geübte Praxis im Zusammenhang mit dem Produkt zu erfolgen.

Die Anforderungen an ein Schnellbrandsystem mit den dazugehörigen Schnellbrandöfen sind:

- Der Transportfluss des Brennen, Transportieren und Speichern muss im vorhandenen Produktionssystem weitestgehend automatisiert sein.
- Das System muss bei Produktanpassungen bzw. –wechsel aufgrund veränderter Marktsituationen eine hohe Flexibilität in der Ofenfahrweise aufzeigen.
- Im System wird zur Senkung des Energieverbrauches auf Ofenwagen mit den dazugehörigen Brennhilfsmittel weitestgehend verzichtet.

Ein Schnellbrandsystem kann jedoch nicht überall eingesetzt werden. Oftmals zwingen Rohstoffarten mit ihren Zusammensetzungen (Art der Tonminerale, Zusatzstoffe, etc.), die

Gestalt des Rohlings sowie die geforderte Produktqualität ein Schnellbrandsystem in seine Schranken. Beim konventionellen Brand steht für den Ablauf der chemischen und physikalischen Reaktionen oftmals mehr Zeit als erforderlich zur Verfügung. Eine Optimierung der Schnellbrandbedingungen bedeutet, dass oftmals die Grenzen des verfahrenstechnisch Machbaren erreicht werden, so dass nicht mehr die Durchwärmungsgeschwindigkeiten die physikalischen Grenzen darstellen, sondern Schmelzphasenbildungen sowie Festkörperreaktionen die weiteren Geschwindigkeits-Erhöhungen begrenzen. „Der derzeitige Stand der verfahrenstechnischen Maßnahmen wie beispielsweise Verringerung der Scherbandicken, Erhöhung der Lochanteile, Vereinfachung der Ziegelgeometrie einerseits sowie eine zum Schnellbrand geeignete Besatzanordnung andererseits erlaubt es, dass Leichthochlochziegelmassen mittels Durchströmungsbrand mit extremen Brenngeschwindigkeiten in wenigen Stunden gebrannt werden können (Hauck, 2005).“ Nach Produkt und Rohstoffmischung sind jedoch bestimmte Mindesttemperaturen und unterschiedlich lange Mindesthaltezeiten, innerhalb der Brennzone, erforderlich.

Anforderungen an eine Verkürzung der Brennzeit oder Verbesserung der Produktqualität:

- Optimierung / Veränderung der Rohstoffzusammensetzung
- Erprobung von Zusatzstoffen
- Anpassung der Brennführung (Brennkurve einstellen)

Für die Rohlinge ist eine optimale Produktbrennkurve zu ermitteln, um noch vorhandene Engpässe in den einzelnen Brennzonen zu erkennen, damit diese bei der Planung bzw. Einregulierung von Betriebsbrennkurven berücksichtigt werden können. „Somit gibt die optimale Produktbrennkurve die schnellstmögliche Brennführung für eine definierte Rohstoffmischung mit zugehörigem betrieblich verpresstem und getrocknetem Rohling und für die geforderte Produktqualität wieder. Sie stellt eine Grundvoraussetzung für den Schnellbrand dar“ (Hauck, 2005).

Allgemein ist beim Brennen keramischer Massen auf die Isolation und Dichtheit des Brennaggregates, um Falschlufteinträge zu verhindern, sowie auf die Anforderungen an eine gute Homogenität der Temperaturverhältnisse und der Atmosphäre im Brennkanal zu achten. Dieser Entwicklung folgte der Wechsel der eingesetzten Brennstoffe von dem Heizöl EL oder Kohle zu dem Einsatz gasiger Brennstoffe. Bei den betrachteten Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse im Westerwald wird mit einer Ausnahme Erdgas als Energieträger eingesetzt. Bei der Ausnahme handelt es sich um einen Betrieb in Ransbach-Baumbach, der als Brennstoff Flüssiggas, Butan, C_4H_{10} , einsetzt. Die keramische Industrie arbeitet mit einem hohen

spezifischen Energieverbrauch, der entsprechend hohe Energiekosten bedingt. Energie und Kosteneinsparpotenziale müssen durch systematische energetische Analysen eruiert werden. Energiesparpotenziale können im gesamten Verfahrensfluss, von der Aufarbeitung mit anschließender Formgebung und Trocknung, gefolgt von dem nachfolgenden Brennen bis zur Nachbearbeitung mit anschließender Verpackung, aufgedeckt werden. Die nachfolgende Abbildungen (2.7.1-1) zeigen Systeme, die für einen Schnellbrand geeignet sind (Rimpel, 2005). Sowohl die leichte Konstruktion der Ofenwagen, wie auch die geringe Besatzhöhe und dichte sind von entscheidender Bedeutung für einen „Schnellbrand“.

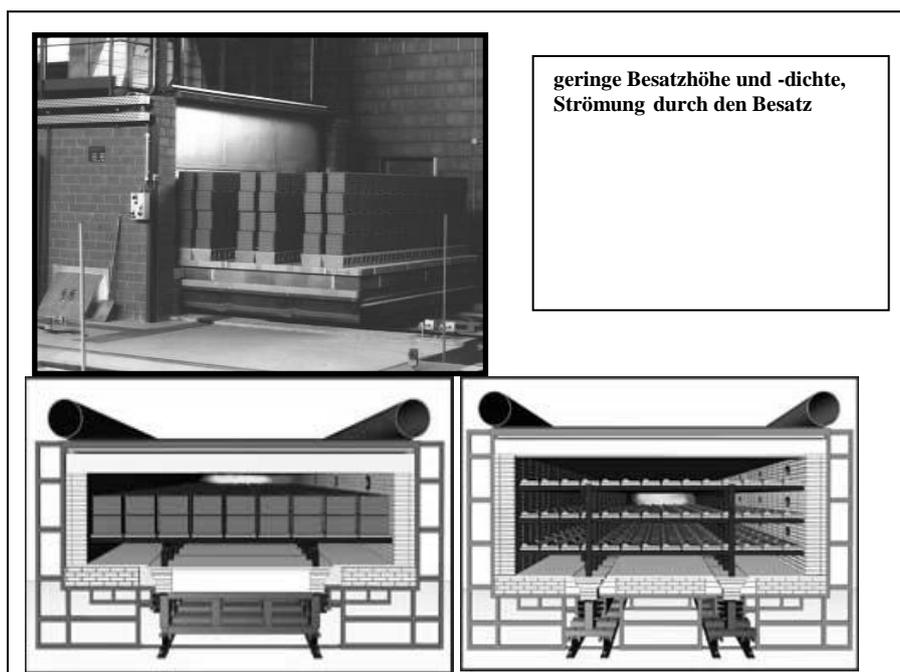


Abb. A.2.7.1-1: Besatzaufbau für Schnellbrand, Stirnansicht

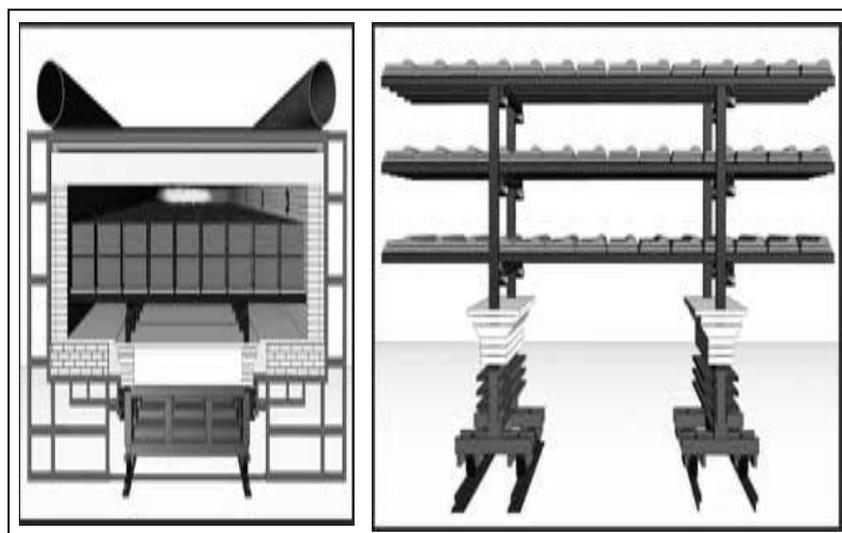


Abb. A.2.7.1-1: Besatzaufbau für Schnellbrand, Stirnansicht plus 3-lagiger Besatz

Energieflussbild Tunnelofen / Rollenofen

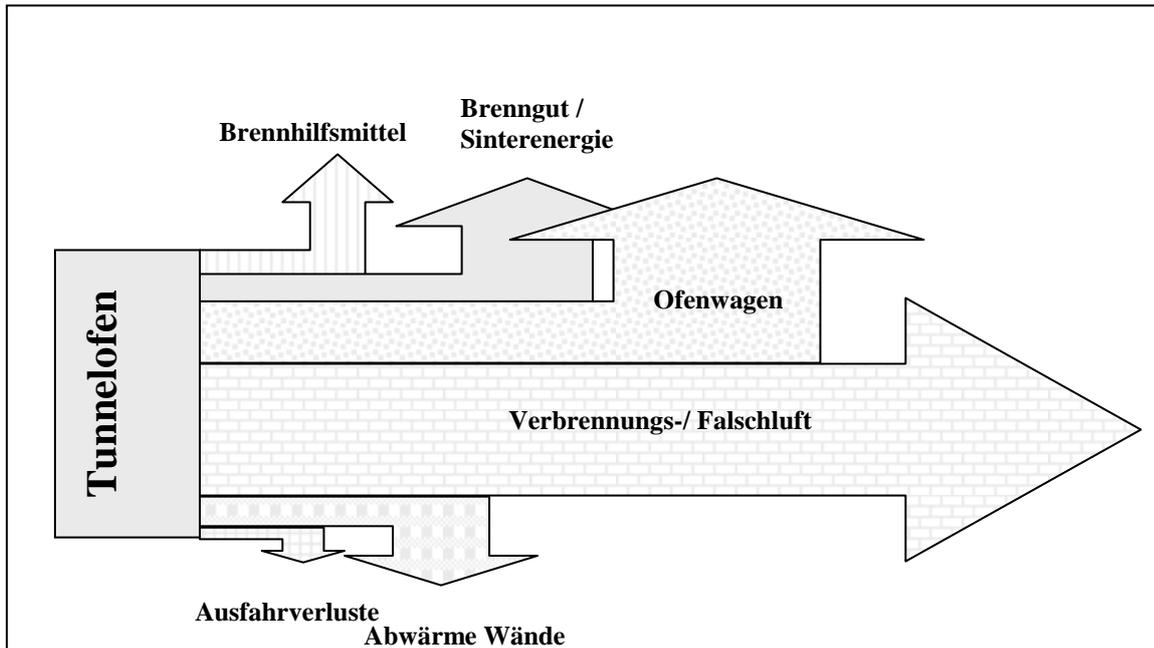


Abb. A.2.7.1-2: Energieflussbild eines Tunnelofen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.

Auf der Abbildung 2.7.1-2 sind gegenüber dem Energieflussbild des Rollenofens (Abb. 2.7.1-3.) deutlich die Energieströme, die zur Aufheizung der Ofenwagen und den Brennhilfsmittel erforderlich sind, hervorgehoben.

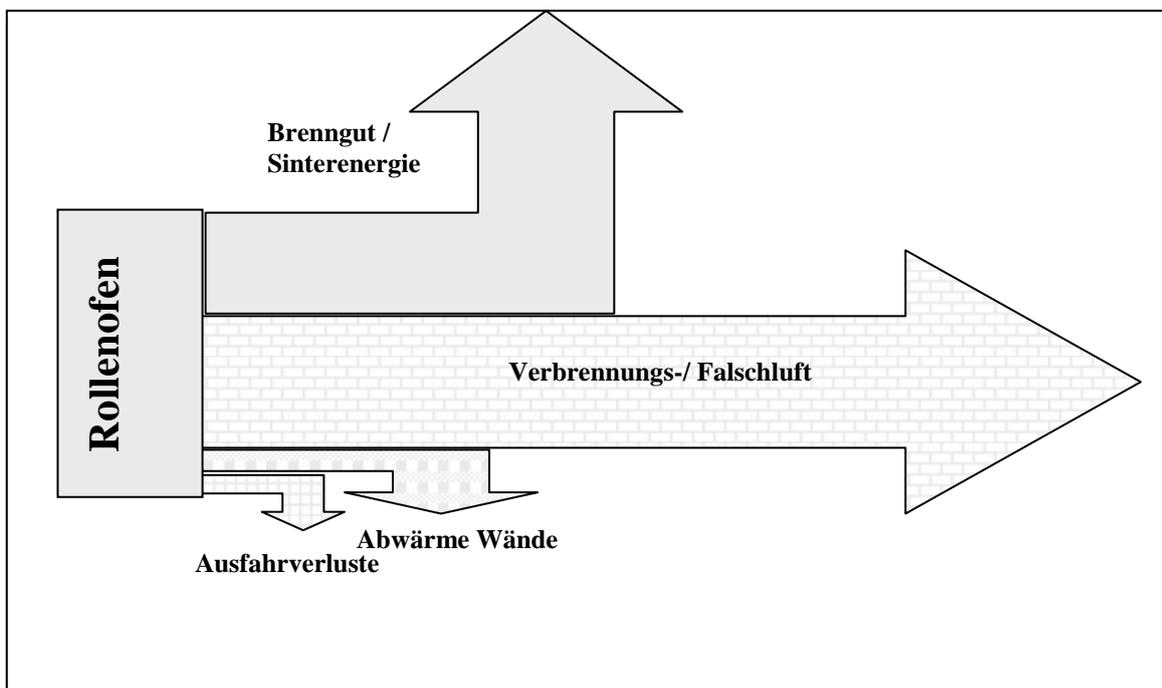
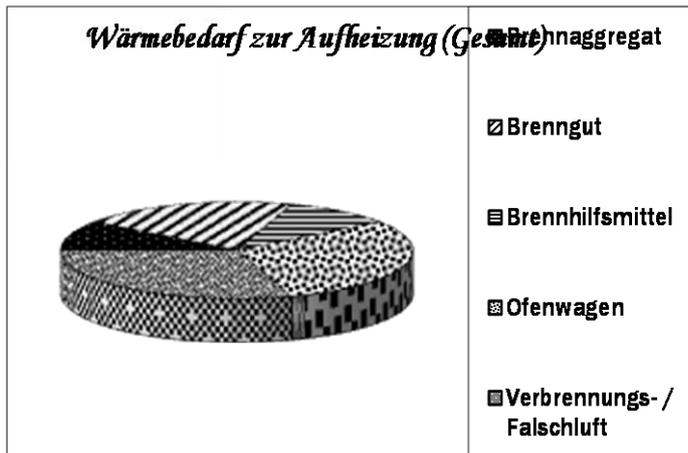


Abb. A.2.7.1-3: Energieflussbild eines Rollenofen zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.

A.2.7.1.1 Wärmebedarf zur Aufheizung

Wärmebedarf einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse

Wesentliche Einflüsse auf den Wärmebedarf (Energieverbrauch) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse haben:



- Brennerkonzept
- Ofenkonzept (Geometrie etc.)
- Ofenzustand (Dichtheit etc.)
- Luftführung und Temperaturverteilung im Ofen
- Ausnutzung des vorhandenen Brennraumes

Abb.A.2.7.1.1-1: Wärmebedarf zur Aufheizung (Gesamt) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse

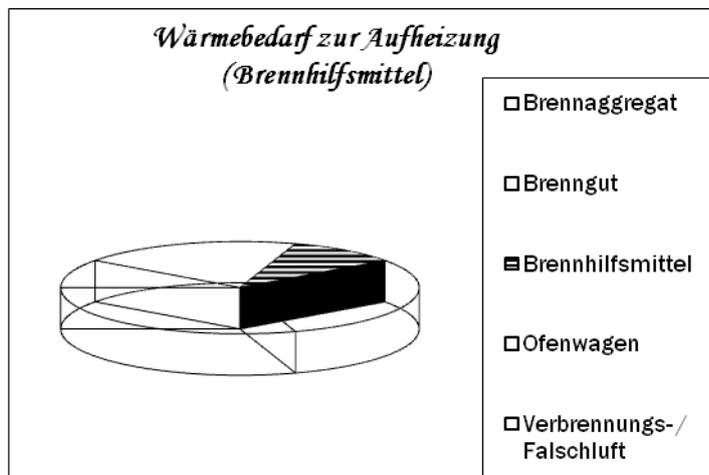


Abb. A.2.7.1.1-2: Wärmebedarf zur Aufheizung (Brennhilfsmittel) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse

Durch den Einsatz der Schnellbrandtechnologie in Rollenöfen mit der Einführung eines einlagigen Flachbrandes wird nicht nur die Brennzeit verkürzt, sondern auch das Masseverhältnis von Brennhilfsmittel zu Brenngut verkleinert. Hierdurch wird eine erhebliche Energieeinsparung beim Brennen erreicht.

Je nach Konstruktion der Ofenwagen können bis zu 35% der eingesetzten Energie als Speicherwärme in den Tunnelofenwagen verloren gehen. Aus diesem Grund ist ein Wechsel zu

leichteren Wagen immer sinnvoll.

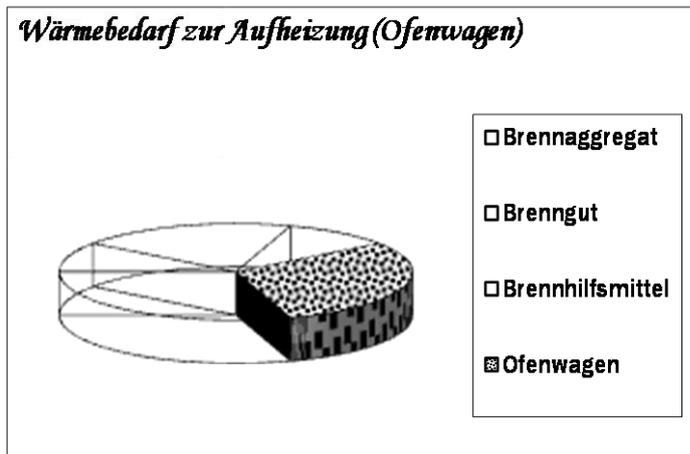


Abb. A.2.7.1.1-3: Wärmebedarf zur Aufheizung (Ofenwagen) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse

Die bestimmenden Faktoren für den Wärmebedarf zur Aufheizung der Verbrennungs- / Falschluff sind:

- stark überstöchiometrische Verbrennungsluftzugabe
- Dosierungsfehler der Schiebeluft
- Undichtigkeiten im Decken und Wandbereich des Ofens sowie der Ofenwagen
- Dichtheit des Ofeneinganges

etc..

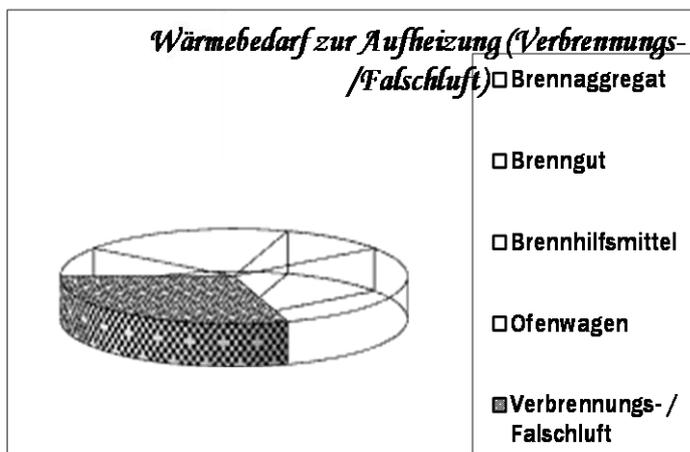
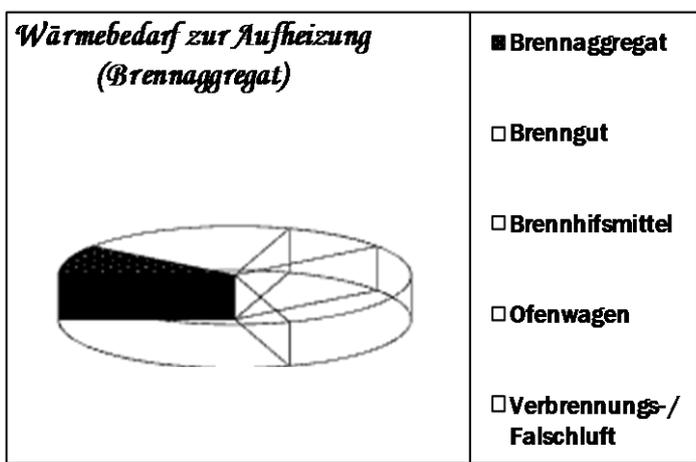


Abb. A.2.7.1.1-4: Wärmebedarf zur Aufheizung (Verbrennungs- / Falschluff) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse

Durch Falschlufft werden die im Gegenstrom zur Ware (Brenngut) geführten Rauchgase sehr stark in der Vorwärmzone abgekühlt. Hierdurch entsteht eine ungleichmäßige Aufheizung des Brenngutes mit erhöhten Spannungseinträgen im Produkt, die bei einer weiteren Aufheizung zu eventuellen Defekten (Rissbildung) am Brenngut führen können. Ebenso wird durch den Falschluffeintrag der Brennstoffverbrauch wesentlich erhöht. Die Abgasmengen (Volumenströme) werden ebenfalls durch die Falschluffmengen erhöht. Dies hat zur Folge, dass eine Abgasreinigungsanlage entsprechend größer dimensioniert werden muss. Hierdurch steigt neben den Kosten auch der elektrische Energieverbrauch beachtlich.

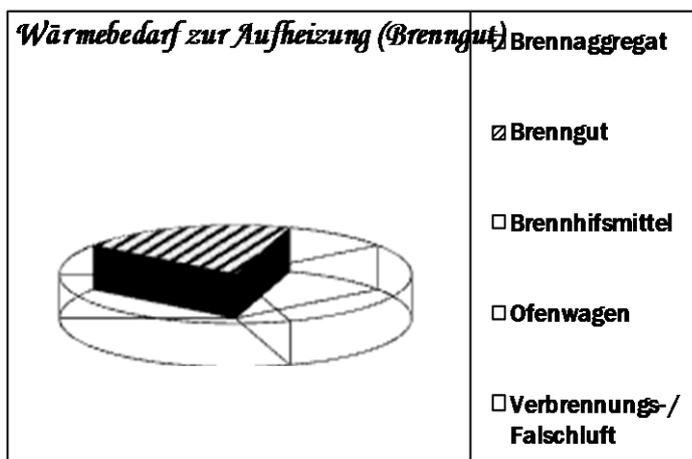
Die bestimmenden Faktoren für den Wärmebedarf zur Aufheizung des Brenngutes sind:



- Setzweise und –dichte
- Zusammensetzung der Masse
- Restfeuchte
- Geometrische Abmessungen
- Formgebungsverfahren
- Korngrößenverteilung im
Versatz

Abb. A.2.7.1.1-5: Wärmebedarf zur Aufheizung (Brenngut) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse

Die bestimmenden Faktoren für den Wärmebedarf zur Aufheizung des Brennaggregates sind:



- Brennerkonzept und –anordnung
- Geometrie (Ofen)
- Brennkurve mit Max.-
Temperatur
- Temperaturverteilung im
Brennkanal

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Abb. A.2.7.1.1-6: Wärmebedarf zur Aufheizung (Brennaggregat) einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse

Bei der Installation von Neuanlagen oder wesentlichen Änderungen sollte darauf geachtet werden, dass zur Verbesserung des Temperatenausgleiches Hochgeschwindigkeitsbrenner mit Impulsansteuerung und leistungsabhängiger Variation der Pausen- zur Einschaltdauer verwendet werden. Durch diese Verbesserung des Temperatenausgleichs wird die Leistung der Ofenanlage erhöht und eine Stickstoffoxidsenkung erreicht. Die nachfolgende Abbildung zeigt den Wärmeverbund einer Ofenanlage mit dem Trockner für eine hierdurch erzielten Verbesserung des Wärmeüberganges innerhalb der Aufheizzone.

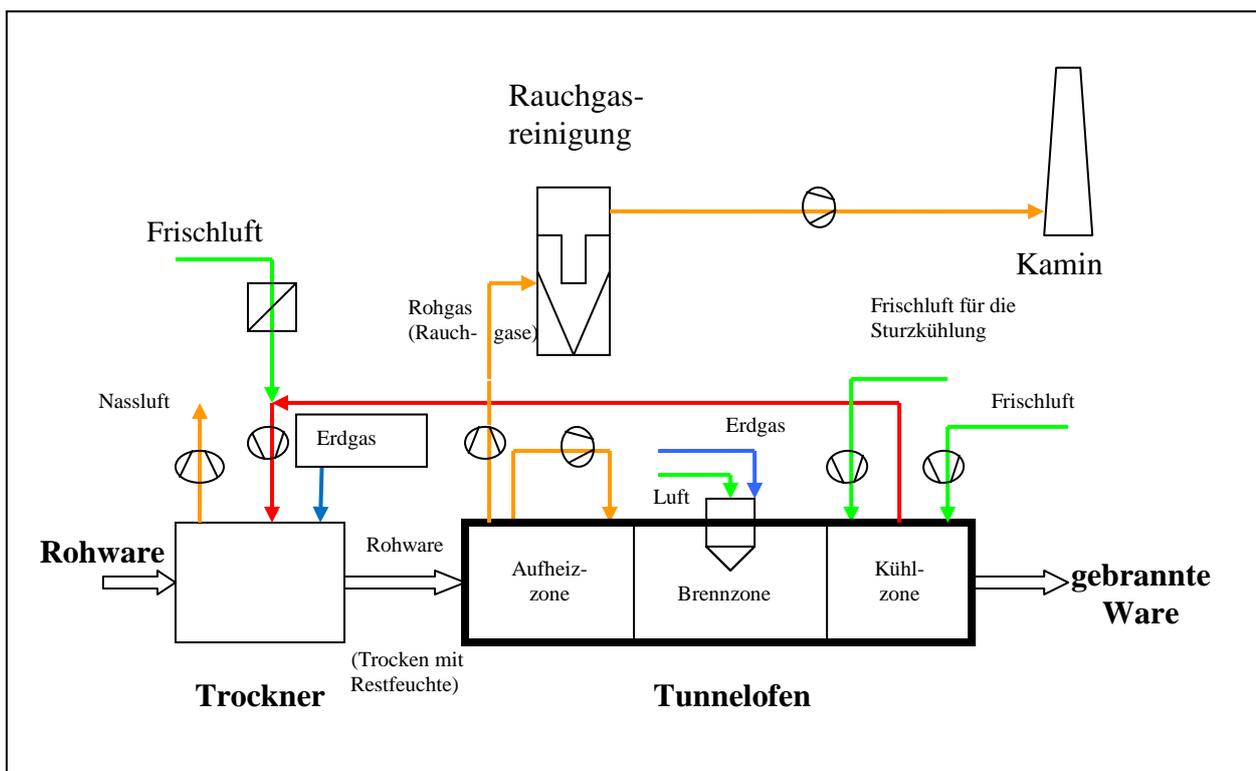


Abb. A.10-5: Fließbild eines Ofen-Trockner Verbundsystems

Der Trockner wird bei Bedarf zusätzlich mit einem Erdgasbrenner auf die notwendige Temperatur gebracht.

A.2.8 Emissionsquellen (Anlagenbezogen)

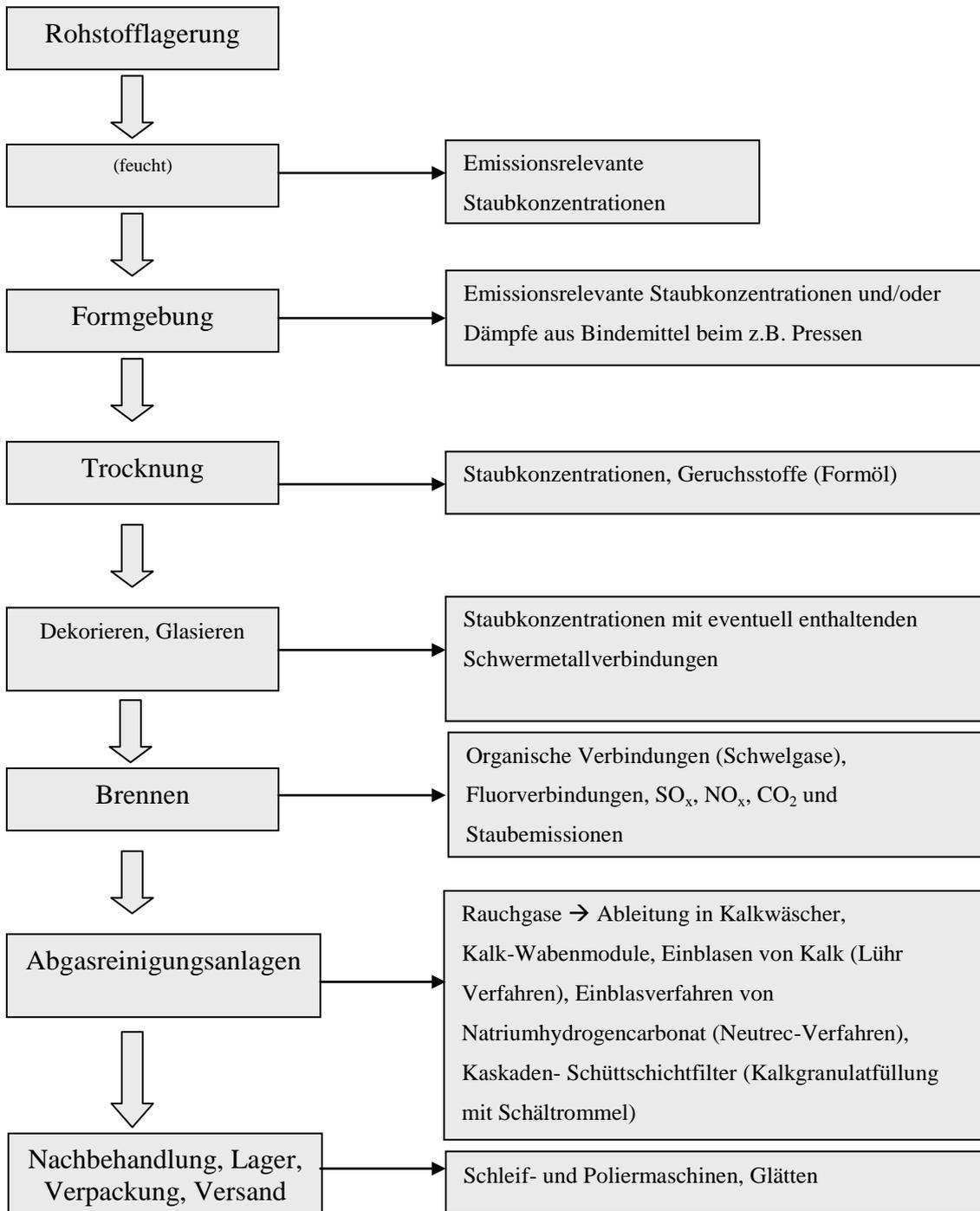


Abb. A.2.8-1: Verfahrensfließbild der relevanten Emissionsquellen einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhangs zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.

Emissionsrelevante Quellen (detaillierte Aufstellung)

Tab. A.2.8-1: Detaillierte Aufstellung der relevanten Emissionsquellen einer Anlage zum Brennen keramischer Erzeugnisse nach Nr. 2.10 Sp. (1) / (2) des Anhanges zur vierten Verordnung des Bundes-Immissionsschutzgesetz.

Verfahrensablauf			Stofffreisetzung					
			(● : möglich, ○ : unwahrscheinlich bzw. nicht relevant)					
			Staub	HF	SO _x	NO _x	CO ₂	Geruch
Massenaufbereitung								
	Grob-Vorzerkleinern		●	○	○	○	○	○
	Feinzerkleinern							
		Walzwerke	●	○	○	○	○	○
		Mahl- / Mischanlagen (trocken)	●	○	○	○	○	○
		Mahl- / Mischanlagen (nass)	○	○	○	○	○	○
		Dispergieranlagen	○	○	○	○	○	○
	Siebe-/Sichter		●	○	○	○	○	○
	Förderanlagen		●	○	○	○	○	○
	Siloanlagen		●	○	○	○	○	○
Massenherstellung								
	Gießmassen		○	○	○	○	○	○
	Drehmassen							
		Weichplastische Formgebung	○	○	○	○	○	○
		Hartplastische Formgebung	○	○	○	○	○	○
	Pressmassen		○	○	○	○	○	○
	Spritzmassen		○	○	○	○	○	○
	Knetmassen		○	○	○	○	○	●
Formgebung								
	Gießen		○	○	○	○	○	○
	Plastische Massen							
		Weichplastisch	○	○	○	○	○	●
		Spanabhebend	○	○	○	○	○	●

**Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als
Akkumulationsindikatoren**

Verfahrensablauf			Stofffreisetzung (● : möglich, ○ : unwahrscheinlich bzw. nicht relevant)					
			Staub	HF	SO _x	NO _x	CO ₂	Geruch
Trocknungsanlagen⁴								
	Kammer- /Durchlauf		●	○	●	●	●	●
	Sprühtrockner		●	○	●	●	●	●
	Trommel		●	○	●	●	●	●
Oberflächenbehandlung⁵								
	Glasieren		●	○	○	○	○	○
	Engobieren		○	○	○	○	○	○
	Dekorieren		●	○	○	○	○	○
	Pulverbeschichtung		○	○	○	○	○	○
	Veredlung		●	○	○	○	○	●
Brennen								
	kontinuierlich							
		Tunnelofen	●	●	●	●	●	●
		Rollenofen	●	●	●	●	●	●
	diskontinuierlich							
		Herdwagenofen	●	●	●	●	●	●
Nachbehandlung⁶								
	Schleifen		●	○	○	○	○	○
	Polieren		●	○	○	○	○	○
	Drehen		●	○	○	○	○	○

⁴ Die möglichen Freisetzungen von SO₂, NO₂ und CO₂ erfolgen hauptsächlich durch den Einsatz von Zusatzbrennern im Trocknungsprozess. Hydrogenfluoridemissionen, HF, sind in diesem Temperaturbereich jedoch nicht zu erwarten.

⁵ Bei der Oberflächenbehandlung sind eventuell auftretende Schwermetallfraktionen in den Stäuben zu berücksichtigen

⁶ Bei der Nachbehandlung (Trocken) treten die emissionsrelevanten Staubkonzentrationen auf.

Eine Ofen- Brennkurvenoptimierung kann z.B. mit Hilfe eines Berechnungsprogrammes (SimKiln) des Ingenieurbüros für angewandte Modellierung und Simulationstechnik (simlar), Weimar, durchgeführt werden.

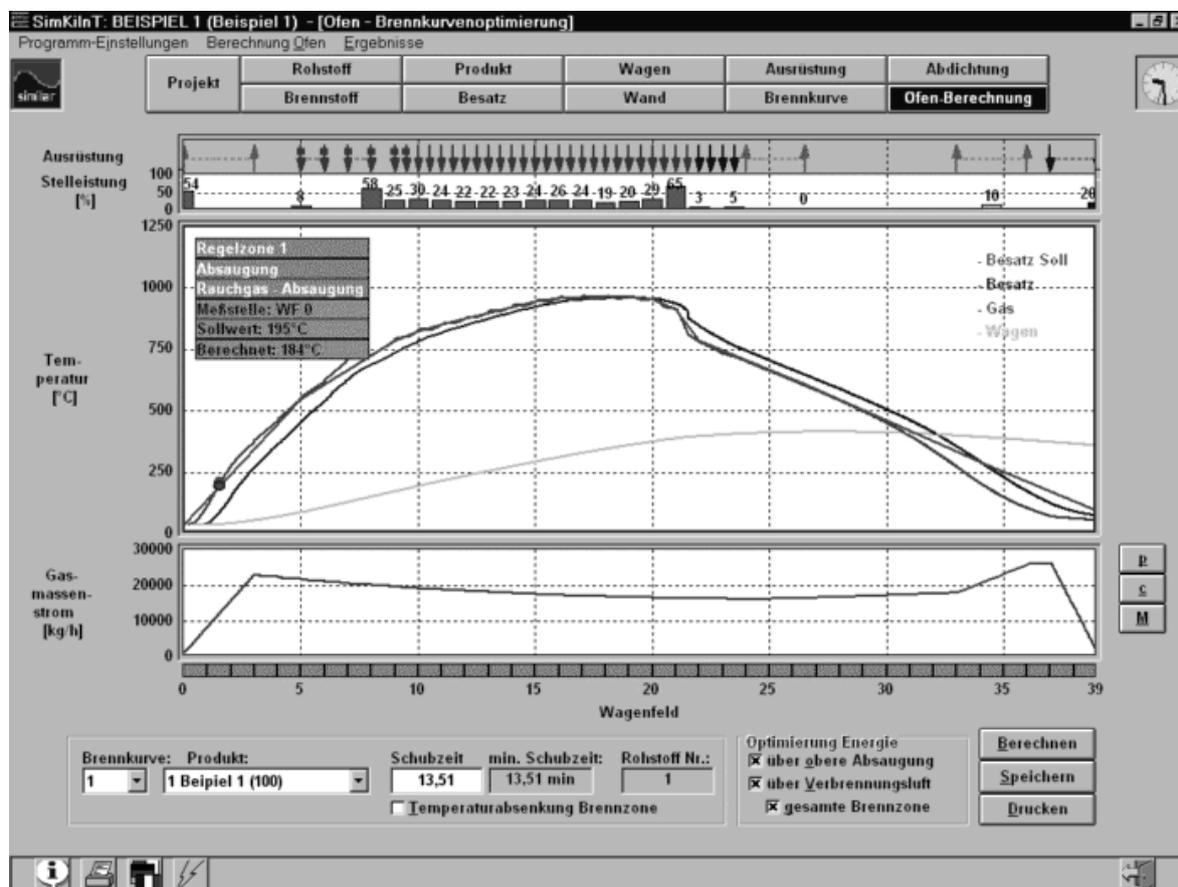


Abb. A.2.10-3: Graphische Darstellung einer Steuerung zur Ofen- Brennkurvenoptimierung

Die o.g. Abb. zeigt eine typische Brennkurve beim Brand von Ziegel in einem Tunnelofen. Hierbei werden in einem Vorwärmer die Ziegel auf 50 – 200 °C erwärmt. Ab dem Wagenfeld 2 steigen die Temperaturen des Besatzes und des Gases relativ gleichmäßig auf bis zu 950°C im Wagenfeld 15 an. In den Bereichen der Hochgeschwindigkeitsseitengruppenbrenner werden die Temperaturen von der Besatzmitte den Temperaturen des Besatzrandes angeglichen. Der kritische Bereich des Quarzsprunges bei 573°C wird moderat durchfahren. Diese Brenner wirken sich auf den Ofenraum und das Brenngut durch Temperatur, Mengenstrom, Geschwindigkeit und O₂ Gehalt des ausströmenden Verbrennungsgases aus. Die Brennzone erstreckt sich vom Wagenfeld 10 bis 21. Die Erfahrung zeigt, dass die höchsten Temperaturen im Bereich der Hochgeschwindigkeitsdeckenbrenner erreicht werden. Die Färbung des Brenngutes wird also maßgeblich von diesen Hochgeschwindigkeitsbrennern beeinflusst. Die Haltezeit vom Wagenfeld 15 bis 20, ist wie bereits erwähnt, wichtig für eine Temperaturvergleichsmäßigung

zwischen der Kern- und Oberflächentemperatur des Besatzes. In der Regel ist eine Haltezeit von ca. 3 h ausreichend. Eine zu lange Haltezeit senkt durch den erhöhten Energieverbrauch die Ofenleistung. Durch diese Optimierung der Haltezeit ergibt sich ebenfalls eine Gesamtbrennzeitverkürzung mit einer weiteren Erhöhung der Ofenleistung. Nach der Brennzone wird der Besatz im Wagenfeld 22 bis 24 durch eine Sturzkühlung schnell abgekühlt. Bei dieser Schnellkühlung liegt der untere Temperaturbereich bei etwa 750°C. Auf der Abbildung ist das langsame Durchfahren des Quarzsprunges (573°C) nicht genügend angezeigt. Unterhalb von ca. 450°C wird die Kühlung wieder verstärkt, so dass die Ausfahrtemperatur ca. 60 – 80 °C beträgt. Die Kühlluft für einen Ofen–Trockner Verbund wird vom Wagenfeld 33 – 36 abgezogen. Ab Wagenfeld 37 wird die Schiebeluft im Gegenstrom zum Besatz zugeführt. Die Abgase werden vom Wagenfeld 1 bis 3 abgezogen und der Rauchgasreinigungsanlage oder bei Einhaltung der Emissionskonzentrationen bzw. Massenstromes nach der TA-Luft direkt dem Kamin, zugeleitet. Die Verluste durch das Aufheizen der Ofenwagen kann ebenfalls durch die Wagentemperatur abgeleitet werden. Die Brennqualität kann durch Veränderung (Optimierung) der Brennkurve und Erneuerung der Brennanlage und –steuerung stabilisiert und verbessert werden.

A.2.9 Chemierelevante Aspekte der Werkstoffe (Massen)

Die größten und hochwertigsten Tonvorkommen Europas liegen im vorderen Westerwald. Die Lagerstättenbildung der acht weltbekannten Westerwälder Tonbecken liegt mehr als 25 Millionen Jahre zurück. Im Gegensatz zu den polaren Gebieten, wo bedingt durch die niedrige Temperatur nur eine geringe chemische Verwitterung der Gesteine vorliegt (die Frost- und Temperatursprengung beherrschen das Geschehen) und den Trockengürteln mit entsprechendem Wassermangel, die ebenfalls einen geringen Grad chemischer Verwitterung aufweisen (durch die hohen Verdunstungsraten werden Salze, Steinsalz und Gips abgeschieden), ist in den gemäßigten Breiten mit relativ hohen Niederschlägen und mittleren Temperaturen die chemische Verwitterung höher. Weniger stabile Mineralien, wie z.B. Feldspäte, werden zu Tonmineralien wie Illit und Montmorillonit umgewandelt (Buggisch, 2002). Nach Hollemann-Wiberg (1995) kann Illit und Montmorillonit in verschiedenen Fraktionen vorkommen.



ein feinkristalliner Glimmer und



Die Tone, als klastisches Sedimentgestein, haben einen Korndurchmesser $< 0,002$ mm, sind unverfestigt, setzen sich im Meer, in Seen und Flüssen sowie in den Schmelzwässern von Gletschern ab und bilden somit ein Lockersediment. Bedingt durch die geringe Größe der Tonmineralpartikel, die nur aus wenigen Atomschichten besteht, deren Oberfläche negativ geladen ist, können aufgrund dieser Oberflächenaktivität Wassermoleküle anlagern. Hierdurch entsteht eine mehr oder weniger große Wasserhülle um die einzelnen Tonpartikel. Neben dem Wasserbindevermögen und der damit verbundenen Quellung ist eine weitere Eigenschaft der Tone die große Adsorptionsfähigkeit gegenüber organischen- und anorganischen Stoffen, die Plastizität (Formbarkeit) sowie die Entstehung eines keramischen Scherbens mit hoher Festigkeit nach dem Brand. Bedingt durch die unterschiedliche Genese der Tonlagerstätten unterscheiden sich die Tonrohstoffe unter Berücksichtigung verschiedener Lagerstätten erheblich. Tonrohstoffe, die durch die Verwitterung von durch Vulkanismus an die Erdoberfläche beförderten Eruptivgesteine mit den Bestandteilen Quarz, Feldspat, Glimmer etc. unmittelbar an ihrer primären Lagerstätte verbleiben, werden zur Unterscheidung der auf der sekundären Lagerstätte verbleibenden Tone als Kaoline bezeichnet. Gegenüber den Tonrohstoffen, die durch Wind-, Wasser-, und Bodenverschleppung auf die sekundäre Lagerstätte transportiert wurden, bestehen die Kaoline überwiegend aus dem Tonmineral Kaolinit, einem weichen, weißen, blättchenförmigen Produkt. Da in den Kaolinen Eisen- und Titanverbindungen nur in geringem Maße enthalten sind, eignen sich die Rohkaoline nach dem Schlämmen, das aufgrund der geringen Trockenbiegefestigkeit bei den Kaolinen erforderlich ist, bevorzugt zur Herstellung von Porzellan mit einer weißen Scherbe. Die Tonrohstoffe, die zur sekundären Lagerstätte „wanderten“, haben sich auf ihren Weg durch eine Klassierung in mehr oder weniger feinen Kornfraktionen aufgeteilt. Ferner bildet sich bei den Tonrohstoffen auf den sekundären Tonlagerstätten durch Umlagerungsvorgänge ein anderer Mineralbestand als in den Tonrohstoffen der primären Lagerstätten (Kaoline) aus. Die Tonrohstoffe der sekundären Lagerstätten lassen sich aufgrund ihrer feinkörnigeren Struktur und der dadurch erhöhten Trockenbiegefestigkeit, ihres größerem Quellvermögen etc. in der keramischen Industrie gut verarbeiten. Bei den erschlossenen Tonlagerstätten im Westerwald handelt es sich überwiegend um sekundäre Lagerstätten. Ton ist also in der Lage, große Mengen an Wasser aufnehmen (der Wassergehalt kann bis zu 70 % betragen), und quillt dabei auf. Tone setzen sich aus Tonmineralien (z. B. Kaolinit), aus staubfeinen, verwitterten Resten anderer Minerale wie Quarz, Feldspat oder Glimmer sowie aus organischen und amorphen Bestandteilen zusammen. Im Sediment werden zum Teil Minerale neu gebildet. Erst bei der Diagenese (nachträgliche Veränderung) von Tonen bilden sich die Schiefertone und später Tonschiefer. Ton besteht aus

einem Gemenge von Tonmineralien, weit überwiegend Schichtsilikate, zusammen mit detritischem Quarz, Feldspat und Glimmer. Die gewöhnlich reichlich vorkommenden Eisenoxide verleihen ihm eine rote oder gelbe Farbe. Schwarze Schiefertone sind reich an organischem Material, in ihnen findet sich nicht selten Pyrit oder Gips in Form gut begrenzter Kristalle. Tone kommen nur in jüngsten geologischen Formationen vor. Im Laufe der Zeit werden sie zu Tonsteinen und Schiefertönen verfestigt (Woolley, 1974).

A.2.9.1 Tonminerale

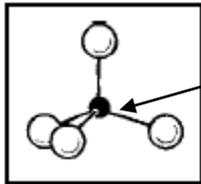
Minerale stellen die kleinstmöglichen homogenen Einheiten eines Gesteins dar, die man mit mechanischen Verfahren nicht mehr weiter in ihre Bestandteile zerkleinern kann. Lediglich acht Sauerstoff-Verbindungen machen 98% des Gewichts der Erdkruste aus. Weitere 2% verteilen sich auf Neben- und Spurenelemente. Ferner sind am Aufbau der Erdkruste ca. 30 natürlich vorkommende Minerale beteiligt. Die wichtigste Klasse unter den gesteinsbildenden Mineralen sind dabei die Silikate, die aus den häufigsten Elementen der Erdkruste, Silicium und Sauerstoff, bestehen. Unter den Karbonaten, Oxiden, Sulfaten und Halogeniden gibt es ebenfalls wichtige gesteinsbildende Minerale, doch ist deren Bedeutung für die Gesteinsbildung insgesamt geringer als die der Silikate. Die größte Anzahl mit ca. 25 % aller in der Natur bekannten Mineralarten zählt somit zu den Silikaten. Die Erdkruste besteht zu über 75 % aus Silikaten. Nach Nickel / Wüstenfeld (1999) sind die Silikate nicht nur in allen magmatischen Gesteinen und Metamorphiten die wichtigsten gesteinsbildenden Minerale, sondern auch in deren Verwitterungsprodukten (chemische Verwitterung → Hydratationsverwitterung), den Sedimenten und Sedimentgesteinen.

Bei der Zusammensetzung der Silikate wird deutlich, dass nur wenige Hauptelemente beteiligt sind:

- die Alkalimetalle Natrium ,Na, Kalium ,K, und Lithium ,Li,
- die Erdalkalimetalle Calcium ,Ca, Magnesium ,Mg, und Beryllium ,Be,
- die Elemente der III. Hauptgruppe: Aluminium ,Al, und Bor ,B,
- aus der IV. Hauptgruppe das Silicium ,Si,
- aus der VI. Hauptgruppe der Sauerstoff ,O,
- aus der VII. Hauptgruppe (Halogene) Fluor ,F,
- Wasserstoff ,H, Eisen ,Fe, Titan ,Ti, Mangan ,Mn, und Zirkon ,Zr,

Die Silikate bestehen aus vierfach negativ geladenen Silikat-Tetraedern $[\text{SiO}_4]^{4-}$, bei denen ein Siliciumion, Si^{4+} , zwischen vier Sauerstoffionen, O^{2-} , angeordnet ist. Die vier negativen

Ladungen der Tetraeder müssen durch positive Ladungen ausgeglichen werden, um ein neutrales Mineral zu bilden. Neben der Möglichkeit Kationen zu binden, können Sauerstoffionen sich mit anderen Silikat-Tetraedern über die Tetraederecken verbinden. Die Sauerstoffionenbindung mit dem Siliciumion ist viel stärker als mit anderen Elementen, die als Kationen in den Kristallstrukturen der Silikate vorkommen.



Siliziumatom im Zentrum von vier Sauerstoffatomen umgeben

Abb. A.2.9.1-1: isolierter $[\text{SiO}_4]^{4-}$ Einzeltetraeder

Durch die Art der Anordnung und Verknüpfung der einzelnen Tetraeder untereinander erhält man Silikatgruppen mit unterschiedlichen Eigenschaften:

- Inselsilikate (Nesosilikate)
- Gruppensilikate (Sorosilikate)
- Ringsilikate (Cyclosilikate)
- Kettensilikate (Inosilikate)
- Bandsilikate
- **Schicht- oder Blattsilikate (Phyllosilikate)**
- Gerüstsilikate (Tektosilikate)

Von den sieben Silikatgruppen sind die Schicht- oder Blattsilikate besonders hervorgehoben, da unter ihnen die Tonminerale Kaolinit, Illit, Smectit sowie die Glimmer mit dem braunen Biotit (Dunkelglimmer), Muskovit und Sericit (Hellglimmer), Chlorit (grünlich) und Glaukonit zu finden sind.

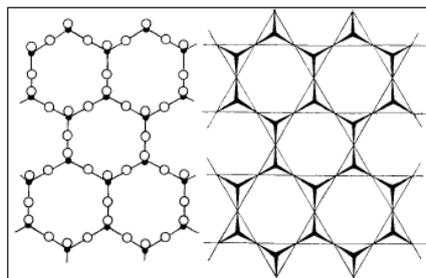


Abb.A.2.9.1-2: Struktur eines Schichtsilikats (Nickel und Wüstenfeld, 1999)

Über drei Ecken sind die Tetraeder miteinander verbunden, so dass nur ein Sauerstoffion (zum Ladungsausgleich mit einem Kation), das nach oben oder unten aus der Papierebene herausragt,

frei bleibt. Durch Verwittern von Feldspat des Granits entstehen die Tonminerale. Die neben dem Feldspat weiteren Bestandteile des Granits, Quarz und Glimmer, werden hierdurch frei und vermischen sich mit den Tonmineralien. Diese Verwitterungsprodukte werden von Wind, Wasser und Eis an die endgültigen Lagerstätten transportiert. Zu den bekanntesten Tonmineralien zählt Kaolinit, aus dem Porzellan hergestellt wird, Montmorillonit - dem wichtigsten Bestandteil des Bentonits, einem Verwitterungsprodukt aus vulkanischen Aschen, das zum Plastifizieren von Tonen verwendet wird -, Illit und Chlorit. Die Tonminerale sind kleine Kristallblättchen, etwa 1/1000 mm klein, deren elektrostatische Aufladung die Klebekraft des Tons ausmacht. Je nach den unterschiedlichen Bindungskräften der atomaren Bausteine, aus denen die Mineralien bestehen, ergeben sich unterschiedliche Verwitterungsraten. Gesteine, die im Wesentlichen aus Karbonaten aufgebaut sind, verwittern verhältnismäßig schnell (ein Vertreter dieser Gruppe ist der Kalkstein), während quarzreiche Gesteine sehr langsam verwittern. Quarzreiche Gesteine haben somit eine größere Verwitterungsresistenz gegenüber den karbonatreichen Gesteinen. Vertreter der Gruppe quarzreicher Gesteine sind z.B. Quarzit oder Flintstein.

Tab. A.2.9.1-1: Übersicht der Tonminerale nach Bender (2004)

Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Die Amerikaner Johnson und Blake benannten 1867 die in Kaolinen gefundene Tonsubstanz als Kaolinit. Kaolin ist nach dem chinesischen Berg Kaoling benannt, aus dem Porzellanerde gewonnen wurde. Kaolinit vermindert die Trocknungsempfindlichkeit und gilt wegen des hohen Schmelzpunktes von 1750 °C als Träger der Feuerfestigkeit
Halloysit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	Im Gegensatz zum Kaolinit zeichnet sich das Mineral Halloysit durch einen unterschiedlichen Anteil so genanntes Zwischenschichtwasser aus (n von 0 bis 2). Halloysit erhöht die Plastizität und Trocknungsempfindlichkeit.
Illit ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	Illit ist ein glimmerähnliches Tonmineral und erhöht ebenfalls die Plastizität und teilweise die Trocknungsempfindlichkeit. Wegen seines erhöhten K_2O Gehaltes ist Illit als Flussmittel geeignet.
Montmorillonit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	Benannt nach dem französischen Fundort Montmorillon. M. erhöht die Bindefähigkeit und somit die Plastizität. Die Plastizität ist die beste Eigenschaft eines keramischen Rohstoffes.

Die Verwitterungsresistenz (Stabilität) steigt in der Reihenfolge Halogenide → Karbonate → Silikate → Hydroxide → Oxide an. Hingegen nimmt die Verwitterungsgeschwindigkeit in umgekehrter Reihenfolge zu. Bei den Silikaten verwittern die Inselsilikate vor den Ketten- und Gerüstsilikaten am schnellsten. Am stabilsten sind die Schichtsilikate (Tonminerale). Der Verwitterungsprozess bei den Tonmineralien wird nicht durch physikalische Verwitterungsprozesse (z.B. Temperatur-, Frost- oder Salzsprengung), sondern vielmehr über chemische Verwitterungsprozesse bestimmt. Hierbei spielt die Lösungsverwitterung (z.B. Salzverwitterung) oder Kohlensäureverwitterung eine untergeordnete Rolle. Der chemische Verwitterungsprozess bei den Tonmineralien wird durch die Hydratationsverwitterung bestimmt. Bei den Silikaten als größte Mineralgruppe und den Gesteinen, die aus ihnen aufgebaut sind, dominiert somit die Hydratationsverwitterung, bei der es durch die Reaktion mit den H^+ - und OH^- -Ionen des Wassers vor allem zur Neubildung von *Tonmineralen* kommt.

Die Tonmineralien entstehen z.B. beim Verwittern von Feldspat.

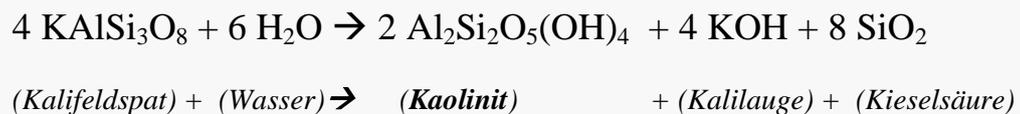


Abb. A.2.9.1-3: Silikatverwitterung zur Neubildung des Tonminerals Kaolinit

Hydratation

Bei der Verwitterungsreihenfolge dringt zunächst Wasser in das Gerüst des Kalifeldspates ein. Hierbei werden die Kaliumionen (K^+ -Ionen) durch die Wasserstoffionen (H^+ -Ionen) ersetzt.

Hydrolyse

Das oben freigesetzte Kaliumion reagiert mit den OH^- -Ionen des Wassers zu Kalilauge, KOH , und verlässt den Kristallverband. Si-Si-Bindungen sowie die Si-Al-Sauerstoffbrückenbindungen werden durch weitere H_2O -Moleküle gelöst. Silizium wird als kolloidale Kieselsäure ebenfalls weggeführt.

Als Beispiele werden folgend Kieselsäuren angeführt:

- Monokieselsäure, H_4SiO_4 ,
- Dikieselsäure, $H_6Si_2O_7$,
- Tetrakieselsäure, $H_8Si_4O_{12}$, und
- Polykieselsäure, $H_mSi_nO_p$.

Das Kalifeldspatgerüst zerfällt, die Endprodukte lagern sich um, und übrig bleibt das Tonmineral Kaolinit. Unter den Phyllosilikaten sind die Zwei- und die Dreischichtsilikate von besonderer Bedeutung.

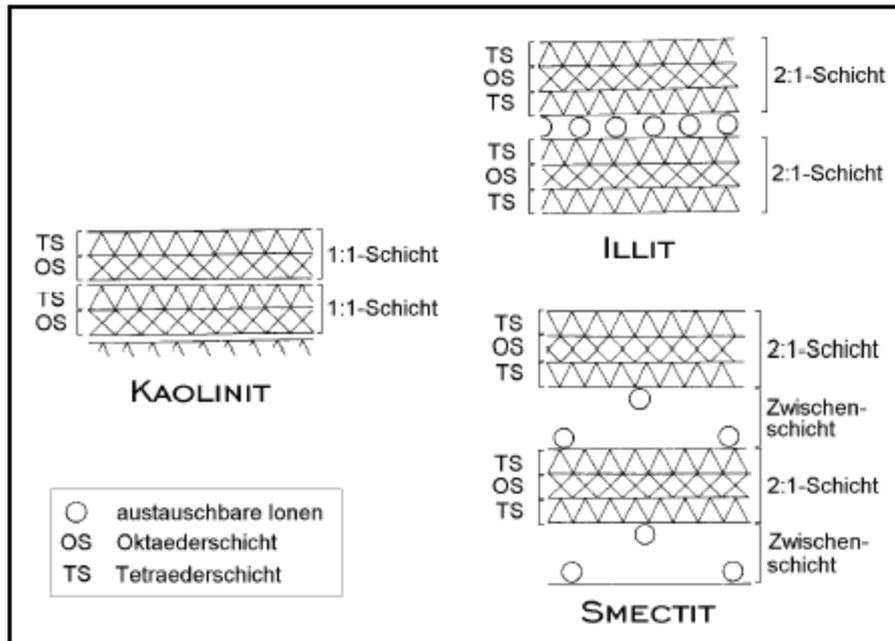


Abb. A.2.9.1-4: Strukturmodelle des Zweischichtsilikats Kaolinit sowie der Dreischichtsilikate Illit und Smectit (Kuntze et al., 1994)

Die Plättchen der Tonminerale liegen wie ein Kartenhaufen Schicht für Schicht dicht aufeinander. Die neben Kaolinit als Zweischichtsilikat wichtigsten Tonminerale (Illit, Smectit und Vermiculit) sind allesamt Dreischichtsilikate. Die Basisschicht bilden bei den Dreischichtsilikaten SiO_4^- Tetraeder, auf denen eine Oktaederschicht, bestehend aus Al- und OH-Ionen, sitzt. Diese OH-Gruppen bilden zusammen mit O-Ionen der Basisschicht einen achtflächigen Körper (Oktaeder), in dessen Zentrum sich das Al^{3+} -Ion befindet. Jedes der Oktaeder ist so angeordnet, dass es mit einer Dreiecksfläche auf den Spitzen der SiO_4^- Tetraederschicht liegt. Dabei bilden zwei Oktaederecken Sauerstoffbrücken mit den SiO_4^- Tetraedern, während die dritte Ecke gleichsam auf der Basisschicht schwebt. Bei dieser Art der Anordnung sind also zwei Ecken des Oktaeders mit Sauerstoff und vier Ecken mit OH-Ionen besetzt. Für diese Schicht ergibt sich ein Si : O-Verhältnis von 2 : 5, was der Formel $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ entspricht. Tonwaren oder tonkeramische Erzeugnisse werden durch Glühen („Brennen“) von feuchten (Restfeuchte < 2 Vol.%), feinteiligen, geformten Tonen bei Temperaturen von 1000 – 1500°C hergestellt.

Keramiken

Keramiken sind in der Regel kristalline, thermisch und chemisch stabile, nichtmetallische anorganische Festkörper, die durch Hochtemperaturprozesse gebrauchsfertig gemacht werden. Ihre Eigenschaften werden von entscheidender Weise durch ihre vom Herstellungsverfahren abhängige Mikrostruktur bestimmt. Man unterteilt Keramiken in ton- sowie in sonderkeramische Werkstoffe (Holleman-Wiberg, 1994).

Bezüglich des chemischen Aufbaus der Werkstoffe wird unterschieden zwischen der Silicatkeramik, Oxidkeramik und der Nichtoxidkeramik:

➤ Silicatkeramik

- Steinzeug
- Steingut
- Porzellan
- Schamotte
- Steatit
- Cordierit

➤ Oxidkeramik

- Ferrite
- Sinteroxide
- Titanate
- Spinellker
- Perowskite

➤ Nichtoxidkeramik

- Graphitkeramik
- SiC- Keramik
- SiN- Keramik
- AlN- Keramik
- BN-B₄C-Keramik

Die Zusammensetzung einer Rohmasse mit der Unterteilung in Tonminerale und Nichttonminerale ist ein entscheidendes Kriterium für den weiteren Einsatz der Rohware im Brennprozess. Hierbei entscheidet sich bereits, ob eine Rohmasse für die Grob- oder Feinkeramik geeignet ist.

Die Eignung der Masse für die Herstellung von Dachziegel und Klinker wird mit Hilfe des „Winkler–Dreiecks“ bestimmt. Hierbei sind an den Schenkeln des gleichseitigen Dreieckes die unterschiedlichen Kornfraktionen aufgetragen. Die von Winkler gestellte Frage lautete, wie die ideale Kornzusammensetzung zur Herstellung von Vollziegeln, Hohllochziegel, Dach und Deckenziegeln (dünnwandige Hohlware) sein muss. Aus der Korngrößenanalyse von italienischen und einheimischen Tonen fand er, dass für die Beurteilung eines Rohstoffs drei

Kornfraktionen wichtig sind: $< 2\mu\text{m}$, $2\text{-}20\mu\text{m}$ und $> 20\mu\text{m}$. Aus diesen Erkenntnissen entwickelte er 1955 das heute noch allgemein übliche und anerkannte Winklersche Korngrößendreiecksdiagramm, mit Feldern für die günstigste Verarbeitbarkeit der vier Produktgruppen (Bender, 2004). Im Ton-Quarz-Feldspat „TQF-Nomogramm“ wird die Eignung einer Rohmasse anhand der Tonmineralien, Quarz- und Feldspatanteile für die Herstellung feinkeramischer Erzeugnisse aufgetragen. In einem solchen „Dreistoffsystem“, mit seinen möglichen Mischungsverhältnissen wird auch der Unterschied zwischen Ton und Lehm mit seinen fließenden Übergängen deutlich. Die Bestimmungen der Korngrößenverteilung und Aufschluss der Verhältnisse der Dreistoffmasse erfolgt über genau definierte Sieb-, Schläm- und Sedimentationsanalysen. In der Vergangenheit war bei den Ziegeln das Verarbeiten einer ziegelkeramischen Masse, bestehend aus Lehm oder Ton, der gegebenenfalls noch zur Reduzierung der Schwindung Sand als Magerungsmittel zugeführt wurde, üblich. In der Gegenwart arbeitet man mit Mischungen verschiedenster Rohstoffe (Mehrkomponentensysteme), um ganz gezielt die gewünschten Eigenschaften des Endproduktes zu erhalten. Zusatztone werden hinzugekauft und Magerungs- und Porosierungsmittel (Sägemehl, Kohlenstaub, Polystyrol etc.) zugesetzt. In bestimmten Fällen wird das giftige Bariumcarbonat zur Überführung wasserlöslicher ausblühfähiger Salze im Ton in wasserunlösliche zu überführen, zudosiert (Bender, 2004). Im Hintermauerziegelbereich sind Ausblühungen nicht kritisch anzusehen. In diesen Fällen kann man auf den Zusatz des Bariumcarbonates, BaCO_3 , verzichten.

A2.9.2 Gehandhabte Stoffe

Die in der feinkeramischen Industrie hergestellten Produkte bestehen überwiegend aus Verbindungen von Kieselsäurederivaten und Tonerde. Als plastische Rohstoffe dienen Kaoline und Tone. Als Hartstoffe und Flussmittel werden Quarz, Feldspat, in bestimmten Fällen auch Kreide, Dolomit, Wollastonit und Steatit eingesetzt. Zusammen mit Glasurfritten und Metallverbindungen werden die gleichen Rohstoffe auch in Glasuren verwendet. Vereinzelt wird mit Salz glasiert. Für die Herstellung von Ziegeln, Klinkern, Steinzeugröhren und deren Formstücken werden vorwiegend Tone oder tonhaltige Materialien (Schieferton, Lehm, Mergel) verwendet. Zur Erzielung eines größeren Porenvolumens werden organische Porosierungsmittel (z.B. Sägemehl, Papierfangstoff, geschäumtes Polystyrol) sowie anorganische Porosierungsmittel (z.B. Kieselgur, Perlit, Hohlkugelkorund) zugesetzt. Verschiedene keramische Erzeugnisse (Baukeramik, Steinzeugrohre, Dachziegel, Verblendziegel) werden auf den Sichtflächen oder der gesamten Oberfläche glasiert oder engobiert. Das Aufbringen von Glasur oder Engobe geschieht normalerweise nach dem Trocknen, bei einigen Erzeugnissen auch am frischen oder gebrannten

Formling. Als Rohstoffe für die feuerfesten Erzeugnisse dienen vorwiegend Tone, Schamotte und natürliche Gesteine wie Quarzit, Dolomit, Magnesit, Bauxit aber auch synthetische Ausgangsstoffe, z. B. Sinterkorund, Siliciumcarbid u.ä.. Zur Herstellung pressfähiger Massen werden den zerkleinerten Rohstoffen Bindemittel und Zuschlagstoffe hinzugefügt. Die Art der Bindemittel und Zuschlagstoffe ist sehr unterschiedlich, und die Aufzählung kann nur beispielhaft sein: Tonschlicker, Sulfitablauge, Teerpech, Kunstharz, Kalkmilch, Wachs, Phosphorsäure, Ruß, Graphit und Schwefel. In der Schleifmittelindustrie werden in der Regel Korund und Siliciumcarbid in Verbindung mit organischen Bindemitteln, wie z. B. Kunstharz oder Gummi, sowie in Verbindung mit anorganischen, z. B. keramischen, Bindemitteln verwendet (VDI, 2006). Im Wesentlichen werden folgende Grund-, Hilfs-, Porosierungs- und Brennstoffe sowie Sorptionsmittel bei Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse eingesetzt:

- Grundstoffe: Feldspat, Kaoline, Tone, Pegmatite, Quarz, Dekorfarben (Stoffe zur Farbbeeinflussung -Mangan, Kalk, Eisenoxid-), Engoben, Glasuren
- Hilfsstoffe: Gleit- und Bindemittel, Formöl, Netz- und Plastifiziermittel (Magerungsmittel; Sand, Ziegelmehl), Bariumcarbonat, $BaCO_3$,
- Porosierungsstoffe: Holzgranulat, Sägemehl, Kohlenstaub, Papierfangstoff, Polystyrol, Perlit
- Brennstoffe: Erdgas, Heizöl EL, Heizöl S, Flüssiggas (Propan und Butan), Kohle
- Brennhilfsmittel: Stützen aus Keramik, Scherben etc.
- Sorptionsmittel: Calciumcarbonat, $CaCO_3$, als Granulat, Calciumhydroxid, $Ca(OH)_2$

Bei Einsatz von Porosierungsmittel bei der Herstellung von z.B. Feuerleichtsteinen erhält man ein breiteres Emissionsspektrum, da je nach Einsatz Benzolverbindungen entstehen können.

A.2.9.2.1 Typischer Versatz

Bei der nachfolgenden Tabelle sind Durchschnittswerte für den Versatz angegeben.

Tab. A.2.9.2.1-1: Typischer Versatz tonkeramischer Werkstoffe (Durchschnittswerte aus der Literatur)

Tonkeramische Werkstoffe			
Feinkeramik		Grobkeramik	
Erzeugnisse	Versatz	Erzeugnisse	Versatz
Geschirrkernik	Hartporzellan	Ziegel (Hintermauerziegel)	ca. 56% Kaoline und Tone
			ca. 43% Quarz , Kalzit Dolomit
			ca. 1% Porosierungsmittel (Sägemehl, Polystyrol, Papierfangstoff, Kieselgur, Perlit)
	Weichporzellan	Steinzeug (Kanalisation)	ca 18% Tonminerale (Kaolinit, Illit, Fireclay)
			30 % Quarz
Sanitärkeramik	40 bis 50 % Kaoline und Tone	Feuerfeste Erzeugnisse	Kalk
			Schamotte
	20 bis 30 % Quarz		Dolomit
	20 bis 30 % Feldspat		Ton
Fliesen und Platten	0 bis 3 % Calciumcarbonat	Feuerfeste Erzeugnisse	Schamotte
	Ton		Quarzit, Magnesit, Dolomit, Bauxit
	Lehm		Sinterkorund, Schmelzmullit etc.,
	Feldspat		Bindemittel und Zuschlagstoffe
	Schamotte		

A. 2.10 Schema einer Anlage zur Abgasreinigung

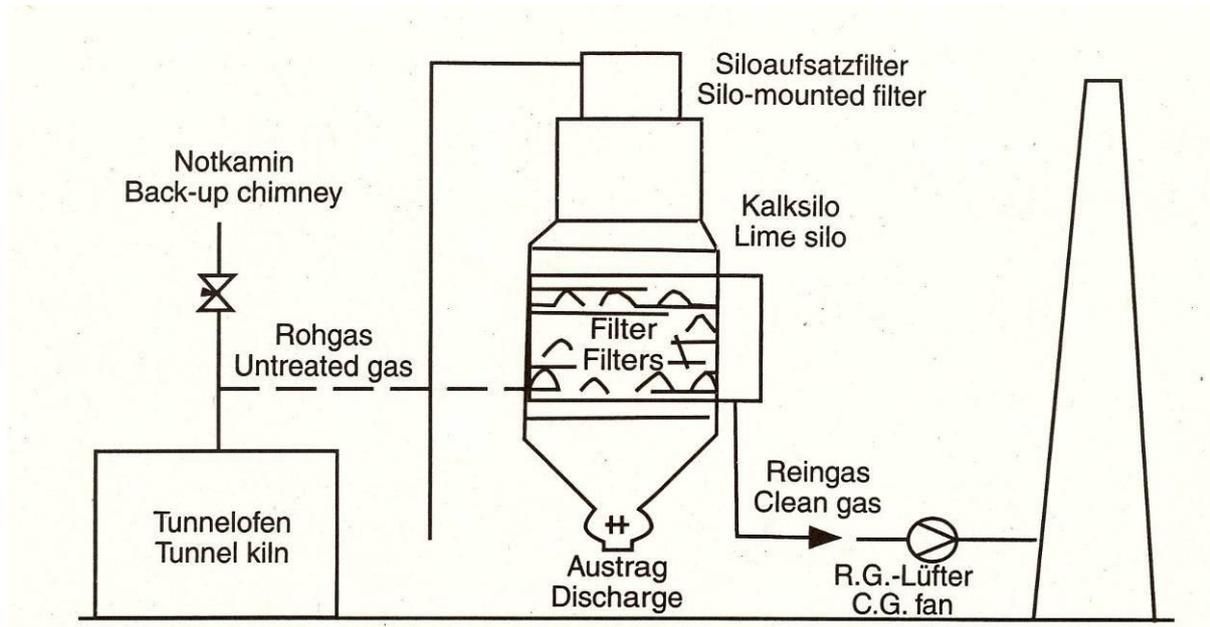


Abb. A.10-6: Trockensorptionsverfahren mit Schüttschichtfilter nach der VDI (2006)

Die zu reinigenden Abgase durchströmen eine Schicht von Kalkstein- Splitt, der sich kontinuierlich oder diskontinuierlich von einem auf dem Filter sitzenden Vorratssilo nach unten zur Austragsvorrichtung bewegt.

Fluorwasserstoff, HF, reagiert hierbei mit dem Sorptionsmittel an der Kornoberfläche nach folgender Gleichung:



Das saure Schadgas (Fluorwasserstoff) reagiert mit dem alkalischen Absorbens (in der Regel Calciumkarbonat) an der Oberfläche u.a. zu Calciumfluorid ab. Die Anlagen können für eine bessere Ausnutzung des Sorptionsmittels mit einer Schälvorrichtung nach dem Austrag ausgestattet werden. Hierbei wird die Oberfläche des Absorbens kontinuierlich erneuert und das regenerierte Mittel dem Schüttschichtfilter (Vorratsilo) erneut zugeführt. Durch die Schälvorrichtung (Schältrommel) werden die Calciumfluoridschichten CaF_2 an der Kornoberfläche des Kalksteines durch eine mechanische Abreinigung entfernt.

Anhang III
Ergebnisse Biomonitoring

Tab. 10-1: Über das Untersuchungsgebiet (Ransbach-Baumbach) des Jahres 2005 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen in $[\mu\text{g g}^{-1} \text{TS}]$ bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) und Messpunkte (1 bis 15) mit Angabe der Mittelwerte.

HF-Konzentration $[\mu\text{g g}^{-1} \text{TS}]$

Einzelpunktauswertung

Messpunkt	Periode 1	Periode 2	Periode 3	Periode 4	Periode 5	Periode 6	Periode 7	Periode 8	Periode 9	Periode10	Periode 11	Periode 12	Mittelwert
	3.5.- 18.5.05	18.5.- 1.6.05	1.6.- 15.6.05	15.6.- 29.6.05	29.6.- 13.7.05	13.7.- 27.7.05	27.7.- 10.8.05	10.8.- 24.8.05	24:8:- 7:9:05	7:9:- 21:9:05	21:9:- 5:10:05	5.10.- 19.10.05	
1	16,7	14,3	22,9	12,4	14,3	9,6	11,7	10,7	20,9	Ausfall	32,2	Ausfall	16,6
2	13,1	11,4	36,0	12,0	16,1	9,4	19,8	7,7	21,9	Ausfall	36,5	Ausfall	18,4
3	74,0	47,8	41,8	20,9	24,2	-	14,4	11,6	23,4	Ausfall	75,6	Ausfall	37,1
4	3,9	10,6	35,2	14,8	14,4	12,1	9,3	9,1	35,2	Ausfall	59,5	Ausfall	20,4
5	22,5	16,0	46,0	16,5	38,2	39,1	12,2	14,6	21,7	Ausfall	48,2	Ausfall	27,5
6	97,0	54,2	81,7	43,1	82,3	63,5	20,9	111,1	21,4	Ausfall	70,8	Ausfall	64,6
7	347,3	198,6	200,1	148,2	209,6	123,3	161,1	412,1	44,2	Ausfall	131,7	Ausfall	197,6
8	21,8	20,5	53,5	25,9	36,2	52,9	21,3	24,9	52,2	Ausfall	94,5	Ausfall	40,4
9	101,1	109,8	53,7	23,2	42,2	114,2	229,1	64,1	9,1	Ausfall	85,0	Ausfall	83,2
10	38,3	33,6	59,4	60,3	37,8	56,0	9,9	50,6	114,1	Ausfall	116,5	Ausfall	57,7
11	57,6	56,7	74,1	37,2	79,8	127,9	155,2	68,2	17,8	Ausfall	-	Ausfall	74,9
12	15,9	22,1	25,7	14,8	19,1	70,4	21,0	20,6	11,3	Ausfall	40,7	Ausfall	26,2
13	11,0	8,2	15,7	8,8	8,8	11,5	6,4	-	9,3	Ausfall	8,6	Ausfall	9,8
14	n.n	8,0	19,3	9,5	11,7	19,5	10,7	14,1	16,2	Ausfall	17,1	Ausfall	14,0
15	14,0	7,2	-	5,8	8,5	14,5	6,2	7,4	10,0	Ausfall	12,5	Ausfall	9,6
Mittelwert	63,1	46,4	57,4	33,7	47,9	57,5	53,3	67,1	31,0	-	66,7	-	52,4

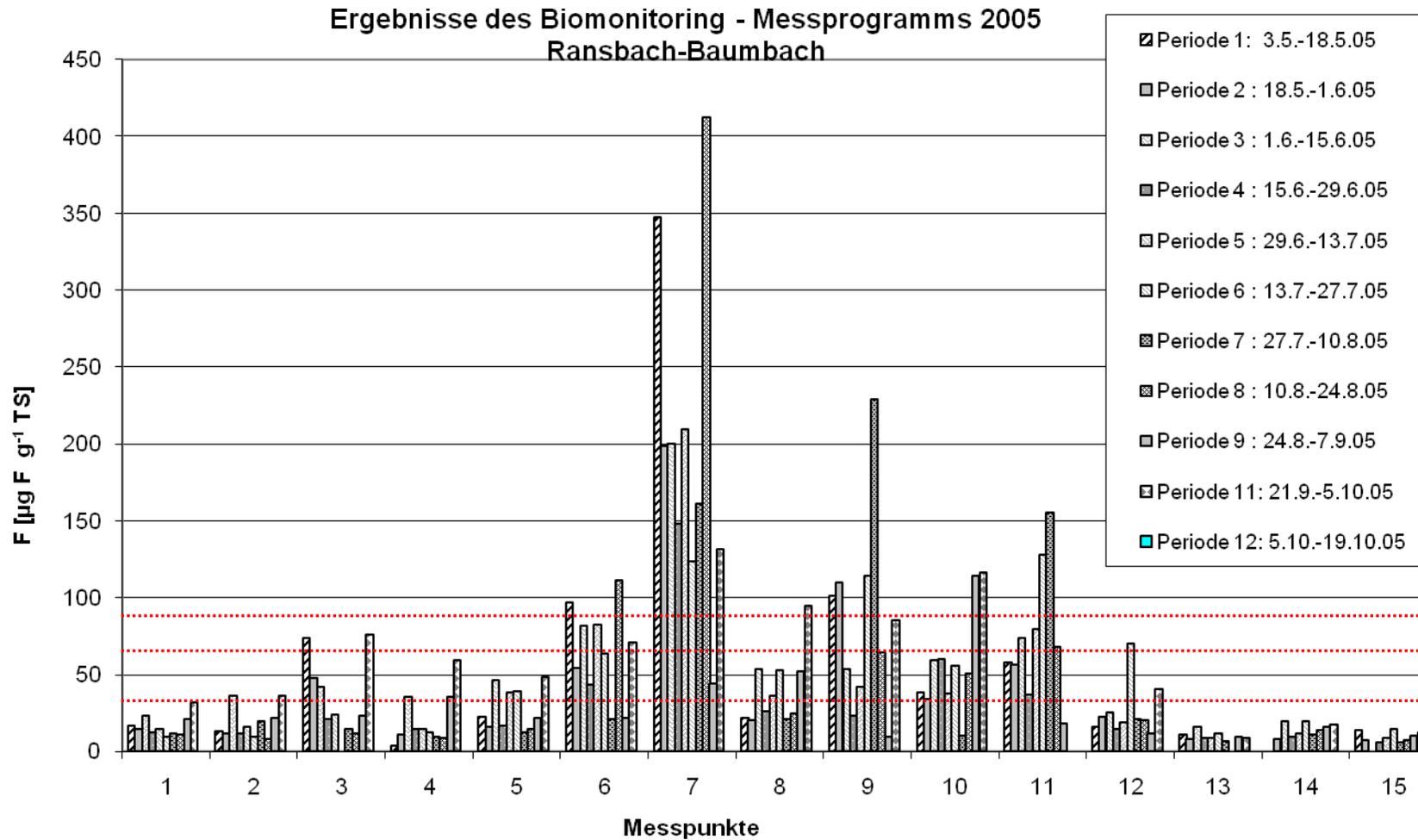


Abb. 10-2: Über das Untersuchungsgebiet (Ransbach-Baumbach) des Jahres 2005 ermittelte Fluorimmissionskonzentrationen bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) und Messpunkte (1 bis 15). Die gestrichelten Linien stellen die Schwellenwerte nach der VDI 2310, Bl. 3 (VDI 1989) dar.

Anhang IV : Bonitierung

Tab. 10-2: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 durchgeführte Bonitierung bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema am Messort Desperweg 2 (MP 1 bis 3) und am Messort Florianweg (MP 31 bis 33).

Auswertung Biomonitoring												
Messprogramm : BioDis07		/		Biomon. Untersuchung Aufnahmeraten		Messparameter : Zustand		/		Grassorte : L		
MP / Periode: Zeitraum	P1 : 02.05.2007 - 16.05.2007	P2 : 16.05.2007 - 30.05.2007	P3 : 30.05.2007 - 13.06.2007	P4 : 13.06.2007 - 27.06.2007	P5 : 27.06.2007 - 11.07.2007	P6 : 11.07.2007 - 25.07.2007	P7 : 25.07.2007 - 08.08.2007	P8 : 08.08.2007 - 22.08.2007	P9 : 22.08.2007 - 05.09.2007	P10 : 05.09.2007 - 19.09.2007	P11 : 19.09.2007 - 02.10.2007	P12 : 03.10.2007 - 17.10.2007
1	gut		gut	gut	Spitzen etwas braun	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut
2	gut		gut	gut	gut							
3	gut	gut	gut									
31	gut	gut	gut									
32	gut	gut, braune Spitzen	gut	gut	gut							
33	gut	gut	gut									

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 10-3: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 durchgeführte Bonitierung bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (mit Sand) am Messort Desperweg 2 (MP 4 bis 7) und am Messort Florianweg (MP 34 bis 37). Die Messpunkte MP 74 und 75 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.

Auswertung Biomonitoring				Messparameter :	Zustand	/
Messprogramm : BioDis07		/ Biomon. Untersuchung Aufnahmeraten		Grassorte :		LS

MP / Periode: Zeitraum	P1 :	P2 :	P4 :	P5 :	P6 :	P7 :	P8 :	P9 :	P10 :	P11 :	P12 :
	02.05.2007 - 16.05.2007	16.05.2007 - 30.05.2007	13.06.2007 - 27.06.2007	27.06.2007 - 11.07.2007	11.07.2007 - 25.07.2007	25.07.2007 - 08.08.2007	08.08.2007 - 22.08.2007	22.08.2007 - 05.09.2007	05.09.2007 - 19.09.2007	19.09.2007 - 02.10.2007	03.10.2007 - 17.10.2007
4	gut	gut	gut		gut	gut	gut	gut	gut	gut	
5	gut										
6	gut										
7	gut										
34	gut	dünn	gut	gut							
35	gut		gut	gut							

Tab. 10-3: Fortsetzung

	P1 : 02.05.2007 - 16.05.2007	P2 : 16.05.2007 - 30.05.2007	P4 : 13.06.2007 - 27.06.2007	P5 : 27.06.2007 - 11.07.2007	P6 : 11.07.2007 - 25.07.2007	P7 : 25.07.2007 - 08.08.2007	P8 : 08.08.2007 - 22.08.2007	P9 : 22.08.2007 - 05.09.2007	P10 : 05.09.2007 - 19.09.2007	P11 : 19.09.2007 - 02.10.2007	P12 : 03.10.2007 - 17.10.2007
36	gut	dünn	gut	gut							
37	gut		dünn	gut	gut						
74	gut	gut,dünn	gut	gut							
75	gut	gut,dünn	gut	gut							

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 10-4: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 durchgeführte Bonitierung bezogen auf die einzelnen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 12) von *Lolium multiflorum* Lam. Sorte Lema (verlängert) am Messort Desperweg 2 (MP 11 bis 13) und am Messort Florianweg (MP 41 bis 44). Die Messpunkte MP 82 und 83 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.

Auswertung Biomonitoring		Messparameter :	Zustand	/
Messprogramm :	BioDis07	/	Biomon. Untersuchung Aufnahmeraten	Grassorte :
				LV

MP / Periode: Zeitraum	P1 : 16.06.2007 - 30.06.2007	P2 : 30.05.2007 - 13.06.2007	P3 : 30.05.2007 - 27.06.2007	P4 : 27.06.2007 - 11.07.2007	P5 : 11.07.2007 - 25.07.2007	P6 : 26.07.2007 - 08.08.2007	P7 : 08.08.2007 - 22.08.2007	P8 : 22.08.2007 - 05.09.2007	P9 : 22.08.2007 - 19.09.2007	P10 : 05.09.2007 - 02.10.2007	P11 : 03.10.2007 - 17.10.2007
11	gut, braune Spitzen	gut	gut	gut	braune Spitzen	gut	gut	gut	gut	gut	gut
12	gut, braune Spitzen	gut, braune Spitzen	gut	gut	braune Spitzen	gut	gut	gut	gut	gut	gut
13	gut		gut	gut	braune Spitzen	gut	gut	gut	gut	gut	gut
41	gut, braune spitzen	gut	gut	gut	braune Spitzen	gut	gut		sehr gut	gut	gut
42	gut, braune Spitzen	gut	gut	gut	braune Spitzen	gut	gut		sehr gut	gut	gut
43	gut	gut	gut	gut	braune Spitzen	gut	gut		sehr gut	gut	gut

Tab. 10-4: Fortsetzung

	P1 : 16.05.2007 - 30.05.2007	P2 : 30.05.2007 - 13.06.2007	P3 : 30.05.2007 - 27.06.2007	P4 : 27.06.2007 - 11.07.2007	P5 : 11.07.2007 - 25.07.2007	P6 : 25.07.2007 - 08.08.2007	P7 : 08.08.2007 - 22.08.2007	P8 : 22.08.2007 - 05.09.2007	P9 : 22.08.2007 - 19.09.2007	P10 : 05.09.2007 - 02.10.2007	P11 : 03.10.2007 - 17.10.2007
82	sehr kräftig, gut	gut, braune Spitzen	gut	gut	gut	gut	gut	gut	sehr gut, breit	gut	gut
83	sehr kräftig, gut	gut, braune Spitzen	gut	gut	gut	gut	gut	gut	sehr gut, breit	gut	gut

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab. 10-5: Über das Untersuchungsgebiet des Jahres 2007 durchgeführte Bonitierung bezogen auf die einzelnen jeweils sechswöchigen Expositionsperioden (Periode 1 bis Periode 4) von *Deschampsia flexuosa* am Messort Desperweg 2 (MP 21 bis 29) und am Messort Florianweg (MP 51 bis 59). Die Messpunkte MP 91 bis 95 bilden die Referenzwerte am Messort Budenheim, Baynstr. ab.

MP / Periode: Zeitraum	P1 : 02.05.2007 - 13.06.2007	P2 : 11.07.2007 - 25.07.2007	P3 : 25.07.2007 - 05.09.2007	P4 : 05.09.2007 - 17.10.2007		P1 : 02.05.2007 - 13.06.2007	P2 : 11.07.2007 - 25.07.2007	P3 : 25.07.2007 - 05.09.2007	P4 : 05.09.2007 - 17.10.2007
21	gut, mit Fremdgra s	Desch. zur Hälfte br	gut	gut, viel Fremdgra s	27	gut	gut		
22	gut, mit Fremdgra s	Desch. zur Hälfte br	gut	gut, Fremdgra s	28	gut	gut		
23	gut, mit Fremdgra s	Desch. zur Hälfte br	gut	gut, viel Fremdgra s	29	gut	gut	gut	
24	gut		gut	gut	51	gut, viel Fremdgra s	Desch. zur Hälfte br	gut	gut, viel Fremdgra s
25	gut		gut	gut	52	gut, viel Fremdgra s	Desch. zur Hälfte br	gut	gut, viel Fremdgra s
26	gut		gut	gut	53	gut, viel Fremdgra s	Desch. zur Hälfte br	gut	gut
					54	gut		gut	
					55			gut	

Tab. 10-5: Fortsetzung

	P1 : 02.05.2007 - 13.06.2007	P2 : 11.07.2007 - 25.07.2007	P3 : 25.07.2007 - 05.09.2007	P4 : 05.09.2007 - 17.10.2007
56	gut		gut	
57	gut	gut	gut	
58	gut	gut	gut	
59	gut	gut	teilweise gelb-rote	
91	gut	gut	gut	gut, viel Fremdgra s
92	gut	gut	gut	gut, viel Fremdgra s
93	gut, braune Spitzen	gut	sehr gut, dünn, kräf	
94	gut, braune Spitzen	gut	sehr gut, dünn, kräf	

	P1 : 02.05.2007 - 13.06.2007	P2 : 11.07.2007 - 25.07.2007	P3 : 25.07.2007 - 05.09.2007	P4 : 05.09.2007 - 17.10.2007
95	gut	gut	gut	
96	gut	gut	gut, Fremdgra s	

Anhang V Geographische Verteilung der untersuchten Betriebe



Abb. 10-3: Geographische Verteilung der untersuchten Betriebe im Westerwaldkreis

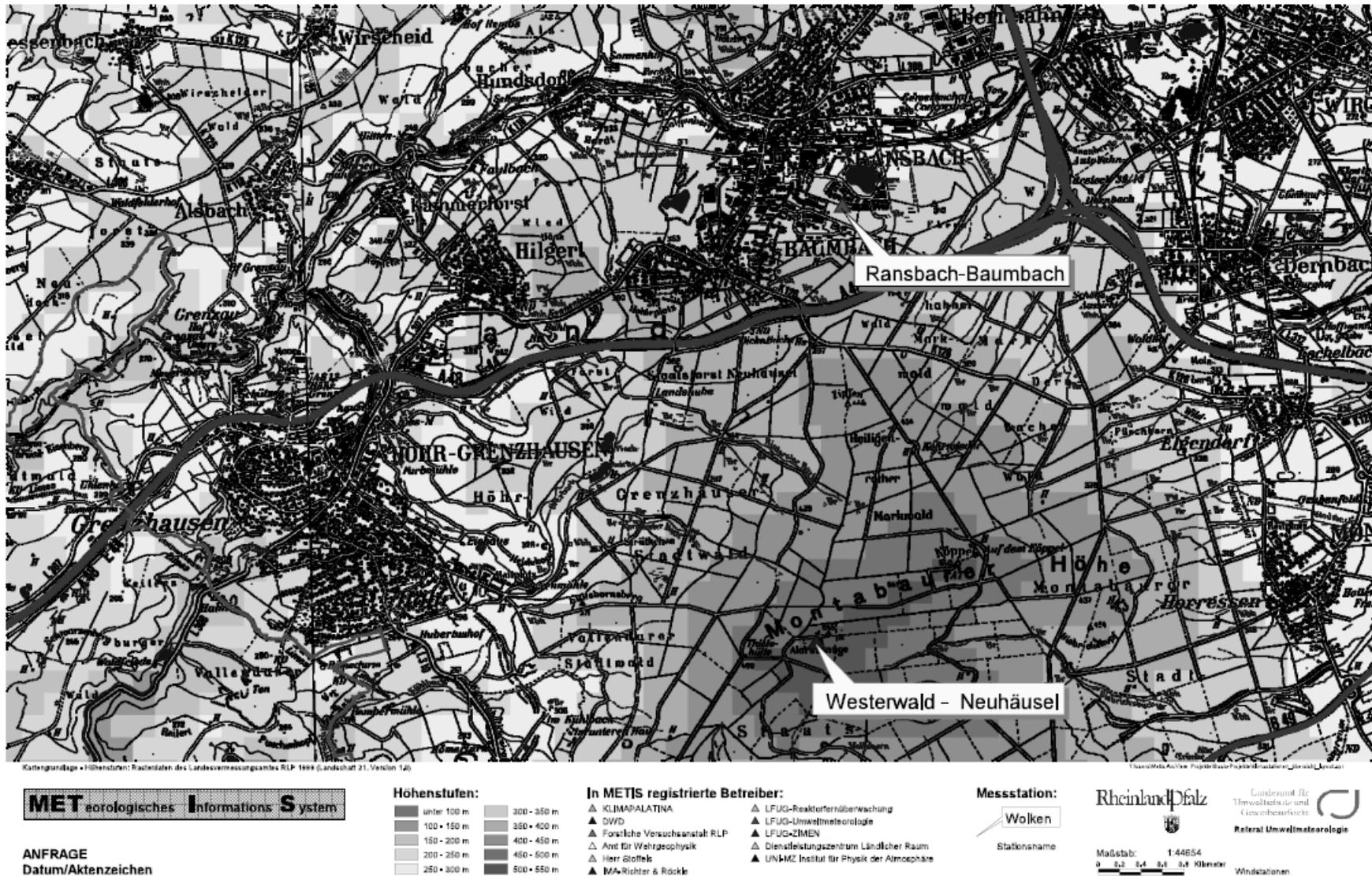


Abb. 10-4: Standort der Windmessstation „Neuhäusel“ in Beziehung zum Untersuchungsgebiet Ransbach - Baumbach

Anhang VI Auswertung der Emissionserklärungen

Bei den nachfolgenden Tabellen handelt es sich um eine Anlagenerfassung und Auswertung der Emissionserklärungen nach der 11. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz -11. BImSchV- für die Jahre 1986 - 2004 an den Standorten: Ransbach-Baumbach, Höhr-Grenzhausen, Mogendorf, Ötzingen und Umgebung.

Tab.10-6: Auswertung der Emissionserklärungen für das Gebiet Ransbach-Baumbach im Zeitraum 1986 bis 2004 mit Angaben der Emissionsmassenströme, Quellenhöhe und Rauchgasreinigung.

Betreiber	Standort	Ofenart	Anzahl der Öfen				HF -Emissionen (Ransbach – Baumbach, Teil 1/2)																Quellenhöhe (m)				HF- Reinigung			
							mg m ⁻³				g h ⁻¹				kg a ⁻¹				Σ kg a ⁻¹											
							86	96	00	04	86	96	00	04	86	96	00	04	86	96	00	04								
1	RB	HW	3	3	3	3	3	-	1,2	-	14	-	0,7	-	12	163	2,0	20	95	163	18,2	20	14	14	14	14	+	+	+	+
		KO	3	3	3	3	42	-	53	-	334	-	7,5	-	83		16,2						36	36	36	36	+	+	+	+
2	RB	KO	2	2	2		34	4,5	0,3	-	98	22,4	1,3	-	32	24,2	0,82	2	32	24,2	0,82	2	35	36	36	36	-	-	-	-
3	RB	HW	1	-	-	-	73	-	-	-	57	-	-	-	18	-	-	-	18	-	-	-	34	-	-	-	-	-	-	-
4	RB	KO	1	-	-	-	41	-	-	-	375	-	-	-	38	-	-	-	38	-	-	-	43	-	-	-	-	-	-	-
5	RB	KO	1	-	-	-	73	-	-	-	89	-	-	-	15	-	-	-	15	-	-	-	45	-	-	-	-	-	-	-
6	RB	HW	2	2	2	2	58	-	-	-	69	-	-	-	61	455	337	9,44	61	455	337	9,44	28	28	28	28	-	-	-	-
		TO	2	2	2	2	16	-	-	-	63	-	-	-	518	-	-	-	521	-	-	-	24	24	-	-	-	-	-	-
		KO	1	1	1	-	5	-	-	-	9	-	-	-	3	-	-	-												
8	RB	TO	1	1	1	1	14	1,1	0,2	-	46	5,3	1,3	-	325	43,2	7,6	111	325	43,2	7,6	111	34	16	16	16	-	+	+	+
9	RB	TO	1	1	1	1	21	0,12	4,7	1,1	58	0,1	8,7	2,7	456	0,92	73	23,2	456	0,92	73	42,8	26	15	15	15	-	+	+	+
10	RB	TO	3	3	3	3	48	0,85	1,1	0,8	306	14,2	17,4	13	2677	113	139	373	3104	113	139	373	47	11	11	11	-	+	+	+
		RO	1	3	3	3	16				49				427								18	18	18		-	-	-	
11	RB	TO	1	1	1	1	18	0,14	1,2	1,2	70	0,5	4	4	583	4,02	20,12	33,1	583	4,02	20,12	33,1	36	18	18	18	-	+	+	+
12	RB	HW	1	1	-	-	146	18,2	-	-	28	45,7	-	-	21	110	-	-	21	110	-	-	21	21	-	-	-	-	-	-
13	RB	KO	1	1	1	-	90	-	-	-	247	-	-	-	4	-	14,5	71,2	4	14,5	71,2	-	41	41	41	-	-	-	-	-

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab.10-6: Fortsetzung

Betreiber	Standort	Ofenart	Anzahl der Öfen				HF -Emissionen (Ransbach – Baumbach, Teil 2/2)																Quellen-Höhe (m)				HF-Reinigung			
							mg m ⁻³				g h ⁻¹				kg a ⁻¹				Σ kg a ⁻¹											
							86	96	00	04	86	96	00	04	86	96	00	04	86	96	00	04								
14	RB	TO	2	2	2	2	0,2	3,64	3,6	3,3	2	29	28	10	18	249	248	87,9	29	249	399	195	11	17	17	17	+	+	+	+
		KO	-	1	1	1		3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-				8	8	8		-	-	-
		RO	1	2	2	2	0,3	2,9	2,9	1,2	1	19,1	16,5	13	11	151	160	107		151				17	17	17		+	+	+
15	RB	HW	3	-	-	-	56	-	-	-	67	-	-	-	51	-	-	-	51	-	-	-	37	-	-	-	-	-	-	-
16	RB	TO	-	5	5	5	-	2,29	1,5	10	-	33,2	36,0	285	-	265	297	2406	-	318	328	2423	-	59	59	59	-	+	+	+
		HW	-	1	1	1	-	1,68	0,3	0,5	-	16,5	5,3	5,6	-	53,6	31,3	17,8	-				-	18	18	18	-	+	+	+
17	RB	HW	-	3	3	3	-	1,30	0,2	-	-	11	1,0	-	-	11,7	6,0	9,16	-	11,7	6,0	9,16	-	15	15	15	-	-	-	-
18	RB	TO	-	1	1	1	-	1,1	1,1	1,3	-	4,2	4,2	7,2	-	34	33,6	58,5	-	34	33,6	58,5	-	18	18	18	-	-	-	-
19	RB	HW	-	1	1	1	-	3,6	2,5	5,3	-	23	12	13,4	-	85,9	44,0	34,4	-	85,9	44,0	34,4	-	15	15	15	-	-	-	-
20	RB	TO	-	2	2	2	-	-	4,8	-	-	-	33,6	-	-	-	202	327	-	-	202	327	-	14	14	14	-	-	-	-
		HW	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	12	12	-	-	-	-
21	RB	TO	-	1	1	-	-	3,57	0,3	-	-	35	2,1	-	-	305	9,7	-	-	305	9,7	-	-	37	37	-	-	-	-	-
41	RB	RO	-	3	3	3	-	5,0	2,1	3,1	-	54	25,4	32	-	385	290	257	-	385	290	357	-	18	18	18	-	-	-	-
42	RB	TO	-	1	1	1	-	-	1,1	1,3	-	-	4,2	7,2	-	-	33,6	58,4	-	-	33,6	58,4	-	18	18	18	-	-	-	-
																			Σ	Σ	Σ	Σ								
																			5353	2467	2013	4054								

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

Tab.10-7: Auswertung der Emissionserklärungen für das Gebiet Höhr-Grenzhausen im Zeitraum 1986 bis 2004 mit Angaben der Emissionsmassenströme, Quellenhöhe und Rauchgasreinigung.

Betreiber	Standort	Ofenart	Anzahl der Öfen				HF -Emissionen (Höhr – Grenzhausen)																Quellen- Höhe (m)				HF- Reinigung										
							mg m ⁻³				g h ⁻¹				kg a ⁻¹				Σ kg a ⁻¹																		
							86	96	00	04	86	96	00	04	86	96	00	04	86	96	00	04									86	96	00	04	86	96	00
22	HG	KO	4	4	-	-	56	-	-	-	90	-	-	-	64	28	-	-	64	28	-	-	22	22	-	-	-	-	-	-							
23	HG	KO	2	1	-	-	50	112	-	-	62	44,3	-	-	31	26	-	-	31	26	-	-	29	10	-	-	-	-	-	-							
24	HG	KO	1	1	-	-	49	-	-	-	47	-	-	-	29	11	-	-	29	11	-	-	24	-	-	-	-	-	-	-							
25	HG	KO	3	3	3	3	2,0	1,85	1,8	1,2	47	57,0	113	51	405	502	613	401	405	502	613	401	16	21	21	21	+	+	+	+							
		TO	1	1	1	1																									1	1	1	1	1	1	1
26	HG	KO	2	2	-	-	114	-	-	-	35	-	-	-	6	5	-	-	6	5	-	-	18	15	-	-	-	-	-	-							
																		Σ	Σ	Σ	Σ																
																		535	567	613	401																

Tab.10-8: Auswertung der Emissionserklärungen für das Gebiet Mogendorf und Umgebung im Zeitraum 1986 bis 2004 mit Angaben der Emissionsmassenströme, Quellenhöhe und Rauchgasreinigung.

Betreiber	Standort	Ofenart	Anzahl der Öfen				HF -Emissionen (Mogendorf u. Umgebung)																Quellens- Höhe (m)				HF- Reinigung			
							mg m ⁻³				g h ⁻¹				kg a ⁻¹				Σ kg a ⁻¹											
							86	96	00	04	86	96	00	04	86	96	00	04	86	96	00	04								
27	MO	TO	3	3	3	3	0,2	3,7	3,6	-	6,2	67,8	60,4	-	53	594	529	-	211	872	946	947	11	24	24	24	+	-	-	-
		RO	1	2	2	1	3,0	2,5	3,8	-	18,6	39,3	59,0	-	158	278	417	-												
28	MO	KO	3	3	3	3	39	-	-	-	52	-	-	-	18	-	40	-	18	-	40	40	21	21	21	21	-	-	-	-
29	MO	HW	2	2	-	-	54	-	-	-	109	-	-	-	107	17	-	-	107	17	-	-	34	34	-	-	-	-	-	-
		HW	2	2	-	-	52	-	-	-	121	-	-	-	96	-	-	-	96	-	-	-								
30	MO	TO	-	3	3	3	-	3,72	3,60	2,1	-	67,8	60,4	19,1	-	594	529	167	-	871	947	1148	-	24	24	24	-	-	-	-

Biomonitoring von Fluorwasserstoff: neue Ansätze zum Einsatz Höherer Pflanzen als Akkumulationsindikatoren

		RO	-	2	2	2	-	2,53	3,80	6,5	-	39,3	59,0	134	-	278	418	981	-				-	17	17	17	-	-	-	-
31	MO	TO	-	2	2	2	-	9,1	7,85	4,1	-	43,3	34	22,3	-	360	284	183	-	446	321	222	-	26	30	30	-	-	-	-
		HW	-	1	1	1	-	12,6	2,9	2,1	-	69,6	24,1	20,3	-	86,1	37,1	39	-				-	20	20	20	-	-	-	-
32	MO	HW	-	2	-	-	-	14,0	-	-	-	12,0	-	-	-	10,0	-	-	-	10,0	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-
43	MO	TO	-	2	2	2	-	3,3	2,06	0,3	-	10,5	10,9	1,47	-	39,5	32,4	4,55	-	39,5	32,4	4,55	-	19	19	19	-	-	-	-
																				Σ	Σ	Σ	Σ							
																				432	2255	2286	2361							

Tab.10-9: Auswertung der Emissionserklärungen für das Gebiet Ötzingen und Umgebung im Zeitraum 1986 bis 2004 mit Angaben der Emissionsmassenströme, Quellenhöhe und Rauchgasreinigung

Betreiber	Standort	Ofenart	Anzahl der Öfen		HF -Emissionen (Ötzingen u. Umgebung)																Quellen- Höhe (m)				HF- Reinigung					
					mg/m ³				g/h				kg/a				Σ kg/a													
					86	96	00	04	86	96	00	04	86	96	00	04	86	96	00	04									86	96
33	ÖÜ	TO	2	2	2	2	22	2,2	1,0	-	195	5,0	1,5	-	1546	40	11,7	5,41	1546	40	11,7	5,4	49	25	25	25	-	+	+	+
34	ÖÜ	TO	6	5	5	5	4,9	0,26	0,6	-	190	0,4	12,7	-	1598	3,3	105	234	1598	3,3	105	234	22	23	23	23	+	+	+	+
35	ÖÜ	TO	-	1	1	1	-	2,93	3,8	-	-	12,5	12,4	-	-	177	108	338	-	246	369	338	-	17	17	17	-	+	+	+
		RO	-	4	5	5	-	1,88	3,87	-	-	7,9	29,9	-	-	69	261		-				-	17	17	17	-	+	+	+
		HW	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-				-	-	-	22		+	+
36	ÖÜ	TO	-	2	2	2	-	0,41	0,9	-	-	8,0	15,3	-	-	70,3	134	348		70,3	134	348	-	18	18	18	-	+	+	+
37	ÖÜ	TO	-	2	1	1	-	0,40	20	-	-	4,7	168,8	-	-	8,65	1410	219	-	8,65	1410	219	-	7	7	7		+	+	+
38	ÖÜ	TO	-	2	2	2	-	1,39	0,65	-	-	36,7	27,2	-	-	321	238	1283	-	321	238	1283	-	22	22	22	-	+	+	+
39	ÖÜ	TO	-	3	3	1	-	-	2,25	1,3	-	-	4,3	7,4	-	318	37,4	65	-	318	42	80	-	12	12	12	-	-	-	-
		HW	-	2	2	1	-	-	1,65	2,8	-	-	3,3	2,7	-		4,6	15	-				-	15	15	15	-	-	-	-
40	ÖÜ	TO	-	-	-	1	-	-	-	1,4	-	-	-	60	-	-	-	483	-	-	-	483	-	-	-	5	-	-	-	-
																				Σ	Σ	Σ	Σ							
																				3144	1007	2310	2990							

Legende: HG Höhr-Grenzhausen, MO Mogendorf, ÖÜ Ötzingen und Umgebung, TO Tunnelofen, KO Kammerofen, HW Herdwagenofen
Die fehlenden Einträge deuten darauf hin, dass die betreffende Firma mittlerweile stillgelegt ist, bzw. keine Messwerte vorlagen.

VII

Lebenslauf

Name:

Peter Blanckart
geboren am 21.02.1962 in Koblenz
verheiratet; 2 Kinder: Leon (12), Cosmo (10)
Wohnsitz : Rheinstr. 15, 56068 Koblenz

Zeitlicher Werdegang:

von	bis	
August /69	Juli /73	Grundschule Koblenz / Karthause
August /73	Juni /78	Hauptschule Koblenz / Karthause
Juli /78	Februar /82	Ausbildung zum Elektroinstallateur bei der Stadt Koblenz, Maschinenamt <u>Abschluss</u> : Gesellenbrief, Elektroinstallateur
März /82	August /82	Tätigkeit als Elektroinstallateur Fa.GEWA
September /82	Juli /83	Berufsaufbauschule Koblenz <u>Abschluss</u> : Mittlere Reife
August /83	August /84	Fachoberschule Koblenz <u>Abschluss</u> : Fachhochschulreife
September /84	Februar /85	Tätigkeit als Elektroinstallateur
März /85	März /90	Studium an der Fachhochschule Koblenz im Fachbereich Elektrotechnik <u>Abschluss</u> : Dipl.-Ing. (FH)
April /90	Juni /90	Lateinamerika – Reise
September/90	Juni /92	Technischer Angestellter beim Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht, Mainz
Juli /93	Dezember /99	Technischer Angestellter, später Beamter beim Staatlichen Gewerbeaufsichtsamt, Koblenz

Januar /2000 Mai /07 Sachgebietsleiter bei der Struktur- und
Genehmigungsdirektion Nord (SGD Nord),
Regionalstelle Gewerbeaufsicht, Koblenz

Seit Juni 2007 Bereichsleiter bei der Struktur- und
Genehmigungsdirektion Nord (SGD Nord),

Berufsbegleitend

Oktober /99 Oktober /03 Studium an der Universität Koblenz-Landau im
Fachbereich Naturwissenschaften, WFAU,
-Postgradualer Fernstudiengang-
Abschluss: Diplom - Umweltwissenschaftler

Seit Oktober 2004 Mitglied als Begleitender Sachverständiger im
Ausschuss VDI 2585 „Emissionsminderung –
Keramische Industrie“ bei der Kommission zur
Reinhaltung der Luft im VDI und DIN –
Normenausschuss KRdL

Seit Oktober 2004 Kontaktperson bei der Bearbeitung von BVT-
Merkblätter im Bereich 21 – Keramische
Industrie und Ansprechpartner des Bundeslandes
Rheinland – Pfalz für das Umweltbundesamt
-UBA-, Dessau

VDI und DIN – Normenausschuss KRdL, Berufungsurkunde

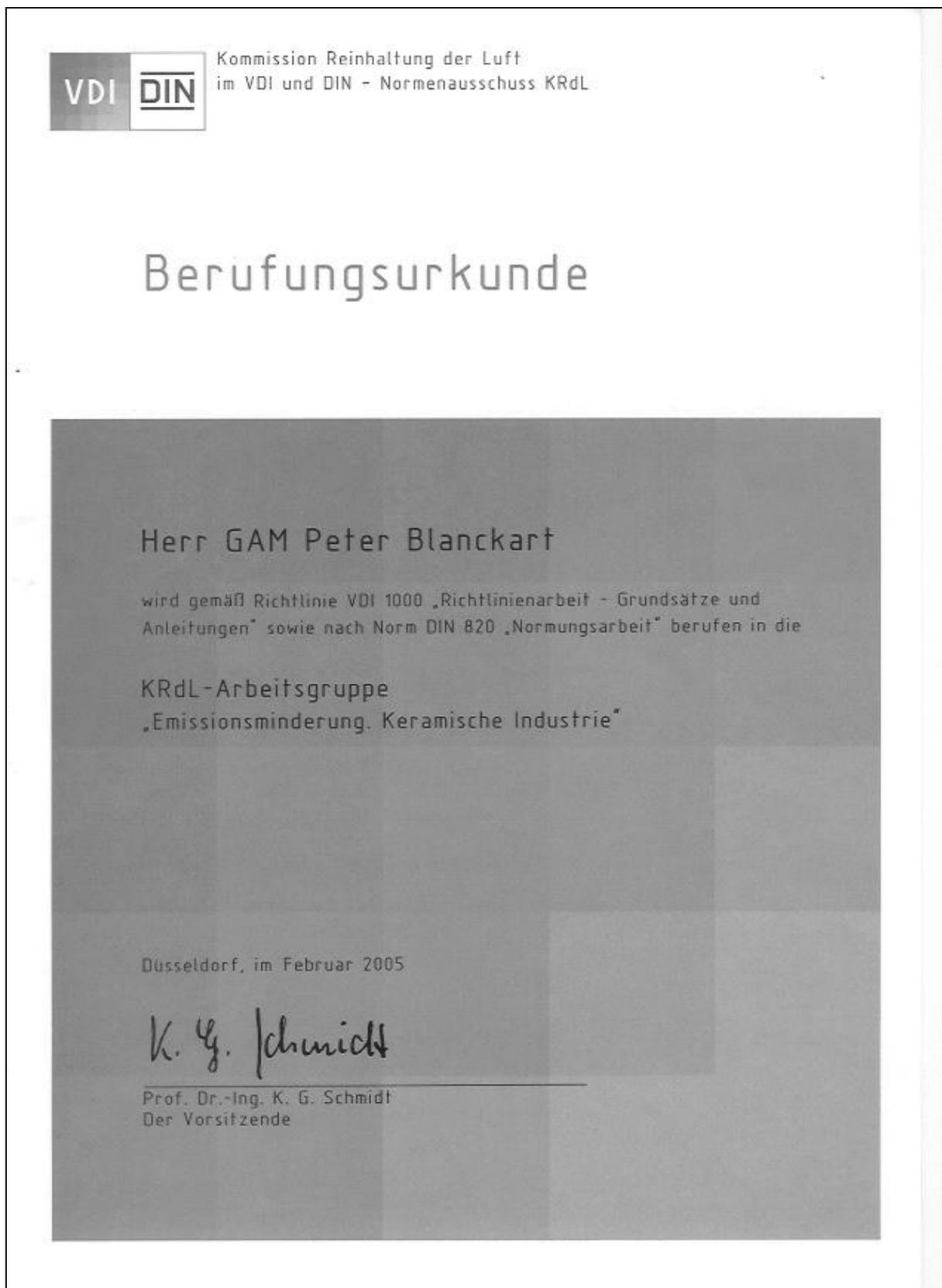


Abb. 10-7.: Berufungsurkunde der KRdL Arbeitsgruppe für Peter Blanckart