

TEXTE

23/2016

# Zuordnung und Quantifizierung der Dioxineinträge auf dem Luftpfad mittels Betrachtung der emissionsseitigen und immissionsseitigen Kongenerenmuster

Kurzfassung



TEXTE 23/2016

Umweltforschungsplan des  
Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3712 65 407 2  
UBA-FB 002277

**Zuordnung und Quantifizierung der  
Dioxineinträge auf dem Luftpfad mittels  
Betrachtung der emissionsseitigen und  
immissionsseitigen Kongenerenmuster  
Kurzfassung**

von

Ulrich Quass, Jessica Meyer, Thomas Kuhlbusch  
Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. Duisburg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

# Impressum

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
info@umweltbundesamt.de  
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

**Durchführung der Studie:**

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.  
Bliersheimer Str. 58-60  
47229 Duisburg

**Abschlussdatum:**

März 2015

**Redaktion:**

Fachgebiet II 4.2 Beurteilung der Luftqualität  
Ute Dauert

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/zuordnung-quantifizierung-der-dioxineintraege-auf>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, März 2016

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3712 65 407 2 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

## **Kurzbeschreibung**

Ziel der vorliegenden Studie war es, die in Bund und Ländern existierenden Informationen über Immissionen, Depositionen und Emissionen von PCDD/F und PCB im Hinblick auf die zu Grunde liegenden Quellprozesse auszuwerten. Dabei wurden sowohl die in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder vorhandenen als auch zusätzliche, im Rahmen des Projektes bei den Ländern erhobene Datenbestände genutzt. Der Schwerpunkt wurde dabei auf quellferne und nicht unmittelbar emittentennahe (vor-)städtische Messorte gelegt.

Eine Prüfung der Datenverfügbarkeit und -qualität zeigte eine Reihe von Defiziten auf, insbesondere hinsichtlich der Anzahl von Messungen für PCDD/F-Immissionen und dioxinähnliche PCB an quellfernen Messorten.

Die verfügbaren Daten wurden durch Cluster- und Distanzanalysen der Stoffprofile (Kongeneren- bzw. Homologenmuster) auf Ähnlichkeiten und Unterschiede untersucht. Darüber hinaus wurden dafür geeignete Teildatenbestände einer Faktoranalyse mit der Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF) unterzogen. Die ermittelten Faktoren wurden anschließend in einer speziell entwickelten Vorgehensweise durch multivariate Ähnlichkeitsanalyse mit Emissionsprofilen verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass die neue Vorgehensweise einer PMF-Modellierung grundsätzlich geeignet ist, Quelltypen und in einzelnen Fällen auch lokal relevante Quellen zu identifizieren und ihre Beiträge zu quantifizieren. Auswertungsgrenzen ergeben sich jedoch durch das beschränkte Stoffspektrum (keine quellspezifischen Marker) und die geringe Zeitauflösung der Messungen (Monatsmittel). Dies führt insbesondere für quellferne Messorte nur zu einer limitierten Aussagekraft der Methode.

Die Studie zeigt, dass die derzeit für den Abgleich mit Jahreszielwerten erhobenen Daten für sichere Aussagen über Trends und Ursachen der Einträge von PCDD/F und dl-PCB im quellfernen Raum nicht ausreichen und es einer speziell auf diese Fragestellung ausgerichteten Messstrategie bedarf.

## **Abstract**

This study aimed at an evaluation of existing data for deposition and ambient air concentrations of PCDD/F and PCB for their informational content regarding the associated source processes. Investigated data comprised those already stored in the so-called "POP-Dioxin Datenbank des Bundes und der Länder" database as well as additional information collected within this study from the German Länder authorities. The focus was put towards rural and (sub)urban sites which are not deemed to be heavily influenced by local sources.

Checks on data availability and quality showed a number of deficits, mainly regarding the number of measurements of PCDD/F and dioxin-like dl-PCB in rural/remote areas.

The available data was evaluated by cluster and distance analyses of the compound profiles (congener and homologue patterns) for similarities and differences. Suitable subsets were subjected to a factor analyses by means of positive matrix factorization (PMF). The factors revealed were compared to emission profiles by multivariate similarity analysis in a specifically developed approach. The results show that the new procedure is basically capable of identifying source types and, in some cases, to specify the impact of defined local sources. Limits arise however from the constrained compound spectrum (no source specific tracers) and low time resolution (monthly means). This leads to a limited power of the method in particular for remote and rural measurement sites.

The study hence shows that monitoring data currently collected to check compliance with ambient air and deposition target values are not suited to reveal sound information on trends and causes for the contamination by PCDD/F and dl-PCB in rural and remote areas and thus highlights the need for a dedicated monitoring strategy.

## *Hintergrund und Zielsetzung*

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) und dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dl-PCB) zählen zu den in der Stockholm-Konvention geregelten persistenten organischen Schadstoffen. Während erstere als unbeabsichtigte Nebenprodukte in einer Vielzahl von industriellen und nicht-industriellen Prozessen entstehen und freigesetzt werden können, stammen PCB-Belastungen in Deutschland heute im Wesentlichen aus noch im Gebrauch befindlichen Altprodukten (z.B. Fugendichtungen, Anstriche) oder aus kontaminierten Umweltkompartimenten (z.B. Altlasten). Immer wieder kommt es auch zu Freisetzungen nach (zumeist unbeabsichtigtem und oft zunächst unbemerktem) Import dieser Schadstoffe, z.B. als Kontamination von Futtermittelzusätzen oder in Form von Produkten und Abfällen, die in Deutschland einer Aufarbeitung und Entsorgung unterzogen werden.

Trotz deutlicher Emissionsminderungen von PCDD/F und PCB in den zurückliegenden 25 Jahren blieb die dementsprechende Änderung für manche Kompartimente, insbesondere in Futter- und Lebensmitteln, hinter den Erwartungen zurück. Auch kommt es immer wieder zu Fällen erhöhter Belastung von Lebensmitteln, deren Ursache nicht in allen Fällen geklärt werden kann. In Produkten aus extensiver Nutztierhaltung stammt die wesentliche Toxizitätsbezogene Kontamination von den dl-PCB.

Dies wirft die Frage nach der Bedeutung des Luftpfades für den Eintrag dieser Stoffe auf: Sind die bekannten atmosphärischen Emissionsquellen tatsächlich noch aktiver als angenommen, sind neue Quellen hinzugekommen, die so in den bisherigen Betrachtungen nicht berücksichtigt wurden, wie z.B. die zunehmende Nutzung von Holz für Heizzwecke, oder wird "nur" ein kontinuierlicher Kreislauf persistenter Ablagerungen aus früheren Emissionen beobachtet?

Ziel des vorliegenden Projektes war es daher, ausgehend von den bei Bund und Ländern verfügbaren Immissions-, Depositions- und Emissionsdaten eine Zuordnung der gemessenen Immissionskonzentrationen bzw. Depositionen zu möglichen bekannten Quellen vorzunehmen bzw. die Daten auf Indizien für bisher nicht berücksichtigte, unbekannte Einträge in die Atmosphäre zu untersuchen. Dabei standen insbesondere die Einträge an quellfernen und urbanen Messorten im Vordergrund, für die, anders als bei industriell geprägten Standorten, keine unmittelbaren Informationen über mögliche lokale Emittenten vorlagen.

## *Vorgehensweise*

Zur Bearbeitung der Aufgabenstellung wurden zunächst die verfügbaren Daten (Immission, Deposition, Emission) gesichtet und im Hinblick auf ihre Plausibilität und Kohärenz überprüft, ergänzt und ggf. korrigiert. Die qualitätsgesicherten Daten für Immission bzw. Deposition wurden anschließend einer Analyse hinsichtlich der Belastungsunterschiede zwischen ländlichen und städtischen Messorten, der Belastungstrends und der Beiträge von PCDD/F bzw. dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ-Wert unterzogen. Die Daten wurden weiterhin in Profilanteile (prozentuale Anteile der Einzelsubstanzen an der jeweiligen Summe, separat für Kongenerengruppen und Homologensummen) umgerechnet und diese mittels Ähnlichkeitsanalysen auf Variabilitäten und Übereinstimmungen hinsichtlich unterschiedlicher Standort-Typen (ländlich bzw. urban) und Messperioden untersucht. Anhand dieser Analysen wurden die Datenbestände ausgesucht, die für eine Quellenzuordnung mittels Faktoranalyse (Positiv-Matrix-Faktorisierung, PMF) geeignet waren. Die resultierenden Faktorprofile wurden durch Ähnlichkeitsvergleich mit den verfügbaren Emissionsprofilen Quellen bzw. Quelltypen zugeordnet. Für den Abgleich der Profile kam dabei eine im Projekt entwickelte spezielle Prozedur unter Berücksichtigung der Kompositionsdatenstatistik zur Anwendung.

Soweit Auswertungen nicht anhand der Einzelstoffe, sondern auf der Basis von Toxizitäts-Äquivalenzwerten (TEQ) durchgeführt wurden, geschah dies durchgängig mit den von der Weltgesundheitsorganisation im Jahr 2005 festgelegten Toxizitätsäquivalenz-Faktoren (TEF) (Van den Berg, et al. 2006). Soweit möglich und sinnvoll, wurden alle Auswertungen unter Anwendung robuster Statistik (z.B. durch Verwendung der Mediane statt Mittelwerte) durchgeführt, um den Einfluss von extremen Einzelwerten zu minimieren.

#### *Datenverfügbarkeit und –qualität (Immission, Deposition)*

Für die Bearbeitung der Aufgabenstellung wurden die in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder enthaltenen Messwerte für die beiden Kompartimente und zwei Stoffklassen zur Verfügung gestellt. Dieser bereits umfangreiche Datensatz wurde im Rahmen des Projektes in erheblichem Maße durch weitere Datenbestände aus den Ländermessnetzen, insbesondere aus Sachsen-Anhalt und Nordrhein-Westfalen, ergänzt. Diese Bundesländer betreiben auch gegenwärtig noch Messprogramme für die in Frage stehenden Komponenten.

Die der eigentlichen Auswertung vorgelagerte Qualitätsprüfung der Daten führte zu wichtigen Hinweisen auf Unplausibilitäten und Fehlermöglichkeiten bei der Datenprozessierung. Soweit es im Hinblick auf die durchzuführenden Auswertungen, insbesondere die Quellenzuordnung, möglich und notwendig war, wurden fehlerhafte Daten korrigiert. Nicht korrigierbare Daten wurden aus dem Arbeitsdatensatz ausgesondert.

Da quellferne bzw. nicht unmittelbar belastete Räume im Fokus der Fragestellung standen, wurden die Detailauswertungen im Wesentlichen auf ländliche, ländlich stadtnahe, vorstädtische und städtische Hintergrundstationen (im Folgenden „LHSH-Messorte“ genannt) beschränkt, die diese Kriterien entsprechend ihrer Kategorisierung gemäß des EU-Durchführungsbeschlusses 2011/850/EU oder anhand einer im Projekt vorgenommenen Einschätzung ihrer Lage (nach den zuvor genannten Kriterien) erfüllen. Explizit als Belastungsschwerpunkte ausgewiesene Messorte in der Nähe bekannter Emittenten wurden nicht berücksichtigt.

Eine Sichtung der Datenverfügbarkeit für die so ausgewählten LHSH-Messorte zeigte eine große Heterogenität hinsichtlich der gemessenen Komponenten, Kompartimente und der zeitlichen und räumlichen Verteilung. An den meisten Messorten wurden jeweils nur zeitlich begrenzte Messkampagnen (ein bis zwei Jahre) durchgeführt, wobei der Großteil dieser Projekte in der Zeit vor dem Jahr 2000 stattgefunden hat. Längere Messreihen existieren nur für wenige Messorte in Hessen, Nordrhein-Westfalen, Sachsen-Anhalt, Thüringen sowie im Messnetz des Umweltbundesamtes (UBA). Nach der Einstellung der seit Beginn der 1990er Jahre durchgeführten Messungen in Hessen im Jahr 2006 und in Thüringen im Jahr 2010 führen derzeit nur noch das UBA, Nordrhein-Westfalen und Sachsen-Anhalt ihre Messungen weiter, wobei jedoch das Komponentenspektrum oft eingeschränkt ist und zusätzlich weitere Unterschiede hinsichtlich der Probenahmefrequenz und -methoden zwischen den Messnetzen bestehen.

Die Messdaten lagen ganz überwiegend als Monatsmittel vor, in einzelnen Messreihen auch mit längeren oder kürzeren Probenahmezeiten. Lediglich für Hessen existieren Messreihen von Kurzzeitwerten (72h), die im Abstand von ca. 10 Tagen erhoben wurden. Zur Vereinheitlichung wurden die von Monatsmitteln abweichenden Daten den zentralen Monaten zugeordnet bzw. auf Monatsmittel aggregiert. Die monatliche Zeitauflösung erlaubte somit zwar saisonale Betrachtungen, andere für die Quelleninterpretation wichtige Plausibilitätsauswertungen wie Windrichtungsabhängigkeiten, Wochen- und Tagesgänge waren jedoch nicht möglich.

Im Hinblick auf **Messorte im quellfernen Raum** erbrachte die Datensichtung, dass aktuell zusätzlich zu den UBA-Stationen nur noch ein Messort in Nordrhein-Westfalen (Simmerath, Eifel) und einer in Sachsen-Anhalt (Zartau) betrieben werden. Während das UBA Immissions- und

Depositions-Messungen ausschließlich der Indikator-PCB (zuzüglich eines dioxinähnlichen (dl)-Kongeners, PCB118) im Rahmen der EMEP-Messverpflichtungen durchführt, werden an den anderen beiden Stationen nur Depositionen für PCDD/F und PCB erfasst, jedoch keine Immissionen. Neben diesen längeren Messreihen waren seit 2005 lediglich noch Daten aus einer Kurzzeit-Kampagne 2008/2009 in Niedersachsen (mehrere ländliche und ländlich-stadtnahe Messorte) verfügbar.

Auch der Bestand an Messungen in städtischer Umgebung ohne a priori bekannte besondere industrielle Belastung ist begrenzt: neben Erfurt in Thüringen, wo zwischen 1991 und 2010 kontinuierlich gemessen wurde, und Orten in Sachsen-Anhalt (1997- 2013) liegen Messdaten für die letzten 10 Jahre nur noch für vorstädtische Messorte in Niedersachsen sowie zwei Messorte in Nordrhein-Westfalen (Dortmund und Essen) vor. Für die letztgenannten Messorte ergaben die weiteren Auswertungen allerdings deutliche Hinweise auf industriell bedingte Belastungen, so dass auch diese für PCDD/F und PCB nicht als typische städtische Hintergrundmessorte angesehen werden können.

Im Vergleich zu PCDD/F liegen besonders wenige Messdaten für dl-PCB vor, da traditionell der Schwerpunkt auf der Erfassung der PCB-Gesamtbelastung durch Messung von Indikator-Kongeneren lag und komplette dl-PCB-Messungen erst etwa ab dem Jahr 2000 (städtische Messorte) bzw. 2003 (ländliche Messorte) in die Messprogramme aufgenommen wurden.

Regressionsrechnungen zwischen der Gesamt-PCB-Konzentration (5fache Summe der Indikator-PCB) und dem dl-PCB-TEQ ergaben Regressionskoeffizienten kleiner 0,6 und deutlich unterschiedliche Steigungen der Regressionsgeraden für quellferne und städtische Umgebung. Die Lücken bei den dl-PCB lassen sich somit nicht durch Rückrechnung aus den ggf. vorhandenen Indikator-PCB auffüllen.

#### *Datenverfügbarkeit und –qualität (Emission)*

Die Anzahl der verfügbaren Emissionsprofile in der Datenbank des UBA konnte sowohl durch zusätzliche Datenerhebungen bei den Ländern, als auch durch Einspielung von geeigneten Daten aus der wissenschaftlichen Literatur signifikant erhöht werden (von 192 auf 504 gemessene Proben). Da bei Emissionsmessungen zumeist drei nacheinander gezogene Proben analysiert werden und für einige Quellen Mehrfachmessungen aus verschiedenen Jahren vorlagen, spiegelten die verfügbaren Daten insgesamt 161 unterschiedliche Einzel-Emissionsprofile wider (davon nur PCDD/F: 125, nur PCB: 9, beide Stoffklassen: 27). Abgesehen von den aus der Literatur entnommenen Daten und einigen wenigen Messungen aus anderen Bundesländern (Sachsen, Thüringen) stammte der größte Teil der Emissionsdaten aus Nordrhein-Westfalen und Sachsen-Anhalt. Die Emissionsdaten aus Nordrhein-Westfalen umfassten (bis auf eine) nur Emissionsmessungen zwischen den Jahren 2000 bis 2011. Demgegenüber stammten die Messungen aus Sachsen-Anhalt aus der Periode 1992 bis 1999.

Die weitere Datensichtung zeigte, dass in den Profilen oft Messwerte für einzelne Stoffe fehlten bzw. durch Bestimmungsgrenzen ersetzt waren. So wiesen z.B. nur 89 der insgesamt 152 PCDD/F-Werte enthaltenden Emissionsprofile hinreichend vollständige Angaben für Kongenere und Homologensummen auf, während die übrigen jeweils nur bezüglich eines ihrer Teilprofile (Kongenere bzw. Homologensummen) zu Vergleichen herangezogen werden konnten. Im Fall der insgesamt 36 Emissionsdaten mit PCB-Werten gab es keinen Datensatz in dem alle drei Teilprofile (dl-Kongenere, Indikator-Kongenere bzw. Homologensummen) komplett waren.

Die teilweise Unvollständigkeit von Teilprofilen führt dazu, dass alle auf Ähnlichkeitsanalysen beruhenden Auswertungen jeweils separat auf die Teilprofile bezogen vorgenommen werden mussten.

Vergleiche der Immissions- und Depositionsbelastung bezogen auf Trends, Unterschiede zwischen ländlichen und städtischen Messorten sowie auf saisonale Einflüsse

**Zeitliche Trends**

Trendanalysen von langjährigen Messreihen wurden durchgeführt um aufzuzeigen, ob ein aufgrund der in den letzten Jahren implementierten Minderungsmaßnahmen erwarteter Rückgang der Belastung erfolgt ist, oder ob sich Hinweise auf einen temporären oder dauerhaften Anstieg der Emissionen ergeben. Die Auswertungen wurden anhand der WHO<sub>2005</sub>-TEQ-Werte durchgeführt und führten zu nachfolgenden Resultaten:

Lineare Trendkoeffizienten (WHO<sub>2005</sub>-TEQ, ab 2005)

Messort	Periode	PCDD/F IMM		PCB-IMM		PCDD/F DEP		PCB DEP	
		fg/m <sup>3</sup> TEQ/Jahr				pg/m <sup>2</sup> d TEQ/Jahr			
		MW	CI	MW	CI	MW	CI	MW	CI
NW_20	2005-2013	nv	nv	nv	nv	+0,05 ns	-0,14 +0,25	<b>+0,03</b> *	+0,01 +0,05
ST_18	2005-2013	nv	nv	nv	nv	-0,02 ns	-0,16 0,2	-0,01 ns	-0,03 0,01
NW_01	2005-2013	<b>-0.89</b> ***	-1,54 -0,41	<b>-0.38</b> **	-0,74 -0,13	<b>-0,2</b> *	-0,39; -0,01	<b>-0,25</b> ***	-0,51 -0,12
NW_07	2005-2013	+0,25 ns	-0,34 +0,95	<b>+0,38</b> **	+0,15 +0,57	+0,07 ns	-0,13 +0,27	<b>+0,09</b> *	-0,01 +0,21
TH_02	2005-2009	-0,06 ns	-2,67; +2,65	nv	nv	-0,07 ns	-0,23 +0,13	nv	nv
ST_06	2005-2012	nv	nv	nv	nv	<b>-0,84</b> **	-1,78 -0,25	0 ns	-0,05 +0,04
ST_07	2009-2013	nv	nv	nv	nv	-0,14 ns	-1,44 +0,66	-0,04 ns	-0,17 +0,09
ST_09	2005-2007	nv	nv	nv	nv	-1,14 ns	-2,27 +0,9	-0,04 ns	-0,35 +0,65
ST_19	2006-2013	nv	nv	nv	nv	0,06 ns	-0,12 +0,46	0 ns	-0,03 +0,04
ST_20	2006-2013	nv	nv	nv	nv	-0,11 ns	-0,36 +0,18	0,1 ns	-0,05 0,04

MW: jährlichen Änderungsrate (Mittelwert); CI: 95%-Konfidenzintervall (95); nv: nicht verfügbar, ns: nicht signifikant; \*\*\*, \*\*, \*:signifikant für p<0,001, 0,01 bzw. 0,05  
negative Koeffizienten sind kursiv gedruckt; Fettdruck: signifikante Trends

- ▶ Für die **PCDD/F-Immissionskonzentrationen und -Depositionen** ist zwischen den Jahren 1990 und 2000 für alle ländlichen und städtischen Messorte mit Langzeit-Messprogrammen ein deutlicher Rückgang zu verzeichnen, der sich in den Folgejahren in abgeschwächter Form fortsetzt. Dieser Trend ist bei den Konzentrationen zumeist deutlicher ausgeprägt als bei den Depositionen.
- ▶ Ab 2005 lässt sich für die meisten Messorte, an denen die Messreihen fortgeführt wurden (Nordrhein-Westfalen, Sachsen-Anhalt, Thüringen), eine Stagnation der PCDD/F-Belastungen erkennen. Ausnahmen sind die Messorte Dortmund (NW\_01) und Aschersleben (ST\_06), an

denen die PCDD/F-Immissionskonzentration und -Deposition weiter signifikant rückläufig sind:

- Für die **PCB-Einträge** ließ sich der Langzeittrend seit 1990 aufgrund lückenhafter Daten nur teilweise ermitteln.

**Immissionskonzentration:** Der Verlauf der Gesamt-PCB-Konzentration zeigt ähnlich wie bei den PCDD/F einen deutlichen Rückgang in der Dekade bis zum Jahr 2000, der sich danach an ländlichen Messorten weiter fortsetzt, während sich für städtische Messorte insgesamt ein insignifikanter Trend ergibt. Auf WHO<sub>2005</sub>-TEQ bezogen ist eine Auswertung nur für städtische Messorte und erst ab dem Jahr 2000 möglich. Im Mittel über alle städtischen Messorte mit dl-PCB-Messungen (Dortmund, Essen, Erfurt) zeigt sich ab 2001 eine indifferente Entwicklung, wobei für Dortmund und Erfurt insgesamt ein leicht fallender, für Essen ein geringfügig ansteigender Trend zu verzeichnen ist.

Anders wird das Bild bei Betrachtung der jüngeren Entwicklung ab 2005. Am Messort Dortmund wurde für diese Periode ein signifikanter jährlicher Rückgang der Konzentrationen um  $-0.4 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^3$  ermittelt (bei Medianwert von  $6,8 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^3$ ). Dieser Trend dürfte jedoch hauptsächlich auf den Rückgang - nach zwischenzeitlich (2004-2009) deutlichem Anstieg - der PCB-Belastung durch Emissionen aus schrottverwertenden Industriebetrieben im Dortmunder Hafengebiet zurückzuführen sein. Daher bildet dieser Trend nicht den Langzeittrend ab, der für den Messort Dortmund folglich nicht eingeschätzt werden kann.

Für den urbanen Messort Essen wurde hingegen eine statistisch signifikante Zunahme der PCB-Belastung um jährlich ca.  $+0,4 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^3$  (bei Median von  $5,4 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^3$ ) ermittelt.

**Deposition:** für *städtische Messorte* (Gesamt-PCB) ergibt sich wiederum das Bild stark zurückgehender Belastungen in den 1990er Jahren mit stagnierenden Werten ab 2001. Die etwa ab dem Jahr 2000 ermittelbaren WHO<sub>2005</sub>-TEQ-Werte weisen im Durchschnitt ebenfalls keinen Trend auf, sind aber von Ort zu Ort sehr verschieden.

Betrachtet man nur die WHO<sub>2005</sub>-TEQ ab 2005, so weist der urbane Messort in Dortmund – analog zur Immissionskonzentration – einen signifikant abnehmenden Trend auf ( $-0,3 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$  pro Jahr, Median  $2,6 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$ ). Für den Messort Essen wurde wiederum ein Anstieg der Belastung von  $+0.1 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$  pro Jahr bei medianer Deposition von  $1,8 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$  errechnet.

- Der über *alle ländlichen Stationen* gemittelte und signifikant ansteigende Gesamt-PCB-Median wird von den kontinuierlichen Daten des Messortes Simmerath, Eifel geprägt, da ansonsten hauptsächlich punktuelle Messungen existieren. Ohne Berücksichtigung des Messortes Simmerath, Eifel ergibt sich weder für die Gesamt-PCB noch für WHO<sub>2005</sub>-TEQ ein statistisch signifikanter Langzeit-Trend.

Am quellfernen Messort Simmerath, Eifel zeigte sich (mit hoher Signifikanz,  $p < 0,01$ ) ein jährlicher Anstieg der PCB-Deposition von  $+0,03 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$  (bei Medianwert  $0,6 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$ ). Angaben zur Immission liegen für diesen Messort nicht vor. Am Messort Zartau in Sachsen-Anhalt (2005-2013) ist hingegen für dl-PCB kein signifikanter Trend erkennbar (Median  $0,3 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$ ).

Insgesamt ließ sich somit für die PCDD/F generell kein Hinweis auf eine Umkehr des Trends zu rückläufigen Immissionskonzentrationen und Depositionen finden. Die zumeist stagnierenden, in Einzelfällen auch weiter rückläufigen Belastungen sprechen aber gegen die Hypothese, dass neue Quellen bzw. ansteigende Aktivitäten bekannter Quellen markant zur Belastung mit PCDD/F beitragen.

Bezüglich der dl-PCB stellt sich die Situation komplexer dar. Dem auch hier bis Ende der 1990er Jahren zumeist beobachtbaren Rückgang der Belastungen folgten je nach Messort stagnierende, temporär zu- und wieder abnehmende sowie auch kontinuierlich zunehmende Trends. Die lokal in Dortmund aufgetretene vorübergehende Zunahme der dl-PCB-Belastungen (sowohl Konzentration als auch Deposition) steht aller Wahrscheinlichkeit nach im Zusammenhang mit den auch in der Literatur dokumentierten Emissionen aus dem Dortmunder Hafengebiet [**P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011**]. Der signifikante – wenngleich geringe – langjährige Anstieg der dl-PCB-Deposition am Hintergrund-Messort Eifel weist zusätzlich auf eine sich großräumig auswirkende Zunahme von dl-PCB-Emissionen hin. In Anbetracht der Lage des Messortes in der Nähe zur belgischen Grenze und der westlichen Hauptwindrichtung ist ein Beitrag durch grenzüberschreitenden Ferntransport hier wahrscheinlich. Ohne weiterführende Untersuchungen kann diese Vermutung jedoch nicht belegt werden.

### ***Durchschnittliche Belastung 2005 bis 2013***

Um weitere Hinweise auf ggf. existierende lokale Zusatzbelastungen abzuleiten, wurden die Belastungsniveaus zwischen ländlichen und städtischen Messorten verglichen. Diese Vergleiche wurden auf die Periode ab 2005 sowie die Auswertung der WHO<sub>2005</sub>-TEQ beschränkt und erbrachten folgende Befunde:

- ▶ Die PCDD/F-Immissionskonzentrationen sind in Städten und an quellfernen Messorten nicht signifikant verschieden. Die medianen Belastungen liegen im quellfernen Raum zwischen ca. 5 und ca. 25 fg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>3</sup>, in den Städten zwischen ca. 12 und ca. 16 fg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>3</sup>.
- ▶ Die mediane PCDD/F-Deposition an quellfernen Messorten ist unterschiedlich und reicht von 0,65 bis 1,6 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d für Messorte in Hessen, Niedersachsen und Sachsen-Anhalt. Größere Variabilität und im Mittel höhere Belastungen zeigen sich an (vor-)städtischen Messorten mit medianen Werten zwischen 0,75 und 4,0 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d.
- ▶ Auffällig ist die hohe PCDD/F-Deposition von 4,7 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d am quellfernen Messort Simmerath, Eifel (NW\_20), die selbst den höchsten Wert der städtischen LSH-Messorte (Zorbau (ST\_09), Sachsen-Anhalt) übertrifft. Auch in weiteren Auswertungen zeigt sich die für quellferne Messorte untypische Charakteristik des Messortes in der Eifel.
- ▶ Bei den dl-PCB-Immissionen liegen für die städtischen Messorte in Nordrhein-Westfalen höhere Belastungen (Mediane 5,4 bzw. 6,8 fg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>3</sup>) vor als an den ländlichen Messorten in Niedersachsen und im städtischen Umfeld von Erfurt TH\_02 (Mediane 1,5 bis 2,1 fg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>3</sup>).
- ▶ Für die dl-PCB-Deposition im ländlichen Raum liegen Messwerte nur für Niedersachsen (aus 2008/2009) sowie für die Eifel und Zartau (ST\_18) vor. Die Mediane liegen mit 0,27 bis 0,57 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d nahe beieinander; erneut wurde die höchste Belastung am Messort in der Eifel verzeichnet.
- ▶ Für (vor-)städtische Messorte ergibt sich ein Depositionsbereich zwischen 0,3 und 2,6 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d, wobei das Maximum dem Messort Dortmund (NW\_01) zugeordnet ist. In Essen (NW\_07) liegt die mediane dl-PCB-Deposition bei ca. 1,8 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d. Alle anderen städtischen Messorte weisen deutlich geringere Werte zwischen 0,3 und 0,6 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d auf und sind somit vergleichbar zu den ländlichen Messorten.

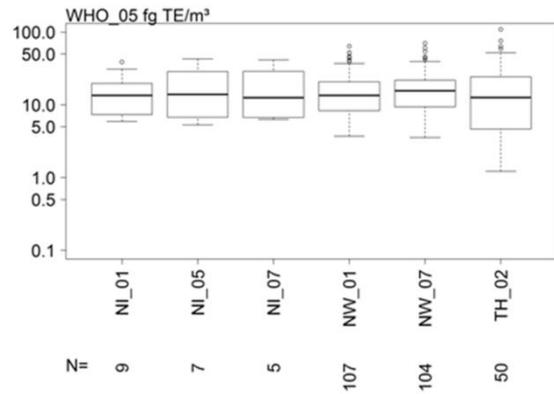
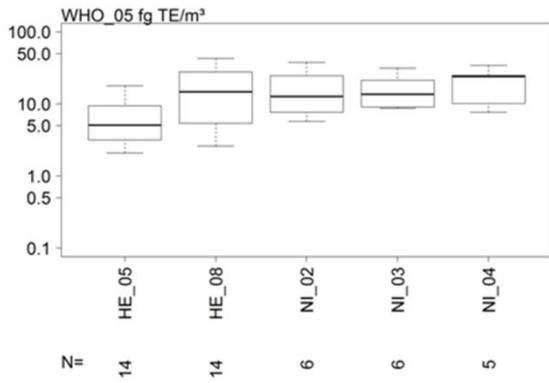
Aus den Befunden folgt, dass lokale PCDD/F-Quellen im städtischen Umfeld primär durch Emissionen wirken, die nicht nachweisbar zu erhöhten Immissionen sondern lediglich zu erhöhten Depositionswerten führen und somit vermutlich vor allem durch Grobstaub emittierende Prozesse (z.B. Materialumschlag, Aufwirbelung) verursacht werden. Im Falle der dl-PCB zeigt sich am Beispiel der städtischen Messorte in Nordrhein-Westfalen dagegen auch eine lokale Beeinflussung der Immissionskonzentrationen. Die städtischen Messorte in Nordrhein-Westfalen heben sich durch erhöhte dl-PCB-Immissionskonzentration und -Deposition von denen anderen Städten ab. Für Dortmund (NW01) erklärt sich dies insbesondere durch die Zunahme der Belastung in der Dekade 2000-2010, vermutlich im Zusammenhang mit den bekannt gewordenen Emissionen aus dem Dortmunder Hafengebiet (P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011).

Vergleich der Konzentrationen bzw. Depositionen nach Standortumgebung

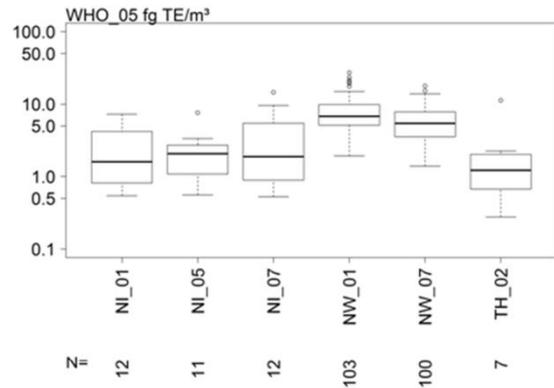
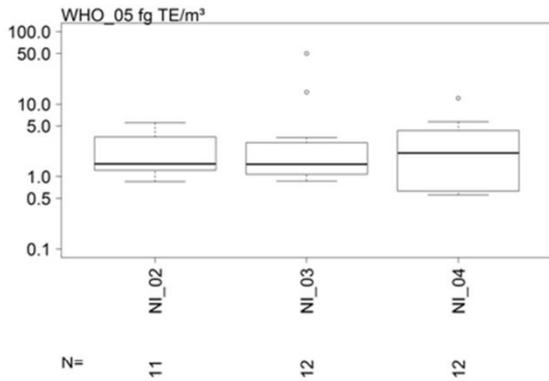
**LÄNDLICH-QUELLFERNE UMGEBUNG**

**STÄDTISCHE UMGEBUNG**

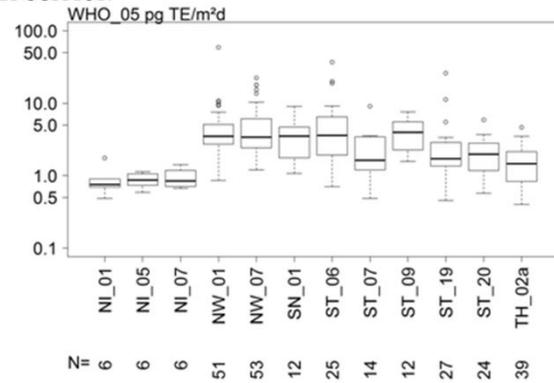
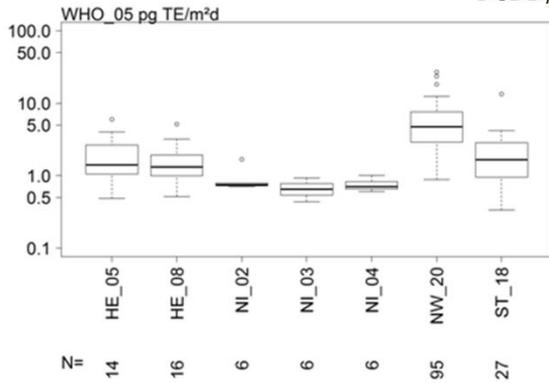
**PCDD/F-IMMISSION**



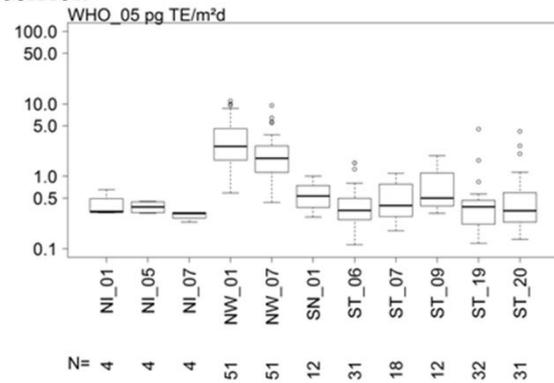
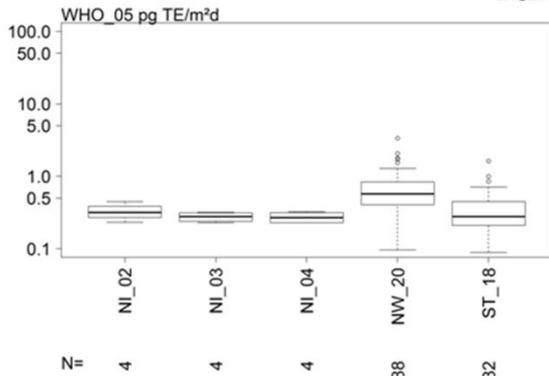
**PCB-IMMISSION**



**PCDD/F-DEPOSITION**



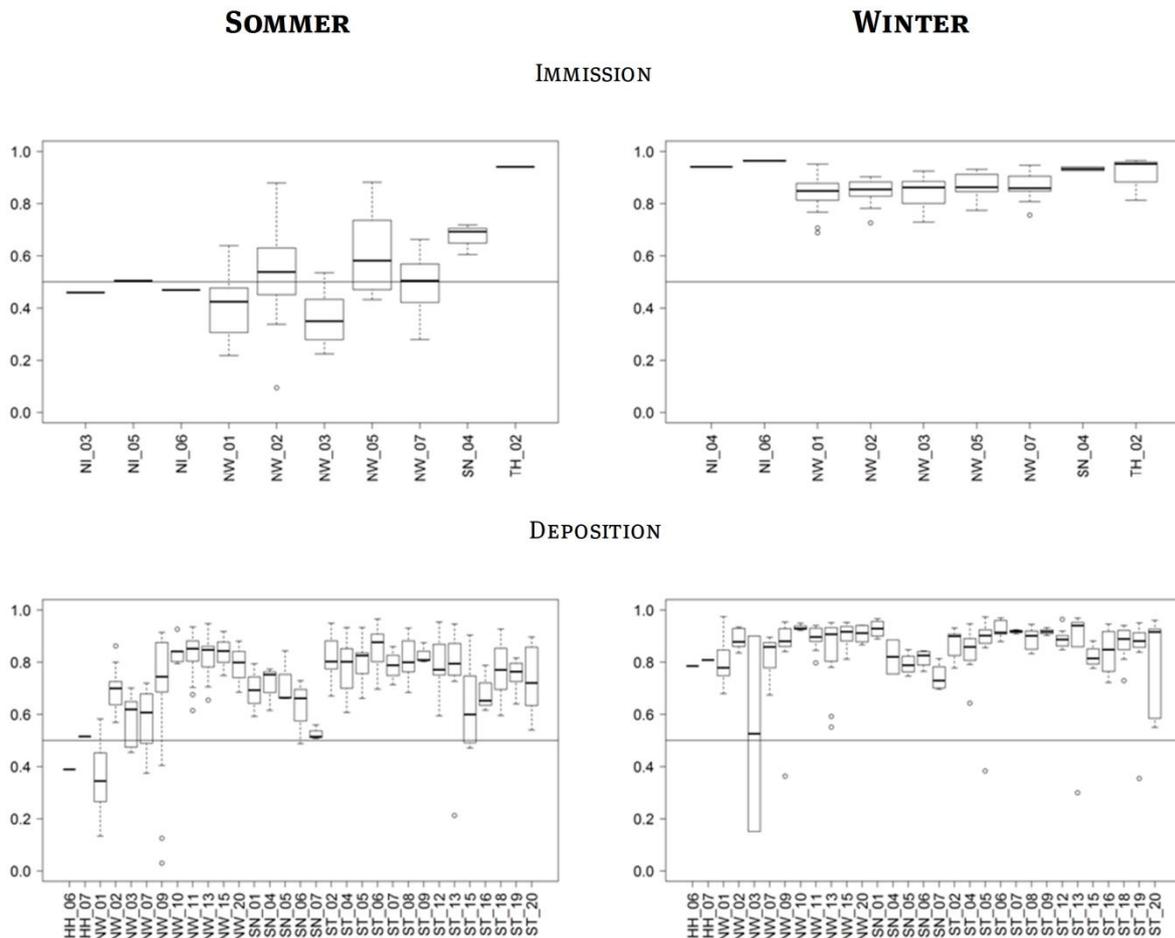
**PCB-DEPOSITION**



## Saisonale Einflüsse

Die luftgetragenen Einträge von PCDD/F und PCB zeigen einen seit langem bekannten und in der Literatur oft beschriebenen gegensätzlichen saisonalen Verlauf. PCDD/F-Konzentrationen steigen in der kalten Jahreszeit, während für PCB die höchsten Immissionskonzentrationen im Sommer vorgefunden werden. Im Hinblick auf die Problematik der erhöhten PCB-TEQ-Anteile in Lebensmitteln, und die Möglichkeiten, anhand von Stoffprofilen eine Quellenidentifizierung durchzuführen, wurde anhand der vorliegenden Daten im Sommer/Winter-Vergleich untersucht, welchen Anteil die beiden Stoffgruppen am TEQ-Eintrag haben und welche Veränderungen in den Kongeneren- bzw. Homologenprofilen zu beobachten sind. Betrachtet wurden wiederum die Daten seit dem Jahr 2005.

Anteil der PCDD/F bzw. dl-PCB an den TEQ



- ▶ Für die **Immissionskonzentration** beträgt der mediane Anteil der PCDD/F über alle Messort-Kategorien und alle Monate gemittelt 76% (Interquartilbereich 58 - 86%, Minimum 9%). Bei dieser Berechnung wurden keine Bestimmungsgrenzen berücksichtigt. Überschreitungen von 50% TEQ-Beitrag durch dl-PCB wurden nur für den städtischen Bereich und überwiegend für die Sommermonate ermittelt (72 von insgesamt 436 Beobachtungen (16,5%), für die das Verhältnis ermittelbar war, bzw. 49 von 97 Sommerwerten (50,5%)).
- ▶ An zwei Messorten in Nordrhein-Westfalen (Dortmund und dem industrienahen Messort Duisburg-Meiderich) weisen nahezu alle im Sommer erhobenen Messdaten ein Übergewicht der dl-PCB auf. Quellfernere Orte in Niedersachsen, aber auch andere industrienahen Messorte in Nordrhein-Westfalen zeigen im Sommer in etwa paritätische Beiträge zum TEQ durch PCDD/F und dl-PCB.

- ▶ Für die **Deposition** zeigt sich ein ähnliches Bild mit etwas höheren medianen PCDD/F-Anteilen am TEQ von 86 % (Interquartil-Bereich: 75%-89%, Minimum 3%). Der Anteil der Beobachtungen mit mehr als 50% dl-PCB-Beitrag lag bei 52 von 863 auswertbaren Beobachtungen, entsprechend ca. 6%, bzw. 23 von 238 Sommerwerten (ca. 10%).
- ▶ Lediglich für den Messort Dortmund zeigt das saisonale Verhältnis ein sommerliches Übergewicht des medianen TEQ-Beitrages durch die dl-PCB.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass der TEQ-bezogene Eintrag sowohl für die Immissionskonzentration als auch die Deposition im Jahresdurchschnitt von den PCDD/F dominiert wird. Eine Umkehr dieses Verhältnisses zugunsten eines überwiegenden Beitrages der dl-PCB zum TEQ tritt ganz überwiegend nur in der warmen Jahreshälfte und bei generell höheren PCB-Belastungen auf, wie sie insbesondere in den Ruhrgebietsstädten anzutreffen ist. Dabei sind dominante dl-PCB-Beiträge eher in den Immissionskonzentrationen als in der Deposition zu erwarten. Hierin spiegeln sich vermutlich die grundsätzlich unterschiedlichen emissionsbestimmenden Prozesse für PCDD/F (gefasste Quellen/vorwiegend partikulär gebunden) und PCB (diffuse Quellen/vorwiegend gasförmig) wider.

### ***Zusammensetzung der Stoffprofile***

- ▶ Die Saisonalität wirkt sich auch auf die Zusammensetzungen der Proben (Profile) aus. Bei den PCDD/F erhöhen sich im Winter an allen Messorten, synchron zu insgesamt ansteigenden Belastungswerten, die Profilanteile der höherchlorierten Dioxine, während die Furananteile zurückgehen. Bei den Immissionsproben ist dies stärker ausgeprägt als bei den Depositionen.
- ▶ Für die PCB, bei denen die Konzentrationen im Sommer höher sind als im Winter, treten höhere Sommer/Winter-Verhältnisse im Homologenbereich für Tetra- bis HexaCB auf, während die Profilanteile von TriCB und der höherchlorierten Homologen zurückgehen. Bei den Kongeneren sind für viele Komponenten nur geringfügige Zunahmen der Profilanteile auszumachen, allerdings gibt es einige Kongenere mit höherem Chlorierungsgrad, die im Sommer merkbar geringere Profilanteile aufweisen (PCB169, PCB156, PCB189, PCB180). Die Sommer/Winter-Verhältnisse in Depositionsproben zeigen grundsätzlich gleiche, aber weniger ausgeprägte Veränderungen im Profil.

Die vorstehenden Befunde sind nicht einfach zu erklären und das Ergebnis verschiedener komplexer und miteinander wechselwirkender Prozesse. Diese umfassen sowohl zusätzliche Emissionen aus saisonal und lokal unterschiedliche aktiven Quellen einerseits, als auch meteorologisch bedingte Änderungen in Senkenprozessen, wie z. B. der Ablagerung an Oberflächen, Auswaschung durch Niederschläge und atmosphärische Abbaureaktionen.

### ***Fazit der Übersichtsauswertungen***

Als Fazit der Übersichtsauswertungen hinsichtlich der Belastungssituation in den letzten 10 Jahren (WHO<sub>2005</sub>-TEQ) lässt sich feststellen, dass es für PCDD/F keine Anhaltspunkte für eine Änderung der langjährigen Entwicklung zu niedrigeren Belastungen gibt. Die wichtigste Auffälligkeit ist die ungewöhnlich hohe PCDD/F-Deposition am als regionalem Hintergrund, also „quellfern“, eingestuften Messort Eifel.

Für PCB existieren im städtischen Umfeld erhöhte Belastungen bei, je nach lokalen Umständen, sowohl zunehmenden, als auch abnehmenden Trends. An den beiden quellfernen Messorten mit längeren Messreihen wird für die PCB-Deposition eine geringfügige Zunahme (Eifel) bzw. kein Trend (Zartau) gefunden.

Weiterhin überwiegen sowohl in Immissionskonzentrationen wie Deposition im Jahresmittel die Anteile der PCDD/F am TEQ. Eine Umkehrung dieses Verhältnisses, also höherer Beitrag durch dl-PCB am TEQ, findet sich in Depositionsproben nur selten (Ausnahme Dortmund), in

Immissionskonzentrationen häufiger, aber nur bei sommerlichen Bedingungen. Die Auswirkungen der saisonalen Einflüsse auf die mittlere Profilmzusammensetzung ist nur teilweise plausibel erklärbar, da die unterschiedlichen Quellen- und Senkenprozesse sich stoffspezifisch und je nach Messort unterschiedlich auswirken können.

### *Clusteranalysen der Immissions- bzw. Depositionsprofile*

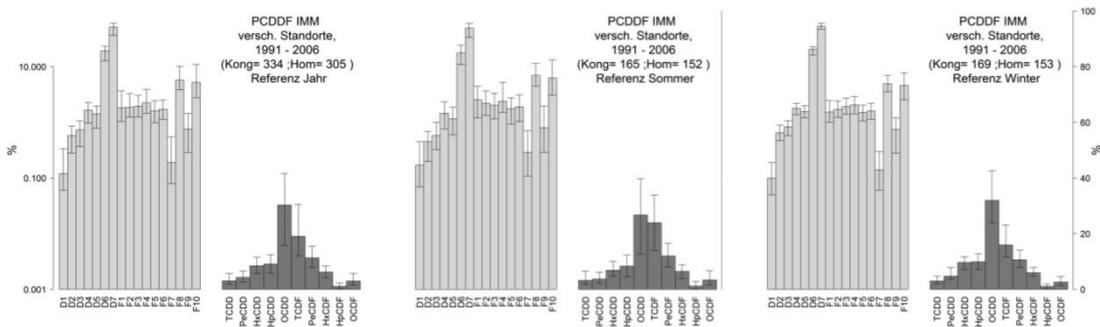
Die zuvor dargestellten Auswertungen hinsichtlich Belastungsniveaus, Trends und Saisonalität wiesen bereits auf einige Auffälligkeiten in den Daten verschiedener Messorte hin, die ggf. auf spezifische Quelleinflüsse zurückgeführt werden können. Die weiteren Datenauswertungen hatten daher zum Ziel, eine Methodik zu konzipieren, mit der entsprechende Aussagen zu den wesentlichen Eintragsquellen erhalten werden können.

Zunächst wurden Clusteranalysen der Immissions- und Depositions-Messungen durchgeführt, um anhand von Gemeinsamkeiten und Unterschieden in den Profilmustern Rückschlüsse auf Parameter zu erhalten, die zu der Musterbildung führen und ggf. Hinweise auf zugrunde liegende Quellprozesse geben.

Diese Auswertungen zeigten z. T. deutliche saisonale und örtliche Variationen der Stoffprofile:

- ▶ Im Fall der PCDD/F-Immission für quellferne Gebiete erweisen sich die an den dafür verfügbaren Messorten (überwiegend Hessen, daneben Bayern, Niedersachsen, UBA) anzutreffenden Profile als vergleichsweise einheitlich. Dabei ist eine saisonale Verschiebung der Profilateile bei verschiedenen Komponenten, insbesondere im Homologenprofil zu höheren OCDD-TCDF-Verhältnissen in der kalten Jahreszeit, festzustellen. Dies bedeutet, dass die gleichzeitig saisonal zu beobachtende Erhöhung der Konzentrationen, die zumindest teilweise meteorologisch bedingt ist, von Prozessen begleitet wird, die einzelne Komponenten unter- bzw. überproportional ansteigen lassen. Neben saisonal aktiven Emissionen (z. B. Gebäudeheizung) könnte dieser Effekt auch auf einer in der kalten Jahreszeit geringeren Volatilisierung niedrigchlorierter Komponenten aus bereits vorhandenen Ablagerungen beruhen.
- ▶ Angesichts der grundsätzlichen Ähnlichkeit der PCDD/F-Immissionsmuster wurde ein „Hintergrund“-Referenzprofil definiert (s. nachstehende Abbildung). Dieses wurde aus dem umfangreichsten in Hessen zwischen 1990 und 2006 erhobenen PCDD/F-Immissionsdatenbestand für quellferne, ländliche Messorte abgeleitet. Das Referenzmuster kann z. B. für punktuelle Vorbelastungsmessungen oder Evaluation von Zusatzbelastungen von Anlagen, die PCDD/F emittieren könnten, hilfreich sein.

## PCDD/F-Immissions-Referenzprofile für den quellfernen Hintergrund



Mediane Referenz-Hintergrundprofile (links: Ganzjahr, Mitte: Sommerhalbjahr, rechts: Winterhalbjahr), Fehlerbalken indizieren 10/90-Perzentil

- ▶ Für die anderen Kompartiment/Stoff-Kombinationen ergab sich eine größere Variabilität der Zusammensetzung, so dass keine analogen, typischen Muster abgeleitet werden konnten.
- ▶ An quellfernen Messorten ist die Intensität und Zusammensetzung der PCDD/F- und PCB-Deposition regional deutlich verschieden; eine Übertragung von den Messorten mit fortlaufenden Messprogrammen (Eifel, Zartau) auf andere quellferne Standorte ist nicht möglich.

Die Clusteranalysen der verfügbaren Datenbestände ergaben weitere Hinweise auf auffällige Messorte bzw. auf Perioden mit größeren Abweichungen vom generellen Muster. Dies betraf einerseits den Messort Eifel, dessen durchschnittliches PCDD/F-Depositionsprofil sich markant von allen anderen Messorten unterscheidet, andererseits den Messort Dortmund, an dem sich entgegen dem anfänglichen abnehmenden Trend zwischen etwa 2005 und 2010 eine Erhöhung der PCB-Belastung zeigt, die sich jedoch kaum in den relativen Anteilen der PCB-Kongeneren niederschlägt. Daraus kann geschlossen werden, dass der Anstieg durch verstärkte Emissionen bereits zuvor vorhandener Quellen oder durch neu aufgetretene Quellen mit ähnlichem Emissionsmuster verursacht wurde; im konkreten Fall Dortmund dürfte der Anstieg in Verbindung mit dem so genannten ENVIO-Skandal stehen.

Insgesamt erwiesen sich die Detailuntersuchungen der Messungen für einzelne Messorte mittels Clusteranalysen als hilfreich zur weiteren Datensichtung und Ausschluss von Beobachtungen mit unplausiblen Zusammensetzungen. Eine Ableitung typischer Profilmuster war allerdings nur für PCDD/F-Konzentrationen im-quellfernen ländlichen Hintergrund möglich, ansonsten unterschieden sich die Muster zwischen den Messorten. Auch im Hinblick auf eine Zuordnung potentieller Quellen ergaben die Muster der jeweiligen Clustergruppen unmittelbar keine Aufschlüsse.

### *Faktoranalysen zur qualitativen und quantitativen Quellenzuordnung*

Angesichts der bei den zuvor beschriebenen Auswertungen im Hinblick auf die konkreten Quellen nur wenig aussagekräftigen Ergebnisse wurde weiterhin mit dafür geeigneten Datengruppen eine Rezeptor-Modellierung der Immissions- bzw. Depositionsdaten mittels Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF) durchgeführt.

Zur Identifizierung möglicher Quellen wurden die Emissionsdaten zu Profilen aufbereitet, die mit den aus der PMF resultierenden Faktorprofilen anhand der Aitchison-Distanzen verglichen werden konnten.

Anhand einer Fallstudie mit PCDD/F-Immissionsdaten von industriebeeinflussten Duisburger Messorten konnte die grundsätzliche Eignung des Verfahrens zur Identifizierung und Quantifizierung der dominanten lokalen Einzelquellen gezeigt werden. Auch eine Unterscheidung von industriellen (thermischen) und nicht-industriellen Quellen war stets gegeben. In Mischsituationen mit mehreren ähnlich stark beitragenden Emissionsquellen im Umkreis des Messortes war eine konkrete Zuordnung zu den vorhandenen Emissionsprofilen nicht mehr möglich. Dies beruht sowohl auf einer prinzipiell hohen Ähnlichkeit der Emissionsprofile der überwiegend metallurgischen Anlagen als auch darauf, dass der zeitlich wechselnde Einfluss unterschiedlicher Quellen in den Immissions-Monatsmittelwerten kaschiert wird.

Bei der Anwendung der entwickelten Methodik auf andere Messorte ergab sich als weitere Schwierigkeit, dass die Emissionsdaten für kaum einen der mit der PMF untersuchten ländlichen und städtischen Messorte die dort tatsächlich vorhandenen bzw. in der Vergangenheit betriebenen Quellen umfassten. So konzentrieren sich die verfügbaren Emissionsdaten aus Nordrhein-Westfalen mit wenigen Ausnahmen auf den Duisburger Raum, die die städtischen Messorte Dortmund und Essen nicht unmittelbar beeinflussen. Für viele der Emissionsmessungen aus Sachsen-Anhalt sind in den verfügbaren Berichten keine Standortangaben verzeichnet. Diese Messdaten stammen überwiegend aus der Zeit vor dem Jahr 2000 und zum Teil von Anlagen, die mittlerweile nicht mehr existieren. Zusätzliche Daten, die der Literatur oder speziellen Forschungsberichten (z.B. über Emissionen aus Kaminöfen) entnommen wurden, sind nicht unmittelbar den Immissions-/Depositionsmessorten zuzuordnen.

Daher wurde die Identifizierung anhand der zu bestimmten Anlagenklassen gehörenden Profile vorgenommen und soweit möglich durch sekundäre Informationen über tatsächlich existierende Quellen im Nahbereich der Messorte auf Plausibilität geprüft.

Beispiele für als plausibel erachtete Identifizierungen sind im Folgenden beschrieben:

- ▶ Ein PCDD/F-Depositionsfaktor für den Messort Dortmund, der ca. 2 km westlich der ehemaligen Westfalenhütte liegt, wurde dem Muster einer (Duisburger) Eisenerz-Sinteranlage zugeschrieben. Die Zeitreihe der Faktorbeiträge passte zu der abnehmenden Aktivität der Dortmunder Stahlindustrie, die mit der Stilllegung der Westfalenhütte im Jahr 2001 endete.
- ▶ Für den Messort Essen-Vogelheim wurden in beiden Kompartimenten und für beide Stoffgruppen jeweils Faktoren ermittelt, die eine sehr ähnliche und charakteristische zeitliche Entwicklung haben. Diesen Faktoren wurden jeweils Anlagen aus dem Bereich der Metallurgie, insbesondere der Nichteisenmetalle, zugewiesen. Als plausibelste Quelle für diese Belastungen mit PCDD/F und PCB kommt das in der Nähe des Messortes gelegene Aluminiumwerk infrage.
- ▶ Die bereits in den Basisauswertungen und Clusteranalysen aufgefallenen PCDD/F-Depositionsdaten für den Messort Eifel bildeten unter anderem einen Faktor heraus, dessen Profil dem sogenannten Pentachlorphenol(PCP)-Profil ähnelt. Der Faktor trägt ca. 52% der PCDD/F-TEQ-Anteile bei und weist vergleichsweise hohe Aktivität im Sommer auf. Dies deutet auf einen möglichen Eintrag aus den umgebenden Böden unter trockenen (Aufwirbelung) und warmen (Volatilisierung) Bedingungen hin. Zusätzliche Informationen zur Plausibilitätsbeurteilung über etwaige lokale gegenwärtige oder historische Aktivitäten, die zu einer PCP-Kontamination im Umfeld des Messortes geführt haben könnten, lagen nicht vor. Die Vermutung, es könnte sich um Verfrachtungen aus dem Ruhrgebiet handeln, erwies sich anhand von Vergleichen der OCDF/TCDF-Verhältnisse als wenig wahrscheinlich. Denkbar wäre ein grenzüberschreitender Eintrag aus den westlichen Nachbarländern, der ohne weiterführende Untersuchungen jedoch nicht belegt werden kann.
- ▶ Ebenfalls für den Messort Eifel wurde ein PCB-Depositionsfaktor gefunden, dem die Muster technischer PCB-Mischungen (Clophen) entsprechen. Dieser Faktor trägt den wesentlichen

Anteil an deponierten PCB-TEQ bei und weist seit Jahren stetig anwachsende Beiträge auf, ist also für den bereits zuvor festgestellten signifikant ansteigenden Trend der dl-PCB-Deposition an diesem Messort maßgeblich. Die letzten ausgewerteten Daten aus 2013 deuten allerdings einen leichten Rückgang der Beiträge dieses Faktors an.

- ▶ Lediglich für den Messort Zartau in Sachsen-Anhalt wurden Faktor-Emissionsprofil-Paarungen gefunden, die auf Holzverbrennung als mögliche Ursache der dort vergleichsweise geringen PCDD/F-Depositionen hinweisen. Die saisonale Schwerpunktsetzung des Faktors stützt die Annahme einer Einwirkung aus Heizungsaktivitäten, ebenso wie die durch dörfliche Besiedlung geprägte waldreiche Umgebung des Messortes. Die nur für die Periode zwischen 2005 und 2008 auswertbare Zeitreihe zeigt dabei keinen Trend für diesen Faktor. Wegen der durch die längere Probenahmezeit von drei Monaten erheblich reduzierten Varianz der Messdaten sind die mittels PMF extrahierbaren Faktorprofile auch zwangsläufig weniger aussagekräftig, so dass diese Zuordnung als unsicher betrachtet werden muss.

Auch weitere PCDD/F-bezogene Faktoren aus der Analyse für andere Messorte zeigen einen winterlichen Aktivitätsschwerpunkt. Eine Zuordnung zu den verfügbaren Kaminofen- oder industriellen Holzfeuerungsprofilen erfolgte dabei selten. Denkbare Ursachen hierfür sind:

a) die Bandbreite der realen Betriebsbedingungen (Brennstoffzusammensetzung, Feuerungsführung) im Umkreis der Messorte, die zu einer nur geringen Übereinstimmung der entweder in standardisierten Prüfstandsversuchen oder an anderen Orten durchgeführten Feldstudien ermittelten Emissionsprofile aus Hausbrand-Feuerungen mit den letztlich am Messort registrierten „Misch“-Profilen führen.

b) Profiländerungen beim Transport zwischen Quellen und Rezeptoren

Somit kann die Frage nach der derzeitigen Relevanz von Kleinf Feuerungsanlagen für die Belastung mit Dioxinen und PCB anhand der verfügbaren Daten und mit der hier gewählten Methodik nicht beantwortet werden.

### *Zusammenfassende Ergebnisse und Schlussfolgerungen*

*Trotz erheblicher Erweiterung des zu Beginn der Studie vorliegenden Datenbestandes begrenzten die Datenqualität und –verfügbarkeit die Möglichkeiten der Auswertung, insbesondere im Hinblick auf die Quellenzuordnung. Deshalb konnten nur sehr wenige generalisierbare Aussagen abgeleitet werden.*

- Viele der in der POP-Dioxin-Datenbank erfassten Immissions- und Depositions-Messprogramme umfassen nur relativ kurze Zeiträume und liefern so zwar Momentaufnahmen der Belastungen, sind aber für erweiterte Auswertungen nur begrenzt verwendbar.
- Mit den Ergänzungen von Daten aus Nordrhein-Westfalen und Sachsen-Anhalt konnten weitere Langzeitmessreihen an quellfernen Messorten und im städtischen Hintergrund hinzugefügt werden. Auch diese weisen teilweise jedoch einen eingeschränkten Messumfang auf, der ihre Eignung für die Quellenzuordnung limitiert.
- Durch die Beendigung mehrerer Langzeitmessreihen sowie die vielfach anzutreffende Beschränkung auf die Messung von Indikator-PCB kann eine Einschätzung der Belastung mit Toxizitätsäquivalenten und deren zeitlicher Trends für die letzten 10 Jahre (ab 2005) nur auf der Basis eingeschränkter Information getroffen werden.

- Die überwiegend auf Monatsmittelwerte ausgerichtete Beprobung lässt keine windrichtungsbezogenen Auswertungen zu. Damit fehlt eine wichtige Information zur Plausibilitätsprüfung einer Quellenidentifikation.
- Die Studie hat deutlich aufgezeigt, dass es derzeit zu wenige Messreihen an quellfernen Orten gibt. Mit lediglich (neben dem UBA-Messnetz) zwei aktuell betriebenen Dauer-Messorten in Sachsen-Anhalt und Nordrhein-Westfalen ist eine Einschätzung der Situation für andere ländliche Gebiete, insbesondere für solche mit extensiver Viehwirtschaft, nicht möglich. Im UBA-Messnetz werden nur Indikator-PCB erfasst.
- Der Bestand an Emissions-Messdaten, die sich zur Ableitung von Vergleichsprofilen eignen, ist – obwohl im Rahmen der Studie in der Anzahl deutlich erweitert – weiterhin sehr begrenzt. Dies gilt insbesondere für nicht-thermische Quellprozesse und generell für PCB-Emissionen.

*Die Auswertungen der TEQ-Belastungen für die letzten 10 Jahre (ab 2005) ergaben keine Hinweise darauf, dass sich der langfristig abnehmende Trend bei den PCDD/F umgekehrt hat.*

- Zumeist werden stagnierende, in Einzelfällen weiter abnehmende Trends gefunden. Dies spricht gegen die Hypothese neuer oder wieder verstärkt emittierender alter PCDD/F-Quellen.

*Für PCB-TEQ wurde insbesondere zwischen städtischen Messorten eine hohe örtliche Variabilität festgestellt, die neben stagnierenden Belastungen auch durch teilweise ansteigende bzw. abfallende Trends gekennzeichnet ist.*

- Zusätzliche PCB-Emissionen in die Luft sind somit zumindest lokal und temporär anzunehmen und können ggf. auch den PCB-Eintrag in quellfernen Regionen erhöhen.
- Die im Vergleich mit anderen quellfernen Messorten in Sachsen-Anhalt und Niedersachsen deutlich erhöhte dl-PCB-Depositionsbelastung (Median 0,6 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d) mit geringem, aber signifikant ansteigenden Trend von ca. 5% des Medianwertes pro Jahr am Messort Simmerath, Eifel wird gemäß der Ergebnisse der Quellenzuordnung maßgeblich durch den Eintrag technischer PCB-Emissionen hervorgerufen (61% der PCB-Summe, 42% der WHO<sub>2005</sub>-TEQ). Mangels der Möglichkeit, windrichtungsbezogene Auswertungen zu machen, war es nicht möglich zu entscheiden, ob dieser Eintrag lokal bedingt oder durch Emissionen aus dem nordöstlichen Ruhrgebiet (Nebenwindrichtung) verursacht ist bzw. grenzüberschreitend von den in Hauptwindrichtung gelegenen Nachbarländern (Belgien, Frankreich) ausgeht.
- Am einzigen weiteren quellfernen Messort mit aktuellen Depositionswerten für dl-PCB (Zartau, Sachsen-Anhalt) war bei geringerer Belastung (0,3 pg PCB-WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d) kein Trend erkennbar.
- Eine Trendabschätzung der TEQ-Einträge für die PCB-Immissionskonzentration an quellfernen Messorten ist mangels entsprechender Messreihen nicht möglich. Da die PCB-TEQ und die aus Indikator-PCB abschätzbaren Gesamt-PCB-Konzentrationen nicht ausreichend korrelieren, ist auch eine ersatzweise Abschätzung der TEQ-Einträge aus den Gesamt-PCB-Belastungen nicht möglich.

*Ganzjährig betrachtet wird der Eintrag von Toxizitätsäquivalenten für alle Messorte im Mittel durch die PCDD/F dominiert. Dies gilt für Immission und Deposition sowie für alle Messort-Umgebungen, einschließlich industriell belasteter.*

- Soweit es sich anhand der wenigen verfügbaren jüngeren Messwerte (nach 2005) auswerten ließ, kann es im quellfernen Raum unter sommerlichen Bedingungen zu Parität der TEQ-Anteile von PCDD/F und PCB in der Immission kommen. Lediglich für einige städtische und

industriell belastete Messorte überwiegt im Sommer der PCB-Anteil am TEQ-Wert in der Immission. In der Deposition überwiegt auch im Sommer an den meisten Messorten der Anteil der PCDD/F.

- Kürzlich veröffentlichte Daten zur Belastung von Straßenstaub (Probenahme überwiegend im Frühjahr) zeigen für diese Kompartimente allerdings - auch im ländlichen Umfeld - ein leichtes Übergewicht des PCB-Anteils am TEQ (ca. 60 %), sofern keine besondere Belastungssituation mit PCDD/F vorliegt (Klees, et al. 2015). Offenbar können Oberflächen und darauf abgelagerte Partikel als ubiquitärer Immissions-Puffer für diejenigen PCB- und PCDD/F-Kongenere fungieren, die innerhalb der typischen zu erwartenden Temperaturspanne kondensieren oder verdunsten. Da diese Untersuchung erst zum Ende der vorliegenden Studie publiziert wurde, konnten die PCDD/F- und PCB-Profile der Straßenstaubproben nicht mehr in die Auswertungen einbezogen werden.
- Die vorstehenden Befunde lassen somit prinzipiell eine Dominanz der dl-PCB für die während der Vegetationsphase im Weideaufwuchs anzutreffende TEQ-Belastung möglich erscheinen.

*Die explorativen Auswertungen mit multivariaten Clusteranalysen der Immissions-/Depositions-Profilmuster für regionale bzw. urbane Messdaten zeigen für die einzelnen Stoffklassen (PCDD/F, PCB) z. T. deutliche saisonale und örtliche Variationen der Stoffprofile.*

- Lediglich die Zusammensetzung der PCDD/F-Immissionskonzentrationen quellferner Messorte ist ähnlich genug, um typische „Hintergrundprofile“ ableiten zu können. Für die anderen Kompartiment-Stoffklassen-Kombinationen ist eine großräumige Übertragbarkeit zwischen Messorten mit vergleichbarer Belastungssituation nicht möglich.
- Weiterhin hat sich anhand der städtischen Messorte in Nordrhein-Westfalen gezeigt, dass Messorte, die grundsätzlich als „städtischer Hintergrund“ eingestuft sind, im Falle der PCDD/F und vor allem PCB erheblich belastet sein können, wenn entsprechende gewerbliche Aktivitäten im Stadtgebiet existieren. Somit sind alle derzeit noch beprobten städtischen Messorte in Nordrhein-Westfalen möglicherweise typisch für industriell geprägte urbane Regionen, aber nicht unbedingt typisch für Städte mit anderer Struktur. Mangels Daten anderer industriell geprägter städtischer Messorte kann über die Repräsentativität der in Nordrhein-Westfalen angetroffenen Belastungen keine Aussage gemacht werden.

*Die in dieser Studie angewendete Positiv-Matrix-Faktorisierung zur Quellenidentifizierung erwies sich insbesondere in den Fällen als geeignet, bei denen die Belastung auf dominante Quellen zurückführbar war. In diesen Fällen konnte auch deren Anteil an der Belastung, trotz der weitgehenden Beschränkung auf die traditionellen, zur Beurteilung der PCDD/F- und PCB-Gesamt- bzw. Toxizitätsbelastungen gemessenen Stoffprofile, quantifiziert werden. In Fällen ohne dominanten Einfluss spezifischer Quellen ist die Quellenidentifizierung jedoch deutlich unsicherer.*

- Ursachen für die unsicheren Quellenidentifizierungen sind u.a.
  - a) fehlende oder unsichere Quellprofile,
  - b) die nicht konservative Erhaltung der Emissionsprofile während des atmosphärischen Transportes,
  - c) die allgemeinen Messunsicherheiten,
  - d) das beschränkt bestimmte Stoffspektrum (auf Grund fehlender Messungen oder schlechter Datenqualität)
  - e) nicht bestimmte quellspezifische Marker und
  - f) geringe Zeitauflösung der Beprobung.Aus den Punkten a-f leiten sich entsprechende Handlungsempfehlungen ab (siehe nächsten Abschnitt).

*Ein signifikanter Einfluss von Holzfeuerungen auf die allgemeine PCDD/F-Immission und -Deposition kann weder schlüssig belegt noch gänzlich ausgeschlossen werden.*

- Für einen PMF-Faktor (PCDD/F-Deposition) des in einem Waldgebiet befindlichen Messortes Zartau finden sich Ähnlichkeiten mit den Emissionsprofilen industrieller Holzverbrennungsanlagen. Da dieser Faktor saisonal, vor allem im Winter beiträgt, erscheint diese Zuordnung grundsätzlich plausibel, müsste aber durch lokale Untersuchungen, z. B. zum Holzverbrennungsanteil im Feinstaub, erhärtet werden.
- Auch die PMF-Faktormodellierung der PCDD/F-Immissionsdaten der im ländlichen Raum lokalisierten hessischen Messorte Hünfelden und Riedstadt (nur bis 2006) erbringt jeweils einen überwiegend im Winter aktiven Faktor, der für beide Messorte ein sehr ähnliches Profil mit erhöhtem OCDD-(Homologen)-Anteil aufweist. Ein Beitrag durch Hausbrand und insbesondere Holzverbrennung lässt sich jedoch durch den Vergleich mit den verfügbaren Emissionsprofilen für Kaminöfen bzw. industriellen Holzfeuerungsanlagen nicht bestätigen. Diese Profile weisen überwiegend einen dominanten Beitrag an TCDF im Homologenprofil auf. Es ist jedoch bekannt, dass der Anteil höher chlorierter PCDD bei unvollständigem Ausbrand überwiegen kann (Hedman, Näslund and Marklund 2006). Emissionsprofile für derartige Betriebszustände konnten jedoch nicht gefunden werden.
- OCDD-dominierte PMF-Quellprofile mit vorwiegend herbst-/winterlichen Beiträgen wurden auch für städtische Messorte in Nordrhein-Westfalen modelliert. Die zugeordneten Emissionsprofile (Räucheranlage, braunkohlebefeuert Kaminöfen) deuten allerdings nur indirekt auf Hausbrand als mögliche Quelle hin. Dass im Ruhrgebiet die Verfeuerung von Holz im Winter einen relevanten Beitrag zur PM10-Konzentration leistet, wurde durch entsprechende Untersuchungen in den letzten Jahren aufgedeckt (Pfeffer, et al. 2013)
- Weitere Klärung könnten gezielte Immissions-/Depositions-Messungen in einer von holzbetriebenen Heizungen stark belasteten Region bieten, um ein oder mehrere hierfür typische rezeptorbezogene Quellprofile (als Ergebnis einer PMF-Faktoranalyse) zu ermitteln, welche den weiten Bereich unterschiedlicher Verbrennungsbedingungen integral abbilden. Mit Hilfe eines (oder ggf. mehrerer) solcher Profile könnte es dann möglich sein, den Beitrag von Holzfeuerungen auch an anderen Messorten mit größerer Sicherheit zu ermitteln.

*Aus den vorgestellten Ergebnissen lässt sich im Hinblick auf die Quellenzuordnung das Gesamtfazit ziehen, dass die üblicherweise für die Bewertung der toxikologischen Relevanz gemessenen PCDD/F- und PCB-Stoffspektren zwar durchaus einige Quelleninformationen enthalten, diese mit der hier verwendeten Methode aber zumeist nur bei Dominanz eines lokalen Emissionsprozesses identifizierbar sind. Nach Kenntnisstand der Autoren gilt dies auch für andere Methoden, soweit diese nicht umfangreichere Stoffspektren mit zuordenbaren Markerkomponenten nutzen.*

*Generelle Aussagen, insbesondere über die Ursache der Einträge an quellfernen Messorten, sind somit zurzeit nicht möglich. Um dieses Ziel erreichen zu können, bedarf es eines kohärenten Ansatzes und damit eines Messkonzepts, das über das übliche, belastungsorientierte Monitoring hinaus auch eine Quellenzuordnung ermöglicht.*

## Empfehlungen

Aus den voranstehend beschriebenen Ergebnissen und Schlussfolgerungen lassen sich folgende Empfehlungen im Hinblick auf eine verbesserte und für die Quellenidentifizierung geeignetere Vorgehensweise bei der Überwachung der PCDD/F und PCB Immissionskonzentrationen, Depositionen und Emissionen ableiten:

### **Datenverfügbarkeit Immission/Deposition:**

- An insbesondere in quellfernen Regionen bestehenden oder neu festzulegenden Messorten sollten Messungen der PCDD/F und dl-PCB aufgenommen bzw. die laufenden Messprogramme um fehlende Kompartimente/Stoffklassen ergänzt werden.
- Um die Möglichkeit von Trendabschätzungen zu bieten, wäre eine Fortführung der Messungen für mindestens fünf Jahre erforderlich. Immissionsmessungen sollten mit einer höheren als monatlichen Zeitauflösung durchgeführt werden, um Auswertungen der Windrichtung bzw. Rückwärtstrajektorien zu ermöglichen.
- Soweit Rezeptormodelle angewendet werden sollen, ist auf eine ausreichende Zahl der Beobachtungen zu achten. Diese kann ggf. durch Zusammenfassen der Untersuchungen mehrerer Messorte in einer Region erreicht werden. Für PCB-Immissionen können, allerdings bei reduzierter Zeitauflösung, ggf. auch Passivsammler verwendet werden.
- Im Hinblick auf die Messung der PCB-Immissionskonzentration sollte der Gleichgewichtseinstellung zwischen luftgetragenen und an Oberflächen (z.B. Straßenstaub) gebundenen Kongeneren Rechnung getragen werden.
- Das Stoffspektrum sollte neben den derzeit üblichen Kongeneren und Homologensummen möglichst um Markersubstanzen ergänzt werden, die helfen können, Quelltypen/-prozesse zu identifizieren. Welche Marker dies sind, konnte in der vorliegenden Studie nicht in erschöpfender Tiefe recherchiert werden. Es wird daher empfohlen, dies zum Gegenstand einer gezielten Literaturstudie zu machen.

### **Datenverfügbarkeit Emission**

- Auch im Bereich der Emissionen bestehen Kenntnislücken, da viele der verfügbaren Messdaten veraltet oder qualitativ mangelbehaftet sind. Insbesondere zu dl-PCB-Emissionen aus industriellen Anlagen liegen kaum Erkenntnisse vor; vor allem der Bereich der sekundären Stahlerzeugung aus Schrotten wird in der Literatur in diesem Zusammenhang als ein wichtiger Sektor benannt.
- Eine Sichtung der in den Ländern vorliegenden und im Rahmen der regelmäßigen Anlagenüberwachung produzierten Emissionsmessberichte könnte helfen, einige Lücken zu schließen bzw. als Grundlage für die Konzeption weiterer gezielter Emissionsmessungen an relevanten Anlagentypen dienen.
- Mit Blick auf die Quellenzuordnung wären auch hier Messungen erweiterter Stoffspektren zur Identifizierung von Markersubstanzen sinnvoll.
- PCB werden auch diffus emittiert (von Oberflächen im Gleichgewicht mit luftgetragendem PCB, aus Altmaterialien wie Anstrichen und Fugenmaterial). Über die Emissionsprofile dieser Quellen ist zu wenig bekannt, um sie für die Quellenzuordnung nutzen zu können
- Realistische Emissionsprofile fehlen auch für Feststoff-Feuerungen zur Raumheizung (Kaminöfen). Bedingt durch eine große Bandbreite an möglichen Betriebsbedingungen und Brennstoffen sind Prüfstandsmessungen nur von limitiertem Wert. Es sollten daher, falls verfügbar, Profile aus Messungen unter realen Bedingungen gesammelt werden. Wegen der möglichen Profilveränderungen zwischen Quelle und Rezeptor könnten auch „pseudo-Emissionsmessungen“ (Immissionsmessungen bei starkem Hausbrandeinfluss) helfen, typische Vergleichsprofile für Hausbrandfeuerungen abzuleiten.

### **Datenqualität:**

- Eine hohe Datenqualität ist für alle nachgelagerten Auswertungen erforderlich. Harmonisierte Datenerfassung und -prozessierung können helfen, Fehler bei der räumlichen und zeitlichen Zuordnung sowie bei der Umrechnung von Messergebnissen auf andere Maßeinheiten oder zeitliche Bezugsgrößen zu minimieren.
- Im Hinblick auf eine Vergleichbarkeit von Messdaten aus unterschiedlichen Messprogrammen ist eine Harmonisierung von Probenahme- und Analysenverfahren von essentieller Bedeutung.
- Die Qualität der Ergebnisse moderner Rezeptormodelle wie der Positiv-Matrix-Faktorisierung ist unter anderem abhängig von der Verfügbarkeit erweiterter Messunsicherheiten der einzelnen Messwerte, zumindest aber der Messunsicherheit der Komponenten. Dabei sollten nicht nur analytische Gegebenheiten, sondern die Unsicherheiten des Gesamtverfahrens berücksichtigt werden.

### **Quellenzuordnung:**

Während mit der hier angewandten Methodik einerseits eine Identifizierung und Quantifizierung der Beiträge lokal relevanter, hauptsächlich industrieller Quellen möglich war, haben die erzielten Ergebnisse andererseits Grenzen der statistischen Methoden für eine Aufklärung der Ursachen für die Immissionen und Depositionen in quellfernen Regionen aufgezeigt.

Im Falle der PCDD/F erschweren insbesondere fehlende quellspezifische Markerkomponenten eine klare Zuordnung der durch die PMF gebildeten Faktorprofile. Zur Weiterentwicklung der Methodik wäre eine begrenzte Studie unter Nutzung umfangreicherer Kongeneren-Spektren (sowohl immissions- wie emissionsseitig) sinnvoll.

Bei den PCB besteht das grundsätzliche Problem, dass alle in Rede stehenden diffusen Emissionsquellen (Anstriche, Fugendichtungen, Altlasten) letztlich aufgrund Kontamination mit technischen PCB-Formulierungen existieren und damit vermutlich sehr ähnliche Emissionsprofile aufweisen. Modulationen dieser Profile können ggf. durch unterschiedliche Umgebungsbedingungen auftreten, was eine Zuordnung zusätzlich unsicher macht. Somit können zwar ggf. industrielle von nicht-industriellen Emissionsquellen unterschieden, letztere aber nicht im Detail aufgeschlüsselt werden. Um in dieser Hinsicht Fortschritte zu erzielen, wäre eine Kombination aus physikalisch-chemischen Freisetzungs- und Ausbreitungsmodellen mit Validierung durch Immissionsmessungen denkbar. Forschungsbedarf besteht in dieser Hinsicht mit Blick auf die Erstellung möglichst umfassender kongenerenspezifischer Emissionsregister und die korrekte Berücksichtigung von Profiländerungen durch Depositionen und chemischen Umwandlungen während des atmosphärischen Transportes.

## *Background and Objectives*

Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans (PCDD/F) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCB) belong to the persistent organic pollutants which are regulated in the Stockholm Convention. PCDD/F are unintentionally produced and released by a multitude of industrial and non-industrial processes, whereas pollution by PCBs is mainly caused by still-in-use products (like paintings and building sealants) or by contaminated compartments (e. g. abandoned sites). Releases of these pollutants also occur eventually when they are imported (in most cases unintentional and undetected), e. g. with feed additives or other products or waste materials which are subjected to use and disposal in Germany.

In spite of significant mitigation of PCDD/F and PCB production and emission during the last 25 years the corresponding contamination concentration change was less than expected for some environmental compartments, e.g. feedstuff and food. The cause of increased concentrations in food materials occurring sporadically cannot always be found. DL-PCB predominantly influence the toxicity-related contamination of products from extensive livestock farming.

This triggers the question on the importance of atmospheric contamination pathways: Are identified emission sources still more active than expected? Do new sources exist which have not been taken into account appropriately, e. g. increased wood burning? Or is it “just” due to a continuous recirculation of persistent depositions?

This project aimed therefore at an apportionment of measured deposition and ambient air concentrations to known emission sources as well as to so-far unconsidered and unknown emissions into the atmosphere based on data provided by the Federal Government and the Länder. The focus was set to remote sites distant from sources to facilitate the identification of general trends and source contributions for a large region.

## *Approach*

Available data (ambient air concentrations, deposition, emission) was checked for plausibility and coherence, as well as completed and corrected where possible and needed. Quality assured concentration and deposition data were analysed for differences of pollution levels between rural and urban sites, long-term trends and the TEQ shares of PCDD/F and PCB. Further, profile shares (percentages of single congeners to congener sums and homologue sums to overall total, resp.), were calculated and investigated by similarity analysis for variability and conformity depending on site types and measurement periods. Based on these analyses data subsets suitable for source apportionment by factor analysis (positive matrix factorization, PMF) were selected. The factor profiles obtained were compared to the available emission profiles via similarity analysis in order to assign sources or source types, respectively, using a specifically developed procedure under consideration of compositional data statistics.

Data evaluation based on toxicity equivalents (TEQ) rather than on single compound data were based on the toxicity equivalency factors (TEF) set by the World Health Organisation in 2005 (Van den Berg, et al. 2006). Robust statistic (e.g. by calculating medians instead of arithmetic means) was applied as far as possible and useful.

### *Data availability and quality (ambient concentration, deposition)*

PCDD/F and PCB data on ambient concentrations and depositions were extracted from the Federation/Länder POP-dioxin-database. This already comprehensive data pool was expanded substantially within the project by data from the Länder monitoring networks, in particular from North Rhine-Westphalia and Saxony-Anhalt which still have ongoing monitoring programs on the considered compounds.

Quality checks provided important hints to implausibilities and possible mistakes in the course of data processing. Erroneous data were corrected, as far as possible and necessary for the further data evaluation, in particular with respect to the source apportionment. Uncorrectable data were removed from the working data pool.

Due to the focus set on distant and not directly polluted areas the data evaluation was mainly restricted to rural, sub-urban and urban background sites (in the following denoted “LHSH sites”). The assignment of site type was made according to the categorisation following the EU Implementing Decision 2011/850/EU or by an assessment of their surroundings made within the project (according to the EU categorisation).

Data availability for the selected LHSH sites revealed a significant heterogeneity with respect to measured components, compartments and temporal/spatial distribution. For most sites only limited measurement campaigns had been carried out (one to two years), with the largest part before 2000. Long-term measurement series only exist for few sites located in Hesse, North Rhine-Westphalia, Saxony-Anhalt, Thuringia and for the network operated by the Federal Environment Agency (UBA). The programs in Hesse and Thuringia, both active since the early 1990s, stopped by 2006 and 2010, respectively. Currently, only UBA, North Rhine Westphalia and Saxony-Anhalt continue their monitoring programs, however frequently with a limited spectrum of components and further differences in sampling frequency and methods.

Data are predominantly available as monthly means, some series also contain lower or higher sampling periods. Only Hesse reported 72 hours ambient air concentration data collected about every ten days. To harmonise the data pool all measurements with different sampling periods were aggregated to monthly means or assigned to the central month, respectively. Thus, monthly time resolution allowed for evaluation of seasonal effects, whereas other plausibility checks being important for source apportionment (like wind direction, weekly and diurnal variation) were impossible.

Only two **sites distant to sources**, one in North Rhine-Westphalia (Simmerath, Eifel) and one in Saxony-Anhalt (Zartau) are operated besides the UBA network stations. While the latter provides measurement data for indicator PCB (plus one dl-PCB congener, PCB118) within the framework of EMEP, only PCDD/F deposition, but no ambient concentrations, is monitored at the two other sites. Ahead of these long-term data series there were additional short-term measurements from Lower Saxony carried out at several sites in 2008/2009.

The amount of available measurements in urban environments without a-priori known industrial emissions is limited, too. Data for the last decade are available only for sub-urban sites in Lower Saxony and two cities in North Rhine-Westphalia (Dortmund and Essen) besides Erfurt in Thuringia (1991 - 2010) and sites in Saxony-Anhalt (1997-2013). In the prior cases, the analyses revealed indications for impact of direct industrial pollution hence questioning the “urban background” classification for these sites.

Only few data are available for dl-PCB compared to PCDD/F because the level of PCB contamination was mainly assessed by measurements of indicator PCB, while monitoring of dl-PCB only commenced from 2000 (urban sites) or 2003 (rural sites).

Linear regression between total PCB concentration (calculated as sum of indicator PCBs times five) and dl-PCB TEQ showed regression coefficients below 0.6 and significantly different slopes between source-distant and urban environments. Missing data on dl-PCB therefore cannot be imputed from available measurements of indicator PCB.

#### *Data availability and quality (emission)*

The amount of available emission profiles stored in the POP-Dioxin database could be expanded by this project significantly (from 192 to 504 measured samples) by data collection at the federal States as well as from scientific literature. Since emission measurements generally comprise three repetitive samplings and due to multiple measurements in different years the available data reflected 161 different profiles (of these solely PCDD/F: 125, solely PCB: 9, both: 27). Aside data taken from literature and few measurements from other Länder (Saxonia, Thuringia) most emission data stemmed from North Rhine-Westphalia and Saxony-Anhalt. Emission data from North Rhine-Westphalia comprised measurements carried out between 2000 and 2001, while in case of Saxony-Anhalt the period between 1992 and 1999 was covered.

Data evaluation frequently revealed missing or below determination limit (BDL) values for single compounds. Only 89 of in total 152 PCDD/F emission profiles had sufficient data on congeners and homologues, while the other could be used only with respect to partial profiles (congeners or homologue sums, resp.). In case of the overall 36 PCB profiles, no partial profile (dl-congeners, indicator congeners, homologue sums) was complete.

Due to incompleteness of partial profiles all evaluations based on similarity analysis had to be done with the partial profiles.

*Comparison of ambient air concentration and deposition with respect to trends, differences between rural and urban sites and seasonal influence*

**Trends**

Trend analyses of long-term data series were carried out to reveal if the expected decrease, due to mitigation measures, can be found, or indications of an emission increase, temporary or sustainable. Calculations were based on WHO<sub>2005</sub>-TEQ and lead to the results described below:

Linear trend coefficients (WHO<sub>2005</sub>-TEQ, from 2005 onwards)

Place	Period	PCDD/F IMM		PCB-IMM		PCDD/F DEP		PCB DEP	
		fg/m <sup>3</sup> TEQ/year				pg/m <sup>2</sup> d TEQ/year			
		MV	CI	MW	CI	MW	CI	MW	CI
NW_20	2005-2013	na	na	na	na	+0,05 ns	-0,14 +0,25	<b>+0,03</b> *	+0,01 +0,05
ST_18	2005-2013	na	na	na	na	-0,02 ns	-0,16 0,2	-0,01 ns	-0,03 0,01
NW_01	2005-2013	<b>-0.89</b> ***	-1,54 -0,41	<b>-0.38</b> **	-0,74 -0,13	<b>-0,2</b> *	-0,39; -0,01	<b>-0,25</b> ***	-0,51 -0,12
NW_07	2005-2013	+0,25 ns	-0,34 +0,95	<b>+0,38</b> **	+0,15 +0,57	+0,07 ns	-0,13 +0,27	<b>+0,09</b> *	-0,01 +0,21
TH_02	2005-2009	-0,06 ns	-2,67; +2,65	na	na	-0,07 ns	-0,23 +0,13	na	na
ST_06	2005-2012	na	na	na	na	<b>-0,84</b> **	-1,78 -0,25	0 ns	-0,05 +0,04
ST_07	2009-2013	na	na	na	na	-0,14 ns	-1,44 +0,66	-0,04 ns	-0,17 +0,09
ST_09	2005-2007	na	na	na	na	-1,14 ns	-2,27 +0,9	-0,04 ns	-0,35 +0,65
ST_19	2006-2013	na	na	na	na	0,06 ns	-0,12 +0,46	0 ns	-0,03 +0,04
ST_20	2006-2013	na	na	na	na	-0,11 ns	-0,36 +0,18	0,1 ns	-0,05 0,04

MV: annual rate of change (mean value); CI: 95%-confidence interval (95); na: not available, ns: not significant; \*\*\*, \*\*, \*, significant for p<0,001, 0,01, 0,05  
italic type: negative coefficients; bold type: significant trends

- ▶ **Levels of PCDD/F air concentration and deposition** decreased significantly between 1990 and 2000 at all rural and urban sites where long-term monitoring was implemented. This trend continued less pronounced in the following years, being stronger for air concentration than for deposition.
- ▶ From 2005 onwards sites with continued monitoring programs (North Rhine-Westphalia, Saxony-Anhalt, Thuringia) reveal stagnant PCDD/F levels. Exemptions are the cities of Dortmund (NW\_\_01) and Aschersleben (ST\_09) with continued significant decay of PCDD/F concentration and deposition levels.
- ▶ In case of **PCB pollution**, long-term trends could be calculated only partially due to data gaps.

**Air concentration:** Similar to PCDD/F, the temporal development of total PCB concentration

shows a clear decline during the 20th century's last decade, afterwards continuing at rural sites while overall becoming insignificant at urban sites. Analyses could be made only for urban sites and the period after year 2000 for WHO<sub>2005</sub> TEQ. Since 2001 the average (median) trend of those cities with data on dl-PCB (Dortmund, Essen, Erfurt) was indifferent, with a slight decline at Dortmund and Erfurt and a slight increase at Essen.

The picture changes when looking at the more recent development since 2005. A significant decline of dl-PCB concentrations by  $-0.4 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ /m}^3$  per year (at median level of  $6.8 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ /m}^3$ ) could be observed at the site of Dortmund. This trend is likely due to the lowering emissions from scrap processing industries located at Dortmund harbor that had been increasing between 2004 and 2009.

On the contrary, for the urban site at Essen a statistically significant annual concentration increase by  $+0.4 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ /m}^3$  was calculated (median level  $5.4 \text{ fg WHO}_{2005}\text{-TEQ /m}^3$ )

**Deposition:** At *urban sites*, again a strong decrease was found for total PCB during the 1990s with stagnant levels from 2001 onwards. Levels of WHO<sub>2005</sub>-TEQ averaged by sites showed no trend for the latter period, but varied considerably between the sites.

With respect to WHO<sub>2005</sub>-TEQ after 2004, the urban site of Dortmund shows a significant decline by ca.  $-0.3 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$  per year (median  $2.6 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$ ). Again the opposite trend was calculated for Essen with a slight increase of  $+0.1 \text{ WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$  at median level of  $1.8 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$ .

- ▶ For *rural sites*, the overall time series of total PCB is strongly influenced by the continuously collected data at the site Simmerath, Eifel because only punctual measurements exist otherwise. Disregarding the data from Simmerath, Eifel neither total PCB nor WHO<sub>2005</sub>-TEQ reveal statistically significant long-term trends.

At the site Simmerath, Eifel a highly significant ( $p < 0.01$ ) annual increase by  $+0.03 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$  (at median level of  $0.6 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$ ) was evaluated. No data on ambient air concentration is available for this site. For the site Zartau in Saxony-Anhalt (period 2005-2013) no significant trend was found (median level  $0.3 \text{ pg WHO}_{2005}\text{-TEQ/m}^2\text{d}$ ).

Overall, in case of PCDD/F air concentration and deposition no indication was found for a reversal of the declining trend. The mostly stagnant, and in some cases further decreasing pollution levels don't support the hypothesis that new sources or increasing emission activities substantially contribute to the actual pollution with PCDD/F.

For PCB the situation is more complex. Depending on the particular site, after a decline of pollution levels until the end of the 1990s either stagnant, temporarily increasing then decreasing or continuously decreasing trends followed. The temporary increase of dl-PCB concentration and deposition at Dortmund most likely corresponded to the well-documented emissions from the Dortmund harbour area [P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011]. In addition, the low, but significant and steady long-term increase of dl-PCB deposition at the rural site Simmerath, Eifel might be associated to a large-scale rise of PCB emissions. In view of the site location close to the Belgian border and dominating westerly winds some contribution by trans-boundary pollution seems likely. This hypothesis, however, cannot be proven without extended investigations.

### **Average pollution levels 2005 to 2013**

To obtain further hints about possible local impacts the pollution levels were compared between rural and urban sites. The comparison was limited to the period starting 2005 and applied to WHO<sub>2005</sub>-TEQ values. Below the obtained results are shown:

- ▶ PCDD/F-air concentrations were not significantly different between urban and rural sites. Median levels at source-distant areas ranged from ca. 5 to ca. 25 fg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>3</sup>, and in urban areas from ca. 12 to ca. 16 fg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>3</sup>.
- ▶ The median PCDD/F deposition at source-distant sites varied by site and ranged from 0.65 to 1.6 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d for sites located in Hesse, Lower Saxony and Saxony-Anhalt. Higher variability and on the average higher levels could be found at (sub)urban sites with median values between 0.75 und 4.0 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d.
- ▶ A remarkably high deposition of 4.7 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d was calculated for the source-distant site at Simmerath, Eifel, which exceeded even the highest urban deposition evaluated for Zorbau, Saxony-Anhalt. Other analyses also confirmed the POP air pollution characteristics of the site Simmerath, Eifel to be untypical for rural environments.
- ▶ Air concentrations for dl-PCB were higher at the urban background sites of North Rhine-Westphalia (medians 5.4 and 6.8 fg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>3</sup>, respectively) than in rural regions of Lower Saxony or at the urban site of Erfurt TH\_02 (range of median levels from 1.5 to 2.1 fg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>3</sup>).
- ▶ Rural deposition data for dl-PCB was available only for sites in Lower Saxony (2008/2009) and for the sites Simmerath, Eifel (NW\_20) and Zartau (ST\_18). The range of median levels revealed to be small with 0.27 to 0.57 WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d with the highest values again found at the site Simmerath, Eifel.
- ▶ At (sub)urban sites deposition ranged from 0.3 und 2.6 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d, with the maximum assigned to the site at Dortmund (NW\_01). At Essen (NW\_07) the median deposition was 1.8 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d. For all other urban sites noticeable lower values ranging from 0.3 and 0.6 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d were calculated which are similar to deposition found in rural areas.

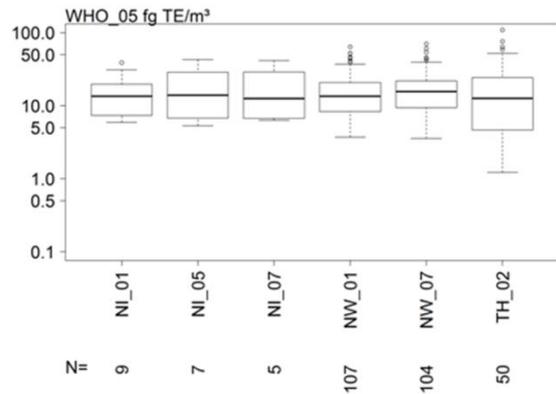
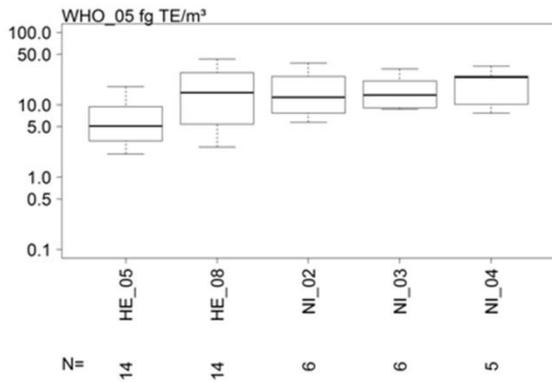
It can be concluded that in urban environment local sources of PCDD/F primarily impact deposition rather than ambient air concentration, which is an indication for processes emitting coarse dust (material handling, resuspension). In case of dl-PCB the results for urban sites in North Rhine-Westphalia show a local influence on ambient air concentrations. These sites differ from other urban sites by elevated dl-PCB concentrations as well as deposition. For the city of Dortmund (site NW01) this can be explained by the increase of PCB pollution in the decade 2000-2010, most likely in connection with the identified emissions from the harbour area (P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011).

Comparison of concentration and deposition levels between rural (left) and urban sites (right)

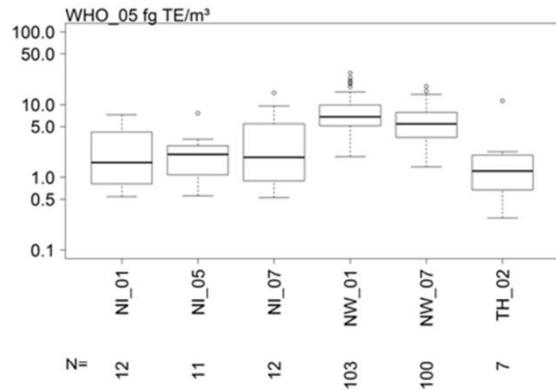
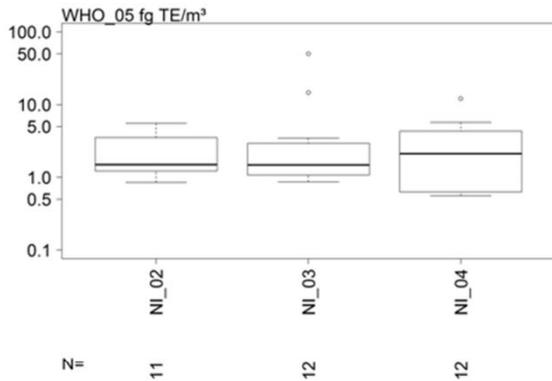
**RURAL, SOURCE-DISTANT**

**URBAN ENVIRONMENT**

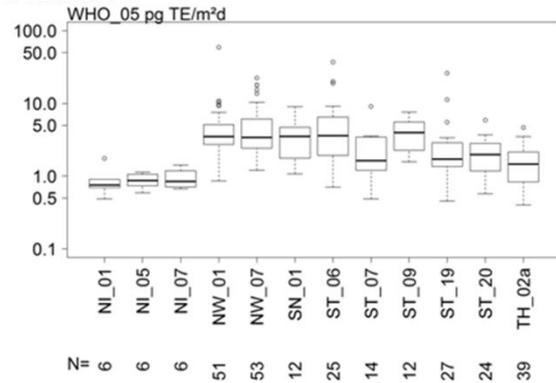
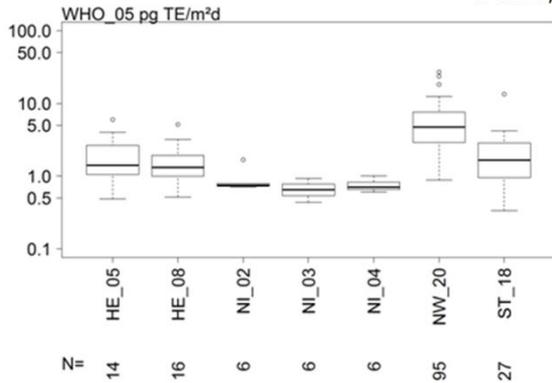
PCDD/F-CONCENTRATION



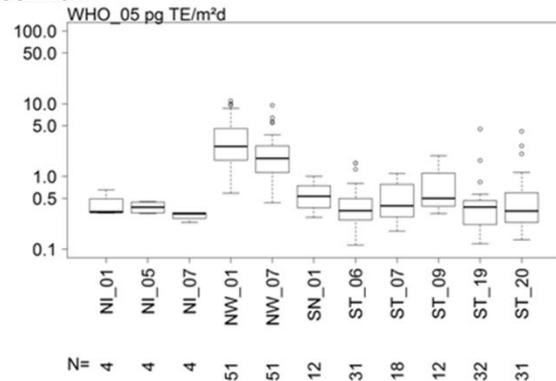
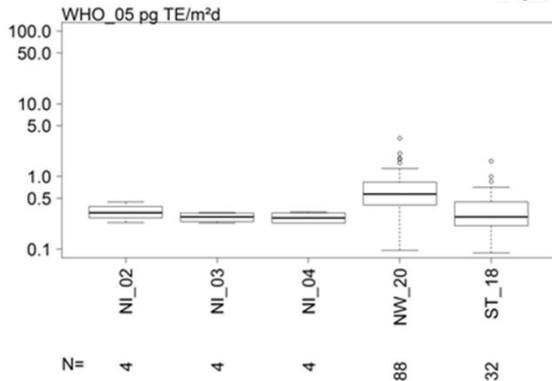
PCB-CONCENTRATION



PCDD/F-DEPOSITION



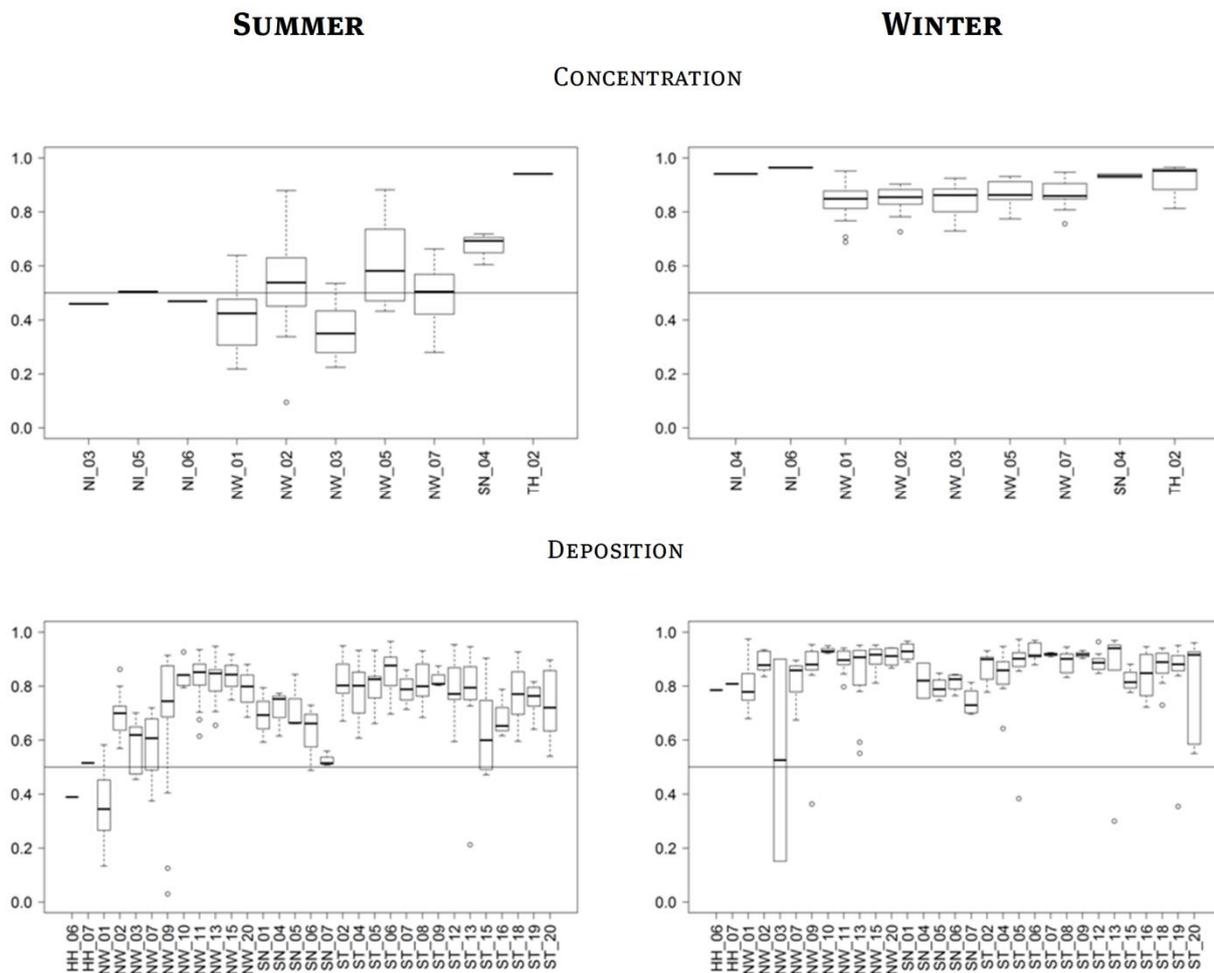
PCB-DEPOSITION



## Seasonal influences

The levels of airborne PCDD/F and PCB exhibit a contrasting seasonal behaviour which is known for long and described extensively in the literature. PCDD/F concentrations are elevated in the cold season, whereas maximum PCB concentrations are found in summer. With regard to the problem of elevated TEQ shares by PCB in food samples as well as to the possibilities to identify emission sources from compound profiles summer/winter pollutant levels were compared to quantify the TEQ shares for the two compound classes and to observe corresponding changes in the compound profiles. The analysis was again based on data since 2005.

### TEQ shares of PCDD/F and dl-PCB



- ▶ The median TEQ share of PCDD/F **air concentration**, averaging all site categories and all months, was calculated to be 76% (interquartile range 58 - 86%, minimum 9%). Data replaced by limits of determination were excluded in these calculations. A TEQ share of more than 50% by dl-PCB was found only for urban sites and mainly for summer months (72 of a total of 436 observations, which could be evaluated (16,5%), and 49 von 97 summer data (50,5%), resp. ).
- ▶ At two sites in North Rhine-Westphalia (Dortmund and the industrial site Duisburg-Meiderich) nearly all summer data showed dominance of dl-PCB-TEQ. Sites more distant from sources in Lower Saxony but also other areas close to industry in North Rhine-Westphalia exhibit almost equal TEQ contributions of PCDD/F and dl-PCB.

- ▶ For deposition a similar picture was obtained with a slightly higher median PCDD/F TEQ share of 86 % (interquartile range: 75%-89%, minimum 3%). The fraction of observations with dl-PCB shares higher than 50% revealed to be 52 of overall 863 (ca. 6%) and 23 of 238 summer data (ca. 10%).
- ▶ Only in case of Dortmund a dominating contribution of the median TEQ by dl-PCB was calculated.

In conclusion it can be stated that based on annual averages TEQ-related pollution is dominated by PCDD/F. This relationship is reversed towards predominating shares by dl-PCB mainly in the warm months and at sites with elevated PCB levels, e.g. those located in the Ruhr area. This effect is more pronounced in ambient air concentrations than in deposition. This mirrors the different emission processes for PCDD/F (stack emissions/predominantly bound to particles) and PCB (fugitive emissions/predominantly gas-phase).

### ***Composition of compound profiles***

- ▶ Seasonal influences could also be observed for the compound profiles. During winter, when PCDD/F pollution levels generally rise, the relative shares of higher chlorinated dioxins increase, whereas shares of furans decrease. This is more pronounced in air concentration than in deposition.
- ▶ In case of PCB, which show higher pollution level in summertime, elevated summer/winter ratios could be calculated in the homologue profile for Tetra- up to HexaCB, while shares of TriCB and higher chlorinated homologues decrease. In case of PCB congeners for many components only a small rise of profile shares was detected. However, there are some congeners with a higher degree of chlorination with lower shares in summer (PCB169, PCB156, PCB189, PCB180). Summer/winter ratios of profile shares in deposition are similar but less pronounced.

The observations presented above are not easy to understand and result from various complex and interdependent processes. These comprise additional emissions from seasonal and local variable sources as well as changes in sink processes by meteorological influence, e. g. deposition to surfaces, wash-out by precipitation and atmospheric decay reactions.

### ***Conclusions from overarching analyses***

The analysis of WHO<sub>2005</sub>-TEQ pollution levels for PCDD/F observed in the last decade revealed no indication that the long-term trend towards lowering concentrations and deposition is changing. Most noticeable, however, is the unusual high PCDD/F deposition at the site Simmerath, Eifel which is categorized as regional background and hence “distant from sources”.

In case of PCB elevated levels exist in urban environments with increasing or decreasing trends depending on the local conditions. PCB deposition at the two source-distant sites with long-term monitoring is found to slightly increase (Simmerath, Eifel) or stagnate (Zartau).

On annual average, the WHO<sub>2005</sub>-TEQ of air concentrations and deposition is dominated by PCDD/F. The reversed case, higher TEQ shares of dl-PCB, does rarely occur in deposition (with the exception of Dortmund) and more frequently in air concentrations, however only under summer conditions. The seasonal influence on the average profile composition could not be explained completely due to the dependence of source and sink processes on compounds and site conditions.

## Cluster analysis of concentration and deposition profiles

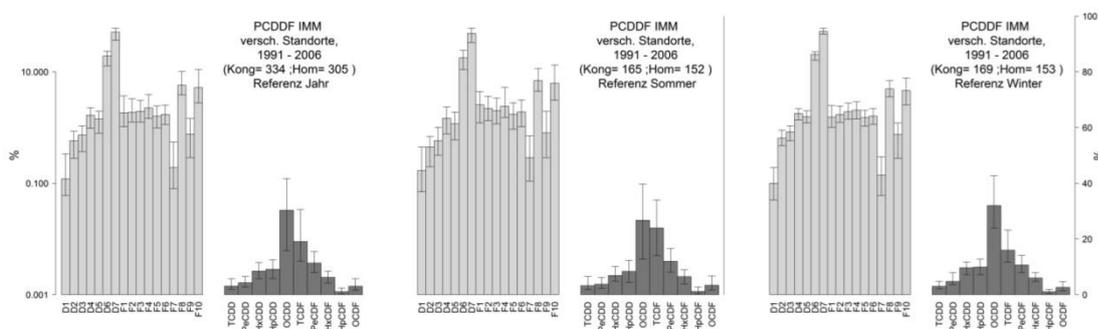
The data evaluation with respect to pollution levels, trends and seasonal effects presented before already pointed to peculiarities in the data from various sites which probably could be tracked back to influences of different emission sources. Further analyses aimed at the development of a methodology which is able to provide conclusions about the main factors.

In a first step, cluster analysis was carried out on the concentration and deposition data to check for similarities and dissimilarities of profiles and to obtain clues about the parameters influencing the patterns and about source processes behind.

The results revealed partly significant seasonal and regional variation of the profiles:

- ▶ In case of PCDD/F concentrations in rural areas rather similar profiles could be found for the available sites (mainly Hesse, some from Bavaria, Lower Saxony and the UBA network). A seasonal shift of profile shares was obvious, in particular towards higher OCDD/OCDF ratios in the homologue profile during the cold seasons. This implies that the simultaneous increase of concentration levels, driven at least partly by meteorology, is accompanied by processes which lead to disproportionate increase or decrease of single compounds. This effect might be due to seasonal active emission sources (e.g. house heating) and/or to a lower volatilization of less chlorinated compounds from older deposits.
- ▶ In view of the general similarity of the PCDD/F concentration profile patterns it was possible to define a “background” reference profile (see figures below). This was derived mainly from the most comprehensive data set in Hesse available for the period 1990 to 2006 and rural sites. The reference profile might be useful in case of measurements of pre-existing load or evaluation of additional load generated by installations with PCDD/F emissions.

## Reference profiles for PCDD/F concentration in source-distant background



Median reference background profiles (left: whole year, middle: warm season, right: cold season)  
error bars indicate 10/90 percentiles

- ▶ For all other compartment/compound combinations larger variability of composition was found which prevented from analogue calculation of typical profile patterns.
- ▶ For source-distant sites considerable differences in levels and composition of PCDD/F and PCB deposition was detected. Hence, transfer of results from sites with on-going monitoring programs (Simmerath, Eifel and Zartau, resp.) is not possible.

From the cluster analysis of the available data sets additional hints to peculiar sites or to periods with deviations from the main profile pattern were obtained. On the one hand this refers to the rural site Simmerath, Eifel with a PCDD/F deposition profile remarkably different from all other sites, and on the other hand to the urban site at Dortmund. There, contrary to previously decreasing trends,

elevated levels of PCB pollution occurred between 2005 and 2010 that did not significantly influence the relative congener shares. This points to an increase of emissions from pre-existing sources or new sources with similar emission profiles.

Overall, the detailed investigations of data for particular sites revealed helpful to further screen the data and to eliminate observations with implausible compositions. Reference profiles could be constructed only in case of PCDD/F concentrations for rural areas. Otherwise the differences of patterns between sites are too large. Moreover, the clustered datasets provided no direct clues to the assignment to potential sources or source types.

#### *Factor analyses for qualitative and quantitative source apportionment*

In view of the less convincing results obtained by the evaluation procedures described before with respect to source identification appropriate data sets (air concentration and deposition) were subjected to receptor modelling by positive matrix factorization (PMF).

To identify possible emission sources the emission data were processed into profiles which could be compared to the PMF factor profiles using the Aitchison distance.

In a case study using air concentration data for industrial sites in Duisburg the principal applicability of the procedure to identify and quantify single, dominant local emission sources could be demonstrated. However, in situations with a mixture of nearly equally emitting sources it was not possible to unequivocally apportion the present sources. This was due to similar emission profiles of the surrounding sources which mainly belonged to the metallurgical sector as well as the fact that the temporal variation of the impact imposed by the different sources could not be resolved from the monthly mean values.

A further difficulty occurred when applying the methodology to other sites because the available emission data in most cases did not comprise the actual past or present sources operated in the investigated areas. With few exceptions, emission data from North Rhine-Westphalia are available for the Duisburg area which does not directly impact the urban sites in Essen and Dortmund. Many emission data sets from Saxony-Anhalt did not contain information on the source locations. In addition, these measurements took place before the year 2000, and many of those installations meanwhile were shut down. Additional emission profiles from literature or special research reports (e.g. on emissions from heating stoves) cannot be assigned directly to receptor sites.

Therefore, the identification was possible only by assigning the particular emission profiles as a hint to a general source type and by consecutive checks on plausibility using secondary information about actually operated installations close to the receptor site.

Examples for identification considered as plausible are presented in the following:

- ▶ A factor obtained from PCDD/F deposition at the site of Dortmund which is located ca. two kilometres westerly of the former steel plant „Westfalenhütte“ was assigned to the emission profile of a Duisburg iron ore sintering plant. The temporal pattern of this factor fit to the decreasing steel production activity in Dortmund, ending with closure of the plant in 2001.
- ▶ For both compartments and both substance classes factors with a similar and characteristic temporal pattern were obtained from the data of the urban site at Essen. All factors had highest similarity to emission profiles from metallurgical processes, particularly those processing non-ferrous metals. An aluminium smelter located close to this site was deemed to be the most plausible source for these PCDD/F and PCB loads.
- ▶ PCDD/F deposition data at the rural site Simmerath, Eifel, already highlighted by the basic and cluster analyses, formed one PMF factor with a profile similar to that of pentachlorophenol (PCP) contamination. The factor contributes by 52% to the overall PCDD/F-TEQ and is more

active in summer than in the colder seasons. This indicates that contaminated soil might be the source under dry (re-suspension) and warm (volatilisation) conditions. No secondary information was available about local past or present activities which might have caused a PCP contamination in the surroundings. By comparing the OCDF/TCDF ratios a hypothesized airborne transport from the Ruhr area appeared unlikely. Transboundary pollution from the westerly neighbour countries seems possible but cannot be proven without additional investigations.

- ▶ Another factor found for the same site Simmerath, Eifel, this time for PCB deposition, revealed similarity to the profile of technical Clophen. This factor bears the major part of PCB-TEQ and shows a steadily increasing trend. Hence the factor is the main contributor to the previously found increasing trend of dl-PCB deposition. However, the most recent data evaluated in this study from the year 2013 indicate a slight decrease of the factor contribution.
- ▶ Indications for wood burning, as a possible emission source, were found only in case of rather low PCDD/F deposition at the rural site of Zartau (Saxony-Anhalt). Seasonal activity patterns as well as the rural, forest-rich area support the assumption of an impact by heating activities. With the basic data being available only for the years 2005-2008 no trend could be found for this factor. The short time series build from quarterly measurements inevitably bears lower variance thus causing higher uncertainties in factor profiles and their interpretation.

Still, some other PCDD/F factors show their maximum in winter. However, these factors are rarely assigned to the available emission profiles for stoves or industrial wood combustion. There are several possible causes:

a) the variability of real-world operation conditions (fuel composition, burning conditions) of sources located in the vicinity of the receptor sites might lead to a low comparability of reported emission profiles (which mostly were obtained from standardised test bench experiments or field studies carried out in different regions) with the actually acting „mixed“ emission profiles.

b) Changes of emission profiles during transport from source to receptor

Therefore, the present relevance of space-heating appliances for ambient airborne loads of PCDD/F and PCB cannot be assessed conclusively with the available data and the methodology used in this study.

### *Summarised results and conclusions*

*Despite the significant improvement in data availability and quality by this project, significant shortcomings in quality and availability still exist limiting their use for source apportionment studies. Therefore only few statements can be derived being of more general applicability.*

- Many of the air concentration and deposition measurement programs collected in the the POP-dioxin-database only cover short periods and are therefore not suitable for extended evaluations.
- Extended data from North Rhine-Westphalia and Saxony-Anhalt provided additional long-term measurement series. Still, this data is partly incomplete with regard to the number of compounds which limits their use for source apportionment.
- The level and trend of pollution in terms of toxicity equivalence for the last 10 years could be assessed only on limited information due to finished long-term measurement programs and frequent limitation to indicator PCB.

- The predominant sampling frequency of one month precludes evaluations related to wind direction. Hence an important secondary information is missing to check the plausibility of a source identification.
- The study clearly showed that there is a lack of measurement programs in source-distant areas. From the two (besides the UBA network) sites currently operating in North Rhine-Westphalia and Saxony-Anhalt no assessment is possible for other rural areas, particularly for those with extensive livestock farming. Only indicator PCB are currently measured in the UBA network.
- The database of emission profiles, despite considerable extension within this study, still is limited. Particularly, this regards non-thermal source processes and PCB emissions in general.

*For the last 10 years (starting from 2005) no hints could be found that the decreasing trend for PCDD/F pollution levels in terms of TEQ has been reversed.*

- Trends are stagnant in most cases, sometimes further decreasing. This finding contradicts the hypothesis of new sources or rising emission activities of known sources.

*In case of PCB-TEQ, considerable variability was observed in particular between urban sites, being characterized by stagnant, increasing and decreasing trends.*

- Additional PCB emissions may be expected at least locally and temporarily and also might rise PCB pollution levels in areas distant from the sources.
- According to the source apportionment results, the comparatively high dl-PCB pollution (median 0.6 pg WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d) at the North Rhine-Westphalian rural site Simmerath, Eifel and its slightly but significantly increasing trend of ca 5% of the median per year is predominantly caused by emissions of technical PCB (61% of total CB, 42% of WHO<sub>2005</sub>-TEQ). Due to lacking sample-related wind direction information no decision could be made if these findings are due to local sources, transport from the Ruhr area (north-east, secondary wind direction) or transboundary import from the neighbour countries (Belgium, France) which are located in the predominant wind direction.
- A low level (0.3 pg PCB-WHO<sub>2005</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>d) and no trend were detected for the only further rural site with current dl-PCB deposition measurements (Zartau, Saxony-Anhalt).
- Trends for ambient air concentrations of TEQ from dl-PCB could not be assessed for source-distant areas due to lacking measurement data. Because PCB-TEQ and total PCB do not correlate well total PCB is not suitable to serve as a proxy for the assessment of PCB-TEQ.

*On annual average the input of toxicity equivalents is dominated at all sites by PCDD/F. This is valid for air concentrations and deposition, and for all sites including those close to emitting industries.*

- As far as it was allowed by the limited data (for rural sites and recent times after 2005) parity may occur between PCDD/F and PCB TEQ air concentrations under summer conditions. Dominance of PCB-TEQ in air concentration was observed only at urban and industrial sites, again mainly in summer. On the contrary, deposition TEQ was dominated by PCDD/F even in summer.
- Measurement data obtained recently for road dust samples (mainly collected in springtime) revealed a slight dominance of PCB-TEQ (ca 60%), even in rural areas, as long there is no specific industrial impact (Klees, et al. 2015). Apparently surfaces and deposited particles can serve as a ubiquitous buffer for those PCB and PCDD/F congeners which condense or volatilise within the expectable temperature ranges. Since they were published at the end of

the project's working phase the PCDD/F and PCB profiles reported in this recent study could not be taken into account.

- The findings presented above give principal indications that dl-PCB pollution may dominate the TEQ levels in pasture.

*The explorative evaluation of air concentration and deposition profiles for regional and urban data by means of cluster analysis revealed partly noteworthy seasonal and spatial variation for the two compound classes (PCB and PCDD/F, resp.)*

- Only in case of PCDD/F air concentrations measured at source distant background sites the profiles are rather similar to derive typical reference profiles. In case of the other compartment/substance class combinations it is not possible to transfer profile characteristics between sites of similar type but located far away.
- Moreover, from the results obtained for the urban sites in North Rhine-Westphalia it became obvious that sites being classified as urban background might be considerably polluted by PCDD/F and more prominent by PCB if corresponding activities by small industries exist within the cities. Hence, all urban sites in North Rhine Westphalia currently being part of the PCDD/F-PCB network might be typical for industrialized urban areas but less representative for urban areas with a different structure. Due to lack of contemporary data available for other industrialized cities no assessment of the representativeness of the POPs pollution found in North Rhine-Westphalia can be made.

*Positive matrix factorisation used as a tool for source identification revealed to be particularly useful when the pollution was caused by predominant emission sources. In such cases the source contributions could be quantified as well, although the analysis was limited to traditionally measured compound spectra chosen to assess pollution levels of total PCDD/F and PCB or TEQs, respectively. Without predominant sources the source identification and quantification is considerably more uncertain.*

- Causes for uncertain source identifications are i. a.:
  - a) lacking or uncertain source profiles,
  - b) non-conservative atmospheric transport leading to changes of emission profiles
  - c) general measurement uncertainties,
  - d) the limited compound spectrum (due to lacking measurement or low data quality)
  - e) undetermined source-specific marker compounds and
  - f) low time resolution of sampling.

From the points listed before corresponding recommendations are given (see next paragraph).

*A significant influence of wood burning activities on the general PCDD/F and PCB air concentrations and deposition could neither be proven nor entirely precluded.*

- One of the PMF factors derived for PCDD/F deposition at the forest site of Zartau revealed similarity with emission profiles from industrial wood burning installations. With an activity focus of this factor in winter the assignment appears plausible but needs further support by local investigations, e. g. on the wood burning contribution to PM mass concentrations.
- The PMF models for PCDD/F air concentrations at the rural sites Hünfelden and Riedstadt (Hesse, monitored until 2006) also comprised factors with predominant contributions in winter. Both factor profiles exhibit elevated shares of OCDD in the homologue profile. Available emission profiles for wood burning stoves or industrial installations, resp., are characterized by dominant TCDF shares and therefore did not support the hypothesis of contributions by domestic burning and particularly by wood combustion. However, it is

known that incomplete combustion conditions may lead to elevated homologue shares of higher chlorinated PCDD (Hedman, Näslund and Marklund 2006). Unfortunately, emission profiles covering such burning conditions could not be retrieved.

- PMF profiles with predominant cold season (fall, winter) contributions were also modelled for urban sites in North Rhine-Westphalia. The assigned emission profiles (smoking installation and lignite operated stoves, resp.) can be seen as an indirect indication for domestic heating as a possible source. Recent investigations carried out in the Ruhr area (Pfeffer, et al. 2013) have shown that wood combustion has a relevant share of PM10.

*With regard to source apportionment it can be concluded that the commonly measured PCDD/F and PCB compound spectra contain some information about the sources. However this can only be resolved in case of a dominating local emission source. To the author's knowledge this is valid for other methodologies as well, as long they do not make use of extended compound spectra with source indicating markers.*

*Particularly with respect to the causes for pollution at source-distant sites no general statements can currently be made. To achieve this, a coherent approach is needed with a measurement concept that goes beyond the common, level-oriented monitoring and also allows a source apportionment.*

### *Recommendations*

From the results and conclusions presented above recommendations can be derived to improve the PCDD/F and PCB air concentration, deposition and emission monitoring approaches with respect to source identification and apportionment:

#### **Data availability of air concentrations and deposition:**

- Additional measurements should be started particularly in source distant regions at existing or newly selected sites. On-going monitoring programs should be complemented by missing compartments/compound classes.
- To allow for trend evaluation measurements need to be continued for at least five years. Air concentration measurements should be carried out with a higher than monthly time resolution to allow for wind direction and back trajectory analyses.
- Sufficient observations should be made if receptor modelling is planned. Occasionally this might be achievable by combining data from several sites located in region. In case of PCB also passive sampling is an option, however again sacrificing time resolution.
- Monitoring of PCB air concentrations should take into account the equilibrium between airborne and surface-bound congeners, e.g. those adsorbed to road dust.
- Measured compound spectra should be extended to include marker compounds which may help to identify source types and processes. It was not possible with the current study to work in depth on this topic. So it is recommended to commit a dedicated literature study.

#### **Data availability emission**

- There are also knowledge gaps with respect to emissions due to outdated or low-quality data. Particularly dl-PCB emission data from industrial facilities are scarce. According to publications one of the most relevant sectors in this regard is secondary steel production by scrap processing.
- To close some of the gaps emission reports produced in the course of the regulated emission surveys could be used. They also may serve as basis for a concept of additional dedicated emission programs.
- In view of source apportionment also emission measurements should be amended for specific marker compounds.

- PCB are emitted from diffuse sources as well, e.g. from surfaces in equilibrium with airborne PCB, from still-in-use materials like sealants and paintings. Not enough is known about the actual emission profiles of these sources to use them in a source apportionment.
- Realistic emission profiles also lack for domestic heating appliances using solid fuels (particularly stoves). Due to a large variety of possible burning and fuel conditions test bench measurements are of limited value. As far as available, profiles should be collected from real-world measurements. Nevertheless, profile changes during the atmospheric transport between source and receptor are likely. Hence a different approach comprising “pseudo emission measurements” (ambient air concentrations measured under strong domestic combustion influence) might be helpful to derive typical reference emission profiles for this source type.

#### *Data quality:*

- A sufficient high data quality is a prerequisite for all data processing and evaluation steps. Data acquisition and processing should be harmonised to minimise errors in unit transformations or spatial and temporal assignments.
- To achieve comparability between measurement data from different monitoring programs harmonised sampling procedures and analytical methodologies are essential.
- Among others, the quality of results obtained with modern receptor models like positive matrix factorization depends on the availability of measurement uncertainties, at best for each single measurement value but at least for compounds. Uncertainties should not only cover analytical conditions but the whole methodology.

#### *Source apportionment:*

While the methodology used in this study proved to be useful for the identification and quantification of locally relevant, mainly industrial, emission sources limitations of the statistical methods became apparent when evaluating the causes for air concentrations and depositions in source-distant regions.

In particular, the lack of source specific marker compounds for PCDD/F cause difficulties for the unequivocal assignment of PMF factor profiles. To further develop the methodology a dedicated study with more comprehensive compound spectra (in both, emission and ambient samples) is recommended.

In case of PCB a difficulty is posed by diffuse emission sources which in any case (paintings, sealants, and deposits), basically contain technical PCB mixtures resulting in probably very similar emission profiles. These profiles may be further modulated by variable ambient conditions, thus making source assignments even more uncertain. Hence it is possible to distinguish industrial from non-industrial sources but not to further address the latter in more detail. To achieve progress in this direction one might think of a combination of physico-chemical release/transport models with ambient validation measurements. This approach however needs additional research efforts to provide the needed information on congener specific emission rates and atmospheric reactions and deposition leading to profile changes during the transport phase.

## Literaturverzeichnis

- Bruckmann, Peter, Ernst Hiester, M. Klees, und L. Radermacher. „Environmental pollution by polychlorinated biphenyls (PCB) in the harbour region of Dortmund.“ *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 2011: 151-158.
- Hedman, Björn, Morgan Näslund, und Stellan Marklund. „Emission of PCDD/F, PCB, and HCB from Combustion of Firewood and Pellets in Residential Stoves and Boilers.“ *Environ. Sci. Technol.*, 2006: 4968-4975.
- Hennecke, Dieter, Rolf-Alexander Düring, and Leonie Becker. *Expositions Betrachtung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und*. UBA-Texte, Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt, 2011, 198.
- Klees, Marcel, Ernst Hiester, Peter Bruckmann, Karl Molt, und Torsten C. Schmidt. „Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in street dust of North Rhine-Westphalia, Germany.“ *Science of the Total Environment* (511), 2015: 72-81.
- Pfeffer, U., L. Breuer, D. Gladtko, und T. J. Schuck. „Contribution of Wood Burning to the Exceedance of PM10 Limit Values in North Rhine-Westphalia.“ *Gefahrstoffe - Reinhalt. Luft*, 2013: 239-245.
- R Core Team. „R: A language and environment for statistical computing.“ Herausgeber: R Core Team. R Foundation for Statistical Computing. 2013. <http://www.R-project.org>.
- Van den Berg, Martin, et al. „The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds.“ *TOXICOLOGICAL SCIENCES*, 2006: 223–241.
- Weber, Roland. „Dioxin und PCB: Stand des Wissens zu Eintragungspfad und Belastungssituation.“ 2013. <http://www.boelw.de/dioxin2013.html>. Zugriff am 11. Oktober 2014.

