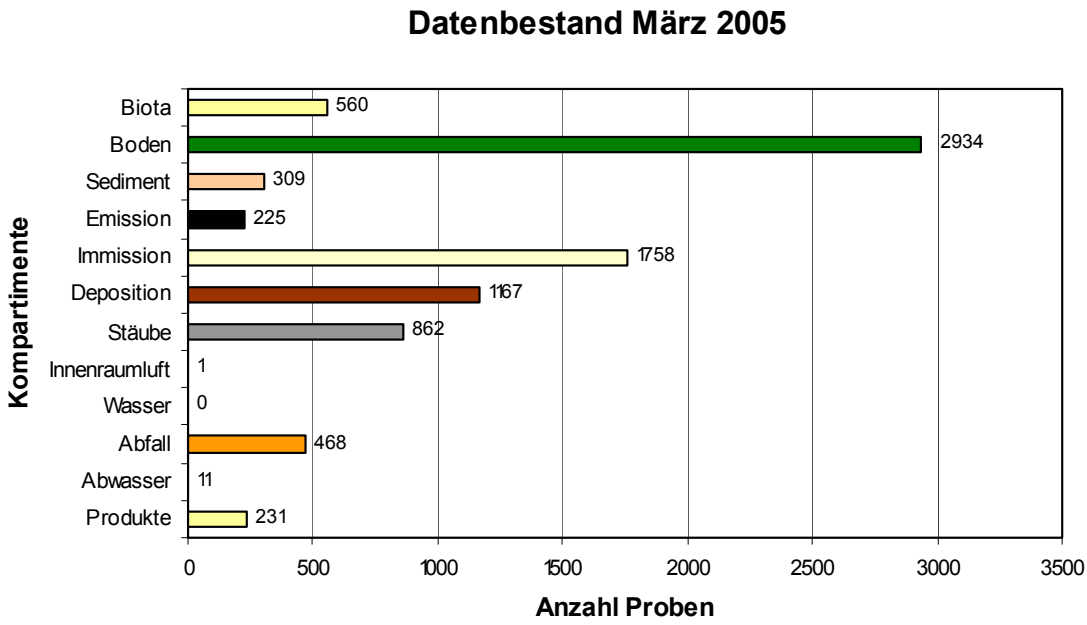
DIOXINE

Daten aus Deutschland

5. Bericht des Bundes und der Länder DIOXINE



Umwelt Bundes Amt
Für Mensch und Umwelt

Impressum

Dioxine
Daten aus Deutschland

Dioxin-Referenzmessprogramm
5. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
D-06813 Dessau -Rosslau
Tel.: + 49 340 2103 3275
FAX: +49 340 2104 3275
Internet: http://www.umweltbundesamt.de

Autoren:

B I P R O
Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen
Dr. Anke Joas, Dipl. Ing (FH) Elisabeth Müller
Grauertstrasse 12
D-81545 München

Umweltbundesamt, Berlin 2007

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis 4

Abbildungsverzeichnis 6

Verzeichnis der Akronyme und Abkürzungen 14

Kurzfassung 16

Summary 28

1 Hintergrund und Zielsetzung 39

2 Datenbestand der Dioxin-Datenbank 41

2.1 Ausgangsdatenbestand März 2005 41

2.2 Datenrecherche zur Aktualisierung des Datenbestandes 43

2.2.1 Rückmeldungen – Ländermessprogramme (Stand Februar 2006) 43

2.2.2 Rückmeldungen - wissenschaftliche Datenerhebungen 46

2.3 Datenbestand nach Qualitätssicherung und Aktualisierung 46

2.4 Qualitätskennzeichnung der Probendatensätze 50

3 Auswertung 53

3.1 Grundlagen und Definitionen 53

3.2 Biota (Bioindikatoren) 59

3.2.1 Fichtennadeln 62

3.2.2 Grünkohl 69

3.2.3 Weidelgras 77

3.2.4 Fische, Muscheln 84

3.2.5 Vögel und Vogeleier 100

3.3 Boden 103

3.3.1 Boden-PCDD/PCDF (unbelastet) 113
3.3.2 Boden-PCDD/PCDF (belastet) 132
3.3.3 Boden-PCB (unbelastet) 134
3.3.4 Boden-PCB (belastet) 138
3.4 Sedimente 142
3.4.1 Sedimente-PCDD/PCDF 145
3.4.2 Sedimente-PCB 150
3.5 Luft 153
3.5.1 Emission 153
3.5.2 Immission 159
3.5.3 Deposition 173
3.5.4 Stäube 188
3.5.5 Innenraumluft 191
3.6 Abfall und Abwasser 193
3.6.1 PCDD/PCDF-Klärschlamm 195
3.6.2 Klärschlamm-PCB 200
3.7 Produkte 204
3.8 Wasser 206

4 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Empfehlungen 207

4.1 Zusammenfassung 207
4.2 Schlussfolgerungen 216
4.3 Empfehlungen 217

5 Literaturverzeichnis 218

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Anzahl der Probendatensätze im Ausgangsdatenbestand (März 2005) ... 42

Tabelle 2-2: Messprogramme und Messdaten von Länderbehörden zur Aktualisierung der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder ... 44

Tabelle 2-3: Messprogramme bzw. -daten von Länderbehörden mit Klärungsbedarf vor Verwendung in der Dioxin-Datenbank ... 45

Tabelle 2-4: Messprogramme bzw. –daten, die bis zum Abschluss der Datenaktualisierung für eine Eingabe nicht zur Verfügung standen ... 45

Tabelle 2-5: Messprogramme bzw. -daten aus dem wissenschaftlichen Bereich (erhalten aber nicht nutzbar für die Datenbank) ... 46

Tabelle 2-6: Anzahl und Verteilung der Proben- und Analysenergebnis-Datensätze im Abschluss-Datenbestand (Februar 2006) ... 47

Tabelle 2-7: Qualitätskennzeichnung der Probendatensätze ... 50

Tabelle 2-8: Qualitätskennzeichung der Probendatensätze nach abschließender Qualitätssicherung des aktualisierten Gesamtdatenbestandes ... 51

Tabelle 3-1: Unterschiede in der TEF-Bewertung für PCDD/PCDF zwischen I-TEQ und WHO-TEQ ... 55

Tabelle 3-2: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Biota (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006) ... 61

Tabelle 3-3: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Boden (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006) ... 112

Tabelle 3-4: Messprogramme und Bodennutzungstyp organische Auflagen ... 114

Tabelle 3-5: Messprogramme zu mineralischem Oberboden mit Angabe der Bodennutzungstypen ... 122

Tabelle 3-6: Zusammenfassung von Bodennutzungsarten für die Auswertung von Oberböden ... 126

Tabelle 3-7: Messprogramme mineralischer Unterboden ... 129

Tabelle 3-8: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Sediment (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006) ... 144

Tabelle 3-9: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Luft – Emission (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006) ... 154

Tabelle 3-10: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Luft – Immission (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)..... 160

Tabelle 3-11: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Luft – Deposition (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)..... 174

Tabelle 3-12: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Stäube (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006) 188

Tabelle 3-13: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Luft – Innenraumluft (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006) 191

Tabelle 3-14: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Abfall/Abwasser (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)..... 194

Tabelle 3-15: Übersicht des Umfangs der Messprogramme in der Dioxin-Datenbank im Kompartiment Produkte (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)..... 204

Tabelle 3-16: Umfang des Messprogramms im Kompartiment Wasser (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006) 206

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Übersicht über die Anzahl der Probendatensätze in den jeweiligen Kompartimenten im Ausgangsdatenbestand (März 2005) 42

Abbildung 2-2: Übersicht über die Anzahl der Probendatensätze in den jeweiligen Kompartimenten im Abschluss-Datenbestand (Februar 2006) 48

Abbildung 2-3: Zur Auswertung geeigneter qualitätsgesicherter Bestand an Probendatensätzen in der Dioxin Datenbank des Bundes und der Länder (Stand Februar 2006) 49

Abbildung 3-1: Modifizierter Box-Whisker-Plot 54

Abbildung 3-2: Übersicht der PCDD/PCDF-Konzentration in Fichtennadeln in Bayern (Proben ohne Belastung; Ausreißer markiert; n=266) 63

Abbildung 3-3: Entwicklung der mittleren PCDD/PCDF-Konzentration in Fichtennadeln in Bayern (Proben ohne besondere Belastung; n=266) 64

Abbildung 3-4: Jahreszeitliche Schwankungen und zeitlicher Trend der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Fichtennadeln (Proben ohne besondere Belastungssituation) (einzelne Probenzahlen siehe Abbildung 3-3) 65

Abbildung 3-5: Dioxinkonzentrationen in Fichtennadeln in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt (einzelne Probenzahlen siehe Abbildung 3-3) 66

Abbildung 3-6: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Fichtennadeln in Deutschland (unbelastete Proben; n=284) 67

Abbildung 3-7: Vergleich der PCDD/PCDF und der PCB-Konzentrationen in Fichten- und Kieferntrieben in ng WHO-TEQ/kg TS (Proben ohne Belastungssituation) (Fichte: PCDD/PCDF n=11, PCB n= 11; Kiefer: PCDD/PCDF n=8, PCB n=8) 68

Abbildung 3-8: Übersicht der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Grünkohl in Bayern (Proben ohne besondere Belastung; n=87) 71

Abbildung 3-9: Saisonale Schwankungen und Entwicklung der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Grünkohl in Bayern (Mittelwerte von Proben ohne besondere Belastung; n=63) 71

Abbildung 3-10: PCDD/PCDF Konzentrationen (Frischgewicht) in Grünkohlproben aus Niedersachsen (Proben ohne Belastung; TEQ-A; n= 137) 72

Abbildung 3-11: Saisonale Schwankung der mittleren PCDD/PCDF Konzentrationen in Grünkohl aus Niedersachsen (Proben ohne Belastung; TEQ-A, n=137) 73

Abbildung 3-12: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Grünkohl in Deutschland (unbelastete Proben; n=198) 74

Abbildung 3-13: Übersicht der PCB-Konzentrationen in Grünkohlproben aus Bayern (Gesamt-PCB; Proben ohne besondere Belastungssituation; n=68) 75

Abbildung 3-14: Saisonaler Trend der PCB-Konzentrationen in Grünkohlproben aus Bayern (Gesamt-PCB; Proben ohne besondere Belastungssituation) 76

Abbildung 3-15: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in Grünkohl in Bayern (unbelastete Proben; n=64) 77

Abbildung 3-16: Übersicht der Dioxinkonzentrationen in Weidelgras in Bayern (Proben ohne Belastung; Ausreißer markiert; n= 137) 78

Abbildung 3-17: Saisonale Schwankungen der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Weidelgras in Bayern (Proben ohne besondere Belastung; n=95) 79

Abbildung 3-18: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Weidelgras aus Bayern (unbelastete Proben; n=94) 80

Abbildung 3-19: Übersicht der PCB-Konzentrationen in Weidelgras aus Bayern (Gesamt-PCB; Proben ohne Belastung; Ausreißer markiert; n=98) 81

Abbildung 3-20: Saisonale Schwankungen der PCB-Konzentrationen in Weidelgras aus Bayern (Gesamt-PCB; Proben ohne Belastung) 82

Abbildung 3-21: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in Weidelgras in Bayern (unbelastete Proben; n= 97) 83

Abbildung 3-22: Dioxinkonzentrationen aus Fisch- und Miesmuschel-Proben ohne besondere Belastungssituation (FG=Frischgewicht) (n=146; Erfassungszeitraum: 1994 – 2003) 85

Abbildung 3-23: Übersicht der PCDD/PCDF-Konzentrationen/Frischgewicht in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993-2003 (Elbe: n=27, Rhein: n=24) 86

Abbildung 3-24: PCDD/PCDF-Konzentrationen/Fett in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993-2003 (Elbe: n=27, Rhein: n=24) 87

Abbildung 3-25: Entwicklung der mittleren PCDD/PCDF-Konzentrationen in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993 bis 2003 88

Abbildung 3-26: Entwicklung der mittleren PCDD/PCDF-Konzentrationen in Brassen aus Rhein und Elbe (WHO-TEQ/kg Frischgewicht) 88

Abbildung 3-27: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Fischen und Muscheln in Deutschland (unbelastete Proben; n=142) 90

Abbildung 3-28: Übersicht der PCB–Konzentrationen (ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht) in Fischproben ohne besondere Belastungssituation (n=124; Erfassungszeitraum: 1993 - 2003) 91

Abbildung 3-29: Übersicht der PCB–Konzentrationen (ng WHO-TEQ/kg Fett) in Fischproben ohne besondere Belastungssituation (Ausreißer gekennzeichnet; n=124) 92

Abbildung 3-30: PCB-Konzentrationen in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993-2003 (n=51) 93

Abbildung 3-31: Entwicklung der mittleren PCB-Konzentrationen in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993-2003 (n Rhein=25, n Elbe=30) 93

Abbildung 3-32: Entwicklung der Dioxin- und dl-PCB-Konzentrationen in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993-2003 (n Rhein=25, n Elbe=30) 94

Abbildung 3-33: Durchschnittliche Konzentration der dioxinähnlichen PCB-Kongenere in Fischen in Deutschland (unbelastete Proben; n=123; Erfassungszeitraum: 1993 - 2003) 95

Abbildung 3-34: PCB–Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Fischproben ohne besondere Belastungssituation (n=514, Ausreißer gekennzeichnet) 96

Abbildung 3-35: Übersicht der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Aalen in vier Gewässern im Raum Berlin (n=216) 97

Abbildung 3-36: Übersicht und Trend der mittleren PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Aalen in vier unterschiedlichen Gewässern im Raum Berlin (n=216) 97

Abbildung 3-37: PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Brassen aus Elbe und Rhein (1995-2003; n=51) 98

Abbildung 3-38: Mittlere PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Brassen in Elbe und Rhein (n=51) 99

Abbildung 3-39: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in Fischen in Deutschland (unbelastete Proben; n=506; Erfassungszeitraum: 1993 – 2003) 100

Abbildung 3-40: Regionaler Vergleich und Übersicht zu Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Vogeleiern (Erfassungszeitraum: 2000 – 2003; n=31) 101

Abbildung 3-41: Übersicht der Dioxinkonzentrationen im Boden-Datensatz der Dioxin-Datenbank ohne besondere Belastungssituation (n=2.219; Erfassungszeitraum: 1987 - 2005) 113

Abbildung 3-42: Zeitliche Entwicklung und Schwankungsbreite der Dioxinkonzentrationen (A = mit Nachweisgrenze, B = ohne Nachweisgrenze) in organischen Auflagen ohne besondere Belastungssituation (gesamt n=219, 1987-1990 n=64, 1991-1995 n=88, 1996-2000 n=46, 2001-2004 n=21) 115

Abbildung 3-43: Vergleich der Dioxinkonzentrationen in organischen Auflagen ohne besondere Belastungssituation aus vier Bundesländern

(gesamt n=141, Saarland n=21, Bayern n=61, Niedersachsen n=24, Schleswig-Holstein n=35) 116

Abbildung 3-44: Vergleich der Dioxinkonzentrationen in organischen Auflagen ohne besondere Belastungssituation in Abhängigkeit vom Nutzungstyp (gesamt n=201, Wald/Gehölze n=70, Nadelwald n=71, Laub- und Mischwald n=22, Laubwald n=15, Acker/Wiese n=23) 117

Abbildung 3-45: Differenzierung der Dioxinkonzentrationen in organischen Auflagen nach Gebietstyp (Proben ohne besondere Belastungssituation) (gesamt n= 201, Verstädterter Raum n=76, Agglomerationsraum n=48, Ländlicher Raum n=77) 118

Abbildung 3-46: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in organischen Auflagen in Deutschland (unbelastete Proben; n=219; Erfassungszeitraum: 1984 - 2004) 120

Abbildung 3-47: Zeitliche Veränderung der Dioxinkonzentrationen in Oberböden ohne besondere Belastungssituation (gesamt n=1.440, 1985-1990 n=368, 1991-1995 n=649, 1996-2000 n=284, 2001-2005 n=139) 123

Abbildung 3-48: Vergleich der Dioxinkonzentrationen in Oberböden ohne besondere Belastungssituation (gesamt n=1.341, Saarland n=45, Bayern n=223, Baden-Württemberg n=253, Nordrhein-Westfalen n=295, Niedersachsen n=281, Schleswig-Holstein n=244) 124

Abbildung 3-49: Dioxinkonzentrationen in Oberböden in Abhängigkeit vom Nutzungstyp (gesamt n=1.054, Wald n=182, Grünland n=629, Acker n=243) 126

Abbildung 3-50: Dioxinkonzentrationen in mineralischen Oberböden unter Berücksichtigung des Gebietstyp (Proben ohne besondere Belastungssituation) (gesamt n=1.161, Verstädterter Raum n=587, Agglomerationsraum n=310, Ländlicher Raum n=264) 127

Abbildung 3-51: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Oberböden in Deutschland (n=1.140; Erfassungszeitraum 1985 - 2005) 128

Abbildung 3-52: Dioxinkonzentrationen in B-Horizonten ohne besondere Belastungssituation (n=39) 129

Abbildung 3-53: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Unterböden in Deutschland (unbelastete Proben; n=39; Erfassungszeitraum: 1990 - 2004) 130

Abbildung 3-54: Dioxinkonzentrationen in terrestrischen Böden in Deutschland (Boden gesamt n=2.199, Oberboden n=1.440, organische Auflagen n=219) 131

Abbildung 3-55: Übersicht der Dioxinkonzentrationen in terrestrischen Böden mit besonderer Belastungssituation (ng I-TEQ/kg TS ohne Berücksichtigung der Nachweisgrenze; n=1.322) 133

Abbildung 3-56: Übersicht und Spannweiten der Dioxinkonzentrationen (ng I-TEQ/kg TS) in terrestrischen Böden in Abhängigkeit von der Belastungssituation 133

Abbildung 3-57: PCB-Konzentrationen in terrestrischen Böden ohne besonderer Belastungssituation (Gesamt-PCB; Ausreißer markiert; n=1.936)..... 135

Abbildung 3-58: Übersicht der PCB-Konzentrationen in terrestrischen Böden ohne besonderer Belastungssituation (µg/kg TS – Gesamt-PCB mit halber Nachweisgrenze; Ausreißer markiert; n=2.945)..... 136

Abbildung 3-59: PCB-Konzentrationen in Bodenproben in Abhängigkeit von Bodenhorizont und Bodennutzungstyp (Gesamt-PCB; Boden gesamt n=1.921, Auflage n=356, A-Horizont n=1.416, Oberboden Ackerland n=680, Oberboden Grünland n=389, Oberboden Wald n=341) 137

Abbildung 3-60: PCB-Konzentrationen in belasteten Böden (Gesamt-PCB; Ausreißer markiert; n=208)..... 139

Abbildung 3-61: PCB-Konzentrationen in terrestrischen Böden mit besonderer Belastungssituation (Gesamt-PCB; Ausreißer markiert; n=496)..... 140

Abbildung 3-62: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in Boden in (unbelastete Proben; n=1.919)..... 141

Abbildung 3-63: Dioxinkonzentrationen in Sedimenten, Schwebstoffen und Schwebstoffbürtigen Sedimenten aus Deutschland (n=257) 146

Abbildung 3-64: Dioxinkonzentrationen in Sedimenten – nach Messprogrammen sortiert (Ausreißer markiert; n=257) 147

Abbildung 3-65: Dioxinkonzentrationen in Sedimenten in der Elbe von Flusskilometer 4 (Bad Schandau) bis Flusskilometer 725 (Cuxhaven) (n=65)..... 148

Abbildung 3-66: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Sedimenten aus der Elbe (n=65; Erfassungszeitraum: 1994 - 2000)..... 149

Abbildung 3-67: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Sedimenten aus Gewässern in Baden-Württemberg, Niedersachsen, Schleswig-Holstein und Bayern (n=95; Erfassungszeitraum: 1993 – 2000) 150

Abbildung 3-68: PCB-Konzentrationen in Sedimenten ((Gesamt-PCB; n=178)..... 151

Abbildung 3-69: Dioxinkonzentrationen im Emissions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Ausreißer gekennzeichnet; n=175; Erfassungszeitraum 1991-1999) 155

Abbildung 3-70: Detaillierte Übersicht der Dioxinkonzentration im Emissions-Datensatz der Dioxin-Datenbank im Bereich unterhalb von 1 ng I-TEQ/Nm³ (n=175)..... 156

Abbildung 3-71: Übersicht der Emissionskonzentrationen in unterschiedlichen Produktionsprozessen (n=141) 157

Abbildung 3-72: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in 4 verschiedenen Prozesstypen in Emission in Deutschland (n=141) 158

Abbildung 3-73: Übersicht der Dioxinkonzentrationen (inklusive Bestimmungsgrenze) im Immissions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne besondere Belastungssituation; Ausreißer markiert; n=1.268; Erfassungszeitraum: 1989 – 2004) 161

Abbildung 3-74: Jahreszeitliche Schwankungen der PCDD/PCDF – Konzentrationen in Immissionsproben ohne besondere Belastungssituation (Halbjahresmittelwerte: W = Oktober bis März, S = April bis September; n=1.070) 162

Abbildung 3-75: Übersicht der Dioxinkonzentrationen im Immissions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben mit Belastung; Ausreißer markiert; n=588) 163

Abbildung 3-76: Vergleich der unbelasteten und belasteten PCDD/PCDF – Konzentrationen im Winter- und im Sommerhalbjahr unter Einbeziehung der vollen Bestimmungsgrenze (I-TEQ-A) 164

Abbildung 3-77: Differenzierung der Immissionsbelastung nach Gebietstypen (unbelastete Proben, S=Sommerhalbjahr, W=Winterhalbjahr, I-TEQ ohne Nachweisgrenze; n=1.067) 165

Abbildung 3-78: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Immission in Deutschland (unbelastete Proben; n=1.070)..... 167

Abbildung 3-79: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Homologensummen in Immission in Deutschland (unbelastete Proben; n=1.003)..... 168

Abbildung 3-80: Vergleichende Darstellung von Dioxin- und PCB-TEQs in Immissionsproben aus einem bayerischen Messprogramm ohne besondere Belastungssituation (Dioxine n=59, dl-PCB n=59; Erfassungszeitraum: 2000 – 2004) 169

Abbildung 3-81: PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Immissionsproben ohne besondere Belastungssituation (n= 261)..... 170

Abbildung 3-82: Übersicht der Schadstoffstoffkonzentrationen in Immissionsproben aus Hessen. (Erfassungszeitraum 1989 bis 2001) 172

Abbildung 3-83: Dioxinkonzentrationen im Depositions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne besondere Belastungssituation; Ausreißer markiert; n=1.052; Erfassungszeitraum: 1989 - 2004) 175

Abbildung 3-84: Jahreszeitliche Schwankungen der PCDD/PCDF- Konzentrationen in der Deposition aus Proben ohne besondere Belastungssituation (Halbjahresmittelwerte: W = Oktober bis März, S = April bis September; n=894)..... 176

Abbildung 3-85: Differenzierung der Depositionsbelastung nach Gebietstypen (unbelastete Proben; I-TEQ ohne Nachweisgrenze) 178

Abbildung 3-86: Übersicht der Dioxinkonzentrationen im Depositions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben mit Belastung; Ausreißer markiert; n=363; Erfassungszeitraum: 1989 – 2005) 179

Abbildung 3-87: Vergleich der unbelasteten und belasteten PCDD/PCDF – Konzentrationen im Winter- und im Sommerhalbjahr unter Einbeziehung des I-TEQ-A und des I-TEQ-B..... 180

Abbildung 3-88: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in der Gesamtdeposition in Deutschland (unbelastete Proben; n=1.042, 1,2,3,7,8-PeCDF und 1,2,3,4,7,8-HxCDF: n=420) 181

Abbildung 3-89: Vergleichende Darstellung von Dioxin- und PCB-TEQs in Depositionsproben aus einem bayerischen Messprogramm ohne besondere Belastungssituation (dioxinähnliche PCB: n=84, PCDD/PCDF: n=84, Erfassungszeitraum: 2000 – 2005) 182

Abbildung 3-90: Gesamt-PCB-Konzentrationen im Depositions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne besondere Belastungssituation; n=342; Erfassungszeitraum: 1991 - 2005) 183

Abbildung 3-91: Übersicht der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Depositionsproben (ohne besondere Belastung; Ausreißer markiert; n=154, Erfassungszeitraum: 1995-1996, 2002-2003)..... 184

Abbildung 3-92 Detaillierte Übersicht der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Depositionsproben im Bereich unterhalb von 500 ng/m²d (n=150)..... 184

Abbildung 3-93: Übersicht der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Depositionsproben im Messprogramm „Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)“ (ohne besondere Belastung; Ausreißer markiert; n=188, Erfassungszeitraum: 1993-2005,) 185

Abbildung 3-94 Detaillierte Übersicht der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) im Depositionsproben im Messprogramm „Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)im Bereich unterhalb von 5000 ng/m²d (n=174) 186

Abbildung 3-95: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in der Gesamt-Deposition (unbelastete Proben; n=121)..... 187

Abbildung 3-96: Übersicht der PCB-Konzentration (Gesamt-PCB) in Staubproben der Dioxin-Datenbank (Datensätze ohne besondere Belastung; Ausreißer markiert) (n=741, Erfassungszeitraum: 1997- 1998)..... 189

Abbildung 3-97: Übersicht der PCDD/PCDF-Konzentration in Staubproben (Proben mit besonderer Belastungssituation; Ausreißer markiert; n=71) 190

Abbildung 3-98: Übersicht der PCB-Konzentration im Innenraumluft-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne besondere Belastung; Ausreißer markiert; n=356) 192

Abbildung 3-99: Übersicht der Dioxinkonzentrationen im Abfall-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne Belastung; Ausreißer markiert; n=417, Erfassungszeitraum: 1986 bis 1997)..... 195

Abbildung 3-100: Übersicht und Zeitlicher Verlauf der Dioxinkonzentrationen in Klärschlämmen von 1986 – 1997 (I-TEQ ohne Nachweisgrenze; n=340) 196

Abbildung 3-101: Zeitliche Entwicklung und Spannweite der Dioxinkonzentrationen in Klärschlämmen von 1986 – 1997 (I-TEQ ohne Nachweisgrenze) 197

Abbildung 3-102: Zeitlicher Verlauf der Dioxinkonzentrationen in Klärschlammen aus Frankfurt (I-TEQ ohne Nachweisgrenze; n=190; Erfassungszeitraum 1991 – 1997) 198

Abbildung 3-103: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Klärschlamm in Deutschland (unbelastete Proben; n=340)..... 199

Abbildung 3-104: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Homologensummen in Klärschlamm in Deutschland (unbelastete Proben; n=340)..... 200

Abbildung 3-105: Übersicht der PCB-Konzentration (Gesamt-PCB) im Abfall - Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne Belastung, Ausreißer markiert; n=243)..... 201

Abbildung 3-106: Zeitlicher Verlauf der PCB-Konzentrationen in Klärschlämmen von aus Frankfurt (n=192)..... 202

Abbildung 3-107: Zeitlicher Verlauf und Spannweite der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Klärschlämmen aus Frankfurt von 1991 – 1997..... 202

Abbildung 3-108: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in Klärschlamm (unbelastete Proben; n=192)..... 203

Verzeichnis der Akronyme und Abkürzungen

AbfKlärV	Abfall-Klärschlammverordnung von 1992
Altdaten	Datenbestand der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder Stand März 2005
Ausgangs-Dump	Oracle Datenbank-Dump Stand März 2005 als Basis für Projekt-arbeit
Ballschmiter PCB	Sechs PCB-Kongenere, die oftmals als Indikatorsubstanzen für PCB herangezogen werden. Dies sind die Kongenere mit den IUPAC Nummern: 28, 52, 101, 138, 153 und 180
BBodSchV	Bundes-Bodenschutzverordnung
BFLR	ehemalige Bundesanstalt für Landeskunde und Raumordnung
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BG	Bestimmungsgrenze
BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Vete-rinärmedizin (bis 2002; jetzt BfR)
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BLAG	Bund-Länder-Arbeitsgruppe
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
dl	dioxinähnlich
d.m.	dry matter (engl. Zusammenfassung)
DRMP	Dioxin-Referenzmessprogramm
DS	Datenliefernde Stelle
FG	Frischgewicht
FN	Fortlaufende Nummer
Gesamt-PCB	Summe aus PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 und PCB180 x Faktor 5
ID	Identifikationsnummer
I-TEQ	Internationale Toxizitätsäquivalente nach NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organisation/Committee on Challenges in Modern Society)

LABO	Bund-Länder Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
MUDAB	Meeresumweltdatenbank
Neudaten	Im Rahmen der Aktualisierung gesammelte Daten zur Eingabe in die Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder
NWG	Nachweisgrenze
PBDE	polybromierte Diphenyl-Ether
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCB3	Summe aus PCB138 + PCB153 + PCB180
PCB6	Summe aus PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 und PCB180
PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PCP	Pentachlorphenol
Produktiv-Datenbank	Aktive Version der Dioxin-Datenbank
QS-Dump	Oracle Datenbank-Dump mit Korrekturen der Altdaten und Neudaten
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor
TEQ-A	TEQ Berechnung unter Berücksichtigung der vollen Bestimmungsgrenze
TEQ-B	TEQ Berechnung ohne Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze (BG = 0)
TEQ-C	TEQ Berechnung mit halber Bestimmungsgrenze
TS	Trockensubstanz (Trockenmasse)
UAG DRMP	Unterarbeitsgruppe “Dioxin-Referenzmessprogramm“ der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE
UBA	Umweltbundesamt
UPB	Umweltprobenbank
WHO-TEQ	Toxizitätsäquivalente nach WHO (1998)
w.w	wet weight

Kurzfassung

Auf der 37. Umweltministerkonferenz 1991 wurde die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft DIOXINE damit beauftragt, die zentrale Dokumentation und Auswertung der durch Bund und Länder initiierten Untersuchungsprogramme zur Dioxinbelastung der Umwelt zu verbessern. Realisiert wurde dieser Beschluss unter Beteiligung des ehemaligen Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin über den Aufbau einer zentralen Dioxin-Datenbank im UBA, die seit 1998 im Routinebetrieb läuft. Die Datenbank enthält Expositionsdaten sowie umfangreiche Informationen zu Probenahme, Analytik und Standortbeschreibungen.

Eine erste Auswertung bzw. Bewertung der verfügbaren Daten der Dioxin-Datenbank erfolgte 2002 im 3.und 4. Bericht der BLAG Dioxine. Nun soll ein aktualisierter Bericht des Dioxin-Referenzprogramms unter Einbeziehung der Daten, die zwischenzeitlich von den Ländern erhoben wurden, erstellt werden.

Außerdem wurde in Kooperation mit dem Freistaat Bayern ein Webservice (www.POP-DioxinDB.de) entwickelt, der einen direkten Datenzugriff für Fachnutzer ermöglich soll. In diesem Zusammenhang ist die Qualitätssicherung der gespeicherten Daten unerlässlich. Nur so kann ein valider und belastbarer Datenpool zur Verfügung gestellt werden. Zudem müssen Datensätze mit Besonderheiten gekennzeichnet werden, um einen gezielten Zugriff auf Daten zu ermöglichen.

Weiterhin erscheint mit Blick auf die Diskussion über die Festsetzung von Grenzwerten für dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln die Aufnahme und anschließende Auswertung der in Deutschland vorhandenen Daten zu dioxinähnlichen PCB in die Dioxin-Datenbank de Bundes und der Länder sinnvoll, da die damit möglichen Auswertungen einen wertvollen Beitrag für die Ableitung von Grenzwerten liefern könnten.

Ziel des Forschungsvorhabens

Vor diesem Hintergrund bestand das übergeordnete Ziel des Forschungsvorhabens darin, auf der Basis einer Qualitätssicherung und Aktualisierung des Datenbestandes eine neuerliche Auswertung und Bewertung der in Deutschland erhobenen Daten durchzuführen und einen aktuellen, validen und belastbaren Datenpool für die Nutzung über den Webservice zu Verfügung zu stellen.

Zu diesem Zweck sollte der vorhandene Datenbestand nach vorgegebenen Qualitätskriterien aufbereitet und überarbeitet werden. Des Weiteren war zur Aktualisierung und Ergänzung der vorhandenen Daten eine Recherche nach zusätzlichen Primärdaten zu dioxinähnlichen PCB, nicht dioxinähnlichen PCB und Dioxinen/Furanen durchzuführen. Die erhobenen Daten waren soweit möglich nach den Erfordernissen der Dioxin-Datenbank aufzubereiten und für die Aufnahme in den Datenbestand der Dioxin-

Datenbank vorzubereiten.

Auf dieser Basis sollte dann die Auswertung und Bewertung der Daten insbesondere im Hinblick auf die Polybiphenyl-Konzentrationen (dioxinähnliche und nicht dioxinähnliche PCB) und ihre Verhältnisse zu den Dioxin- und Furankonzentrationen (PCDD/PCDF) mit Schwerpunkt auf zeitlichen Entwicklungen und räumlicher Differenzierung von Hintergrundwerten durchgeführt werden.

Qualitätssicherung

Im Rahmen der Qualitätssicherung wurden alle Datensätze auf Auffälligkeiten und fehlende Angaben geprüft und diese soweit möglich durch Recherche in den Originaldaten ergänzt. Untersucht wurde in diesem Zusammenhang die Richtigkeit und Vollständigkeit von Angaben zu Ort, Datum, Quelle, Kompartiment, Wertebereichen (Informationen zu Probennahme, Probenaufbereitung, Analysemethode) und Bestimmungsgrenzen, sowie die Plausibilität und Konsistenz von Einheiten und Messwerten (Ausreißerprüfung). Als wesentliche Qualitätskriterien für die Nutzbarkeit von Datensätzen und für die Qualitätskennzeichnung der Datensätze, wurden dabei Ort, Datum, Quelle, Kompartiment, Bestimmungsgrenze und Messwert (einschließlich einer korrekten Einheitsangabe) identifiziert und festgelegt.

Durch Recherche in den Originaldaten konnten im Bereich Ort, Datum ,Quelle in einzelnen Kompartimenten bis über 50% der Datensätze soweit ergänzt werden, dass nur 110 Datensätze (0,7% aller Daten) aufgrund dieser Kriterien gekennzeichnet werden mussten. Fehlerhafte Zuordnungen von Kompartimentangaben konnten zu 100% geklärt und korrigiert werden. Im Bereich der Bestimmungsgrenzen konnten fehlerhafte Zuordnungen (Eintrag als Messwert) komplett bereinigt werden. Fehlende Bestimmungsgrenzen ließen sich soweit ergänzen, dass abschließend nur noch 119 Probendatensätze (~1% aller Daten) aufgrund dieses Kriteriums gekennzeichnet wurden. Auch im Bereich der Analysenergebniswerte (Bestimmungsgrenze, Messwert, Einheit) waren Korrekturen in erheblichem Umfang möglich. In einzelnen Kompartimenten wurden durch die Qualitätssicherung in bis zu 5% des Datenbestandes Korrekturen vorgenommen und die Wertespannen auf diese Weise deutlich reduziert werden. Abschließend war nur in 203 Probendatensätzen (~1,4% aller Daten) eine Kennzeichnung als Ausreißer und damit ein Ausschluss von der Nutzung in Auswertungen erforderlich.

Im Rahmen der Qualitätssicherung wurden außerdem zur Vereinheitlichung beziehungsweise zur Verbesserung der Darstellungs- und Auswertefunktionen der Dioxin-Datenbank einige Änderungen vorgeschlagen und nach Abstimmung mit dem UBA umgesetzt. Dies betrifft die Zuordnung von Ziel-Einheiten in Abhängigkeit von Schadstoff und Kompartiment, die Qualitätskennzeichnung von Proben- und Analysendatensätzen und die Ergänzung von Berechnungsformeln für PCB_3 und Gesamt-PCB.

Aktualisierung des Datenbestandes

Zur Aktualisierung des Datenbestandes wurden durch Recherche bei zuständigen Landesbehörden und bei wissenschaftlichen Institutionen zahlreiche Daten zu PCDD/PCDF und PCB gesammelt, die den Ausgangsdatenbestand erheblich erweitern. Der ergänzend eingearbeitete Datenbestand setzt sich zusammen aus 21 neuen Basisdatensätzen (neue Messprogramme) und neuen Daten aus 10 fortlaufenden Messprogrammen mit insgesamt 5.618 Probendatensätzen und 86.543 Analysenergebnisdatensätzen, die im Wesentlichen den Zeitraum 1995 bis 2004 abdecken.

Diese Ergänzungen betreffen vor allem die Kompartimente Innenraumluft, Wasser, Biota, Boden und Sedimente, wo der Datenbestand um 99% bis 38% erweitert werden konnte. Kleinere Ergänzungen 10-20% konnten im Bereich von Immissions- und Depositionsmessungen realisiert werden. Das Verhältnis von Dioxin- zu PCB-Datensätzen liegt dabei bei 30% zu 70%. D.h. vor allem der Bestand an PCB-Daten konnte wie vorgesehen deutlich erweitert werden.

Insgesamt stehen in der Dioxin-Datenbank nach der Aktualisierung des Datenbestandes 14.144 Probendatensätze mit 300.418 Analysendatensätzen zu Dioxinen, Furanen und PCB für Auswertungen zu allen Umweltkompartimenten zur Verfügung. Darüber hinaus sind in den Kompartimenten Immission und Stäube bereits einige Datensätze zu anderen Stoffen wie Hexa- und Pentachlorbenzol, HCB, HCH, Moschusderivaten, Tri-, Tetra – und Pentachlorphenol und PBDE gespeichert. Bis auf PBDE stammen alle Datensätze aus dem hessischen „Dioxin-Referenzmeßprogramm Luft“. Sie umfassen die Jahre 1989 bis 2002.

Datenbestand und Auswertemöglichkeiten

Gemäß den Prioritäten der Auswertungen in diesem Bericht erfolgte eine Auswertung primär für PCDD/PCDF und PCB. Daten zu anderen Schadstoffen wurden nur kursorisch und übersichtsmäßig analysiert. Eine detailliertere Analyse dieser Stoffe bietet sich an, wenn im Rahmen der geplanten Erweiterung der Dioxin-Datenbank in eine POP-Datenbank weitere Daten zusammengetragen sein werden. Die Aussagen im folgenden Kapitel beziehen sich deshalb ausschließlich auf PCDD/PCDF und PCB.

Generell lässt sich sagen, dass bei den in der Dioxin-Datenbank gespeicherten Probendatensätzen das Kompartiment **Boden terrestrisch** (über 6.000 Probendatensätze aus zahlreichen Bundesländern für PCDD/PCDF; ~3.000 Proben für Indikator-PCB und ~300 Proben für dioxinähnliche PCB) am besten repräsentiert ist.

Auswertungen sind hier für PCDD/PCDF und Indikator-PCB möglich. Eine Auswertung des PCB-TEQ ist jedoch nicht möglich, da in den Datensätzen der überwiegende Teil der Einzelkongenere nicht analysiert worden ist. Für PCDD/PCDF konnten getrennte

Analysen für verschiedene Bodenhorizonte, Nutzungs- und Gebietstypen, eine Gegenüberstellung von belasteten und unbelasteten Proben, zeitliche Trends sowie eine Darstellung des Kongenerenmusters durchgeführt werden. Für PCB war diese Differenzierung nicht möglich. Die Zahl der Ausreißerwerte war gering. 14% der Datensätze mussten aus Qualitätsgründen von der Auswertung zu PCDD/PCDF-TEQ ausgeschlossen werden. Bei Indikator-PCB lagen viele Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze was die Auswertung erschwert.

Datensätze aus dem Bereich der **Luftüberwachung** (Immission ~2.000 Probendatensätze, Deposition ~1.400 Probendatensätze) folgen an zweiter Position. Allerdings ist hier keine gute Repräsentanz aller Bundesländer gegeben.

Für **Immissionen** waren Auswertungen für PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ möglich, auch wenn das Schwergewicht der Probenmenge auf PCDD/PCDF-Analysen liegt. Eine Gegenüberstellung von belasteten und unbelasteten Proben war durchgehend möglich. Für PCDD/PCDF konnten außerdem getrennte Analysen für verschiedene siedlungsstrukturelle Gebietstypen, eine Trendbestimmung sowie eine Darstellung des Kongenerenmusters und der Homologensummen durchgeführt werden. Viele Messwerte lagen unter der Bestimmungsgrenze. Die Zahl der Ausreißerwerte war hoch. Auch eine Auswertung für andere Schadstoffe konnten durchgeführt werden.

Für **Deposition** waren Auswertungen für PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ möglich. Das Schwergewicht der Probenmenge lag allerdings auch hier bei PCDD/PCDF. Eine Darstellung des Kongenerenmusters konnte für PCDD/PCDF und Indikator-PCB durchgeführt werden. Für PCDD/PCDF waren außerdem eine Trendbestimmung, eine Auswertung nach Gebietstyp und eine Gegenüberstellung von belasteten und unbelasteten Proben möglich. Viele Messwerte lagen unter der Bestimmungsgrenze. Die Zahl der Ausreißer lag bei 2%.

Sedimente bieten mit 300 Datensätzen einen ganz guten Bestand für Auswertungen zu PCDD/PCDF und Indikator-PCB, allerdings reichen die Daten nicht für ein vollständiges Bild zur Belastungssituation in deutschen Gewässern. Für PCDD/PCDF war eine Gegenüberstellung von belasteten und unbelasteten Proben und eine Darstellung des Kongenerenmusters möglich, allerdings scheint hier die Klassifizierung nicht immer konsistent gehandhabt zu sein. Die Zahl der Ausreißer lag bei 2%. 14% der Datensätze mussten aus Qualitätsgründen von der Auswertung ausgeschlossen werden. Weitere Daten und Beiträge aus dem Bereich der Gewässerüberwachung (Binnen- und Küstengewässer), die derzeit in getrennten Datenbanken gespeichert sind, wären für die Aussagefähigkeit und Repräsentanz der Ergebnisse hier sehr hilfreich. Eine geeignete Form der Aggregation und Übertragung der Originaldaten könnte durch eine interne Vereinbarung innerhalb des Umweltbundesamtes entwickelt werden.

Bei **Biota** ist für pflanzliche Indikatoren ein auswertbarer Datenbestand für Fichtennadeln (~400 Datensätze), Grünkohl und Weidelgras (je ~150 Datensätze) vorhanden, allerdings sind die Datensätze auf wenige Bundesländer beschränkt. Die in der Datenbank gespeicherten Datensätze zu tierischen Indikatoren beschränken sich weitgehend auf Fische. Trendaussagen für PCDD/PCDF und PCB waren immer möglich.

Für **Fichten** war eine Auswertung für PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ möglich. Das Schwergewicht der Probenmenge lag allerdings bei PCDD/PCDF. Für PCDD/PCDF konnte eine Darstellung des Kongenerenmusters durchgeführt werden. Eine vergleichende Darstellung von PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ anhand eines kleinen Datenkollektivs war möglich. Die Zahl der Ausreißer und der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering.

Für **Grünkohl** war eine Auswertung für PCDD/PCDF und Indikator-PCB möglich. Für beide Substanzgruppen konnte eine Darstellung des Kongenerenmusters durchgeführt werden. Die Zahl der Ausreißer und der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering.

Für **Weidelgras** war eine Auswertung für PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ möglich. Für PCDD/PCDF und Indikator-PCB konnte eine Darstellung der Kongenerenmusters durchgeführt werden. Eine vergleichende Darstellung von PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ anhand eines kleinen Datenkollektivs war möglich. Die Zahl der Ausreißer und der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering.

Für **Fische** war eine Auswertung für PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ möglich. Eine Darstellung der Kongenerenmuster konnte durchgeführt werden.

Eine vergleichende Darstellung von PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ war anhand eines kleineren Datenkollektivs möglich. Die Zahl der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering. Bei PCDD/PCDF war die Zahl der Ausreißer gering; für Indikator-PCB lag sie bei 3%. Der Datenbestand von 140 Probendatensätzen ist aber aufgrund der Variabilität der Konzentrationen in Abhängigkeit von Fischart, Alter und Gewässer nicht ausreichend für eine differenziert repräsentative Auswertung.

Für **Vogeleier** war eine vergleichende Auswertung von PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ anhand eines kleinen Datenkollektivs möglich.

Im Bereich **Emission** (nur PCDD/PCDF), **Innenraumluft** (nur PCB), **Stäube** (nur PCB), **Abfall** (nur Klärschlamm), **Abwasser** und **Produkte** ist der Datenbestand häufig sehr selektiv nur für einzelne Auswertungen geeignet und erscheint nicht ausreichend repräsentativ für verbindliche Schlussfolgerungen oder er ist direkt unzureichend.

Für **Emissionen** war eine Auswertung für PCDD/PCDF nach 4 Kategorien von Anlagentypen möglich. Dies beinhaltet auch eine Darstellung der Kongenerenmuster. Für Indikator-PCB und PCB-TEQ standen mit 11 und 23 geeigneten Datensätzen keine ausreichenden Probenmengen für eine Auswertung zur Verfügung. Die Zahl der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze betrug 20%. Aktuelle Messproben fehlen. Eine Erweiterung des Datenbestandes durch geeignete Daten aus dem Bereich der Emissionsüberwachung (Emissionskataster), die derzeit in getrennten Datenbanken gespeichert sind, wäre für die Aussagefähigkeit und Repräsentanz der Ergebnisse sehr hilfreich. Eine geeignete Form der Aggregation und Übertragung der Originaldaten könnte durch eine interne Vereinbarung innerhalb des Umweltbundesamtes entwickelt werden.

Für **Innenraumluft** war eine Auswertung für Indikator-PCB einschließlich der Darstellung des Kongenerenmusters möglich. Die Zahl der Ausreißer lag bei 2%. Die Zahl der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering. Über 50% der Analysenergebnisse lagen unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

Für **Stäube** war eine Auswertung für Indikator-PCB und für ein kleines Kollektiv „belasteter“ Proben auch für PCDD/PCDF möglich. Für Indikator-PCB konnte eine Darstellung des Kongenerenmusters durchgeführt werden. Die Zahl der Ausreißer und der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering.

Für **Abfall/Abwasser** war eine Auswertung lediglich für Abfall und hier primär für Klärschlamm möglich. Die Auswertungen wurden getrennt für PCDD/PCDF und Indikator-PCB durchgeführt und beinhalten eine Darstellung der Kongenerenmuster und Trendaussagen. Die Zahl der Ausreißer und der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering. Die Zahl der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze jedoch hoch.

Für **Produkte** ist in der Dioxin-Datenbank ein sehr inhomogener Probenbestand gespeichert. Von allen Daten war lediglich eine Auswertung für PCDD/PCDF Konzentrationen in Asche aus der Verbrennung von Kunststoffen möglich. Die Zahl der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war hoch.

Durchschnittliche Belastungswerte in Deutschland

Durchschnittliche PCDD/PCDF-Konzentrationen für pflanzliche **Biota** liegen im Bereich unter 0,2 ng I-TEQ/kg TS (Sommer, Beginn der Exposition) bis zu 0,4 ng I-TEQ/kg TS (Wintermonate, Ende der Exposition). Die durchschnittliche Konzentration von dl-PCB liegt unterhalb von 0,2 ng I-TEQ/kg TS und damit in gleicher Höhe oder niedriger als

die von PCDD/PCDF. Die Konzentrationen für Gesamt-PCB[1] liegen in der Größenordnung von 10-25 µg/kg TS und damit einen Faktor 10^5 höher.

Für Fische liegt die durchschnittliche PCDD/PCDF-Belastung in einem Bereich von 1.5 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht und damit deutlich unter dem Europäischen Grenzwert für Lebensmittel von 4 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht. Die vergleichbaren Werte für dl-PCB liegen dagegen bei 7,19 ng WHO-TEQ/kg und damit einen Faktor 5 höher. Die Gefahr, dass einige Fische den ab September 2006 geltenden kombinierten Europäischen Grenzwert für dioxinähnliche Toxizität von 8 pg WHO-TEQ/g Frischgewicht überschreiten, ist damit real gegeben. Die Belastung in Relation zum Fettgehalt lässt sich nur für Proben aus Rhein und Elbe ableiten. Sie liegt für PCDD/PCDF bei 60-90 ng WHO-TEQ/kg Fett. Die vergleichbaren Werte für dl-PCB liegen bei 120-270 ng WHO-TEQ/kg Fett, d.h. bis zu einem Faktor 3 höher. Die Indikator-PCB liegen mit einer durchschnittlichen Gesamt-PCB-Belastung von 14.000 µg/kg Fett um mehr als einen Faktor 10^5 höher als der PCDD/PCDF-TEQ.

Raubvogeleier zeigen wie auch in anderen Europäischen Studien erhöhte Belastungen mit PCDD/PCDF und vor allem mit PCB. Die Werte für PCDD/PCDF-TEQ liegen bei 148 ng/kg Fett, die Werte für PCB-TEQ bei 1.330 ng/kg Fett und die Werte für Gesamt-PCB bei 189.000 µg/kg Fett. Die Relation von PCDD/PCDF zu dl-PCB liegt damit bei 1:9, die Differenz von dl-PCB zu Indikator-PCB bei 10^5.

Für **Böden** liegt die durchschnittliche PCDD/PCDF-Belastung etwas unter 3 ng I-TEQ/kg TS. Die Gesamt-PCB Konzentrationen liegen mit 34 µg/kg TS (PCB_6 = 6,7 µg/kg TS) wie in pflanzlichen Biota um einen Faktor 10^4 – 10^5 höher als der PCDD/PCDF-TEQ.

In **organischen Auflagen** liegen diese Werte um einen Faktor 5 höher zwischen 12-20 ng I-TEQ/kg TS was vermutlich auch mit der Dichte des Probenmaterials zusammenhängt. Dabei sind die Werte in Nadelwald höher als in anderen Nutzungstypen. Außerdem beobachtet man in ländlichen Bereichen höhere Mittelwerte als im städtischen Raum, während dort die 90. Perzentile deutlich höher liegt. Dies könnte zu einem auf wenig gestörte Auflagen im ländlichen Bereich zum anderen auf das stärkere Vorkommen lokalen Problempunkte im städtischen Bereich hinweisen.

In **Oberböden** variiert die durchschnittliche Belastung von 1,2 ng I-TEQ/kg TS in Ackerboden bis zu 2,8 ng I-TEQ/kg TS auf Grünflächen und von 0,8 ng I-TEQ/kg TS im ländlichen Raum bis zu 4,4 ng I-TEQ/kg TS in städtischen Ballungszentren. Die niedrigeren Konzentrationen in Ackerboden sind vermutlich zum Teil Folge eines „Verdünnungseffektes“ durch die verstärkte Durchmischung im Rahmen der landwirtschaftli-

[1] als Summe 6 Indikator PCB x 5

chen Bearbeitungsaktivitäten. Wesentliche Konzentrationsunterschiede zwischen belasteten und unbelasteten Böden findet man nur für Altlasten.

In dem kleinen Datensatz zu **Unterböden** wurden Konzentrationen von 0,24 ng I-TEQ/kg TS gemessen, was vor allem in Anbetracht der historisch höheren Immissionsbelastung sehr gering erscheint. Ob hier Abbauprozesse und extrem niedrige Wanderungsgeschwindigkeiten oder Dichteeffekte (gegenteiliger Effekt wie bei organischen Auflagen durch hoch verdichteten Unterboden) eine Rolle spielen, müsste durch zusätzliche Proben geklärt werden.

In **Sedimenten** schwanken die Belastungswerte sowohl für PCDD/PCDF als auch für PCB erheblich. Die durchschnittliche Belastung für PCDD/PCDF reicht von 7,5 ng I-TEQ/kg TS in einer Reihe mittlerer Flüsse über einen Durchschnittswert von ~35 ng I-TEQ/kg TS in größeren Flüssen wie Rhein oder Elbe bis zu über 100 ng I-TEQ/kg TS in der Nähe von historischen Belastungsbrennpunkten. Für PCB schwanken die Durchschnittwerte für Gesamt-PCB in den verschiedenen Messprogrammen von 29 µg/kg TS bis zu 1.450 µg/kg TS. Das Verhältnis zu PCDD/PCDF-TEQ liegt damit in der Größenordnung $1:10^5$.

Aus den gespeicherten **Emissionsdaten** errechnet sich ein Medianwert für PCDD/PCDF von 0,03 ng I-TEQ/m³. Es muss jedoch einschränkend hinzugefügt werden, dass die Emissionen je nach Anlagentyp stark schwanken können. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass der Umfang des Datenbestandes begrenzt ist und die gespeicherten Werte zum Teil nicht mehr den aktuellen Stand der Abgasreinigungstechnik widerspiegeln. Deutlich mehr und aktuellere Daten, wären hier für eine aussagekräftige Auswertung von Durchschnittwerten und Schwankungsbreiten in verschiedenen Quellsektoren dringend erforderlich.

Bei **Immissionen** errechnet sich aus dem gesamten Datenkollektiv ein Durchschnittswert für PCDD/PCDF von 0,02 pg I-TEQ/m³ mit einer Schwankung von 0,01 pg/m³ (Sommer) bis zu 0,04 pg/m³ (Winterhalbjahr). Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Werte in den letzten Jahren niedriger liegen und z.b. für 2004 auch der Wintermedian bereits bei 0,03 pg I-TEQ/m³ berechnet wurde. Der durchschnittliche PCB-TEQ in Immissionsproben liegt demgegenüber einen Faktor 10 niedriger bei 0,001 pg/m³. Indikator-PCB liegen im Durchschnitt bei 0,23 ng/m³ (Σ6 PCB x 5) und damit einen Faktor 10^4 höher als der PCDD/PCDF-TEQ.

In **Depositionsproben** finden sich durchschnittliche PCDD/PCDF-Konzentrationen um die 5 pg/m²d. Die dioxinähnlichen PCB liegen dagegen deutlich tiefer bei 0,4 pg WHO-TEQ/m²d und für den Gesamt-PCB (Σ6 PCB x 5) wurde aus den gespeicherten Daten der verschiedenen Bundesländer ein durchschnittlicher Wert von ~40 ng/m²d berechnet. Damit liegen die Konzentrationen für Indikator-PCB einen Faktor 10^4 höher als der PCDD/PCDF-TEQ.

In **Staubproben** errechnen sich aus den gespeicherten Daten durchschnittliche Konzentrationen für Gesamt-PCB von 340 µg/kg (Σ6 PCB x 5). Für PCDD/PCDF liegt die durchschnittliche Konzentration in als belastet eingestuften Proben bei 16 ng I-TEQ/kg TS. Damit liegen auch hier die Werte für Gesamt-PCB einen Faktor 10^4 höher.

Für **Innenraumluft** errechnet sich aus den gespeicherten Daten eine durchschnittliche Gesamt-PCB-Konzentrationen für Indikator-PCB um die 15 ng/m³ (Σ6 PCB x 5).

In **Klärschlamm** liegt die errechnete Durchschnittsbelastung für PCDD/PCDF (je nachdem ob mit oder ohne Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze ausgewertet wurde) zwischen 17, 3 und 27, 5 ng I-TEQ/kg TS. Die Konzentration für Indikator-PCB liegt bei 934 µg/kg TS und damit einen Faktor 10^4 bis 10^5 höher.

Bei **Produkten** lassen sich nur für Rußproben von verbranntem Kunststoff Durchschnittsbelastungen für PCDD/PCDF angeben. Der Median liegt erwartungsgemäß sehr hoch im Bereich von 6.665-7.105 ng I-TEQ/kg TS. Die Schwankungsbreite der Messwerte ist darüber hinaus sehr hoch.

Zeitliche Entwicklung der Belastung

Eine Auswertung zeitlicher Trends ist für Biota und Klärschlamm (PCDD/PCDF und PCB) sowie für Immission, Deposition und Oberböden möglich (PCDD/PCDF). Für die anderen Kompartimente (Emission, Sedimente, Stäube, Innenraumluft, Produkte und Vogeleier) erlauben die in der Dioxin-Datenbank gespeicherten Datensätze keine Aussagen zu längerfristigen Entwicklungen.

Für die Luftdaten ist in der ersten Hälfte der Neunzigerjahre ein deutlicher Trend (Abnahme um bis zu 75%) zu einer geringeren Belastung zu erkennen, während die Werte seit 1997 weitgehend stabil sind.

Dies gilt in ähnlicher Form auch für Klärschlamm (stabil seit 1993) und für die meisten Biota und zwar gleichermaßen für PCDD/PCDF und PCB.

Bei Fischen zeigt sich eine deutliche Abnahme gegenüber 1993, aber seit 2000 sind die Belastungen weitgehend stabil. Dies zeigt sich auch für Grünkohl und Weidelgras, wo die ab 1997 beziehungsweise 2000 zur Verfügung stehenden Daten weitgehend konstante Belastungen zeigen.

In Fichtennadeln findet man dagegen eine deutliche Abnahme der Belastung vor allem ab 1997 und zwar für PCB in noch stärkerem Maße als für PCDD/PCDF.

In Bodenproben sind die Werte für PCDD/PCDF dagegen bereits seit 1987 weitgehend stabil. In Oberböden zeigt sich zwar zwischen 1985 und 2000 eine leichte Abnahme

der Durchschnittsbelastung, es fehlen aber vergleichbare Durchschnittswerte für die Jahre 2000-2005.

Vergleich belasteter und unbelasteter Proben

In der Gegenüberstellung von belasteten und unbelasteten Proben zeigen sich generell wenig klare Unterschiede, so dass eine Überprüfung der Zuordnungskategorien sinnvoll sein könnte. Nur bei Deposition und bei Böden bezüglich Altlasten, beobachtet man eindeutige Unterschiede im Konzentrationsniveau.

Verhältnisse zwischen PCDD/PCDF und PCB

In der Gegenüberstellung von PCDD/PCDF- und PCB- TEQ und Gesamt-PCB-Werten zeigen sich für die Luftdaten (Immission, Deposition) im Vergleich zu PCDD/PCDF-TEQ deutlich niedrige PCB-TEQs, was sich auch in pflanzlichen Biota in reduziertem Maß widerspiegelt. Bei tierischen Biota liegen die PCB-TEQ-Werte in der Regel deutlich höher als der PCDD/PCDF-TEQ. Für die Kompartimente Boden und Sediment war nur ein Vergleich zwischen Gesamt-PCB und PCDD/PCDF-TEQ möglich.

Im Verhältnis PCDD/PCDF-TEQ und Gesamt-PCB liegt die Differenz relativ regelmäßig in einer Dimension von $1:10^5$. Nur in einigen Kompartimenten findet man auch ein Verhältnis von $1:10^4$.

Verteilung der Einzelkongenere und Homologenmuster

Hinsichtlich der PCDD/PCDF zeigen Fichtennadeln, Boden und Sedimente ein Kongenerenmuster, das große Ähnlichkeit mit demjenigen der atmosphärischen Belastung (Immission, Deposition) zeigt. So steigen die Konzentrationen zu den höher chlorierten Dioxinen und fallen dann zu den höher chlorierten Furanen wieder deutlich ab. Grünkohl und Weidelgras zeigen demgegenüber auch leicht erhöhte Werte für TCDF, was als Beitrag aus dem Verteilungsmuster industrieller Emissionsquellen gesehen werden könnte. Hinsichtlich des Kongenerenmusters für PCDD/PCDF in verschiedenen Bodenhorizonten lässt sich feststellen, dass die größte Ähnlichkeit mit dem atmosphärischen Belastungsmuster in organischen Auflagen zu finden ist. Über die Oberböden zu den Unterböden verringern sich dann die Konzentrationsunterschiede zu HpCDD, HpCDF und OCDF zunehmend.

Bei Fischen sticht hinsichtlich der PCDD/PCDF-Kongenere vor allem TCDF hervor. Bei den dl-PCB ist PCB 118 das dominierende Kongener. Daneben finden sich erhöhte Werte für PCB 105 und PCB 156. Eine Ähnlichkeit mit anderen Kompartimenten lässt sich hier nicht erkennen. Bei Indikator-PCB dominieren PCB 138, PCB 153 und PCB 180. Hier lässt sich eine Ähnlichkeit mit dem Verteilungsmuster in Klärschlamm erkennen.

Vergleich der Belastungen mit gesetzlichen Grenzwerten

Für einige Bereiche (Klärschlamm, Fische, Innenraumluft, Boden) sind vom Gesetzgeber Grenz- oder Zielwerte festgelegt worden, die nicht überschritten bzw. angestrebt werden sollten. Bei Klärschlamm lagen die untersuchten Proben sowohl für Dioxine wie für PCB in der Regel deutlich unterhalb der Grenzen. Für Fische lag die durchschnittliche Belastung mit PCDD/PCDF unterhalb des Grenzwertes. Nur einige Werte lagen darüber. Unter Einbeziehung der dl-PCB Konzentrationen ist dagegen in Zukunft häufiger mit einer Überschreitung des neuen Europäischen Grenzwertes für Lebensmittel zu rechnen.

Für Proben aus Innenraumluft lag der Durchschnittswert bezüglich PCB unterhalb des Zielwertes. Der überwiegende Teil der Proben lag außerdem unterhalb der Auslöseschwelle. Bei den Grenzwerten für Bodennutzung wurde der strengste Grenzwert (Kinderspielplätze) in keinem Fall überschritten. Allerdings handelt es sich bei den untersuchten Proben auch nicht um spezielle Belastungsfälle.

Schlussfolgerungen

Qualitätssicherung, Aktualisierung und Auswertung des Gesamtdatenbestandes lassen eine Reihe von Schlussfolgerungen und Empfehlungen zu, die im Folgenden aufgelistet werden:

- Die Konzentrationen von Dioxinen/Furanen und PCB sind in Relation zum Beginn der Neunzigerjahre in nahezu allen Kompartimenten bis auf Boden und Sedimente deutlich gefallen, wobei seit Mitte bis Ende der Neunzigerjahre eine Stabilisierung oder in einzelnen Fällen tendenziell sogar wieder ein kleiner Anstieg der Werte zu beobachten ist. Probenwerte liegen meist deutlich unterhalb gesetzlich fest gelegter Grenzwerte allerdings werden diese bei Fischen auch gelegentlich überschritten.
- Durch die Aktualisierung des Datenbestandes konnten vor allem in Hinblick auf PCB zusätzliche Auswertungen durchgeführt werden. Ein Vergleich mit PCDD/PCDF-Konzentrationen ist vielfach möglich. Zeitreihen können allerdings immer noch nur für einige Kompartimente in größerem Rahmen durchgeführt werden.
- Der Datenbestand für Bodendaten ist zufrieden stellend, allerdings scheint die Einteilung ganzer Messprogramme in belastet und unbelastet wenig aussagekräftig.
- Für organische Auflagen, Oberböden und Immissionsproben unterscheiden sich die durchschnittlichen Konzentrationswerte in Abhängigkeit von Bodennutzungs- und siedlungsstrukturellem Gebietstyp mit tendenziell geringeren Werten im ländlichen Bereich.

- In der kongenerspezifischen Auswertung lassen sich für PCDD/PCDF deutliche Ähnlichkeiten zwischen Umweltkompartimenten und der Verteilung in der Atmosphäre beobachten. Bei PCB sind solche Vergleiche schwieriger. Hier könnten eventuell andere Einflüsse eine größere Rolle spielen.

Empfehlungen

- Die gängige Klassifizierung von Messprogrammen und Proben als belastet oder unbelastet scheint mit gewissen Defiziten hinsichtlich ihrer Sensitivität belastet zu sein. Eine Überarbeitung des Klassifikationssystems könnte hier eventuell deutlichere Resultate ergeben.
- Hinsichtlich der Datenbestände zu Biota, Sedimenten, Emission, Innenraumluft, Abfall, Abwasser und Klärschlamm wäre eine deutliche Erweiterung des Datenbestandes in der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder und eine bessere Repräsentanz aller Bundesländer sehr wünschenswert, um die Aussagefähigkeit von Bewertungen zu verbessern. Möglichkeiten der Datenübertragung zwischen existierenden Datenbanken sollten hier verstärkt eruiert werden.
- Wichtig für die Zukunft wäre auch, bei Probennahmen Dioxine und PCB gleichzeitig zu analysieren und auf eine ausreichende Auswertung aller Kongenere zu achten, um so eine optimale Verwendung der Daten zu ermöglichen.
- Für eine aussagekräftigere Trendbeobachtung, sollte die langfristige Beprobung in einigen Kompartimenten verbessert werden
- Für eine fehlerfreie Dateneingabe sind eine sorgfältige Dokumentation von Ort, Datum und Einheit die wichtigsten Faktoren, um Übertragungsfehler zu vermeiden.

Summary

At the 37th Conference of Environment Ministers in 1991 the Federal Working Group on Dioxins (Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft DIOXINE) has been mandated to develop and improve the central documentation and evaluation of the programmes initiated by the Federal Authorities and the German States (Länder) to monitor the environmental contamination with dioxins. With participation of the previous Federal Institute for Consumers Health Protection and Veterinary Medicine the installation of a central dioxin database at the German Environmental Protection Agency (UBA) has been realised, which is under routine operation since 1998. The database contains exposition data as well as comprehensive information on sampling, analysis and site specification.

A first evaluation and assessment of the available data in the dioxin database has been performed in 2002 and has been published in the 3rd and 4th report of the Federal Working Group on Dioxins (BLAG Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft DIOXINE). Now an up-dated report of the dioxin reference programme shall be published including the additional data which have been collected by the Länder in the meantime.

In addition a web service (www.POP-DioxinDB.de) has been developed in cooperation with the State of Bavaria, to allow a direct data access for expert users. In this context the quality control of the stored data is essential. Only in this way it can be assured that a valid and reliable data pool is provided. Furthermore data set with special features have to be clearly marked to allow a targeted access to the data.

In the light of the discussion on limit values for dioxin-like PCB in food and feedingstuffs the integration of PCB data available in Germany into the dioxin data base and its subsequent analysis appears to be reasonable, as the possible evaluations may provide valuable input for the derivation of limit values.

Objectives of the project

Based on this background the major objectives of the project have been the re-evaluation and assessment of the German data on dioxins (PCDD/PCDF) and PCB following quality control and up-date of the existing data pool as well as the provision of a valid and reliable data pool for external expert use via the web service.

For this purpose the existing data pool should be revised according to a set of quality criteria. Besides it should be searched for additional primary data for dioxin-like PCB, Indicator-PCB and dioxins to complete the existing data pool. The identified data should as far as possible be adapted to the data base requirements and should be processed for subsequent integration. On this basis the evaluation and assessment of the data should be performed with special emphasis on PCB concentrations (dioxin-like and non-dioxin-like) and their relation to the dioxin concentrations focussing on time trends and spatial differentiation of background values.

Quality assurance

In the framework of the quality control all data sets have been checked for equivocalities, deviation, gaps and information deficits and have been corrected or completed as far as possible by means of search in the original data.

Investigation comprised correctness and completeness of information on location, date, source, compartment, sampling, sample preparation and analysis and limit of detection (LOD) as well as plausibility and consistency of units and measured values (outlier testing). In this context, location, date, source, compartment, limit of detection (LOD) and measured value (including correct unit identification) have been identified and fixed as major quality criteria for usability of data sets and corresponding quality labelling.

By means of search in the original data, in single compartments more than 50% of the stored data could be completed as concerns location, date and source to an extent that only 110 data sets (0,7 % of the total) had to be marked as incomplete. All erroneous attribution of compartment classification could be clarified and corrected. In the field of LOD wrong allocation (entry as measured value) could be completely corrected. Missing information on LOD could be added so far that finally only 119 data sets (about 1% of the total) had to be marked as incomplete. Also as concerns analysis results (LOD, measured value, unit) corrections have been possible to a remarkable extent. In a number of compartments corrections have been performed in up to 5% of the existing data pool. Herewith the range of values could be reduced significantly. Finally only 203 data sets (~1.4% of the total) had to be marked as outlier and consequently had to be excluded from evaluation operations.

For harmonisation and improvement of the presentation and evaluation functions of the data base a number of amendments have been proposed and realised after consultation with the Environmental Agency. This concerns the definition of specific target units to be used in the data base subject to compartment and pollutant, the quality labelling of sample and analysis data sets as well as the inclusion of calculation algorithms for PCB_3 and Total-PCB.

Up-date of data pool

To update the data pool numerous data for dioxins and PCB have been collected at involved authorities and scientific institutions throughout Germany, which amplified the data pool considerably. The additional data pool consists of 21 new basic data sets (new monitoring programmes) and new data from 10 ongoing programmes comprising in total 5.618 samples with 86.543 analysis data sets. The new data mainly cover the period from1995 to 2004.

The completion mainly affects the compartments indoor air, water, biota, soil and sediments, where the data pool could be extended by 99% to 38%. Smaller replenishment by 10-20% of the total could be achieved in the fields of immission and deposition

monitoring. The ratio for new dioxin and PCB data has been 30% to 70%. This means that namely the pool of PCB data could be largely extended.

After updating the data pool the dioxin data base in total contains 14.144 sample data sets with 300.418 analysis data sets for dioxins, furans and PCB suitable for evaluations in all environmental compartments. Besides, a number of data from potential POP candidates such as hexa- and pentachlorobenzene, HCB, HCH, musk derivates, tri-, tetra- and pentachlorophenoles and PBDEs are stored in the data base in the compartments immission and dusts. Except of PBDE all data sets have been collected in the framework of the "dioxin reference monitoring programme air" from the State of Hessen. They cover the years 1998 to 2002.

Data pool and evaluation possibilities

In accordance with the priorities set in this project the evaluation of data has been focused on PCDD/PCDF and PCB. Data on other pollutants have been analysed only excursively. A more detailed analysis of these data seems appropriate when additional data have been collected in the framework of the planned enlargement and transformation of the dioxin data base into a general POP database. The statements and conclusions in the following chapters consequently exclusively refer to dioxins and PCB.

Generally it can be stated that the compartment **terrestric soil** is represented best in the data base, with more than 6.000 sample data sets for PCDD/PCDF, about 3.000 data sets for Indicator-PCB and ~300 data sets for dioxin-like PCB from various Länder.

Evaluations can be performed for dioxins and Indicator-PCB. An evaluation of the PCB-TEQ however is not possible since most of the specific congeners have not been analysed. For PCDD/PCDF separate analyses for different soil horizons, types of use and settlement structures could be performed. In addition a comparison of contaminated and non-contaminated samples, presentation of time trends and congener patterns was possible. This differentiation was not possible for PCB. The number of outliers was small. 14% of the data sets had to be excluded from the PCDD/PCDF-TEQ calculation due to quality reasons. For Indicator-PCB the evaluation was hampered by the fact that measured values often were below LOD.

Data from the area of air control (immission ~2.000 sample data sets, deposition ~1.400 sample data sets) are in second place regarding data amounts stored. However there is no good representation of the different Länder.

For **immission** evaluations are possible for PCDD/PCDF, Indicator-PCB and PCB-TEQ although the majority of data are for PCDD/PCDF: A comparison of contaminated and non-contaminated samples was possible. For PCDD/PCDF the following additionnal evaluations could be performed: separate analyses for regions with different settlement structure, determination of time trends, and presentation of congener pattern and homologue sums. In general many measurement values were below the LOD. The

number of outliers was high. A summary analysis for other pollutants was also possible.

For **deposition** evaluations are possible for PCDD/PCDF, Indicator-PCB and PCB-TEQ. Also here however, the majority of data was for PCDD/PCDF. A presentation of the congener pattern was possible for PCDD/PCDF and Indicator-PCB. For PCDD/PCDF in addition the determination of time trends, a differentiation of contamination by settlement structure and a comparison of contaminated and non-contaminated samples could be performed. Many measurement values were below the LOD. The share of outliers was 2%.

For **sediments** with 300 data sets the data base contains an acceptable data pool for evaluations of PCDD/PCDF and Indicator-PCB; however the data are not sufficient to provide a representative picture of the contamination in German water bodies. For PCDD/PCDF a comparison between polluted and non-polluted samples as well as a presentation of the congener pattern was possible, but the classification (contaminated, non-contaminated) does not always seem to be consistently handled. The share of outliers was 2%. 14% of the data sets had to be excluded from the evaluation process due to quality reasons. Additional data and contributions from the area of water monitoring (inland and coastal waters) which are currently stored in separate data bases would be of large informational value and would considerably increase the representativity of the results for this compartment. An adequate form of aggregation and appropriate means for transmission of relevant data into the dioxin data base could be developed via internal arrangements within the Environmental Agency.

As concerns herbal **biota** there is an evaluable data pool for spruce needles (~400 data sets), kale and grass (~150 data sets each), however data are restricted to few Länder only. The data stored for animal biota are largely restricted to fish. Conclusions on time trends where always possible for PCDD/PCDF and PCB.

Besides this for **spruce needles** an evaluation was possible for PCDD/PCDF, Indicator-PCB and dioxin-like PCB with a dominance of data for PCDD/PCDF. An analysis of the congener pattern could be performed for PCDD/PCDF. A comparative presentation of PCB and dioxin contamination could be done for a small data pool. The number of outliers and of data sets to be excluded due to quality requirements was small.

For **kale** an evaluation has been performed for PCDD/PCDF and Indicator-PCB. For both substances an analysis of the congener pattern could be performed in addition. The number of outliers and of data sets to be excluded due to quality requirements was small.

For **ryegrass** the evaluation was possible for PCDD/PCDF, Indicator-PCB and dioxin-like PCB. For PCDD/PCDF and Indicator-PCB an analysis of the congener pattern could be performed. Besides this a comparative presentation of PCB and dioxin contamination could be done for a small data pool. The number of outliers and of data sets to be excluded due to quality requirements was small.

For **fish** the evaluation was possible for PCDD/PCDF, Indicator-PCB and dioxin-like PCB. An analysis of the congener pattern could be performed. Besides this a comparative presentation of PCB and dioxin contamination could be done for a small confidential data pool. The number of data sets to be excluded due to quality requirements was small. For PCDD/PCDF the number of outliers was small. For Indicator-PCB the share was 3%. The data pool of 140 samples however, is not sufficient for a differentiated, representative evaluation due to the high variability of concentrations in dependence of type and age of the fish sample and water body.

For **bird eggs** a comparative evaluation of dioxins and PCB was possible for a small confidential data pool.

In the fields of **emission** (only PCDD/PCDF), **indoor air** (only PCB), **dusts** (only PCB), **waste** (only sewage sludge), **waste water** and **products** the data pool stored in the dioxin data base is not satisfying. It is either appropriate for single evaluations only and not appearing sufficiently representative to draw final conclusions or it is generally insufficient as such.

For **emissions** an evaluation has been possible for PCDD/PCDF in 4 source categories. This includes a presentation of the congener pattern. For Indicator-PCB and dioxin-like PCB the number of available data sets (11 and 23) was not enough to perform an evaluation. The number of data sets to be excluded due to quality requirements was 20%. Recent data are missing. An extension of the existing data pool by means of adequate data from the mandatory emission monitoring (Emissionskataster), which are currently stored in separate data bases would be of large informational value and would considerably increase the representativity of the results for this compartment. An adequate form of aggregation and appropriate means for transmission of relevant data into the dioxin data base could be developed via internal arrangements within the Environmental Agency.

For **indoor air** an evaluation has been possible for Indicator-PCB including a presentation of the congener pattern. The share of outliers was 2%. The number of data sets to be excluded due to quality requirements was small. More than 50% of the analysis results however, were below the LOD.

For **dusts** an evaluation has been possible for Indicator-PCB and – on the basis of a small pool of contaminated samples – for PCDD/PCDF. For PCB a presentation of the congener pattern could be performed. The share of outliers and the number of data sets to be excluded due to quality requirements was small.

As concerns waste/waste water an evaluation could be performed for waste (almost exclusively sewage sludge) only. The evaluations were performed separately for PCDD/PCDF and Indicator-PCB and included a presentation of the congener pattern as well as an analysis of time trends. The number of outliers and of data sets to be excluded due to quality requirements was small. The number of analysis results below the LOD however was high.

For products the data pool in the data base is highly inhomogeneous. From all data stored only an evaluation of PCDD/PCDF concentrations in combustion ashes from plastics was possible. The number of data sets to be excluded due to quality requirements was high.

Average contamination levels in Germany

Average PCDD/PCDF concentrations in **herbal biota** are in the range from below 0,2 ng I-TEQ/kg d.m. (summer season, beginning of exposure) up to 0,4 ng I-TEQ/kg d.m. (winter season, end of exposure). The average concentration of dl-PCB lays below 2,0 ng I-TEQ/kg d.m. and herewith in the same dimension or even lower than the one for PCDD/PCDF. The concentrations of Total-PCB[2] range from 10-25 µg/kg d.m. which is 5 orders of magnitude higher than the TEQ values.

For **fish** the average PCDD/PCDF concentration is in the range of 1,5 ng WHO-TEQ/kg w.w. and therewith considerably below the European limit value for food of 4 ng WHO-TEQ/kg w.w.. The corresponding values for dl-PCB however, amount for 7,19 ng WHO-TEQ/kg w.w., which is a factor of 5 higher than the PCDD/PCDF values. Consequently there is a real risk that in a number of fishes the combined European limit value for PCDD/PCDF and dioxin-like toxicity of 8 ng WHO-TEQ/kg w.w. – which entered into force in September 2006 - will be exceeded. The POP contamination in relation to the fat weight can only be derived for fish samples from the rivers Elbe and Rhine. In this case the average PCDD/PCDF contamination is in the range of 60-90 ng WHO-TEQ/kg fat. The corresponding dl-PCB values amount for 120-270 ng WHO-TEQ/kg fat, which is 3 times higher. Indicator-PCB show an average values of 14.000 µg/kg fat and thus lay more than 5 orders of magnitude above the PCDD/PCDF-TEQ levels.

As in other European studies, **bird eggs** show elevated contamination with PCDD/PCDF and even more for PCB. The levels for PCDD/PCDF-TEQ are at 148 ng/kg fat, die levels for PCB-TEQ amount to 1.330 ng/kg fat and the levels for total-PCB are around 189.000 µg/kg fat. The relation between PCDD/PCDF and dl-PCB is 1:9; die difference between dl-PCB and Indicator-PCB is five orders of magnitude.

For **soils** the average overall PCDD/PCDF contamination is slightly below 3 ng I-TEQ/kg d.m. The average overall Total-PCB concentration accounts for 34 µg/kg d.m. (PCB_6 = 6,7 µg/kg d.m.) and thus is a factor of 10^4 – 10^5 higher than the PCDD/PCDF values, something also observed in herbal biota.

For **organic overlay** (humus layer) the overall average contamination levels are exceeded by a factor of 5 as organic overlay shows an average PCDD/PCDF contamination of 12-20 ng I-TEQ/kg d.m.. This observation is probably related at least in part to the lower density of the material in comparison with other soil horizons. Levels in conif-

[2] Calculated as Sum 6 Indicator-PCB multiplied by 5

erous forests are higher than in other types of use. In addition higher mean values are observed in rural regions while the 90. percentiles are remarkably higher in urban areas. This could on one hand point to less disturbed overlays in rural areas (higher mean) and on the other hand be a sign for higher occurrence of focal hot spots or emission sources in urban agglomerations.

In **top soils** (A horizon) the average PCDD/PCDF contamination ranges from 1,2 ng I-TEQ/kg d.m. in agricultural soils to 2,8 ng I-TEQ/kg d.m. in grassland and from 0,8 ng I-TEQ/kg d.m. in rural areas to up to 4,4 ng I-TEQ/kg d.m. in urban agglomerations. The lower concentrations in arable soils are in part probably the consequence of a “dilution effect” due to increased mixing of soil layers during agricultural machining.

Significant differences between samples classified as contaminated and non-contaminated can only be identified for known contaminated sites.

In the small data pool for **sub soils** average PCDD/PCDF concentrations of 0,24 ng I-TEQ/kg d.m. have been measured. In the light of historically elevated immission loads this value appears extremely low. It should be clarified by additional sampling whether degradation processes and extremely low motility or density effects (contrary effect as for organic overlay) are reasons for this.

In **sediments** contamination levels vary considerably both for PCDD/PCDF and for PCB. The average values for PCDD/PCDF range from 7,5 ng I-TEQ/kg d.m. in a number of medium sized rivers, and an average contamination of ~35 ng I-TEQ/kg d.m. in major German rivers (Rhein, Elbe) to over 100 ng I-TEQ/kg d.m. close to historic contamination “hot spots”. Average values for Total-PCB in the different monitoring programmes range from 29 µg/kg d.m. to 1.450 µg/kg d.m.. The ratio between PCDD/PCDF-TEQ and Total-PCB[3] consequently is in the dimension of 1: 10^5.

From the stored emission data an overall median of 0,03 ng I-TEQ/kg m³ can be calculated for PCDD/PCDF. It has to be stated however, that the emissions can vary significantly by type of installation and technical standard. In addition it has to be taken into consideration that the number of data in the dioxin data base is limited and in part does not reflect the current standard of flue gas treatment anymore. Considerably more and more recent data would be urgently needed in this compartment to enable a valid evaluation of average emission levels and ranges in different source sectors.

For **immission** the calculated mean for PCDD/PCDF based on the overall data pool is 0,02 pg I-TEQ/m³ ranging from an average level of 0,01 pg I-TEQ/m³ (summer season) to an average of 0,04 pg I-TEQ/m³ (wintertime). It has however to be taken into consideration that during the last years the values were generally lower so that for example in 2004 also the winter median has been 0,03 pg I-TEQ/m³ only. The corresponding average PCB-TEQ is a factor of 10 lower accounting for 0,001 pg I-TEQ/m³. Average

[3] Calculated as Sum 6 Indicator-PCB multiplied by 5

levels for Total-PCB[4] are about 0,23 ng/m³ and thus four orders of magnitude higher than the PCDD/PCDF-TEQ.

In **deposition** samples the average PCDD/PCDF concentration lays around 5 pg I-TEQ/m²d (levels are lower in summer, higher in winter). The dioxin-like PCB show slightly lower levels of 0.4 pg WHO-TEQ/m²d and for Total-PCB an average value of ~40 ng/m²d has been calculated from the available data from different Länder. Therewith the ratio between PCDD/PCDF-TEQ and Total-PCB is 1:10[4].

In **dust** samples an average Total-PCB concentration of 340 µg/kg d.m. has been calculated from the stored data. For PCDD/PCDF an average concentration of 16 ng I-TEQ/kg d.m. can be observed. Consequently the ratio between PCDD/PCDF-TEQ and Total-PCB is 1:10[4] as well.

For **indoor air** the calculation of the Total-PCB based on the available data results in an average value of 15 ng/m³.

In **sewage sludge** the calculated average contamination for PCDD/PCDF ranges from 17,3 to 27,5 ng I-TEQ/kg d.m. (lower bound and upper bound). The average contamination with Total-PCB is 934 µg/kg d.m. This corresponds to a factor of 10^4-10^5.

For products average contamination levels for PCDD/PCDF can only be derived for ashes from plastic combustion. As expected the median is high, in a dimension of 6.665-7.105 ng I-TEQ/kg d.m. In addition the range of measurement values is wide.

Time trends of contamination

An evaluation of time trends in contamination has been possible for biota and sewage sludge (PCDD/PCDF and PCB) as well as for immission, deposition and top soils (PCDD/PCDF). For the other compartments (emission, sediments, dusts, indoor air, products and bird eggs) the data pool stored in the dioxin data base does not allow conclusions on middle or long-term trends.

For data from air monitoring (immission, deposition) a considerable trend towards reduced contamination (reduction by up to 75%) can be observed for the first half of the nineties of the past century, whereas the levels are more or less stable since 1997.

This applies in comparable manner regarding PCDD/PCDF and PCB for sewage sludge (stable concentrations since 1993) and for most of the biota.

In fish a considerable reduction of contamination levels can be observed in comparison with 1993. However, since 2000 level are stable. This can also be observed for kale and ryegrass where data - available since 1997 respectively 2000 - show almost constant concentration levels.

In spruce needles however, a clear reduction of the contamination can be observed

[4] Calculated as Sum 6 Indicator-PCB multiplied by 5

especially since 1997. This reduction is even more pronounced for PCB than for PCDD/PCDF.

In soil samples, on the contrary, the PCDD/PCDF levels appear more or less stable since 1987. Although there is a slight reduction in contamination levels of top soils from 1985 to 2000, comparable data for the period 2000-2005 are missing.

Comparison between contaminated and non-contaminated samples

Comparing samples classified as contaminated or non-contaminated does generally not reveal clear differences in average contamination, so that the system of allocation categories might need to be reviewed. Only as concerns deposition and contaminated sites a definite difference in concentration levels could be observed.

Relation between PCDD/PCDF and PCB

Comparing PCDD/PCDF, dl-PCB and Total-PCB average values it can be stated that for air samples (immission, deposition) the PCB-TEQ levels are lower than PCDD/PCDF-TEQ. This observation is also reflected, although to smaller extend in herbal biota. In animal biota on the other hand the PCB-TEQ levels are usually considerably higher than the PCDD/PCDF-TEQ. For the compartments soil and sediment a comparison was only possible between PCDD/PCDF and Total-PCB. As regards this relation the difference quite consistently lays in the dimension of $1:10^5$. Only in some compartments a lower difference of $1: 10^4$ can be observed.

Congener and homologue patterns

Concerning PCDD/PCDF, spruce needles, soils and sediments show congener patterns with strong similarity to the patterns of atmospheric pollution (immission, deposition). The concentrations constantly increase towards higher chlorinated dioxins and considerably decrease again towards the highly chlorinated furans. Kale and ryegrass, on the contrary, besides the other congener show slightly elevated levels for TCDF, which could be seen as contribution from the congener pattern of industrial emission sources. As regards the change in congener patterns of different soil horizons it can be stated, that the greatest similarity with the atmospheric congener pattern can be observed in the organic overlays. These differences between HpCDD, HpCDF and OCDF constantly diminish towards deeper soil layers.

In fish the dominant PCDD/PCDF congener is TCDF. Concerning dl-PCB highest concentrations are measured for PCB 118. Besides this elevated levels are observed for PCB 105 and PCB 156. A similarity with other compartments can not be detected in this case. For Indicator-PCB PCB 138, PCB 153 and PCB 180 show highest concentrations. Here analogies with the congener pattern of sewage sludge can be perceived.

Environmental levels and legal limits

For a number of compartments (sewage sludge, fish, indoor air, and soil) legislation has set limit or target values, which shall not be exceeded respectively should be aimed at. For sewage sludge the analysed samples in general were significantly below the limit values both for PCDD/PCDF and PCB. For fish the average contamination with PCDD/PCDF was below the European limit. With inclusion of the dioxin-like toxicity of dl-PCB however, samples might more often exceed the new combined European limit for food in future.

Average PCB contamination in samples of indoor air was below the national target level. The large majority of samples in addition were below the action level set.

As concerns national limits for soil protection, the strictest value (play grounds) was not exceeded in any case. It however, has to be stated that the analysed samples did not reflect specific contamination.

Conclusions

Quality assurance, up-date and evaluation of the current data pool allow for a number of conclusions and recommendations, as listed below:

- The environmental contamination with PCDD/PCDF and PCB has declined considerably in almost all compartments except soil and sediments in comparison with the situation at the outset of the nineties. Since mid of the nineties however, levels have stabilised and there might even be a slight increase of contamination levels in single cases. The concentrations in the samples are commonly far below existing legal limits however, they may occasionally be exceeded in fish.
- Following the up-date of the data pool the number of evaluations could be extended especially as concerns PCB. A comparison of PCB concentrations with PCDD/PCDF values is often possible. Time series however, still can only be performed to a larger extend for a limited number of compartments.
- The data pool for soil is satisfying, however, the categorisation as contaminated or non-contaminated of complete monitoring programmes does seem little meaningful.
- For organic overlay, topsoil and immission samples the average contamination varies in dependence of soil use and settlement structure with tendency to lower levels in rural areas.
- Concerning congener patterns a clear analogy can be detected for PCDD/PCDF between environmental compartments and the atmosphere. For PCB such comparison is more difficult. Here other impacts may play a more important role.

Recommendations

- The common classification as contaminated or non-contaminated of monitoring programmes and samples seems to contain certain deficits in sensitivity. A review of the existing system might lead to clearer results in future.
- Concerning biota, sediments, emission, indoor air, waste, waste water and sewage sludge a considerable extension of the data pool of the dioxin data base as well as a better representation of all Länder would be highly desirable to improve the significance and correctness of evaluations. Possibilities of data transmission between existing data bases should be increasingly elicited.
- It would be important for the future to do a simultaneous analysis of PCDD/PCDF and PCB in all environmental sampling and to analysis a sufficient number of congeners in order to enable an optimal use of the collected data.
- In order to be able to better track time trends the long-term monitoring should be improved in a number of compartments.
- For a precise data import into the dioxin data base a careful documentation of location

1 Hintergrund und Zielsetzung

Auf der 37. Umweltministerkonferenz 1991 wurde die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft DIOXINE damit beauftragt, die zentrale Dokumentation und Auswertung der durch Bund und Länder initiierten Untersuchungsprogramme zur Dioxinbelastung der Umwelt zu verbessern. Realisiert wurde dieser Beschluss unter Beteiligung des ehemaligen Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin über den Aufbau einer zentralen Dioxin-Datenbank im UBA, die seit 1998 im Routinebetrieb läuft. Die Datenbank enthält Expositionsdaten sowie umfangreiche Informationen zu Probenahme, Analytik und Standortbeschreibungen.

Eine erste Auswertung bzw. Bewertung der verfügbaren Daten der Dioxin-Datenbank erfolgte 2002 im 3.und 4. Bericht der BLAG Dioxine. Nun soll ein aktualisierter Bericht des Dioxin-Referenzprogramms unter Einbeziehung der Daten, die zwischenzeitlich von den Ländern erhoben wurden, erstellt werden.

Außerdem wurde in Kooperation mit dem Freistaat Bayern ein Webservice (www.POP-DioxinDB.de) entwickelt, der einen direkten Datenzugriff für Fachnutzer ermöglich soll. In diesem Zusammenhang ist die Qualitätssicherung der gespeicherten Daten unerlässlich. Nur so kann ein valider und belastbarer Datenpool zur Verfügung gestellt werden. Zudem müssen Datensätze mit Besonderheiten gekennzeichnet werden, um einen gezielten Zugriff auf Daten zu ermöglichen.

Weiterhin erscheint mit Blick auf die Diskussion über die Festsetzung von Grenzwerten für dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln die Aufnahme und anschließende Auswertung der in Deutschland vorhandenen Daten zu dioxinähnlichen PCB in die Dioxin-Datenbank de Bundes und der Länder sinnvoll, da die damit möglichen Auswertungen einen wertvollen Beitrag für die Ableitung von Grenzwerten liefern könnten.

Die übergeordneten Ziele des Forschungsvorhabens waren deshalb:

- Aufbereitung des Datenbestandes nach vorgegebenen Qualitätskriterien
- Auswertung von in Messprogrammen und Projekten erhobenen Daten zu dioxinähnlichen PCB, nicht dioxinähnlichen PCB und Dioxinen/Furanen
- Aufnahme der Daten in den Datenbestand der Dioxin-Datenbank und Auswertung gemeinsam mit den vorhandenen und ertüchtigten Daten
- Bewertung der Daten insbesondere im Hinblick auf die Polybiphenyl-Konzentrationen (PCB) (dioxinähnliche und nicht dioxinähnliche) und ihre Verhältnisse zueinander sowie zu den Dioxin- (PCDD) und Furankonzentrationen (PCDF). Von besonderem Interesse sind Zeitreihen von Hintergrundwerten

Um diese Ziele zu realisieren, wurde das Projekt in folgende Arbeitsschwerpunkte untergliedert:

1. Untersuchungsmethodik, Strukturierung benötigter Daten und Informationen
2. Qualitätssicherung bestehender Daten
3. Recherche nach Messprogrammen und Projekten mit geeigneten zusätzlichen Daten
4. Auswertung der gesamten Datengrundlage

Zusätzlich betraf ein fünfter Arbeitsschwerpunkt die Dokumentation und Präsentation der Projektergebnisse.

Im Rahmen des Projektablaufes erfolgte die Qualitätssicherung und Korrektur der Altdaten als der erste Schritt. Anschließend wurde die Recherche nach ergänzenden Neudaten durchgeführt. Nach Aufbereitung und Eingabe dieser Daten in einen Bearbeitungs-Daten-Dump wurden als letzte Schritte dann eine abschließende Qualitätssicherung und Auswertung des aktualisierten Gesamt-Datenbestandes durchgeführt. Alle durchgeführten Korrekturen und die Neudaten mit allen relevanten Hintergrundparametern wurden dem UBA auf besonderen Wunsch nicht wie zuerst geplant als Oracle-Dump sondern als SQL-Scripte für die Eingabe in die Produktiv-Datenbank zur Verfügung gestellt.

In der Qualitätssicherung, der Recherche nach Neudaten und in der Auswertung wurde an den Stand des 3. und 4. Berichtes der BLAG Dioxine angeknüpft, von denen auch die grundlegende Methodik der Auswertung und Qualitätssicherung übernommen wurde.

Für die Qualitätssicherung und die Aktualisierung des Datenbestandes erfolgte eine enge Zusammenarbeit mit verschiedenen Abteilungen des Umweltbundesamtes und mit den datenliefernden Stellen der 16 Bundesländer.

2 Datenbestand der Dioxin-Datenbank

In diesem Kapitel werden Informationen zum Ausgangsdatenbestand im März 2005 und zum durch die Aktualisierung im Rahmen des Forschungsvorhabens erreichten Abschlussdatenbestand im Februar 2006 zusammengefasst. Des Weiteren werden die Ergebnisse der Datenrecherche bei Länderbehörden und wissenschaftlichen Institutionen beschrieben.

2.1 Ausgangsdatenbestand März 2005

Je nach Betrachtungsweise kann unter dem Begriff „Datensatz“ unterschiedliches verstanden werden. Daher wird der Begriff in diesem Bericht durchgängig nach folgender Differenzierung gebraucht:

- Basisdatensatz: gekennzeichnet durch FN, DS, Jahr
- Probendatensatz: gekennzeichnet durch FN, DS, Jahr, Standort ID, Probenahme ID, Probe ID
- Analysenergebnisdatensatz: gekennzeichnet durch FN, DS, Jahr, Standort ID, Probenahme ID, Probe ID, Analysen-Ergebnis ID

Der Ausgangsdatenbestand (März 2005) für die Umweltkompartimente der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder enthielt 198 Basisdatensätze, 8.526 Probendatensätze und 213.875 Analysenergebnisdatensätze.

Die Informationen entstammten 98 Messprogrammen und deckten im Wesentlichen den Zeitraum von 1985 bis 2003 ab. Die Probendatensätze waren in folgendem Umfang den verschiedenen Kompartimenten zugeordnet:

Kompartiment	Kompartiment ID	Anzahl Probendatensätze Ausgangsdatenbestand
Biota	03000000	560
Boden	04000000	2934
Sediment	05000000	309
Wasser	06000000	0
Emission	07010000	225
Immission	07020000	1758
Deposition	07030000	1167
Stäube	07040000	862
Innenraumluft	07050000	1
Abwasser	08000000	11
Abfall	09000000	468
Produkte	10000000	231
Summe		**8.526**

Tabelle 2-1: Anzahl der Probendatensätze im Ausgangsdatenbestand (März 2005)

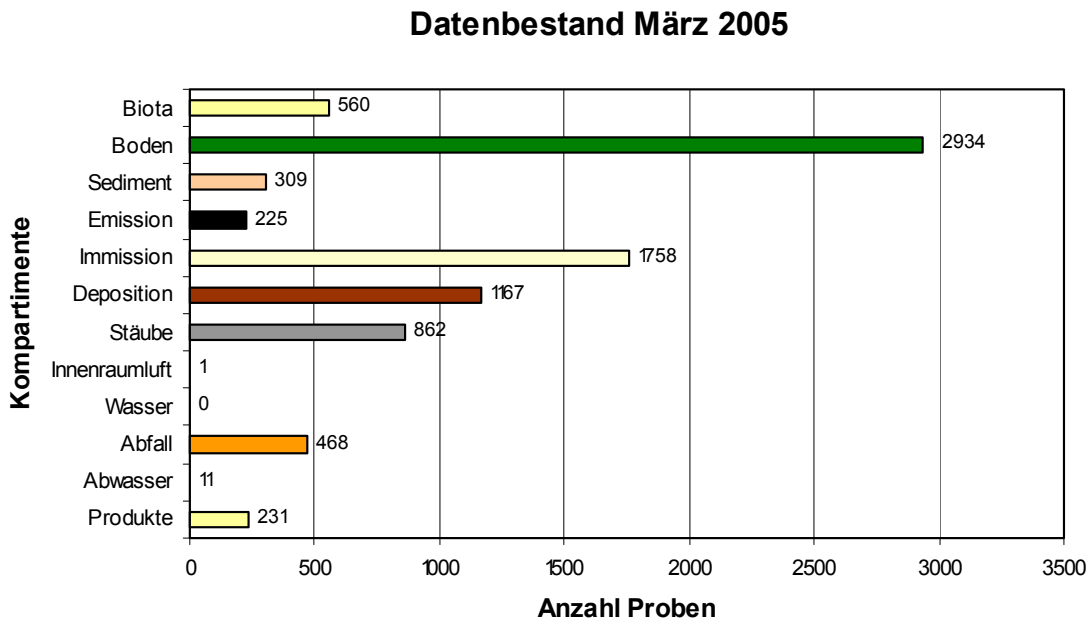


Abbildung 2-1: Übersicht über die Anzahl der Probendatensätze in den jeweiligen Kompartimenten im Ausgangsdatenbestand (März 2005)

Das Verhältnis der Probendatensätze für Dioxine und PCB lag im März 2005 bei 70% zu 30%.

2.2 Datenrecherche zur Aktualisierung des Datenbestandes

Am 31. Mai 2005 wurden bei der „16. Sitzung der Bund/Länderarbeitsgruppe DIOXINE, BMU, Bonn“ die Vorgehensweise und die Projektziele vorgestellt und die Ländervertreter wurden um Ihre Unterstützung zur Aktualisierung und Erweiterung der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder gebeten.

Neben einer Präsentation zur Kontaktaufnahme zu den Ländervertretern und zur Erläuterung der Vorteile einer Aufnahme von Länderdaten in die zentrale Datenbank wurden hierzu geeignete Dokumente vorbereitet, um die Übermittlung und Integration neuer Daten aus Messprogrammen der Bundesländer zu erleichtern.

Für die Aufnahme neuer Daten wurden schwerpunktmäßig Programme und Studien nach 1999 gesucht. Zurückgehend wurde maximal bis 1995 recherchiert. Um eine fehleranfällige Eingabe per Hand möglichst zu vermeiden, wurden Daten in elektronischer Form angefragt. Von besonderem Interesse waren Messprogramme, die gleichzeitig Informationen zu Dioxinen und zu PCB beinhalten.

2.2.1 Rückmeldungen – Ländermessprogramme (Stand Februar 2006)

Für die Datenerhebung wurden die POP-Ansprechpartner aller 16 Bundesländer angeschrieben, mit der Bitte, die Anfrage an die zuständigen Länderbehörden weiter zu leiten. Die Datenanfrage bei den zuständigen Länderbehörden wurde über das UBA initiiert. Eine Liste aller kontaktierten Behörden findet sich in Anhang 5.

Tabelle 2-2 zeigt eine Übersicht der Messprogramme, die bis Ende Januar 2006 von den Ländern geliefert wurden und für die Speicherung in der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder aufbereitet werden konnten.

Land	Messprogramm	Kompar-timent	Anzahl Proben
TH	Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Choraromaten-Dioxinmessprogramm Thüringen)	Deposition	72
TH	Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Choraromaten-Dioxinmessprogramm Thüringen)	Immission	36
D	Bestimmung von Dioxinen, Furanen, dioxinähnlichen PCB und indikator-PCB in Fichten- und Kieferntrieben aus der Umweltprobenbank des Bundes	Biota	44
BY	Biomonitoring (Weidelgras, Grünkohl) an 6 Standorten	Biota	80
SH	Bodenbelastungskartaster Schleswig - Holstein	Boden	
HH	Bodendauerbeobachtung	Boden	4
HE	Boden-Dauerbeobachtungsprogramm des Landes Hessen	Boden	343
RP	Bodenzustandsbericht Rheinland-Pfalz	Boden	149
HH	Coplanare PCB in Hamburger Böden	Boden	7
HH	Dioxine in Hamburger innerstädtischen Gewässern	Sedimente	17
HH	Dioxine in Sedimenten des Hamburger Hafens	Sedimente	24
NI	Elbe-Außendeich	Boden	28
NI	Elbe-Innendeich	Boden	9
BY	Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern	Deposition	55
BY	Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern	Immission	63
NW	Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastung NRW	Boden	2893
BE	Fischuntersuchung	Biota	394
NI	Flussauen Niedersachsen	Boden	9
NW	Gewässergüteüberwachung	Sedimente (Schwebstoffe)	30
HE	Hessisches Dioxin-Referenzmeßprogramm Luft	Deposition	21
HE	Hessisches Dioxin-Referenzmeßprogramm Luft	Immission	43
NW	Immissionsüberwachung von PCDD/F und PCB in Nordrhein-Westfalen	Deposition	125
NW	Immissionsüberwachung von PCDD/F und PCB in Nordrhein-Westfalen	Immission	59
NI	Landkreis Hannover	Boden	71
MV	Landsaufnahme	Boden	4
NI	Laves	Boden	2
HH	Messstellen an der Elbe und ihren Nebenflüssen	Sedimente	23
NI	Niedersächsisches Boden-Dauerbeobachtungsprogramm Teilprogramm Landwirtschaftlich Nutzflächen	Boden	278
SH	PCB in öffentlichen Gebäuden	Innenraumluft	363
BW	PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and marker PCBs in eggs of peregrine falcons from Germany	Biota	31
SH	Schadstoffgehalte in Fließgewässern in Schleswig-Holstein	Sedimente	61
SH	Schadstoffgehalte in Fließgewässern in Schleswig-Holstein	Wasser	271
MV	Schadstoffuntersuchungen an Oberflächensedimenten von Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns (2004) - Strelasund & Greifswalder Bodden	Sedimente	25
BE	Schwebstoffe	Sedimente	58
D	Umweltprobenbank des Bundes-Fische	Biota	79
BY	Untersuchung von Fischen aus bayerischen Gewässern - Fischmonitoring-Programm	Biota	45

Tabelle 2-2: Messprogramme und Messdaten von Länderbehörden zur Aktualisierung der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

Zwei weitere Messprogramme (siehe Tabelle 2-3) mit zahlreichen relevanten Daten konnten aufgrund von Struktur- bzw. Zuordnungsproblemen noch nicht für die Nutzung in der Dioxin-Datenbank aufbereitet werden, da eine Klärung der offenen Fragen bis zum Ende der Aktualisierungsphase (Ende Februar 2006) nicht mehr realisiert werden konnte.

Es wäre von großem Nutzen, wenn sich die strukturellen Probleme in Zusammenarbeit mit den zuständigen datenliefernden Stellen lösen ließen, so dass die Daten noch eingefügt werden können oder wenn - z.B. bezüglich der Meeresumweltdaten - nach dem Vorbild der Zusammenarbeit bei Lebensmittel- und Humandaten, Wege der internen Datenübertragung gefunden werden könnten.

Bundesland	Messprogramm	Kompartiment
SL	Bodeninformationssystem des Saarlands	Boden
D	Bund-Länder-Messprogramm (MUDAB)	Wasser
D	Bund-Länder-Messprogramm (MUDAB)	Schwebstoffe
D	Bund-Länder-Messprogramm (MUDAB)	Sedimente
D	Bund-Länder-Messprogramm (MUDAB)	Biota

Tabelle 2-3: Messprogramme bzw. -daten von Länderbehörden mit Klärungsbedarf vor Verwendung in der Dioxin-Datenbank

In Tabelle 2-4 sind noch eine Reihe von Messprogrammen aus verschiedenen Bundesländern mit Daten zu Dioxinen und PCB aufgelistet, die jedoch aus verschiedenen Gründen zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht für eine Eingabe in die Dioxin-Datenbank zur Verfügung stehen. Eine Eingabe zu einem späteren Zeitpunkt ist jedoch möglich.

Bundesland	Messprogramm	Kompartiment	Kommentar
BW	Klärschlämme	Abfall	Noch nicht freigegeben
BW	Referenzmessprogramm Boden	Boden	Noch nicht freigegeben
HB		Immission	Noch nicht freigegeben
HH	Depositionsmessprogramm	Deposition	Noch nicht abgeschlossen
Sachsen		Sedimente	Noch nicht freigegeben

Tabelle 2-4: Messprogramme bzw. –daten, die bis zum Abschluss der Datenaktualisierung für eine Eingabe nicht zur Verfügung standen

2.2.2 Rückmeldungen - wissenschaftliche Datenerhebungen

Im Rahmen der Recherche nach Daten von wissenschaftlichen Einrichtungen wurden die wesentlichen im Bereich der POP-Analyse in Umweltkompartimenten in der Bundesrepublik Deutschland tätigen Wissenschaftler kontaktiert und um Primärdaten zur Eingabe in die Dioxin-Datenbank gebeten.

Eine Auflistung der angesprochenen Institutionen findet sich in Anhang 6.

Die Rückmeldung aus dem wissenschaftlichen Bereich war insgesamt eher gering. Insgesamt wurden von 3 wissenschaftlichen Einrichtungen Studien zu POP Konzentrationen in Umweltkompartimenten geliefert (siehe Tabelle 2-5). Da jedoch bei allen Datenlieferungen aufgrund der von der Datenbank geforderten Detailtiefe wesentliche Parameter (z.B. Einzelmesswerte, Ortsangabe, Bestimmungsgrenze, Zeitangabe, usw.) fehlten, war eine Aufnahme von Daten aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen nicht möglich.

Forschungseinrichtung	Messprogramme	Kompartiment
Universität Berlin	Quellenermittlung von Schadstoffen in kommunalen Abwässern und Sedimenten	Abwasser
Universität Mainz	Polychlorinated naphthalenes in urban soils	Boden
Universität-Bochum	PCDD/F im Hausstaub	Stäube

Tabelle 2-5: Messprogramme bzw. -daten aus dem wissenschaftlichen Bereich (erhalten aber nicht nutzbar für die Datenbank)

Die Universität Stuttgart und die Universität Hamburg haben ebenfalls neue Datenerhebungen zu Dioxinen und PCB in Umweltkompartimenten bestätigt, aber keine Primärdaten für die Verwendung in der Dioxin-Datenbank zur Verfügung gestellt.

2.3 Datenbestand nach Qualitätssicherung und Aktualisierung

Im Rahmen der Aktualisierung der Datenbank wurden durch Recherche bei zuständigen Landesbehörden und bei wissenschaftlichen Institutionen zahlreiche Daten zu PCDD/PCDF und PCB gesammelt, die den Ausgangsdatenbestand erheblich erweitern.

Der im Rahmen der Projektarbeit ergänzend eingearbeitete Datenbestand setzt sich zusammen aus 21 neuen Basisdatensätzen (neue Messprogramme) und neuen Daten aus 10 fortlaufenden Messprogrammen mit insgesamt 5.618 Probendatensätzen und 86.543 Analysenergebnisdatensätzen. Diese ergänzenden Neudaten decken im Wesentlichen den Zeitraum 1995 bis 2004 ab.

Damit sind in der Dioxin-Datenbank nun etwa 14.100 Probendatensätze und knapp 300.000 Analysenergebnisdatensätze gespeichert. Von diesen stehen gemäß den Vorgaben zu Qualitätsstandards (siehe Kapitel 2.4 und Kapitel 3.1) 12.995 Probendatensätze für eine qualitätsgesicherte Auswertung zur Verfügung.

In Verbindung mit dem Ausgangs-Datenbestand von März 2005 lassen sich die – der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder gegenwärtig im Bereich der Umweltmedien zur Verfügung stehenden - Proben- und Analysenergebnis-Datensätze zahlenmäßig wie folgt den verschiedenen Kompartimenten zuordnen:

Kompartiment	Anzahl Probe-sätze alt	Anzahl Proben-sätze neu	Anzahl Probensät-ze Summe	Anzahl Analysen-sätze alt	Anzahl Analy-sensätze neu	Anzahl Analysen-sätze Summe
Biota	560	673	1.233	12.145	13.835	25.980
Boden	2.934	3.593	6.527	76.063	48.501	124.564
Sediment	309	238	547	6.127	3.312	9.439
Emission	225	0	225	4.525	0	4.525
Immission	1.758	195	1.953	61.726	7.171	68.897
Deposition	1.167	286	1.453	30.540	9.576	40.116
Stäube	862	0	862	6.865	0	6.865
Innenraumluft	1	362	363	25	2.534	2.559
Wasser	0	271	271	0	1.614	1.614
Produkte	231	0	231	3.467	0	3.467
Abfall	468	0	468	12.117	0	12.117
Abwasser	11	0	0	275	0	275
Summe	**8.526**	**5.618**	**14.144**	**213.875**	**86.543**	**300.418**

Tabelle 2-6: Anzahl und Verteilung der Proben- und Analysenergebnis-Datensätze im Abschluss-Datenbestand (Februar 2006)

Wie aus der Aufstellung ersichtlich wird, erhöhen die neuen Datensätze vor allem den Datenbestand in den Kompartimenten Innenraumluft, Wasser, Biota, Boden und Sedimente. Im Bereich Innenraumluft, Wasser erhöht sich der Datenbestand durch die Aktualisierung um 99%. Bei Biota sind es 55% und bei Boden und Sedimenten immerhin noch um die 38%. Kleinere Ergänzungen von 10-20% konnten im Bereich von Immissions- und Depositionsproben realisiert werden.

Das Verhältnis zwischen neuen Datensätzen zu PCDD/PCDF und PCB lag dabei bei 30% zu 70%. Nach der Aufnahme der neuen Daten in die Produktiv-Datenbank liegt das Verhältnis von Dioxin- zu PCB-Probendatensätzen damit bei 60% zu 40%.

Die Anzahl der Probendatensätze und ihre Verteilung auf die verschiedenen Kompartimente kann außerdem Abbildung 2-2 entnommen werden.

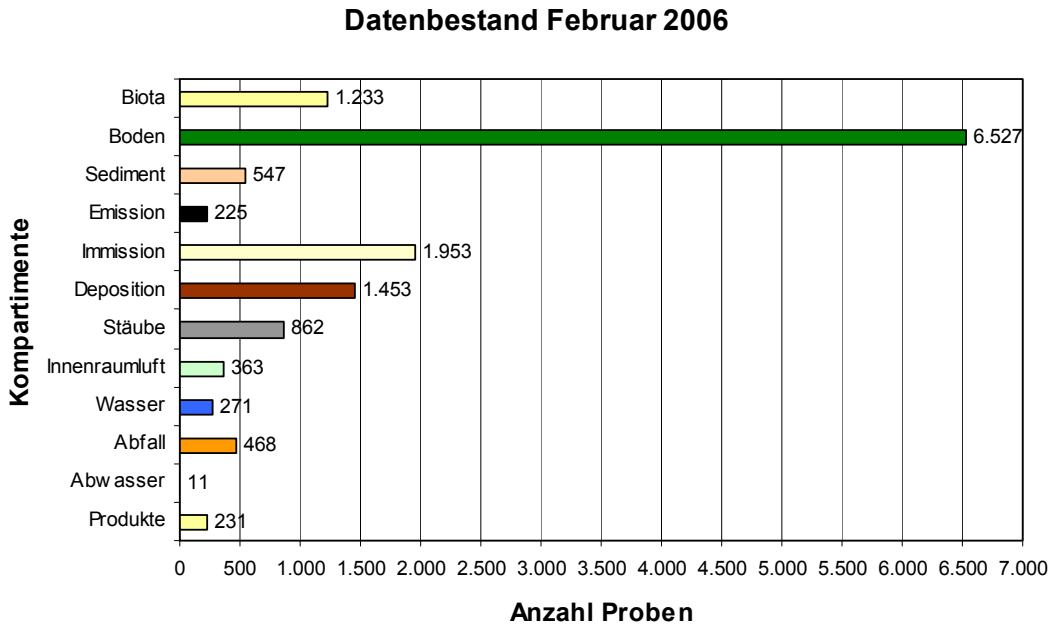


Abbildung 2-2: Übersicht über die Anzahl der Probendatensätze in den jeweiligen Kompartimenten im Abschluss-Datenbestand (Februar 2006)

Eine Auflistung aller nach abgeschlossener Aktualisierung in der Dioxin-Datenbank gespeicherten Messprogramme mit Angabe des Bundeslandes, der datenliefernden Stelle und der jeweils beprobten Kompartimenten findet sich in Anhang 1.

Die überwiegende Zahl der 8.526 „Altdaten“, die zum März 2005 in der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder gespeichert waren und die 5.618 „Neudaten“, die zur Aktualisierung der Dioxin-Datenbank im Rahmen der Projektarbeit gesammelt worden waren (siehe Tabelle 2-6), konnten durch Recherche in den Originaldaten und durch Informationen der datenliefernden Stellen soweit ergänzt und korrigiert werden, dass sie als „qualitätsgesicherte Datensätze“ für Auswertungen in der Datenbank verwendet werden können (siehe Kapitel 2.4).

Insgesamt mussten nur 1.149 Probendatensätze von insgesamt 14.144 gespeicherten aufgrund einer Einstufung in der Qualitätskennzeichnung von 2 oder weniger von der Verwendung für Auswertungen ausgeschlossen werden (siehe Tabelle 2-8).

Abbildung 2-3 gibt eine Gesamtübersicht über die für Auswertungen in der Dioxin-Datenbank nach Qualitätssicherung und Aktualisierung zur Verfügung stehenden Pro-

bendatensätze und enthält gleichzeitig Informationen, wie sie sich auf die einzelnen Kompartimente verteilen.

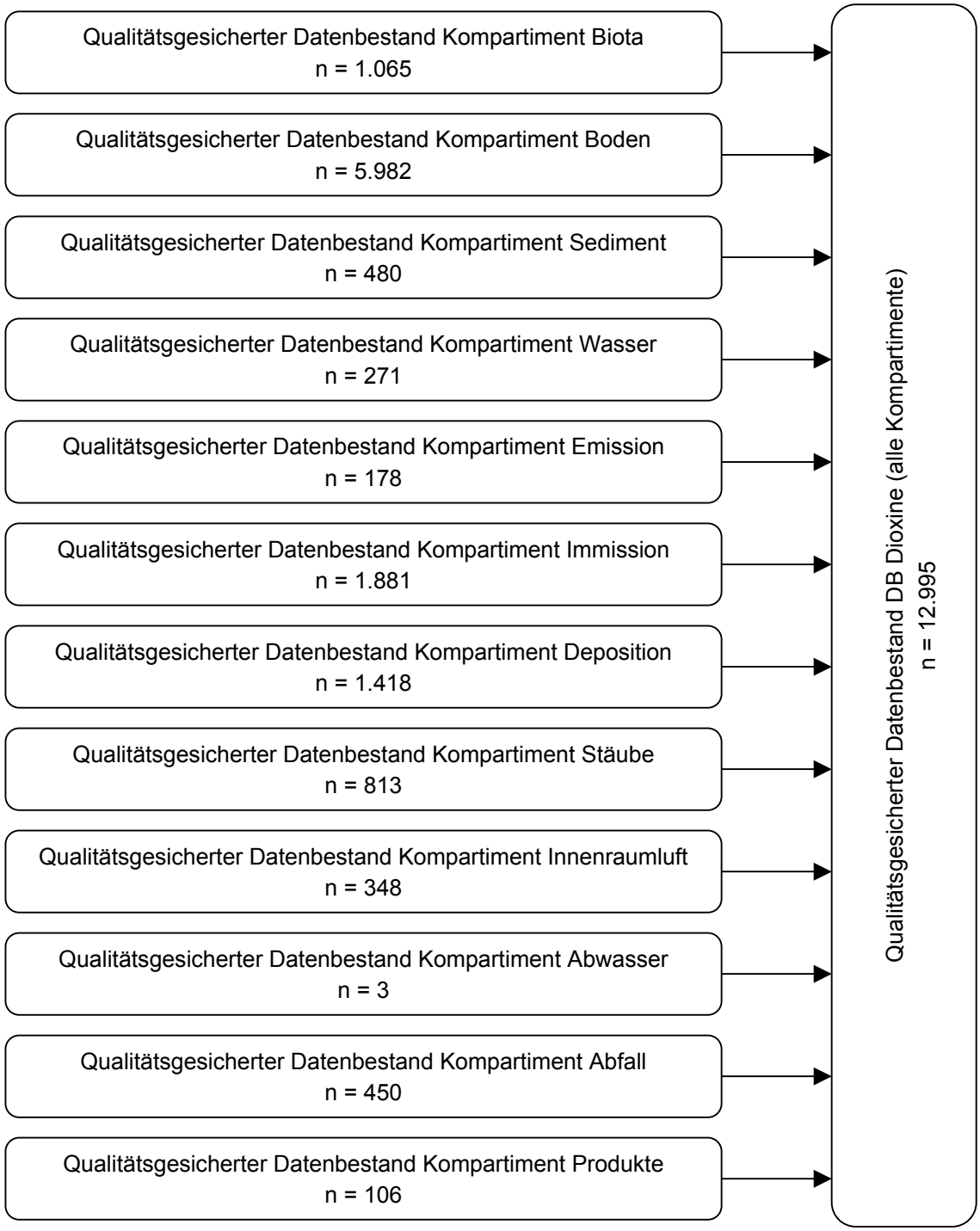


Abbildung 2-3: Zur Auswertung geeigneter qualitätsgesicherter Bestand an Probendatensätzen in der Dioxin Datenbank des Bundes und der Länder (Stand Februar 2006)

2.4 Qualitätskennzeichnung der Probendatensätze

Um die Daten aus der Dioxin-Datenbank für Auswertungen und Recherche sinnvoll nutzen zu können, ist eine Kategorisierung der Datensätze nach Qualität ein wesentlicher Faktor. Das Projektteam hat deshalb im Rahmen der Qualitätssicherung einen Vorschlag für eine sinnvolle Kategorisierung von Proben- und Analysenergebnis-Datensätzen vorgeschlagen und mit dem UBA abgestimmt. Die Qualitätskennzeichnung der Probendatensätze liefert die grundlegende Basis für die Verwendbarkeit beziehungsweise für den Ausschluss bestimmter Datensätze von Auswertungen und ist damit ein entscheidender Parameter für die Sicherung eines hohen Qualitätsstandards der ausgewerteten Daten.

Da die Effekte von fehlendem oder unvollständigem Datum oder fehlender beziehungsweise nicht korrekter Ortsangabe im Vergleich zu den Effekten, die durch fehlerhafte Analysenergebniswerte ausgelöst werden vernachlässigbar sind, wurde für die Qualitätskennzeichnung von gespeicherten Probendatensätzen folgende Zuweisungsziffer gewählt.

ID	Bewertung
0	keine Validierung
1	Ausreißer enthalten
2	je >30% relevante Kongenere fehlen (PCDD/PCDF, dl-PCB, Indikator-PCB)
3	einzelne BG nicht angegeben oder geschätzt
4	Ort, Datum und/oder Quelle sind unvollständig
5	Einzelne Auswertungen möglich (TEQ-PCDD/PCDF, TEQ-PCB, Gesamt-PCB)
6	Alle Auswertungen möglich

Tabelle 2-7: Qualitätskennzeichnung der Probendatensätze

Mit abnehmender ID nimmt die Qualität der Datensätze ab.

ID "6" wurde vergeben, wenn für alle Stoffe (PCDD/PCDF, dl PCB, Indikator PCB) alle Auswertungen möglich sind.

ID "5" wurde vergeben, wenn zumindest für einzelne, nicht aber für alle Stoffe Auswertungen möglich waren (z.B. in einem Datensatz Auswertungen für PCDD/PCDF, nicht aber für PCB).

ID "4" bedeutet, dass Auswertungen möglich sind (entweder einzelne oder alle), aber einzelne andere Qualitätsparameter nachgelagerter Wichtigkeit fehlen.

ID "3" bedeutet, dass Auswertungen möglich sind (entweder einzelne oder alle), aber die Daten nicht den höchsten Qualitätsanforderungen entsprechen, da einzelne BG

fehlen oder aus den Unterlagen der Originaldaten nur schätzungsweise ermittelt werden konnten.

ID "2" wurde vergeben, wenn mehr als 30% der für die Auswertung nach bestimmten Parametern erforderlichen Kongenere in den entsprechenden Proben nicht bestimmt worden waren. D.h. für die PCDD/PCDF-TEQ Berechnung Fehlen von 5 von 15 Kongeneren, für PCB-TEQ 4 von den erforderlichen 12 Kongeneren oder für Indikator-PCB Bestimmung 2 von den erforderlichen 6 Kongeneren.

ID "1" wurde vergeben, wenn die TEQs oder für Indikator-PCB die Summenwerte nach abschließender Qualitätssicherung des aktualisierten Gesamtdatenbestandes (Überprüfung und Korrektur falsch übertragener Werte) statistisch als Ausreißer imponierten, d.h. signifikant über der durchschnittlichen Belastung lagen.

ID "0" ist die Kennzeichnung für Probendatensätze, die keiner Validierung und Überprüfung unterzogen worden sind. Dies gilt aktuell für alle Lebensmitteldaten, die nicht zum Aufgabenbereich dieses Forschungsvorhabens gehörten und sollte in Zukunft für alle neu eingegebenen und noch nicht vom UBA qualitätsgesicherten Datensätze verwendet werden.

Achtung: Probendatensätze mit ID 0,1 und 2 wurden in Übereinstimmung mit den Qualitätskriterien (siehe Kapitel 2.4 und 3.1) für die Auswertungen in diesem Bericht nicht herangezogen und sollten auch für den Gebrauch über die Webanwendung von den entsprechenden Auswertungen ausgeschlossen sein.

Jeder Datensatz wurde eindeutig bewertet, so dass die zugeordneten IDs einem "Qualitätsranking" entsprechen. Die Probendatensätze in der Datenbank wurden nach der Qualitätssicherung folgendermaßen gekennzeichnet:

ID	Bewertung	Anzahl Datensätze
0	keine Validierung	0
1	Ausreißer enthalten*	203
2	je >30% relevante Kongenere fehlen (PCDD/PCDF, dl-PCB, Indikator-PCB)	946
3	einzelne BG nicht angegeben oder geschätzt	120
4	Ort, Datum und/oder Quelle sind unvollständig	110
5	Einzelne Auswertungen möglich (TEQ-PCDD/PCDF, TEQ-PCB, Gesamt-PCB)	12.273
6	Alle Auswertungen möglich	492

Tabelle 2-8: Qualitätskennzeichung der Probendatensätze nach abschließender Qualitätssicherung des aktualisierten Gesamtdatenbestandes

* durch Originaldaten bestätigter Analysenergebniswert, der im Ausreißertest nach Nalimov mit P=99% (und in der optischen Darstellung als Plot) als im Vergleich zum Probenkollektiv auffällig ist.

Aus der Aufstellung in Tabelle 2-8 ergibt sich, dass vom gesamten Datenbestand von 14.144 Probendatensätzen, die nach der Aktualisierung für die Nutzung in der Dioxin-Datenbank zur Verfügung stehen, nur 1.149 Datensätze aufgrund einer Einstufung von 0-2 nicht für die Ableitung von durchschnittlichen Belastungswerten geeignet sind. Dies entspricht einem Prozentsatz von ~8%. Damit kann festgestellt werden, dass in der Dioxin-Datenbank ein hoch valider Datenpool zu Dioxinen und Furanen und in geringerem Umfang auch für PCB für Untersuchungen und Berechnungen zu Verfügung steht.

3 Auswertung

Nach Abschluss der Qualitätssicherung und Einarbeitung der Neudaten wurde eine Auswertung aller Messprogramme bzw. -daten analog des 3. und 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE durchgeführt.

Dabei wurden die Messdaten getrennt nach Kompartimenten ausgewertet. Entsprechend der Zielsetzungen der Dioxin-Datenbank standen dabei Auswertungen hinsichtlich zeitlicher und räumlicher Trendaussagen sowie die Differenzierung von Proben aus „Hintergrundgebieten“ und „Belastungsgebieten“ im Vordergrund.

3.1 Grundlagen und Definitionen

Untersuchte Kompartimente

Folgende Kompartimente wurden für die Auswertung in Betracht gezogen:

- Biota (wildlebende Pflanzen und Tiere)
- Boden (terrestrisch und subhydrisch)
- Sedimente
- Luft (Emission, Immission, Deposition, Stäube, Innenraumluft)
- Abfall, Wertstoffe, Reststoffe und Abwasser
- Produkte, Zubereitungen, Erzeugnisse

Futtermittel, Lebensmittel und Humandaten waren nicht Gegenstand der Auswertung im Rahmen dieses Projektes.

Die Auswertung folgt der oben beschriebenen Reihenfolge der Kompartimente. Dabei wurden jedem Kompartiment zunächst eine Übersicht zur Datenlage bzw. über die hinzugezogenen Mess- bzw. Forschungsprojekte und ein Überblick über die Vorgehensweise bei der Auswertung inklusive der dazu jeweils herangezogenen Probenanzahl vorangestellt.

Dies ermöglicht sowohl einen schnellen Überblick über die Datenlage in den einzelnen Kompartimenten als auch eine Abschätzungen über noch benötigte/fehlende Daten (z.B. aus anderen Regionen, anderen Matrices, usw.).

Darüber hinaus bildet die Auswertung für jedes Kompartiment eine abgeschlossene Einheit, die alle nötigen Informationen enthält und damit isoliert von den anderen Kapi-

teln des Berichtes betrachtet und verwendet werden kann.

Für die statistische Auswertung wurde auf Excel und WinSTAT zurückgegriffen.

Da nicht für alle Kompartimente von normalverteilten Daten auszugehen war, wurden zur deskriptiven Statistik der Datensätze der Median, das 10. Perzentil, 90. Perzentil sowie Minimum und Maximum der entsprechenden Datensätze berechnet und in einer modifizierten Box-Whisker-Plots dargestellt.

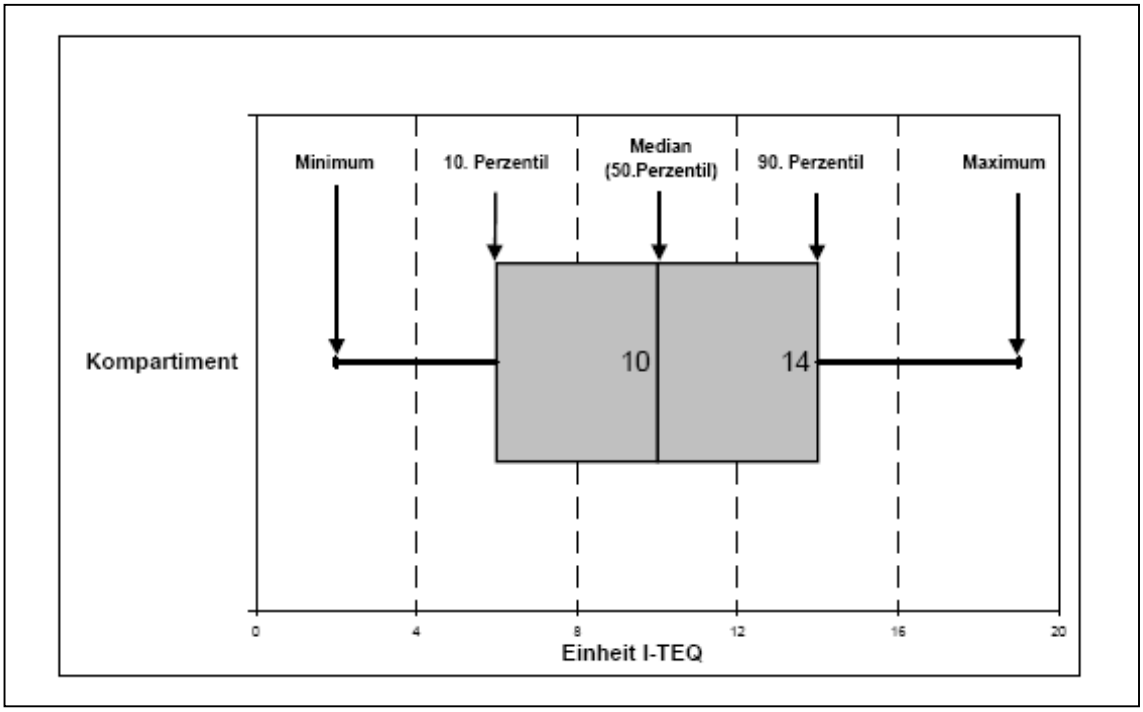


Abbildung 3-1: Modifizierter Box-Whisker-Plot

Median und 90. Perzentil wurden dabei – soweit graphisch möglich – als Werte mit in die Abbildungen eingetragen.

Die Signifikanz von Abweichungen zwischen zwei Datensätzen wurde – ebenfalls mit Rücksicht auf nicht normalverteilte Datensätze – mit Hilfe nicht parametrischer Tests beantwortet.

Für zwei als unabhängig betrachtete Stichproben wurde der U-Test nach Mann und Whitney, für mehrere unabhängige Stichproben der H-Test nach Kruskal und Wallis verwendet.

Umgang mit TEQ-Berechnung und Summenwerten

Für die Berechnung von TEQ-Werten für PCDD/PCDF und dl-PCB aus den Werten der Einzelkongenere stehen prinzipiell zwei Berechnungsmodelle zu Verfügung, die sich im Ergebnis je nach Zusammensetzung der Probe in gewissem Maße unterscheiden. Dies sind das Modell der Toxizitäts-Äquivalenz-Faktoren (TEF)-Berechnung nach NATO/CCMS von 1988 und das 1998 eingeführte TEF-Modell der Weltgesundheitsorganisation (WHO). Im Gegensatz zum NATO/CCMS Modell enthält das jüngere Berechnungsschema auch TEF-Werte für die Kalkulation der dioxinähnlichen Toxizität von polychlorierten Biphenylen.

Die Unterschiede zwischen beiden TEF-Systemen hinsichtlich der Bewertung von PCDD/PCDF sind nicht sehr groß und beschränken sich auf einzelne wenige Kongenere. Tabelle 3-1 zeigt die Unterschiede in der TEF Bewertung einschließlich der erst kürzlich als Vor-Veröffentlichung bekannt gegebenen Empfehlung für eine Neubewertung der WHO-TEFs für Dioxine und dioxinähnliche Substanzen [10].

Kongener	I-TEF	WHO-TEF	WHO-TEQ (Neubewertung)
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1
OCDD	0,001	0,0001	0,0003
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
OCDF	0,001	0,0001	0,0003

Tabelle 3-1: Unterschiede in der TEF-Bewertung für PCDD/PCDF zwischen I-TEQ und WHO-TEQ

Die Gegenüberstellung zeigt, dass sich die TEFs zwischen den beiden Systemen nach bisherigem Stand für drei Kongenere (2 Dioxine und 1 Furan) bis um einen Faktor 10 unterscheiden, was dann bezüglich des TEQ deutlich ins Gewicht fällt, wenn octachlorierte Kongenere in der zu bewertenden Probe in größeren Mengen vorhanden sind. Nach Verabschiedung der revidierten TEFs im WHO Modell werden sich die Unterschiede auf 5 Kongenere ausdehnen, allerdings wird die Differenz zwischen den Faktoren etwas geringer.

Nachdem die Unterschiede zwischen beiden Systemen kongenerspezifisch sind und in jeder Messprobe ein unterschiedliches Kongenerenmuster vorliegen kann, ist eine generelle Umrechnung zwischen I-TEQ und WHO-TEQ-Werten über einen fixen Umrechnungsfaktor nicht möglich. Eine Festlegung auf eines der Auswertungssysteme ist deshalb notwendig.

Im Hinblick auf den gewünschten verstärkten Vergleich zwischen PCDD/PCDF- und

PCB-TEQ und auf eine internationale Vergleichbarkeit der ermittelten Werte wäre eine durchgehende Auswertung aller Daten mit dem WHO-TEQ an sich die prioritäre Option.

Um eine Übereinstimmung mit Vorläuferauswertungen zu garantieren (3. und 4. Bericht der BLAG Dioxine), wurde jedoch für die Auswertung des PCDD/PCDF-TEQ in diesem Bericht generell der I-TEQ-Wert verwendet. Dabei wurden wenn möglich und sinnvoll sowohl die Werte mit ganzer Bestimmungsgrenze (TEQ-A) als auch die Werte ohne Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze (TEQ-B) angegeben, um über die Schwankungsbreite zwischen „upper" und „lower bound" die Unsicherheit der Messungen zu verdeutlichen und den Bereich zu markieren, in dem die tatsächlichen Werte liegen.

Je nach Datenbestand wurde jedoch auch eine einfache Auswertung mit ganzer (TEQ-A), halber (TEQ-C) oder ohne Bestimmungsgrenze (TEQ-B) durchgeführt.

Vergleiche zwischen PCDD/PCDF und PCB-TEQ basieren auf WHO-TEQ.

PCB_3 wurde als Summe von PCB138 + PCB153 + PCB180 berechnet. Hinsichtlich der Berechnung des Gesamt-PCB besteht die Schwierigkeit, dass sich die wahre Gesamtkonzentration an PCB in einer Messprobe eigentlich nur als Summe aller 209 PCB Kongenere bestimmen lässt. Dies ist jedoch auf der Basis der in der Dioxin-Datenbank gespeicherten Daten nicht möglich.

Um dennoch einen ungefähren Wert für Gesamt-PCB angegeben zu können, was für Vergleiche auf internationaler Ebene sinnvoll erscheint, wurde der „Gesamt-PCB" für die Auswertungen in diesem Bericht nach der Vorschrift der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) einheitlich als Summe aus den 6 Indikator-PCB (PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 und PCB180) x Faktor 5 berechnet.

Dies ist möglich, da die ursprüngliche Zusammensetzung der ehemaligen technischen PCB-Gemische auch in Umweltproben über längere Zeit erhalten bleibt. Dieses Vorgehen erlaubt zumindest näherungsweise eine Berechnung des Gesamt-PCB aus den in der Datenbank gespeicherten Werten zu den 6 Indikator-PCB.

Eine Umrechnung auf einen Summenwert für PCB_6, die für manche Fragestellungen geeigneter sein kann, ist leicht möglich, indem man die Ergebnisse durch einen Faktor 5 teilt.

Eine Spalte zur Angabe des PCB_6- Summenwertes ist bisher in der „Kreuztabelle" der Dioxin-Datenbank im Gegensatz zu PCB_3 nicht angelegt. Die Ergänzung einer entsprechenden Spalte könnte jedoch sinnvoll sein, um auch online eine Auswertung dieses Parameters aus den gespeicherten Einzelkongener-Daten zu ermöglichen.

Umgang mit fehlenden Messwerten

Wenn ein zu großer Teil der Messwerte fehlt oder die angegebenen Bestimmungsgrenzen eines Datensatzes im Vergleich zu anderen Datensätzen sehr hoch liegen, ist bei Berücksichtigung dieser Daten in der Auswertung eine Verfälschung des Auswerteergebnisses zu befürchten. Deshalb wurden entsprechende Datensätze - in Übereinstimmungen mit den Kriterien, die im 3. Bericht der Bund-Länder-Arbeitsgruppe Bodenschutz (LABO) für die Nutzung von Datensätzen für Auswertungen von deutschlandweiten Belastungswerten erstellt wurden - von der Auswertung ausgeschlossen. Damit wurde einer Über- oder Unterschätzung der durchschnittlichen Konzentrationen bei der Auswertung der Daten entgegen gewirkt.

Im Einzelnen wurde ein Ausschluss von Proben vorgenommen wenn:

- für mehr als 30% der Einzelkongenere keine Werte vorlagen, d.h. die Eingabezellen leer waren (insbesondere für solche mit hohem TEF), (Qualitätskennzeichnung 2; siehe Tabelle 2-7)
- entweder nur Daten für octachlorierte Kongenere bzw. nur Homologensummen in der Datenbank vorliegen und daher die Bestimmung der TEQ-Werte nicht vorgenommen werden konnte.
  (Die Untersuchungsprogramme aus denen diese Proben stammen, wurden in der Regel unter Fragestellungen durchgeführt, die die Ermittlung des kompletten Kongeneren-Sets nicht erforderlich machten; diese Daten können dennoch bei entsprechend anderer Auswerte-Fragestellung von Wert für die Dioxin-Datenbank sein).

Ein Problem mit der Verlässlichkeit der errechneten Durchschnittswerte ergibt sich auch in gewissem Maße, wenn sehr viele Einzelmesswerte unterhalb der angegebenen Nachweisgrenze liegen. In diesen Fällen kann nur durch die gleichzeitige Auswertung mit ganzer und ohne Bestimmungsgrenze der Bereich abgeschätzt werden, in dem die Konzentrationen liegen.

Entsprechende Datensätze wurden deshalb nicht berücksichtigt, so lange es sich um Einzelfälle handelte. Für Auswertungen in Kompartimenten, wo bei einem großen Teil der Datensätze (z.B. >50%) zahlreiche Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, würde ein genereller Ausschluss der Datensätze das Ergebnis jedoch seinerseits verfälschen. Deshalb wurden die Datensätze in diesen Fällen mit einer entsprechenden Anmerkung in der Auswertung mit berücksichtigt.

Umgang mit Ausreißerwerten

Vor jeder Auswertung wurden die Datensätze über statistische Tests auf Ausreißerwerte hin untersucht. Ausreißer wurden gekennzeichnet und für die weitere Auswertung nicht mehr berücksichtigt. Für die Untersuchung wurde der Ausreißertest nach Nalimov

mit P=99% verwendet.

Ausreißerwerte sind in diesem Zusammenhang zu verstehen als reale Messwerte, die sich jedoch so stark von der durchschnittlichen Belastung des gesamten Probenkollektivs in diesem spezifischen Kompartiment unterscheiden, dass eine Berücksichtigung des Wertes die Auswertung verfälschen würde (siehe Tabelle 2-7 und Tabelle 2-8).

Vertraulichkeit und Anonymisierung von Datensätzen

Hinsichtlich der Auswertung von Datensätzen müssen vor allem im Hinblick auf eine Gegenüberstellung von Belastungssituationen und Hintergrundwerten Grundsätze der Vertraulichkeit und Anonymisierung von Datensätzen beachtet werden.

Einige Messprogramme sind als vertraulich eingestuft. Dabei sind vorwiegend die Kompartimente Boden und Biota betroffen.

In einer ganzen Reihe weiterer Messprogramme können die Datensätze für Fachnutzer frei zugänglich gemacht werden, dürfen in dieser Form jedoch nicht für die Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden. Diese Daten stammen aus allen Kompartimenten. Eine Nutzung für die Öffentlichkeit wäre in vielen dieser Fälle jedoch möglich, wenn die Daten bezüglich Gemeindekennziffer, Rechts- und Hochwert anonymisiert werden.

Datengrundlage

Grundlage der Auswertung sind 119 Messprogramme. Dabei stammen 108 der Messprogramme von den Ländern, bei 11 Messprogrammen handelt es sich um Forschungsprojekte.

Zu diesen Messprogrammen sind für PCDD/PCDF prinzipiell Daten zu 17 Einzelkongeneren, TEQs (I-TEQ, WHO-TEQ) jeweils ohne, mit halber und mit ganzer Bestimmungsgrenze (TEQ-A bis TEQ-C) und Homologensummen, für PCB die 6 Indikatorkongenere (nach Ballschmiter), die 12 dioxinähnlichen (coplanaren) PCB, PCB_3, Gesamt-PCB und WHO-TEQ in der Datenbank verfügbar.

Dabei können die I-TEQ nach NATO-CCMS, die WHO-TEQ, die Gesamt-PCB und die PCB_3 -Werte automatisch über Algorithmen aus den Werten der Einzelkongenere berechnet werden. Bei Gesamt-PCB, PCB_3 und TEQ-B wird dabei automatisch die halbe Bestimmungsgrenze zur Berechnung herangezogen.

Der Schwerpunkt der Auswertungen liegt auch nach der Aktualisierung der Datenbank auf der Stoffgruppe der polychlorierten Dibenzo-p-Dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF). Durch die Eingabe neuer Datensätze konnte der Datenbestand an Indikator PCB und dioxinähnlichen PCB jedoch deutlich erhöht werden.

Eine Liste aller zum Abschluss des Forschungsvorhabens in der Dioxin-Datenbank gespeicherten Programme ist in Anhang 1 dokumentiert.

3.2 Biota (Bioindikatoren)

Das Kompartiment Biota umfasst sowohl wildlebende pflanzliche oder tierische Organismen als auch Organismen, die unter standardisierten Bedingungen an- bzw. aufgezogen und dann im Zuge von Biomonitoringverfahren ins Freiland ausgesetzt wurden.

Die in diesem Kompartiment ermittelten Schadstoffkonzentrationen stehen damit über einen Zusammenhang mit den Kompartimenten Lebensmittel bzw. Futtermittel in direktem Zusammenhang mit der menschlichen Nahrungskette (Pfad: Pflanzen/Tier – Futtermittel/Lebensmittel – Humanbelastung).

Sie können daher eine wichtige Grundlage für die Abschätzung von Einträgen in diese Kompartimente darstellen.

Außerdem können die Schadstoffkonzentrationen in den Organismen durch ihre „Biomonitoringfunktion“ Auskunft über lokale und generelle Belastungen in den Umweltkompartimenten geben, denen die Organismen entnommen wurden.

Fische etwa stehen in engem Zusammenhang mit dem gesamten aquatischen Ökosystem. Pflanzliche Bioindikatoren stehen vor allem im Zusammenhang mit Luftbelastungen.

Schadstoffkonzentrationen in Biota beschreiben die aus den Umweltkompartimenten aufgenommenen Schadstoffmengen und können damit auch für erste Abschätzungen zu Transferraten und Biokonzentrationsfaktoren herangezogen werden.

Tabelle 3-2 gibt einen Überblick über den aktuellen Datenbestand sowie über charakteristische Probeneigenschaften, wie Biota-Typ, Probenahmejahr, Jahreszeit und besondere Belastung, auf die im Zuge der Auswertung zurückgegriffen wurde.

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglomerationsr. S = Verstädterter Raum L = Ländlicher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	Probenmatrix F=Fichte G=Grünkohl W=Weidelgras Gr=Gras unspez. Pf=Pflanze unspez. Fi=Fische Mi=Miesmuscheln V=Vogel -=nicht spez.	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
1	Thüringer Landesanstalt für Umwelt	Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)	1993-1996	-	nein	Pf, Gr, -	29	X	X
2	Universität Bayreuth	Atmosphärische Eintragswege und Verhalten von PCDD, PCDF, PAK in einem Maisbestand	-	S	nein	-	1		
3	Umweltbundesamt	Bestimmung von Dioxinen, Furanen, dioxinähnlichen PCB und indikator-PCB in Fichten- und Kieferntrieb	1985-2004	A, S, L	nein	F	44	X	X
4	Bayerisches Landesamt für Umwelt	Bioindikation luftgetragener Dioxine und Furane mit Fichtennadeln	1992-2002	-	-	F	266	X	-
5	Bayerisches Landesamt für Umwelt	Biomonitoring (Weidelgras, Grünkohl) an 6 Standorten	1996-2003	L, S	-	W, G	235	X	X
6	Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde f. Arbeit, Gesundh. u. Soziales	F&E Biomonitoring der Elbe	1994	-	-	Fi	14	X	-
7	Senatsverwaltung für Stadtentwicklung	Fischuntersuchung	2002-2004	S	-	Fi	394	-	X
8	Freie Hansestadt Bremen - Senator für Bau und Umwelt	Meßprogramm zur Untersuchung der Dioxinbelastung in der Stadtgemeinde Bremen	1993	A, S, L	B	G	6		
9	Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg	PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and marker PCBs in eggs of peregrine falcons from Germany	1990-2003	L	nein	V	31	X	X
10	Landesumweltamt Brandenburg	Transferuntersuchung Raum Eisenhüttenstadt	1993	A	I, V	Fi, Gr	12	X	-
11	Umweltbundesamt	Umweltprobenbank des Bundes-Fische	1993-2003	-	-	Fi	79	X	X

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglomerationsr. S = Verstädterter Raum L = Ländlicher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	Probenmatrix F=Fichte G=Grünkohl W=Weidelgras Gr=Gras unspez. Pf=Pflanze unspez. Fi=Fische Mi=Miesmuscheln V=Vogel -=nicht spez.	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
12	Niedersächsisches Umweltministerium	Untersuchung der Belastung von Böden, Miesmuscheln und Sedimenten aus dem Bereich Wilhelmshaven	1994	L,A	-	Mi	13	X	-
13	Ministerium für Umwelt, Natur und Forsten des Landes Schleswig-Holstein	Untersuchung von Böden und Gemüse auf PCDD/PCDF	1994	-	-	-	11	X	-
14	Bayerisches Landesamt für Umwelt	Untersuchung von Fischen aus bayerischen Gewässern - Fischmonitoring-Programm	2003	-	-	Fi	45	X	X
15	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Untersuchungen von Biota, Emissionen, Depositionen und Immissionen des Landes NRW	1994	-	I	Gr	1	X	-
16	Chemisches Landesuntersuchungsamt Oldenburg	Untersuchungsprogramm zu Grünkohl	1995-2007	-	-	G	137	X	-

Tabelle 3-2: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Biota (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)

Insgesamt sind für das Kompartiment Biota 1.233 Probendatensätze in der Datenbank gespeichert. Diese lassen sich im Wesentlichen den pflanzlichen Untergruppen Fichte, Grünkohl, Weidelgras, sowie den tierischen Kategorien Fische, Miesmuscheln, Vogeleier zuordnen. Nach der Selektion über Qualitätskriterien konnten 1.065 Datensätze für eine Auswertung herangezogen werden.

Aufgrund der spezifischen Charakteristika hinsichtlich Saisonabhängigkeit und Kontaminationsniveau mussten alle diese Untergruppen getrennt ausgewertet werden. Bei pflanzlichen Biota ist aufgrund jahreszeitlicher Schwankungen in der Kontamination der Zeitpunkt der Probenahme in der Auswertung von großer Bedeutung. Bei Fischen sind dies dagegen die Fischart und das Alter des Fisches.

Aufgrund dieser Rahmenbedingungen sind die Probenmengen in den verschiedenen Auswertungen vergleichsweise gering, so dass die Ergebnisse mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet sind und nicht unbedingt als repräsentativ für die Verhältnisse in Deutschland betrachtet werden können. Weitere Datenerhebungen nach vorgegebenen Kriterien wären deshalb wünschenswert.

Die Proben, die im Bereich „Gräser“ (n=7), „Büsche“ (n=1), „Buchen“ (n=2) etc. genommen wurden, konnten aufgrund der geringen Datenmenge nicht weiter ausgewertet werden. Bei den tierischen Indikatoren fehlt aus den oben genannten Gründen eine separate Auswertung für Muscheln, Aale und andere zahlreiche Fischarten.

3.2.1 Fichtennadeln

Für Fichtennadeln ist in der Datenbank ein Datensatz von 310 Proben aus zwei fortlaufenden Messprogrammen des Umweltbundesamtes und Bayerns (“Bioindikation luftgetragener Dioxine und Furane mit Fichtennadeln“, „Bestimmung von PCDD/PCDF, dl-PCB und Indikator-PCB in Fichten- und Kieferntrieben aus der UPB des Bundes“) gespeichert, die für eine Darstellung zeitlicher Belastungstrends genutzt werden können. Es muss jedoch einschränkend hinzugefügt werden, dass die Proben ganz überwiegend auf eine Untersuchung von Dioxinen und Furanen bezogen sind.

3.2.1.1 PCDD/PCDF

Für die Untersuchung von PCDD/PCDF in Fichtennadeln sind in der Datenbank 305 Proben gespeichert, von denen der größte Teil (n=266) aus dem bayerischen Messprogramm „Bioindikation luftgetragener Dioxine mit Fichtennadeln“ stammt. Der Datenerhebungszeitraum des Messprogramms „Bioindikation luftgetragener Dioxine mit Fichtennadeln“ umfasst die Jahre 1992 bis 2002 und eignet sich daher gut für die Darstellung eines zeitlichen Trends (siehe Abbildung 3-2).

Die 20 Mischproben aus dem Messprogramm „Bestimmung von PCDD/PCDF, dl-PCB und Indikator-PCB in Fichten- und Kieferntrieben aus der UPB des Bundes“ unter-

scheiden sich signifikant (U-Test) und wurden deshalb getrennt ausgewertet.

Da bei den älteren Daten keine Daten zu Einzelkongeneren, sondern nur I-TEQs mit halber Nachweisgrenze in der Datenbank gespeichert sind, wurde die gesamte Auswertung mit dem I-TEQ inklusive halber Nachweisgrenze (I-TEQ-C) durchgeführt.

In Abbildung 3-2 sind die PCDD/PCDF-Konzentrationen im Messprogramm „Bioindikation luftgetragener Dioxine mit Fichtennadeln“ dargestellt. Ausreißerwerte[5] sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

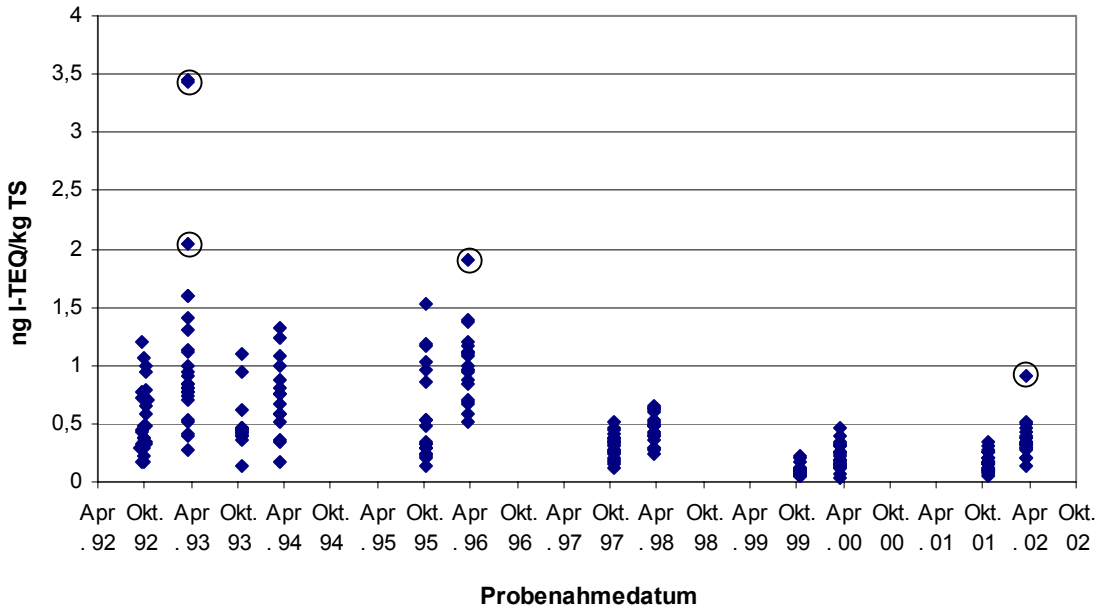


Abbildung 3-2: Übersicht der PCDD/PCDF-Konzentration in Fichtennadeln in Bayern (Proben ohne Belastung; Ausreißer markiert; n=266)

Die Probenahme erfolgte jeweils Ende Oktober/Anfang November (diese Fichtennadelproben repräsentieren die Immissionsbelastung aus dem Sommerhalbjahr) sowie Anfang April (diese Fichtennadelproben spiegeln die Immissionsbelastung aus dem Winterhalbjahr).

4 Messwerte wurden als Ausreißer identifiziert. Damit beruhen die Berechnungen in diesem Kapitel auf 262 Probendatensätzen.

[5] Ermittelt über Nalimov Test (P=99%)

Saisonale Schwankungen und zeitlicher Trend

Mit den zur Verfügung stehenden Daten konnte eine Darstellung des zeitlichen Trends und eine Darstellung der saisonalen Schwankungen in der Schadstoffkonzentration in Fichtennadeln/-trieben durchgeführt werden.

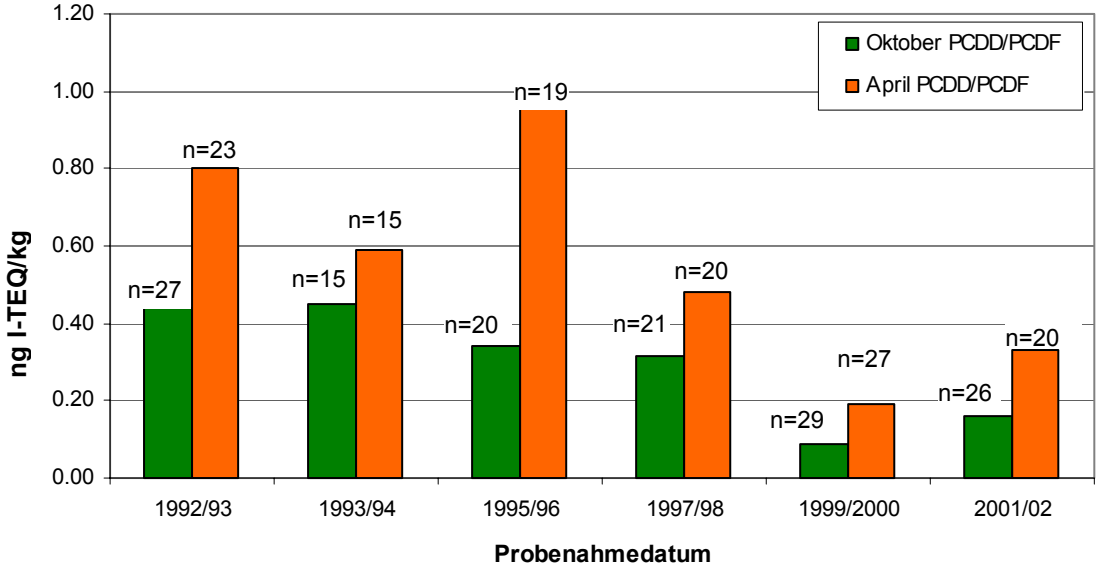


Abbildung 3-3: Entwicklung der mittleren PCDD/PCDF-Konzentration in Fichtennadeln in Bayern (Proben ohne besondere Belastung; n=266)

Wie in Abbildung 3-3 und Abbildung 3-4 deutlich zu erkennen, sind bei den Aprildaten (Winterhalbjahr) tendenziell höhere Schadstoffkonzentrationen zu beobachten, die die höheren Immissionsbelastungen über die Wintermonate widerspiegeln.

In Abbildung 3-4 werden die jahreszeitlich unterschiedlichen Belastungen der Fichtennadeln durch die Mediane der jeweils gemessenen Dioxinkonzentrationen besonders deutlich. Während die mittleren Dioxinkonzentrationen im Oktober (Immissionsbelastung Sommerhalbjahr) nie über 0,45 ng I-TEQ/kg TS lagen, wurden im April (Immissionsbelastung Winterhalbjahr) mittlere Konzentrationen von bis zu 0,96 ng I-TEQ/kg TS ermittelt. Durchschnittlich ergeben sich aus den Daten für das Winterhalbjahr etwa doppelt so hohe Belastungswerte wie im Sommer.

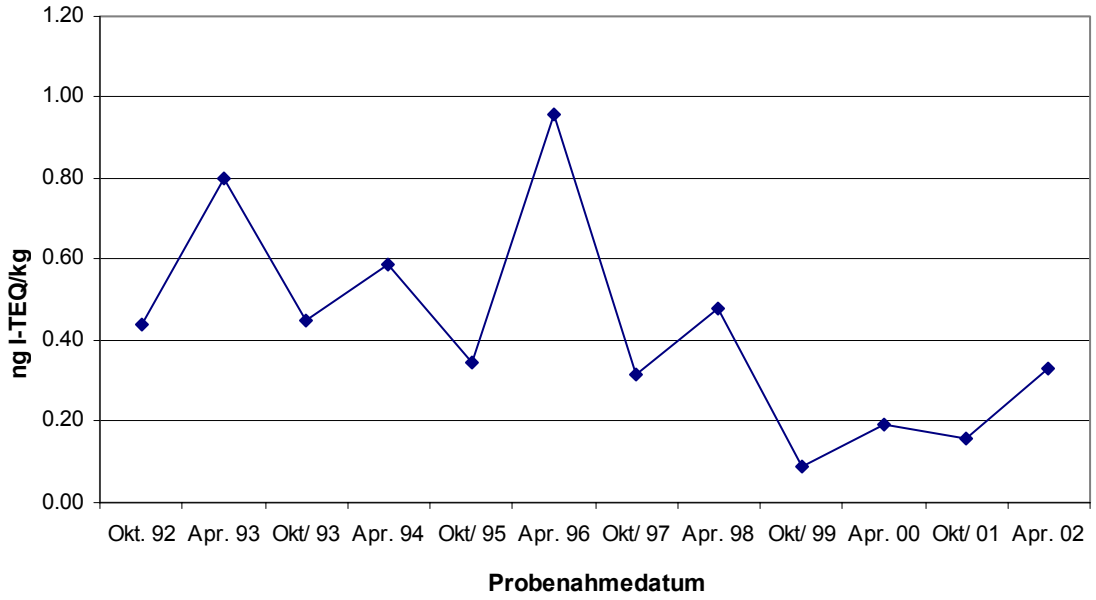


Abbildung 3-4: Jahreszeitliche Schwankungen und zeitlicher Trend der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Fichtennadeln (Proben ohne besondere Belastungssituation) (einzelne Probenzahlen siehe Abbildung 3-3)

Insgesamt ist über die Jahre eine deutliche Abnahme der durchschnittlichen PCDD/PCDF-Konzentrationen in Fichtennadeln zu erkennen. Besonders deutlich wird die Konzentrationsabnahme ab 1997. Während die Mediane von 1992 bis 1997 zwischen 0,31 und 0,96 ng I-TEQ/kg TS lagen, wurden zwischen 1999 – 2002 Mediane von 0,09 bis 0,33 ng I-TEQ/kg TS gemessen.

Ab Herbst 2001 ist wieder eine leichte Zunahme der Dioxinkonzentrationen zu erkennen. Ob es sich dabei um eine normale Schwankung oder um eine Trendumkehr handelt, kann jedoch erst nach Auswertung weiterer Daten beurteilt werden.

In Abbildung 3-5 sind die statistischen Kennzahlen (Schwankungsbreite, Median, 10. und 90.Perzentil) des Datenbestandes nach Sommerhalbjahr und Winterhalbjahr getrennt einander gegenübergestellt. Die Abnahme der Durchschnittsbelastung tritt deutlich hervor.

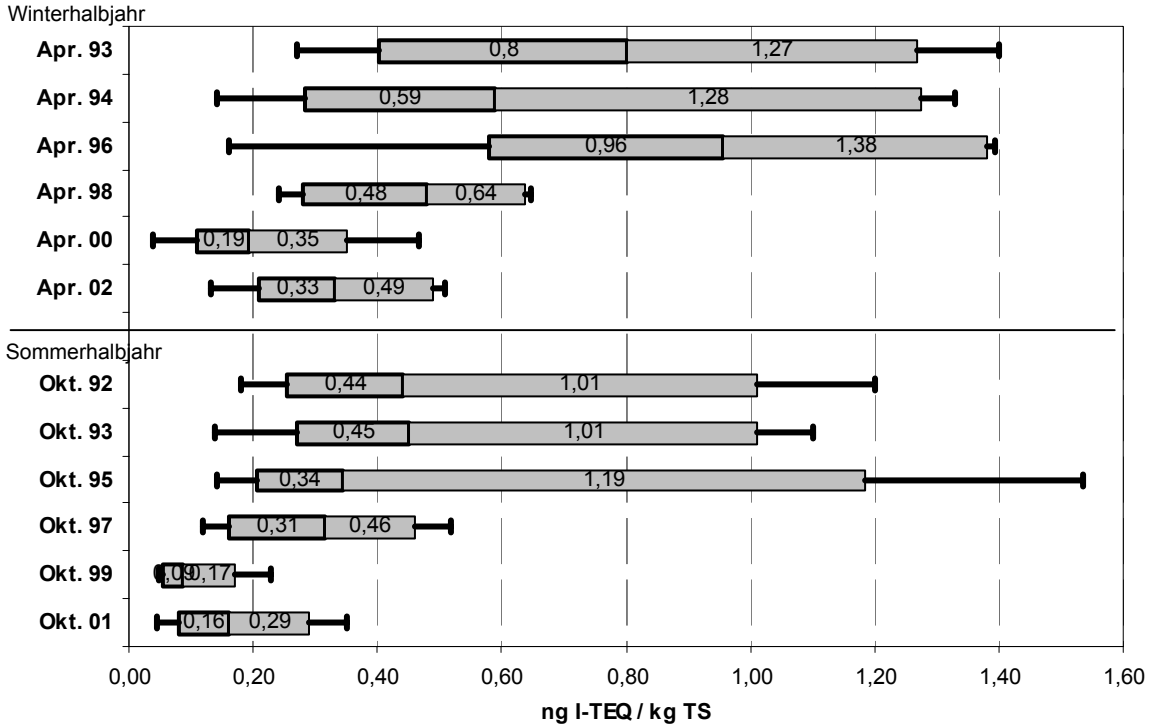


Abbildung 3-5: Dioxinkonzentrationen in Fichtennadeln in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt (einzelne Probenzahlen siehe Abbildung 3-3)

Im Vergleich zur Auswertung im 3. Bericht der BLAG (1997-98), bei der eine mittlere Belastung von 0,5 ng I-TEQ/kg TS (90.-P.) ermittelt wurde, sind die Durchschnittskonzentrationen weiter gesunken. Dies gilt auch im Vergleich zum Dioxin-Referenz-Messprogramm (4. Bericht der BLAG), wo für 1997-98 in Bayern Werte von 0,25-0,65 ng I-TEQ/kg TS berichtet wurden.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Gesamtdatenbestand zu Fichtennadeln in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Nachdem dazu nur Datensätze verwendet werden konnten, in denen Angaben zu Einzelkongeneren gespeichert sind, mussten gegenüber der TEQ Auswertung einige Datensätze ausgeschlossen werden. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Für die Auswertung standen damit 283 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-6 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

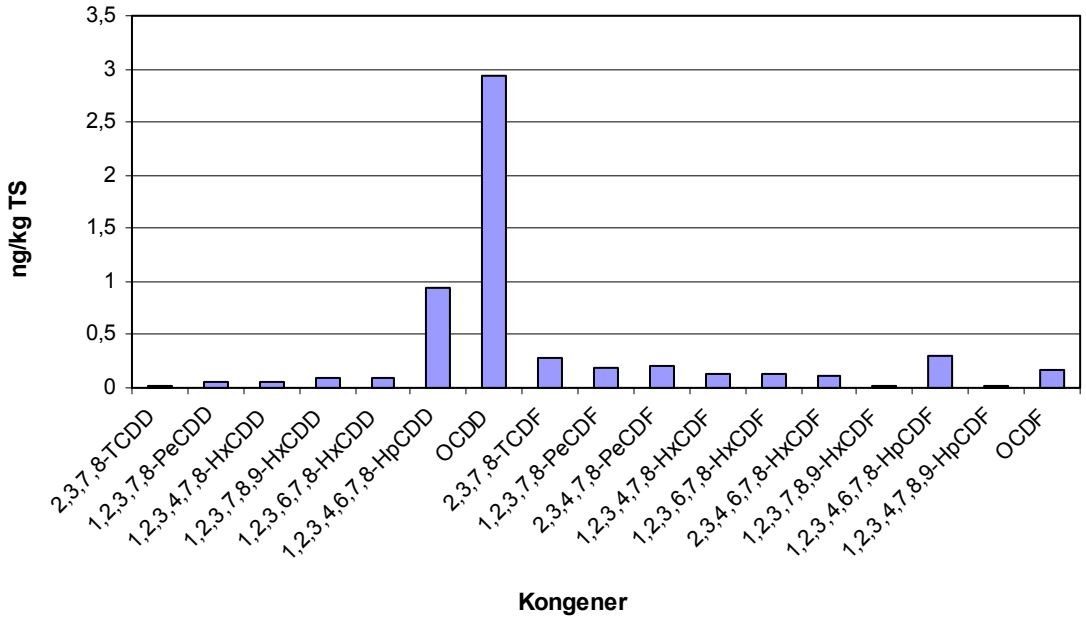


Abbildung 3-6: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Fichtennadeln in Deutschland (unbelastete Proben; n=284)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, treten in Fichtennadeln vor allem die hoch chlorierten Dioxin-Kongenere (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD und OCDD) auf. Niedrig chlorierte Kongenere und Furane tragen nur in geringem Maße zur Gesamt-TEQ-Belastung bei. Mit diesem Kongenerenmuster spiegeln Fichtennadeln in hohem Maße die Zusammensetzung der PCDD/PCDF in der Atmosphäre wider, wie man sie auch in Immissions- und Depositionsproben findet.

Vergleiche mit früheren Auswertungen (3. oder 4. Bericht der BLAG) sind nicht möglich.

3.2.1.2 **PCB**

In Abbildung 3-7 findet sich eine Gegenüberstellung der Konzentrationen von PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB in Fichten- und Kieferntrieben aus dem Messprogramm „Bestimmung von PCDD/PCDF, dl-PCB und Indikator-PCB in Fichten- und Kieferntrieben aus der UPB des Bundes“ (n=19). Die Probenahme erfolgten jeweils im Februar oder im März, ab 1993 nur noch im März.

In der Darstellung lassen sich neben zeitlichen Trends auch die Relationen zwischen PCDD/PCDF und PCB-Konzentrationen verdeutlichen.

Da Toxizitäts-Äquivalenz-Faktoren (TEF) für dioxinähnliche PCB nur im WHO-Modell entwickelt wurden (siehe Kapitel 7.1), wurde für die Gegenüberstellung der Dioxin- und der PCB-TEQ jeweils der WHO-TEQ ausgewertet.

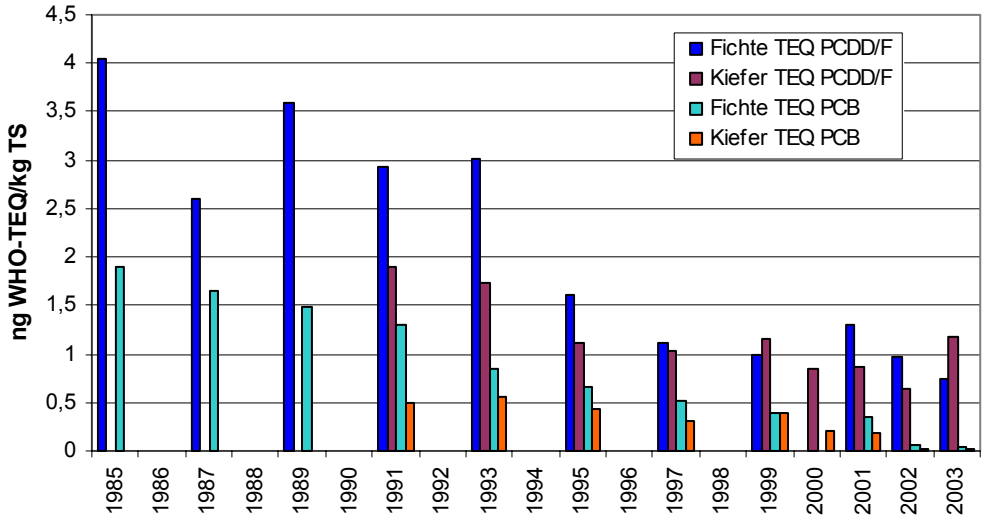


Abbildung 3-7: Vergleich der PCDD/PCDF und der PCB-Konzentrationen in Fichten- und Kieferntrieben in ng WHO-TEQ/kg TS (Proben ohne Belastungssituation) (Fichte: PCDD/PCDF n=11, PCB n= 11; Kiefer: PCDD/PCDF n=8, PCB n=8)

Während von 1985 bis 1993 noch mittlere Dioxinkonzentrationen zwischen 1,8 und 4,1 ng WHO-TEQ/kg TS gemessen wurden, lagen die Werte ab 1995 zwischen 0,7 und 1,6 ng WHO-TEQ/kg TS.

Bei den PCB-TEQs, die wesentlich unter den Dioxin-TEQs liegen, ist eine noch deutlichere Konzentrationsabnahme zu beobachten. 2002 und 2003 lagen die Durchschnittswerte für den PCB-TEQ um 0,1 ng WHO-TEQ/kg TS.

Generell wurden in Fichtentrieben meist höhere Konzentrationen gemessen als in Kieferntrieben.

Warum die Durchschnittswerte für PCDD/PCDF in diesem Messprogramm so deutlich über den in Bayern gemessenen Winter-Werten liegen, ist nicht ganz klar. Evtl. hängt dies mit Probenahmeort und der Art der Proben zusammen, die nicht ganz vergleichbar ist.

Das gleiche Messprogramm enthält auch Daten für Indikator-PCB.

Bei Betrachtung der Gesamt-PCB[6]-Werte ist ebenfalls eine kontinuierliche Reduktion der Konzentrationen zu beobachten. Während für 1985 ein mittlerer Wert von 48 µg/kg TS (9,6 µg/kg) in Fichtentrieben vorliegt, wurde 2003 ein Wert von 9,9 µg/kg TS (2 µg/kg) ermittelt.

Auch hier lagen die Konzentrationen in Kieferntrieben meist unter den Konzentrationen in Fichtentrieben. Allerdings basiert die Auswertung nur auf einer geringen Anzahl an Mischproben (n=20) aus den Jahren 1985 bis 2003 und dem Messprogramm "Bestimmung von PCDD/PCDF, dl–PCB und Indikator-PCB in Fichten- und Kieferntrieben aus der UPB des Bundes", so dass keine eigene Darstellung vorgenommen wurde.

Auf eine Auswertung nach Einzelkongeneren wurde wegen des relativ geringen Probenumfangs zu PCB ebenfalls verzichtet.

Ein direkter Vergleich mit Ergebnissen aus der Vorläuferauswertung (3. Bericht BLAG) ist nicht möglich, da dort nur Werte für Proben mit besonderer Belastungssituation aus den Jahren 1992-94 angegeben sind. Der deutlich geringere Durchschnittswert, der in der vorliegenden Auswertung errechnet wurde, kann also sowohl den Effekt einer anderen Belastungssituation als auch einen zeitlichen Trend darstellen. Weitere Proben würden hier für Trendaussagen benötigt.

3.2.2 Grünkohl

Grünkohl und Weidelgras sind Bioindikatoren, die routinemäßig zur Überwachung von Immissionsbelastungen eingesetzt werden können. Dabei wird Grünkohl in der Regel gemäß VDI 3957 der Immission für 8 Wochen mit einem Expositionsstart in der ersten Oktoberhälfte ausgesetzt, Weidelgras sollte gemäß VDI 3792 der Immission über 28 Tage in mehreren Serien zwischen Mai und Oktober ausgesetzt werden.

Zu Grünkohl sind in der Dioxin-Datenbank insgesamt 230 Probendatensätze aus 3 Messprogrammen („Biomonitoring (Weidelgras, Grünkohl) an 6 Standorten", „Untersuchungsprogramm zu Grünkohl" und „Meßprogramm zur Untersuchung der Dioxinbelastung in der Stadtgemeinde Bremen") vorhanden.

Das Messprogramm zur „Untersuchung der Dioxinbelastung in der Stadtgemeinde Bremen" (n=6), in dem die Proben als belastet eingestuft sind, wurde aufgrund der geringen Probenanzahl nicht ausgewertet.

Da Ausreißer nach Auskunft der Ländervertreter bereits vor Übermittlung der Daten an das Umweltbundesamt eliminiert werden, erfolgt die Auswertung im Folgenden unter Einschluss aller Probendatensätze.

---

[6] Σ 6PCB x 5

3.2.2.1 **PCDD/PCDF (unbelastet)**

Die Messprogramme „Biomonitoring (Weidelgras, Grünkohl) an 6 Standorten“ und „Untersuchungsprogramm zu Grünkohl“ beinhalten Daten aus ländlichen Gebieten und Agglomerationsräumen Bayerns und Niedersachsens (siehe Tabelle 3-2). Insgesamt umfassen die Datensätze 224 Proben ohne besondere Belastungssituation.

Für die Untersuchung von PCDD/PCDF in Grünkohl ist in der Datenbank ein umfangreicher Datensatz von 224 Proben aus zwei fortlaufenden Messprogrammen mit unbelasteten Proben aus Bayern und Niedersachsen (siehe Tabelle 3-2) gespeichert, der sich gut für die Darstellung eines zeitlichen Trends eignet. Zur Auswertung liegen Daten aus den Jahren 1995 bis 2007 vor.

Da bei den älteren Daten aus Bayern keine Daten zu Einzelkongeneren sondern nur I-TEQs mit halber Nachweisgrenze in der Datenbank gespeichert sind, wurde das Messprogramm aus Bayern mit dem I-TEQ inklusive halber Nachweisgrenze (I-TEQ-C) durchgeführt. Im Gegensatz dazu sind für die Daten aus Niedersachsen (ab 2000) ausschließlich die I-TEQs ohne und mit ganzer Nachweisgrenze angegeben.

Da die angegebenen Messwerte außerdem im einen Fall auf Trockengewicht und im anderen Messprogramm auf Frischgewicht bezogen sind, werden die gespeicherten Messprogramme getrennt ausgewertet und erst anschließend miteinander verglichen.

In Abbildung 3-8 sind die PCDD/PCDF-Konzentrationen im Datenbestand aus Bayern dargestellt.

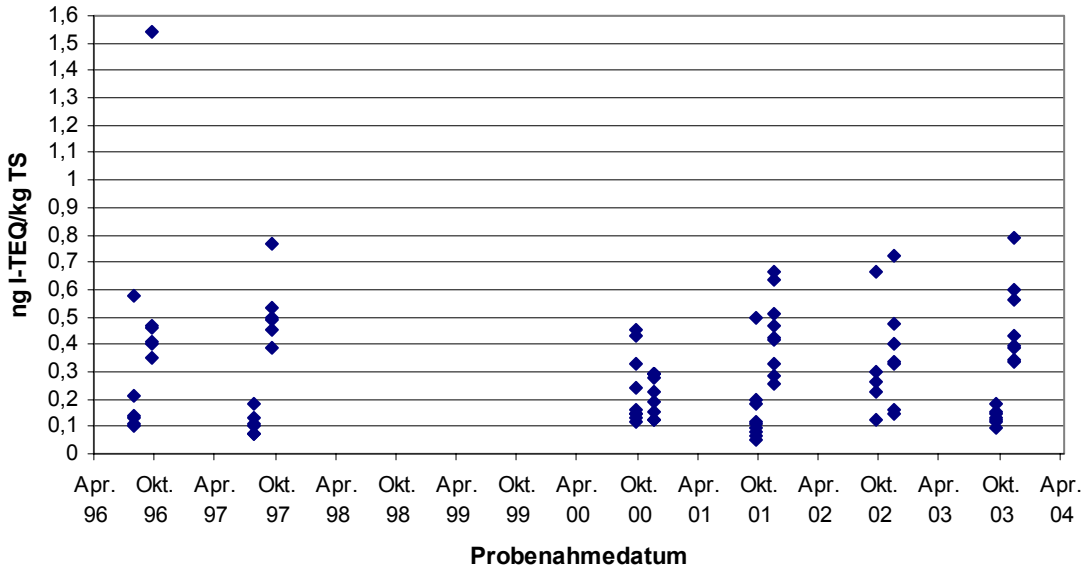


Abbildung 3-8: Übersicht der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Grünkohl in Bayern (Proben ohne besondere Belastung; n=87)

Wie aus der Übersichtsdarstellung deutlich wird, liegen die PCDD/PCDF Konzentrationen in Grünkohlproben aus dem bayerischen Messprogramm über den gesamten Probenahmezeitraum im Allgemeinen unter 0,8 ng I-TEQ/kg TS.

Saisonale Schwankungen und zeitlicher Trend

Die Probenahme erfolgten 1996 und 1997 jeweils im August und Oktober, ab 2000 wurden die Proben in Oktober und November genommen. Somit konnte zusätzlich zur Darstellung des zeitlichen Trends eine Darstellung der saisonalen Schwankungen in der Schadstoffkonzentration durchgeführt werden.

In Abbildung 3-9 werden die jahreszeitlich unterschiedlichen Belastungen der Grünkohlproben durch die Mediane der jeweils gemessenen Dioxinkonzentrationen zwischen 2000 und 2003 besonders deutlich. Dabei werden die Werte aus Oktober und November gegenübergestellt. Während die Dioxinkonzentrationen im Oktober in der Regel zwischen 0,11 und 0,26 ng I-TEQ/kg TS lagen, wurden im November Konzentrationen zwischen 0,23 und 0,43 ng I-TEQ/kg gemessen.

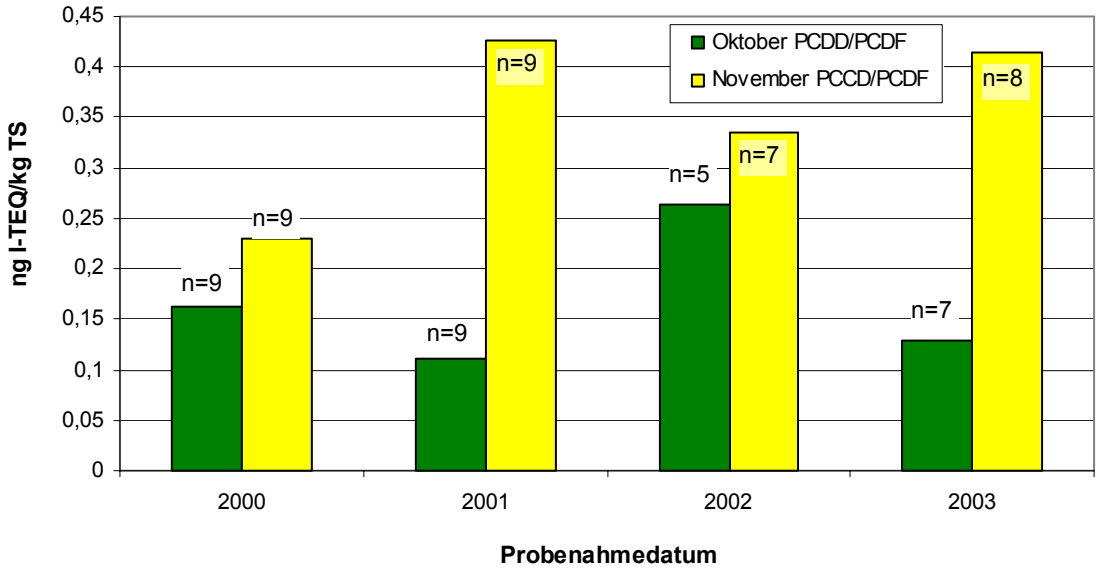


Abbildung 3-9: Saisonale Schwankungen und Entwicklung der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Grünkohl in Bayern (Mittelwerte von Proben ohne besondere Belastung; n=63)

Deutlich zeigt sich dadurch der saisonal bedingte Anstieg zum Winter hin. Grünkohlproben liegen nach achtwöchiger Expositionszeit in Konzentrationsbereichen, wie sie

auch für Fichtennadeln bestimmt wurden.

Die durchschnittliche Belastung ist über den Beobachtungszeitraum von 3 Jahren weitgehend konstant in einem Bereich von 0,12 und 0,43 ng I-TEQ/kg TS. Aus den Daten lässt sich weder eine eindeutige Abnahme noch eine Zunahme der Belastung ableiten.

Dies gilt auch im Vergleich mit den Auswertungen im 3. und 4. Bericht der BLAG.

In Abbildung 3-10 sind die PCDD/PCDF-Konzentrationen in einem Messprogramm aus Niedersachsen („Untersuchungsprogramm zu Grünkohl“) dargestellt.

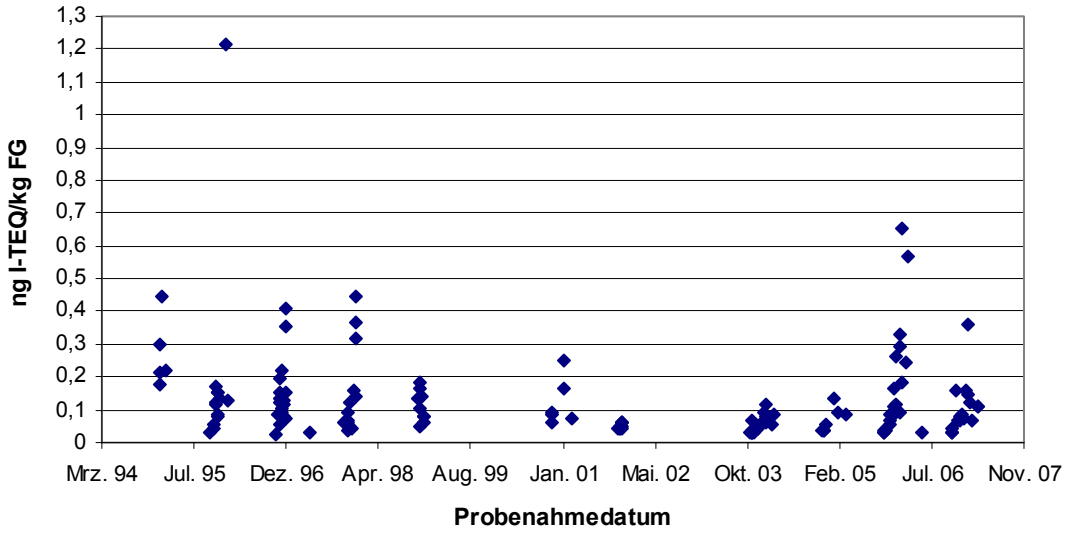


Abbildung 3-10: PCDD/PCDF Konzentrationen (Frischgewicht) in Grünkohlproben aus Niedersachsen (Proben ohne Belastung; TEQ-A; n= 137)

Nachdem 1 Messwert als Ausreißer identifiziert wurde, beruhen die Berechnungen in diesem Kapitel auf 86 Probendatensätzen.

Die Probenahme erfolgte über die Jahre 1994 bis 2007 jeweils zwischen Oktober und Januar, wobei PCDD/PCDF- Konzentrationen von 0, 7 ng I-TEQ/kg Frischgewicht normalerweise nicht überschritten wurden. Insgesamt wurde eine mittlere Konzentration von 0,08 ng I-TEQ/kg (TEQ-A) bzw. 0,07 (TEQ-B) ng I-TEQ/kg Frischgewicht ermittelt.

Zur Darstellung des saisonalen Trends sind in Abbildung 3-11 die Monats-Mittelwerte (Mediane) aus den Jahren 1995 bis 2006 dargestellt. Dabei werden die Werte aus den Monaten Oktober, November und Dezember gegenübergestellt.

Ähnlich wie bei den Proben aus dem bayerischen Messprogramm lässt sich tendenziell ein Anstieg der Konzentrationen von Oktober bis Dezember erkennen. (Die Zahl der Proben für die einzelnen Monate schwankt von 1 bis 9).

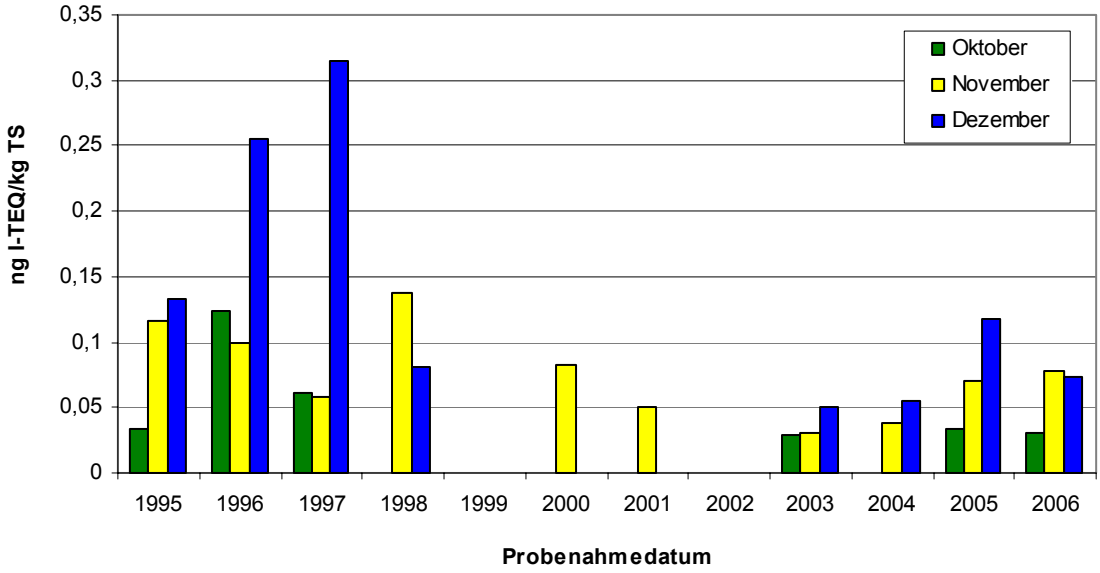


Abbildung 3-11: Saisonale Schwankung der mittleren PCDD/PCDF Konzentrationen in Grünkohl aus Niedersachsen (Proben ohne Belastung; TEQ-A, n=137)

Zusätzlich zu den saisonalen Schwankungen lässt sich aus der Abbildung der zeitliche Trend mit einer Abnahme der Belastung gegenüber der Mitte der Neunzigerjahre und eine Stabilisierung beziehungsweise ein leichter Anstieg der Belastung über die letzten Jahre deutlich erkennen. So liegt die mittlere Belastung der Proben nach 2002 nur noch bei 0,05 bzw. 0,04 ng I-TEQ/kg Frischgewicht..

Um die Ergebnisse der Daten aus Bayern und Niedersachsen miteinander vergleichen zu können, muss der unterschiedliche Bezug der Messwerte (Bayern: Trockengewicht, Niedersachsen: Frischgewicht) berücksichtigt werden. Bei einem mittleren Wassergehalt von Grünkohl von etwa 80% liegen die bayerischen Proben generell unter 0,16 ng I-TEQ/kg FG, wobei durchschnittliche Gehalte zwischen 0,05 und 0,08 ng I-TEQ/kg FG ermittelt wurden. Damit zeigt sich, dass die Belastungen in beiden Programmen vergleichbar sind.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Gesamtdatenbestand zu Grünkohl in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Nachdem dazu nur Datensätze verwendet werden konnten, in denen Angaben zu Einzelkongeneren gespeichert sind, muss-

ten gegenüber der TEQ Auswertung einige Datensätze ausgeschlossen werden. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Für die Auswertung standen damit 198 Probendatensätze zu Verfügung, wobei in 76 Datensätzen keine Werte zu den Einzelkongeneren 1,2,3,7,8,9-HxCDF und 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF angegeben wurden.

In Abbildung 3-12 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

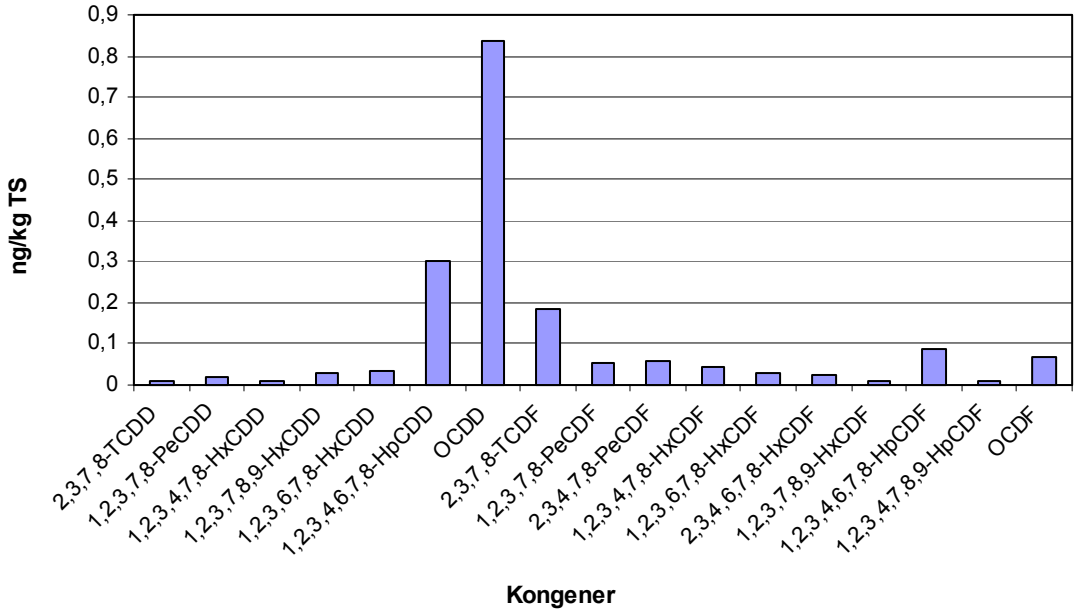


Abbildung 3-12: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Grünkohl in Deutschland (unbelastete Proben; n=198)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, kommen in Grünkohl wie bei Fichtennadeln vor allem die hoch chlorierten Dioxin-Kongenere (HpCDD und OCCD) vor. Niedrig chlorierte Dioxine und die meisten Furane tragen nur in geringem Maße zur Gesamt-TEQ-Belastung bei. Mit diesem Kongenerenmuster zeigen die Grünkohlproben wie andere pflanzliche Biota sowohl deutliche Merkmale der atmosphärischen PCDD/PCDF-Zusammensetzung, wie man sie in Immissions- und Depositionsproben findet, als auch in begrenztem Maße Charakteristika des Kongenerenmusters in Emissionsproben.

Im 3. oder 4. Bericht stehen keine Kongenerenmuster für einen Vergleich zur Verfügung. Das Homologenprofil im 4. Bericht bestätigt jedoch den Befund für TCDF und die anderen Furane sowie die hoch chlorierten Dioxine.

3.2.2.2 **PCB**

Im bayerischen Messprogramm wurden die Proben ab Oktober 2002 auch auf dioxinähnliche PCB hin untersucht (n=32). Dabei zeigte sich in den Winterproben (November) eine durchschnittliche Belastung von 0,18 ng WHO-TEQ/kg TS.

Indikator-PCB wurden ab 2000 jeweils in Herbst- und Winterproben (Oktober und November) gemessen. In Abbildung 3-13 sind die Gesamt PCB-Konzentrationen über die Jahre dargestellt.

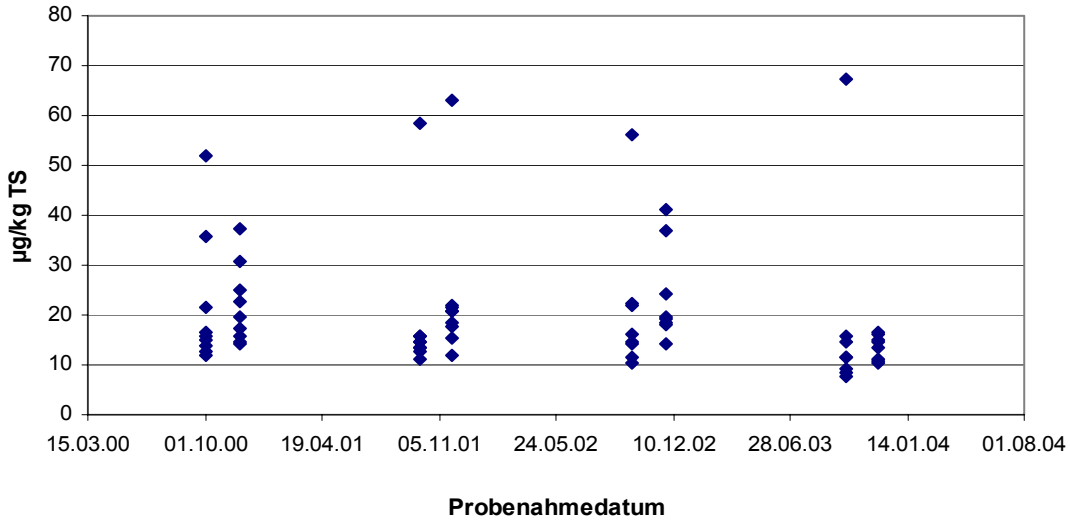


Abbildung 3-13: Übersicht der PCB-Konzentrationen in Grünkohlproben aus Bayern (Gesamt-PCB; Proben ohne besondere Belastungssituation; n=68)

Da die Proben jeweils im Oktober und im November gemessen wurden, eignen sie sich gut für eine saisonale Auswertung.

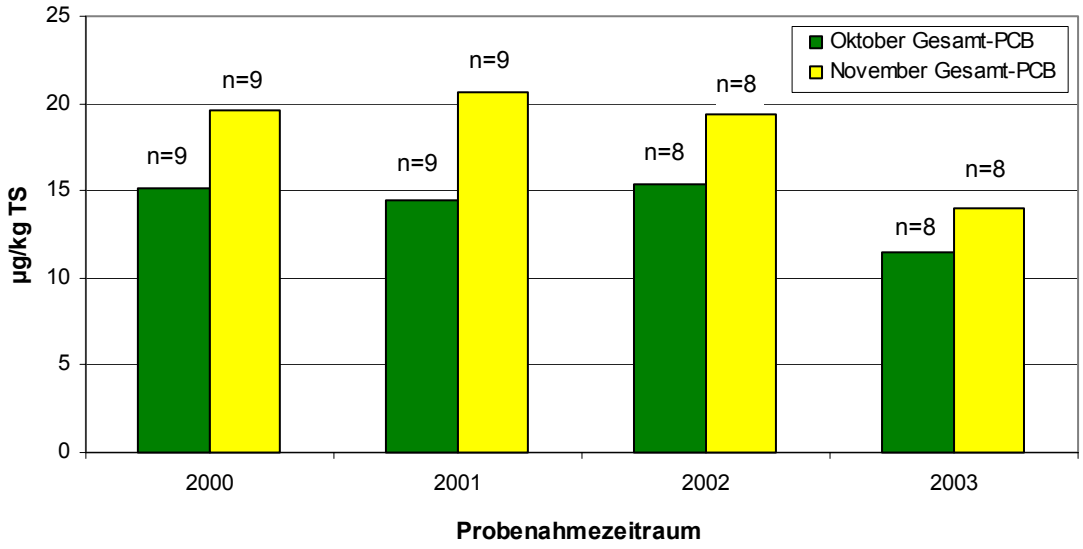


Abbildung 3-14: Saisonaler Trend der PCB-Konzentrationen in Grünkohlproben aus Bayern (Gesamt-PCB; Proben ohne besondere Belastungssituation)

Wie sich in der Abbildung zeigt, ist auch bei den Indikator-PCB ein saisonaler Anstieg der Konzentrationen von Oktober auf November erkennbar (siehe Abbildung 3-14). Während im Oktober für Gesamt-PCB[7] Medianwerte zwischen 11,4 und 15,4 µg/kg TS (2,3 -3,1) ermittelt wurden, liegen die mittleren Werte im November zwischen 14,0 und 20,7 µg/kg TS (2,8-4,1). Insgesamt ist als zeitlicher Trend über den Beobachtungszeitraum eine leichte Abnahme der durchschnittlichen PCB-Konzentrationen erkennbar.

Im Vergleich mit den Ergebnissen der Auswertung der Jahre 1992-94 im 3. Bericht der BLAG (3-7 µg/kg TS für PCB_6) zeigt sich damit schon eine Reduktion der PCB-Belastung.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Datenbestand zu Grünkohl in Hinblick auf die Konzentrationen der 6 Indikatorkongenere (nach Ballschmiter) untersucht. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Einzelkongeneren. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Für die Auswertung standen damit 64 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-15 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

[7] Σ 6PCB x 5

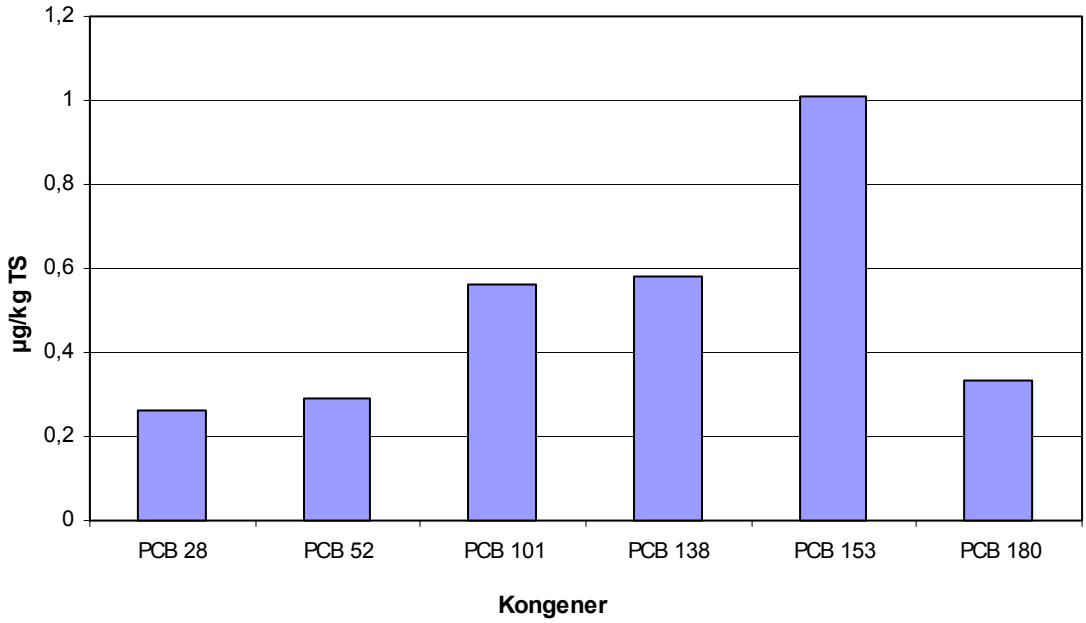


Abbildung 3-15: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in Grünkohl in Bayern (unbelastete Proben; n=64)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, kommen in Grünkohl die Kongenere 101, 138 und 153 in höheren Konzentrationen vor als die anderen 3 Kongenere. Damit zeigen die Proben bis auf PCB 28 und 52 eine gewisse Ähnlichkeit mit dem in Depositionsproben beobachteten Kongenerenmuster. Vergleiche mit Immission und Emission sind aus Mangel an PCB-Daten in diesen Kompartimenten nicht möglich.

3.2.3 Weidelgras

Neben Grünkohl wird Weidelgras als standardisierte Biomonitoringkultur zur Überwachung von Immissionsbelastungen eingesetzt. Im Gegensatz zu Grünkohl, der typischerweise für die Überwachung der Immissionen im Winterhalbjahr verwendet wird, wird Weidelgras jedoch vorwiegend in der Sommerperiode (Mai bis September) eingesetzt. Zu Weidelgras ist in der Datenbank lediglich das Messprogramm “Biomonitoring (Weidelgras, Grünkohl) an 6 Standorten“ gespeichert. 134 Proben aus den Jahren 1996/1997 und 2000-2003 stehen für eine Auswertung zur Verfügung.

3.2.3.1 **PCDD/PCDF**

In Abbildung 3-16 sind die PCDD/PCDF-Konzentrationen in Weidelgrasproben darge-

stellt. Ausreißerwerte[8] sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

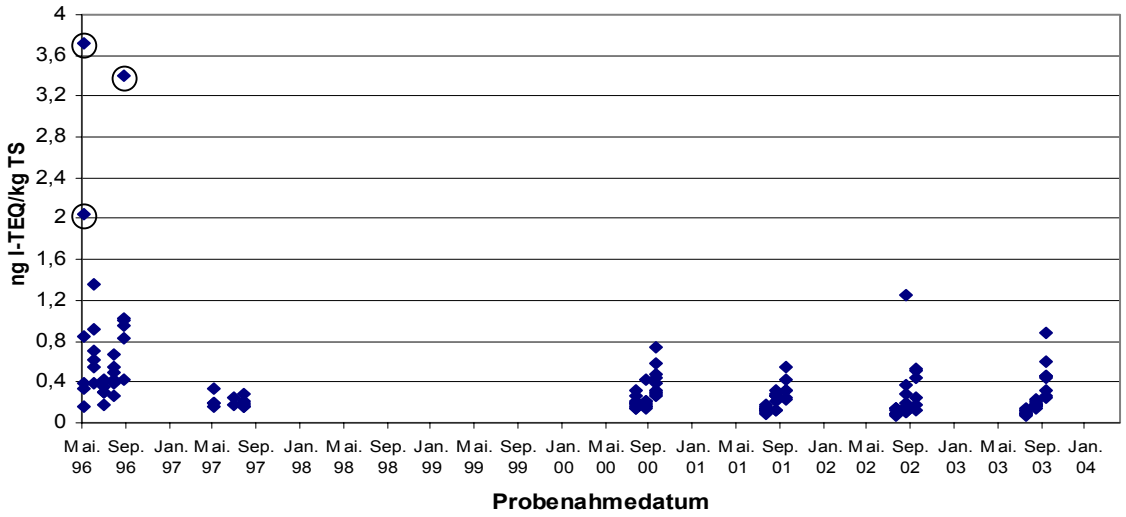


Abbildung 3-16: Übersicht der Dioxinkonzentrationen in Weidelgras in Bayern (Proben ohne Belastung; Ausreißer markiert; n= 137)

3 Messwerte wurden als Ausreißer identifiziert. Damit basieren die berechneten Konzentrationswerte auf 134 Probendatensätzen.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, liegen die PCDD/PCDF-Konzentrationen der Proben im Allgemeinen deutlich unterhalb von 1,4 ng I-TEQ/kg TS und überwiegend unterhalb von 0,8 ng I-TEQ/kg TS. Die mittlere Schadstoffkonzentration über den gesamten Beobachtungszeitraum liegt bei 0,22 ng I-TEQ/kg TS. Das 90. Perzentil liegt bei 0,613 ng I-TEQ/kg TS.

Im Vergleich mit den Ergebnissen für das Jahr 1996 aus dem 3. Bericht der BLAG (Median 0,5 ng I-TEQ/kg TS, 90.-P. 2 ng I-TEQ/kg TS) kann man jedoch schon von einem deutlichen Rückgang der Dioxinbelastung von Weidelgras sprechen.

Daten aus besonderen Belastungssituationen liegen nicht vor.

Saisonale Schwankungen und zeitlicher Trend

Abbildung 3-17 zeigt den zeitlichen Trend mit saisonalen Schwankungen zwischen 2000 und 2003.

[8] Ermittelt über Nalimov Test (P=99%)

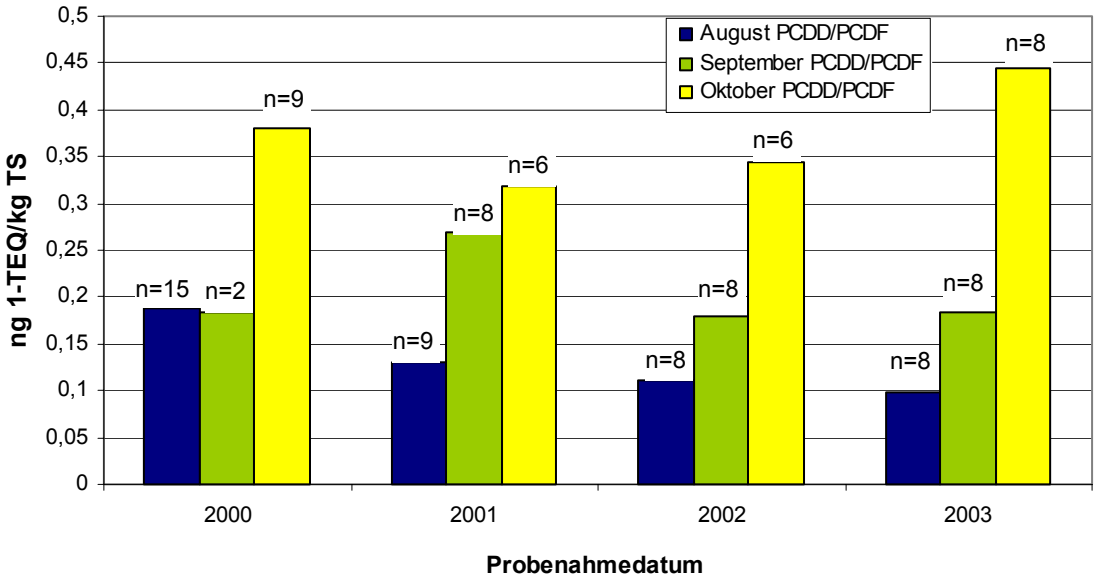


Abbildung 3-17: Saisonale Schwankungen der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Weidelgras in Bayern (Proben ohne besondere Belastung; n=95)

Im zeitlichen Verlauf ist, besonders bei der Betrachtung der letzten vier Jahre (2000 bis 2004) keine deutliche Reduktion der durchschnittlichen Dioxinkonzentrationen zu beobachten. Saisonale Schwankungen mit höheren Werten zum Winter hin lassen sich wie bei anderen Indikatorpflanzen auch beobachten (siehe Abbildung 3-17).

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Gesamtdatenbestand zu Weidelgras in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Nachdem dazu nur Datensätze verwendet werden konnten, in denen Angaben zu Einzelkongeneren gespeichert sind, mussten gegenüber der TEQ Auswertung einige Datensätze ausgeschlossen werden. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Für die Auswertung standen damit 94 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-18 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

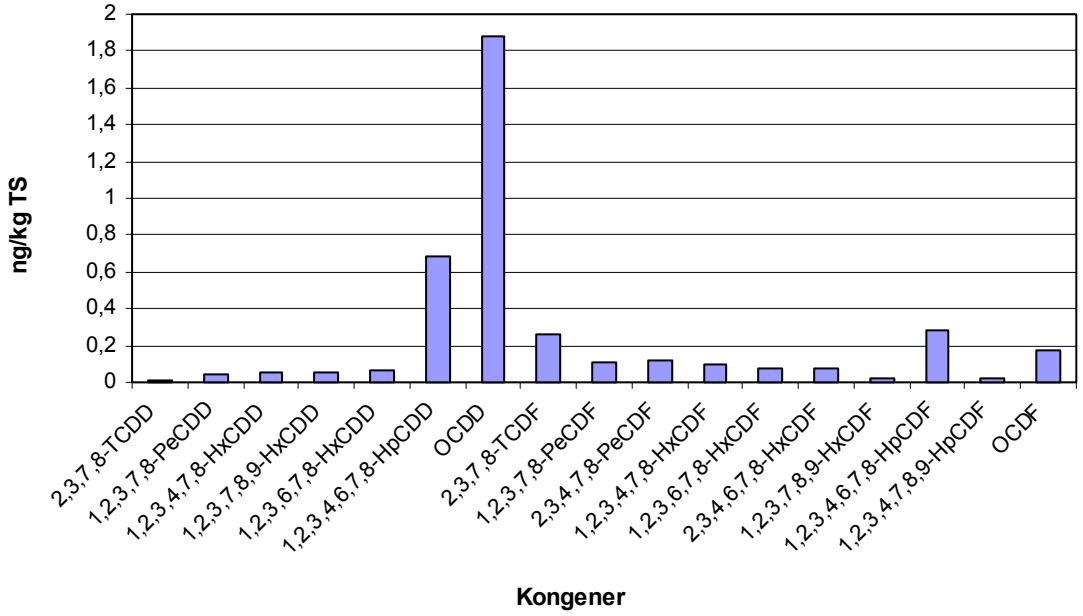


Abbildung 3-18: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Weidelgras aus Bayern (unbelastete Proben; n=94)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominieren in Weidelgras, wie in Fichtennadeln und Grünkohl vor allem die hoch chlorierten Dioxine (HpCDD und OCDD). Daneben findet man leicht erhöhte Konzentrationen an TCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF und OCDF. Andere Kongenere tragen nur in geringem Maße zur Gesamt-TEQ-Belastung bei.

Mit diesem Kongenerenmuster zeigen die Weidelgrasproben ähnlich wie Grünkohl und Fichtennadeln deutliche Merkmale der atmosphärischen PCDD/PCDF-Zusammensetzung, wie man sie in Immissions- und Depositionsproben findet, als auch gewisse Charakteristika des Kongenerenmusters in Emissionsproben.

Vergleichswerte aus dem 3. oder 4. Bericht der BLAG liegen nicht vor.

3.2.3.2 **PCB**

Ab Oktober 2003 wurden die Proben (n=24) auch auf dioxinähnliche PCB hin untersucht. Dabei zeigt sich in den Sommerproben eine mittlere PCB-Belastung von 0,23 ng WHO-TEQ/kg TS. In den Winterproben wurde eine mittlere PCB-Kontamination von 0,12 ng WHO-TEQ/kg TS ermittelt.

Dies widerspricht der Konzentrationszunahme im Winterhalbjahr, wie sie hinsichtlich der Dioxin-Konzentration zu beobachten ist. Ob dieser überraschende Effekt auf die -

im Gegensatz zu PCDD/PCDF- während der Sommermonate erhöhte PCB-Belastung der Luft zurückzuführen ist, oder ob es sich um eine Verfälschung aufgrund des geringen Probenumfangs handelt, kann erst durch weitere Proben geklärt werden.

Daten zu Indikator-PCB liegen ab 2000 in der Datenbank vor. Die Proben wurden jeweils im August, September und Oktober genommen.

In Abbildung 3-19 sind die Gesamt-PCB-Werte[9] dargestellt. Ausreißer[10] sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

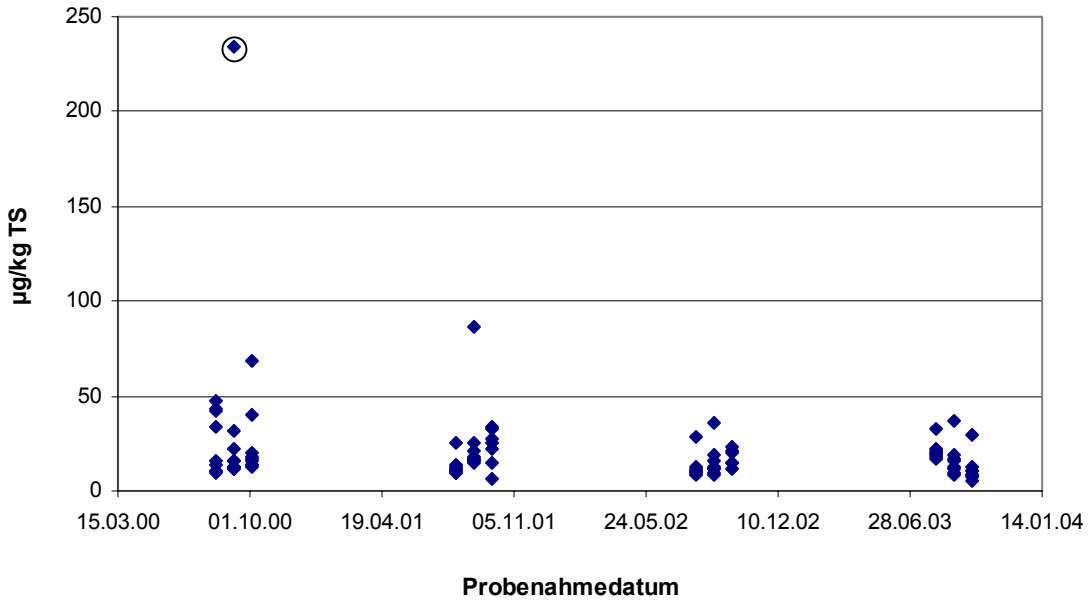


Abbildung 3-19: Übersicht der PCB-Konzentrationen in Weidelgras aus Bayern (Gesamt-PCB; Proben ohne Belastung; Ausreißer markiert; n=98)

Nach der Entfernung des Ausreißers basieren die berechneten Konzentrationswerte auf 97 Probendatensätzen.

Generell liegen die Werte für Gesamt-PCB zwischen 5 und 86 µg/kg TS, die Mediane für Gesamt-PCB liegen zwischen 25,4 µg/kg TS im Oktober 2001 und 10,5 µg/kg TS im August 2003.

Saisonale Schwankungen und zeitlicher Trend

Auch bei der Auswertung der Indikator-PCB sind saisonale Konzentrationszunahmen über den Beobachtungszeitraum (2000 – 2003) zu erkennen. Dass die Konzentratio-

[9] Σ 6PCB x 5

[10] Ermittelt über Nalimov-Test (P=99%)

nen im Jahr 2003 entgegen dem Trend der Vorjahre von August bis Oktober abnehmen und dass in den Jahren davor die saisonale Schwankung für Indikator-PCB umgekehrt verläuft wie für dl-PCB, überrascht. Ob es sich um einen Sondereffekt oder ein Artefakt durch das kleine Probenkollektiv handelt, müsste durch weitere Messungen geklärt werden.

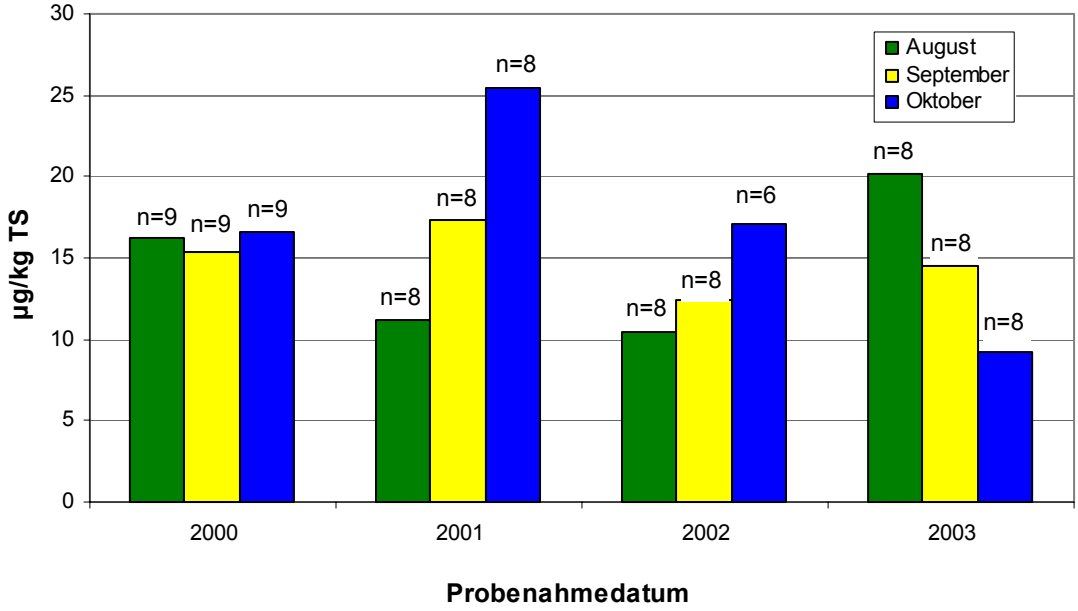


Abbildung 3-20: Saisonale Schwankungen der PCB-Konzentrationen in Weidelgras aus Bayern (Gesamt-PCB; Proben ohne Belastung)

Vergleichswerte aus dem 3. Bericht der BLAG liegen nicht vor.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Datenbestand zu Weidelgras in Hinblick auf die Konzentrationen der Indikatorkongenere untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Einzelkongeneren. Für die Auswertung standen damit 97 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-21 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

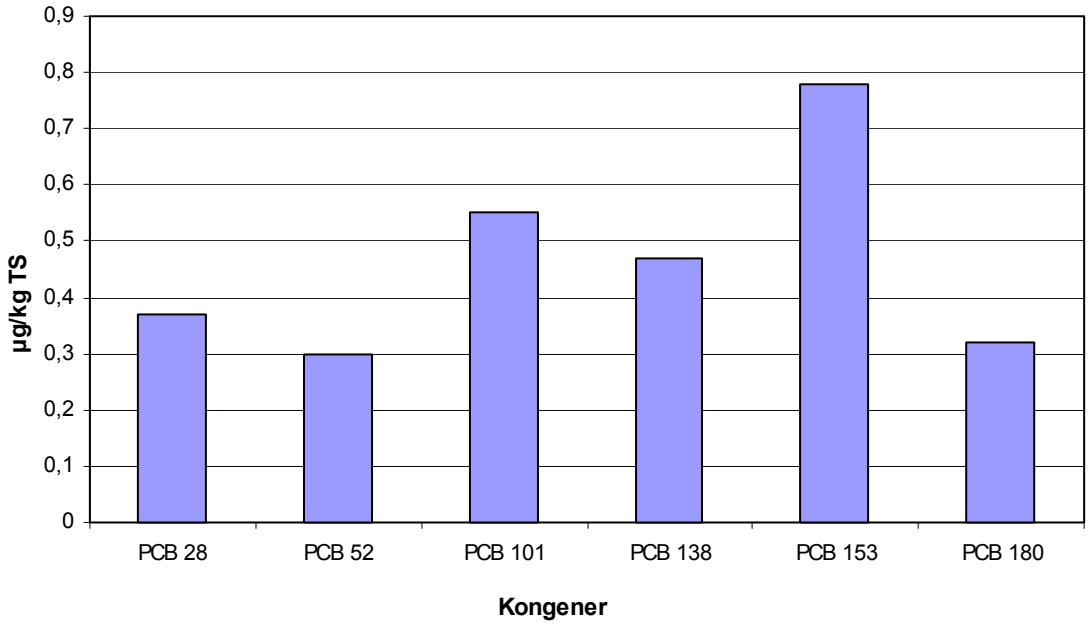


Abbildung 3-21: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in Weidelgras in Bayern (unbelastete Proben; n= 97)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, kommen in Weidelgras die Kongenere 101, 138 und 153 in etwas höheren Konzentrationen vor als die anderen 3 Kongenere.

Im Vergleich mit dem Kongenerenmuster der Deposition, kann man bis auf PCB 101, das in Weidelgras in höheren Konzentrationen vorliegt, für alle Indikator-PCB eine relativ große Ähnlichkeit im Verteilungsmuster beobachten.

Vergleichswerte aus dem 3. Bericht der BLAG liegen nicht vor.

3.2.4 Fische, Muscheln

Im Gegensatz zu den pflanzlichen Bioindikatoren, die Immissionsbelastungen widerspiegeln, spiegeln tierische Bioindikatoren wie Fische oder Muscheln die Belastungssituation im aquatischen Ökosystem wider. Sie spielen deshalb eine wichtige Rolle bei der Abwasserüberwachung oder im Rahmen der Belastung der tierischen Nahrungskette.

3.2.4.1 PCDD/PCDF

Für die Auswertung der Dioxinkonzentration sind in der Dioxin-Datenbank 146 Probendatensätze aus 5 Messprogrammen gespeichert (siehe Tabelle 3-2).

Während in den Messprogrammen „Untersuchung von Fischen aus bayerischen Gewässern - Fischmonitoring-Programm“, „Umweltprobenbank des Bundes-Fische“, „F&E Biomonitoring der Elbe“, „Transferuntersuchung Raum Eisenhüttenstadt“ und „F&E Biomonitoring der Elbe“ ausschließlich Fische untersucht wurden, enthält das Messprogramm „Untersuchung der Belastung von Böden, Miesmuscheln und Sedimenten aus dem Bereich Wilhelmshaven“ 13 Probendatensätze zu Miesmuscheln.

Zwei Proben mit Konzentrationen ohne Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von 41,7 bzw. 60,3 ng WHO-TEQ/kg TS sind als belastet gekennzeichnet und wurden deshalb nicht in die Auswertung einbezogen. Die Proben unterscheiden sich hinsichtlich Fischart, Gewässerart, Probenahmejahr und Fettgehalt. Altersangaben zu den als Proben gewonnenen Fischen fehlen.

In Abbildung 3-22 sind die Dioxinkonzentrationen in Fischen und Miesmuscheln dargestellt.

Einige Werte liegen dabei um einiges höher als die Masse der Proben. Da aber verschiedene andere, für eine differenzierte Betrachtung wesentliche, Parameter wie Fischart, Alter und Gewässerart (die hohen Werte entstammen Elbe und Rhein) aufgrund eines begrenzten Datenumfangs und fehlender Angaben in den Originaldaten in der Auswertung nicht unterschieden werden konnten, wurden diese Werte im Rahmen der Qualitätssicherung nicht als Ausreißer gekennzeichnet.

Um die Daten mit dem von der Europäischen Kommission festgelegten Grenzwert vergleichen zu können, wurden Median und Grenzwert in der Abbildung markiert.

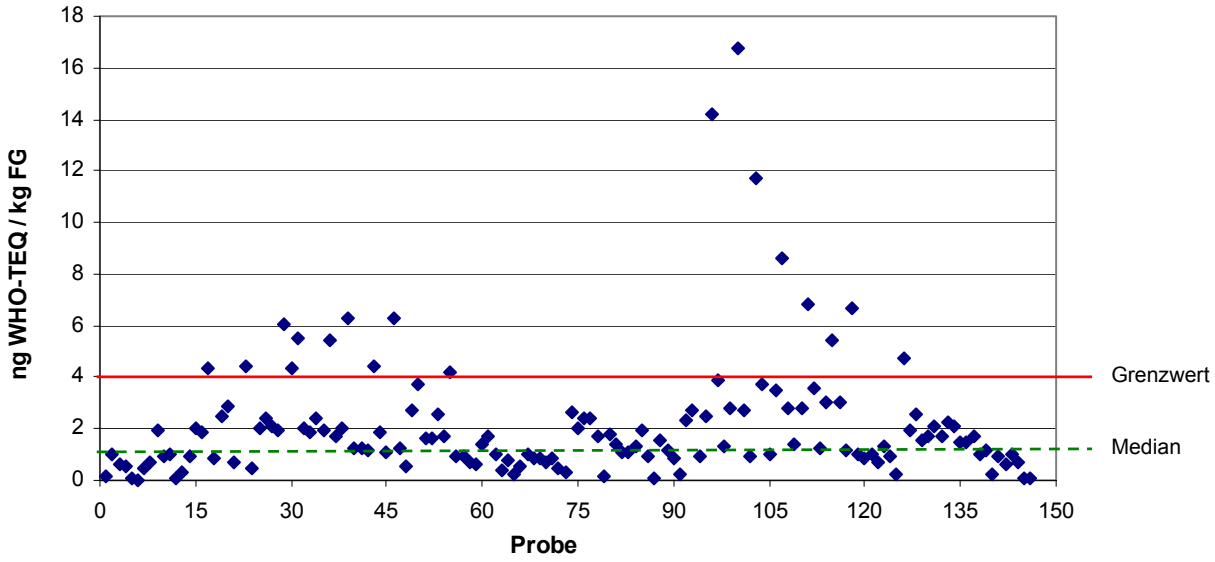


Abbildung 3-22: Dioxinkonzentrationen aus Fisch- und Miesmuschel-Proben ohne besondere Belastungssituation (FG=Frischgewicht) (n=146; Erfassungszeitraum: 1994 – 2003)

Von der EU-Kommission ist für die Dioxinkonzentration in Fischen für den menschlichen Verzehr ein Grenzwert von 4 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht festgelegt. Wie die Abbildung zeigt, liegt die durchschnittliche Belastung der Proben mit einem Median von 1,31 ng WHO-TEQ/kg FG weit unter diesem Grenzwert. In einigen Fällen kommt es jedoch auch zu deutlichen Überschreitungen.

Die 13 Proben von Miesmuscheln aus dem Programm „Untersuchung der Belastung von Böden, Miesmuscheln und Sedimenten aus dem Bereich Wilhelmshaven“ (Niedersächsisches Umweltministerium, 1994) sind aufgrund industrieller Abwasser-Einleiter als belastet gekennzeichnet.

Die PCDD/PCDF-Konzentrationen der Proben liegt zwischen 0,55 und 0,96 ng I-TEQ/kg Frischgewicht. Dies entspricht in der Größenordnung den Werten, die bei Fischen nachgewiesen wurden.

Saisonale Schwankungen und zeitlicher Trend

Da Fischtyp, Gewässer, Alter und Jahr der Probenahme für die Auswertung von Fischen wesentliche Parameter darstellen, waren eine detailliertere Auswertung von zeitlichen Trends und ein Vergleich zwischen PCDD/PCDF, dl-PCB und Indikator-PCB nur für kleine Probenkollektive möglich.

In Abbildung 3-23 und Abbildung 3-24 ist die zeitliche Entwicklung der Dioxin-Belastung beispielhaft für Brassen aus Rhein und Elbe dargestellt. Die Daten stammen alle aus dem Messprogramm “Umweltprobenbank des Bundes-Fische“. Um die Dioxinkonzentrationen in Brassen aus Rhein und Elbe mit den PCB-Konzentrationen vergleichen zu können, werden sie in ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht dargestellt.

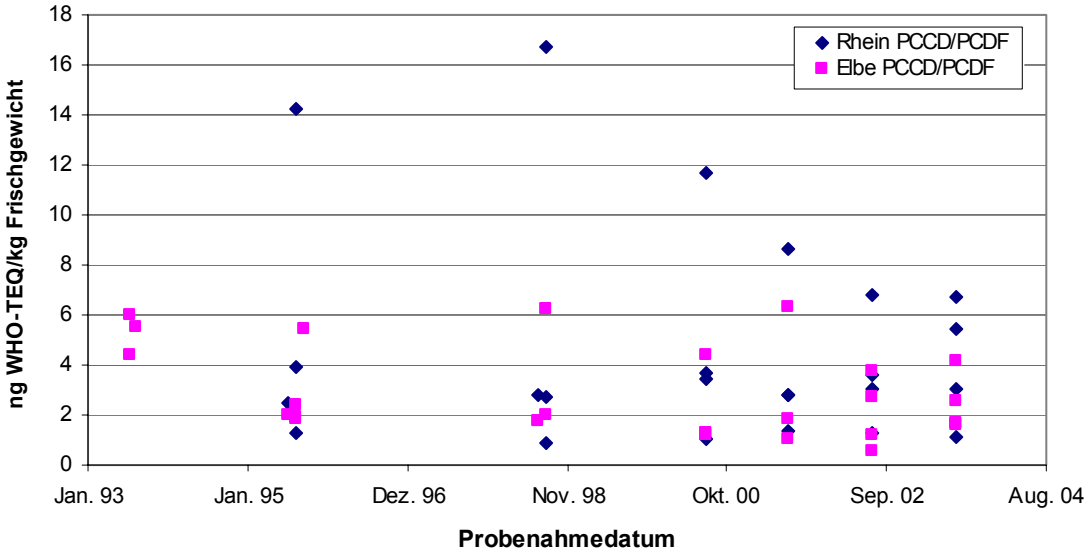


Abbildung 3-23: Übersicht der PCDD/PCDF-Konzentrationen/Frischgewicht in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993-2003 (Elbe: n=27, Rhein: n=24)

Um fettgehaltsbedingte Schwankungen der Konzentrationen zu eliminieren, sind die Werte in Abbildung 3-24 auf den Fettgehalt bezogen.

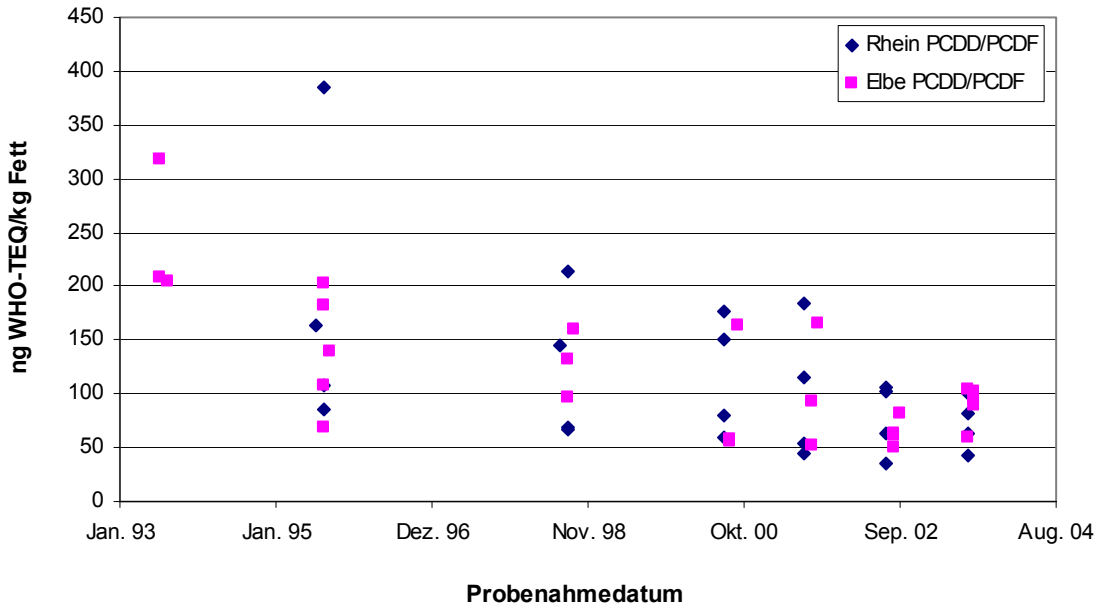


Abbildung 3-24: PCDD/PCDF-Konzentrationen/Fett in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993-2003 (Elbe: n=27, Rhein: n=24)

Wie aus den Abbildungen ersichtlich wird, streuen die Werte bezogen auf Frischgewicht erheblich und ein eindeutiger Trend ist schwer zu erkennen, während hinsichtlich der fettbezogenen Dioxinkonzentrationen für beide Flüsse eine Abnahme der Belastung erkennbar ist.

Abbildung 3-25 zeigt die Entwicklung der Belastungswerte anhand der Jahresdurchschnittswerte der untersuchten Proben über einen Zeitraum von 10 Jahren.

Während im Jahr 1995 durchschnittliche PCDD/PCDF-Konzentration von 120 ng WHO-TEQ/kg Fett für den Rhein und 130 ng WHO-TEQ/kg Fett für die Elbe ermittelt wurden, lagen die PCDD/PCDF-Konzentration im Jahr 2003 bei 60 ng WHO-TEQ/kg Fett (Rhein) bzw. 90 ng WHO-TEQ/kg Fett (Elbe).

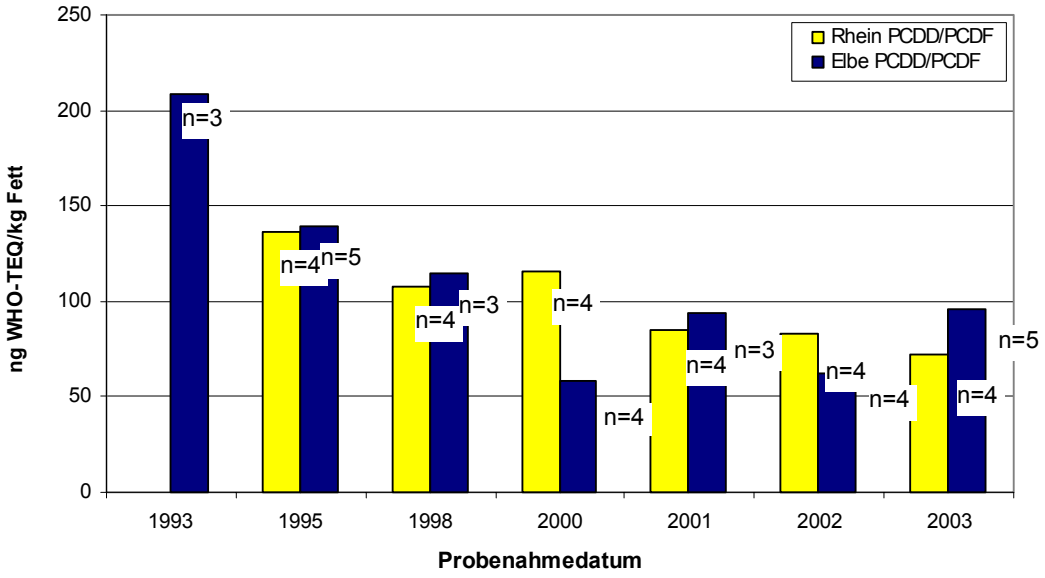


Abbildung 3-25: Entwicklung der mittleren PCDD/PCDF-Konzentrationen in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993 bis 2003

Für einen Vergleich mit dem von der Europäischen Kommission festgelegten Grenzwert werden die Belastungswerte in Abbildung 3-26 auch noch einmal in ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht dargestellt.

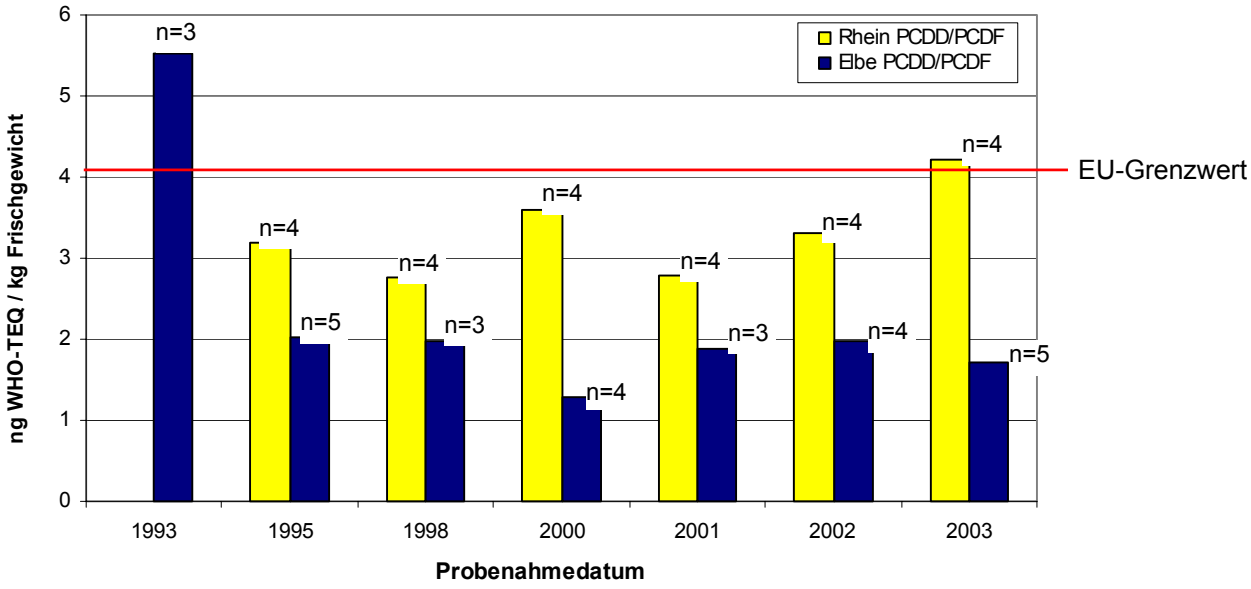


Abbildung 3-26: Entwicklung der mittleren PCDD/PCDF-Konzentrationen in Brassen aus Rhein und Elbe (WHO-TEQ/kg Frischgewicht)

Im Vergleich mit dem von der Europäischen Kommission gesetzten Grenzwert zeigt sich, dass die Belastungswerte auch in den als stark belastet geltenden Flüssen Rhein und Elbe ab dem Jahr 1995 in den gewonnen Proben weitgehend unter dem gesetzten Grenzwert liegen. Allerdings fehlen Angaben, ob für die Analyse Proben mit oder ohne Haut verwendet wurden, was in der Regel einen deutlichen Unterschied im Ergebnis verursacht.

Gegenüber der Auswertung im 3. Bericht der BLAG, liegen die Ergebnisse in einer ähnlichen Dimension. Der 4. Bericht enthält keine Angaben zu Fischen.

Für einen direkten Vergleich zwischen PCDD/PCDF und dl-PCB-Konzentrationen in Fischen aus Rhein und Elbe siehe Abbildung 3-32.

Unter Berücksichtigung eines Fettgehaltes von Miesmuscheln von etwa 1,3 % liegen die fettbezogenen PCDD/PCDF-Konzentrationen in den 13 in der Dioxin-Datenbank gespeicherten Probendatensätzen in einer Spanne von etwa 40-70 ng I-TEQ/kg Fett und damit ebenfalls wieder in der gleichen Größenordnung wie die der Fische.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Gesamtdatenbestand zu Fischen (Muscheln) in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Nachdem dazu nur Datensätze verwendet werden konnten, in denen Angaben zu Einzelkongeneren gespeichert sind, mussten gegenüber der TEQ Auswertung einige Datensätze ausgeschlossen werden. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Für die Auswertung standen damit 142 Probendatensätze zu Verfügung.

In Abbildung 3-27 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

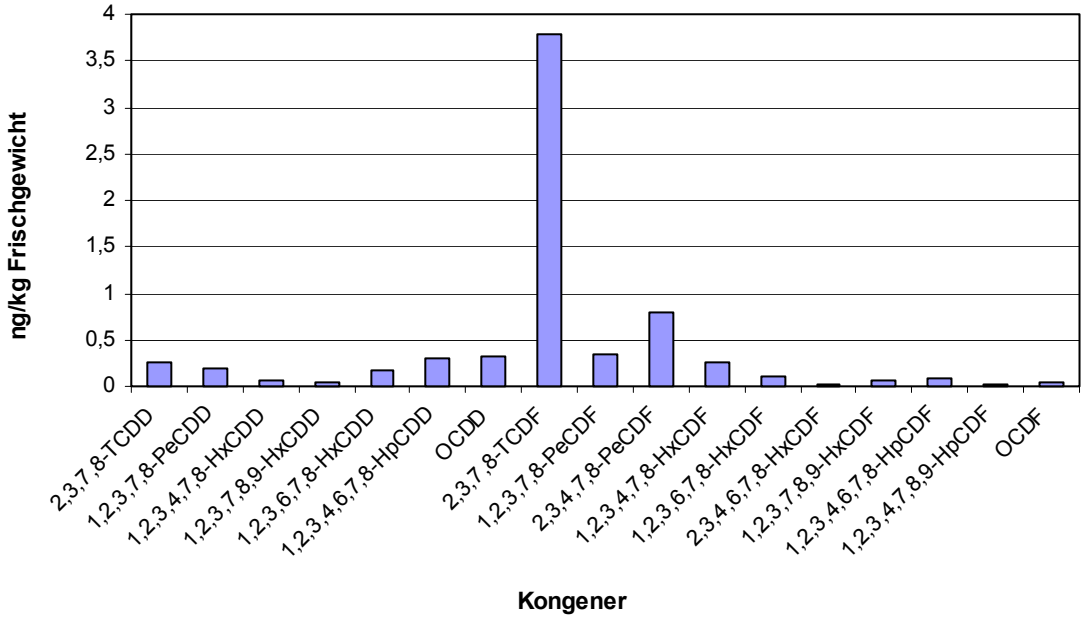


Abbildung 3-27: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Fischen und Muscheln in Deutschland (unbelastete Proben; n=142)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominiert in Fischen (Muscheln) ganz deutlich das tetrachlorierte 2,3,7,8-TCDF. Leicht erhöhte Konzentrationen zeigen sich daneben für 2,3,4,7,8-PeCDF. Die Dioxine und die anderen Furane tragen nur in geringem Maße zur Gesamt-TEQ-Belastung bei. Dieses Ergebnis unterscheidet sich deutlich von den Beobachtungen bei den Indikatorpflanzen, wo in der Regel die OCDD, die stärkste Belastungskomponente darstellen.

Vergleichswerte liegen weder im 3. Bericht der BLAG noch in europäischen Übersichtsarbeiten vor. Dies gilt auch für die Verteilung von PCDD/PCDF-Kongeneren in Wasser oder Sedimenten.

3.2.4.2 **PCB-TEQ**

In der Datenbank stehen insgesamt 124 Proben aus den Messprogrammen „Untersuchung von Fischen aus bayerischen Gewässern - Fischmonitoring-Programm“ (2003) und „Umweltprobenbank des Bundes-Fische“ zur Berechnung des PCB-TEQ zur Verfügung. Die Daten stammen aus den Jahren 1993 bis 2003.

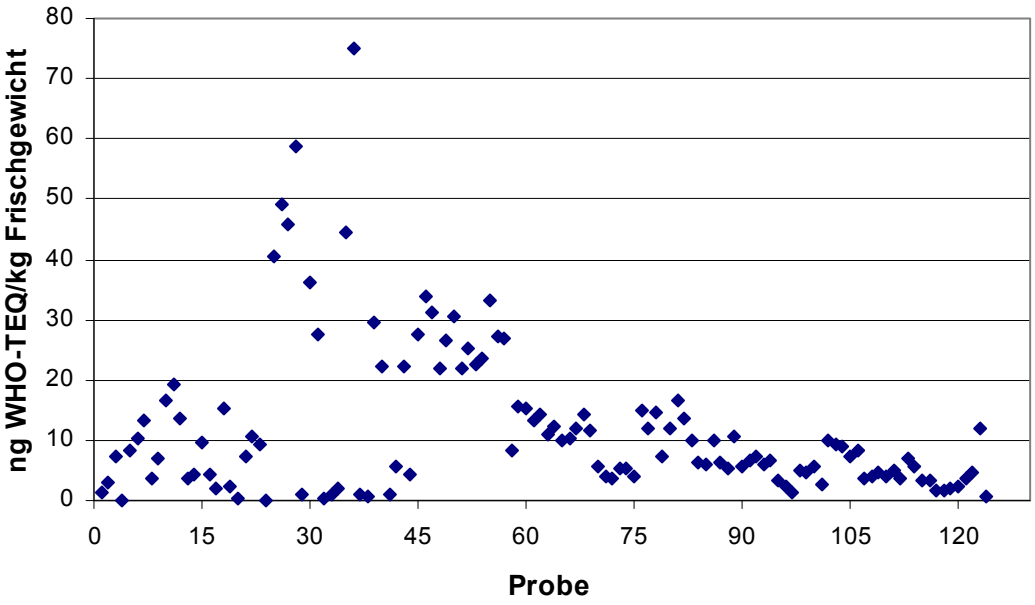


Abbildung 3-28: Übersicht der PCB–Konzentrationen (ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht) in Fischproben ohne besondere Belastungssituation (n=124; Erfassungszeitraum: 1993 - 2003)

Im Gegensatz zu den Dioxinen (siehe Abbildung 3-22) liegen die PCB-Konzentrationen vielfach deutlich über dem ab November 2006 in Kraft tretenden Europäischen Grenzwert[11] für die Summenbelastung von PCDD/PCDF und dl-PCB von 8 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht.

Die durchschnittliche Belastung mit dioxinähnlichen PCB liegt bei 7,19 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht. Im Vergleich mit der mittleren PCDD/PCDF-Konzentration von 1,31 ng WHO-TEQ/kg ist die durchschnittliche Belastung mit dioxinähnlichen PCB damit ungefähr um einen Faktor 7 höher. Der gesetzte Grenzwert wird damit bereits bei Durchschnittskonzentrationen überschritten. Es muss jedoch einschränkend hinzugefügt werden, dass es sich hierbei nicht um Lebensmittelproben handelt und Angaben zum Alter und zur Art der beprobten Fische fehlen, die eine genauere Einschätzung ermöglichen würden.

In Abbildung 3-29 ist die Verteilung der PCB-TEQ-Werte im Gesamtdatenbestand in Relation zum Fettgehalt der Proben dargestellt. Ein Wert wurde als Ausreißer[12] identifiziert und durch einen Kreis gekennzeichnet.

[11] Verordnung (EG) Nr. 199/2006

[12] Ermittelt über Nalimov-Test (P=99%)

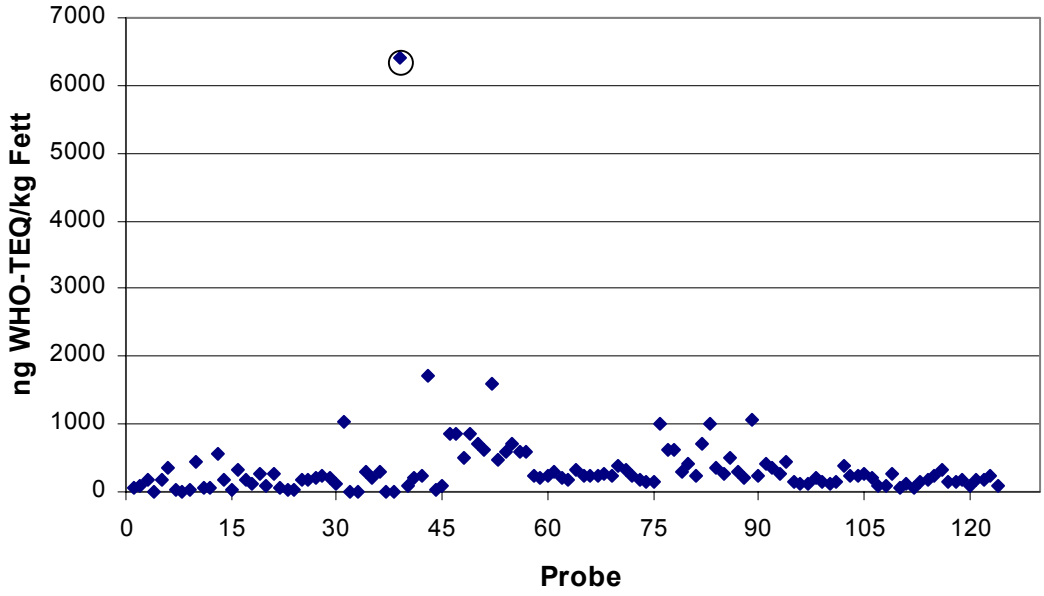


Abbildung 3-29: Übersicht der PCB–Konzentrationen (ng WHO-TEQ/kg Fett) in Fischproben ohne besondere Belastungssituation (Ausreißer gekennzeichnet; n=124)

Nach Ausschluss des Ausreißerwertes basieren die Berechnungen der Konzentrationen damit auf 123 Probendatensätzen.

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, liegt die PCB-Belastung generell unterhalb von 2.000 ng WHO-TEQ/kg Fett. Der mittlere PCB-TEQ liegt bei 220 ng WHO-TEQ/kg Fett.

Ein direkter Vergleich dieser Ergebnisse mit dem PCDD/PCDF-TEQ ist für den Gesamtdatenbestand nicht möglich, da dort für einen großen Teil der Teil der Proben kein Fettgehalt angegeben war.

Allerdings kann anhand der Brassenproben aus Rhein und Elbe ein Vergleich zwischen der Belastung mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB durchgeführt werden. In Abbildung 3-30 sind die PCB-TEQ-Werte der Brassen-Proben aus Rhein und Elbe gegenübergestellt. Um die Schwankungsbreite der Werte zu reduzieren, sind die Schadstoff-Konzentrationen auf den Fettgehalt bezogen. Die Daten stammen aus dem Messprogramm „Umweltprobenbank des Bundes-Fische“.

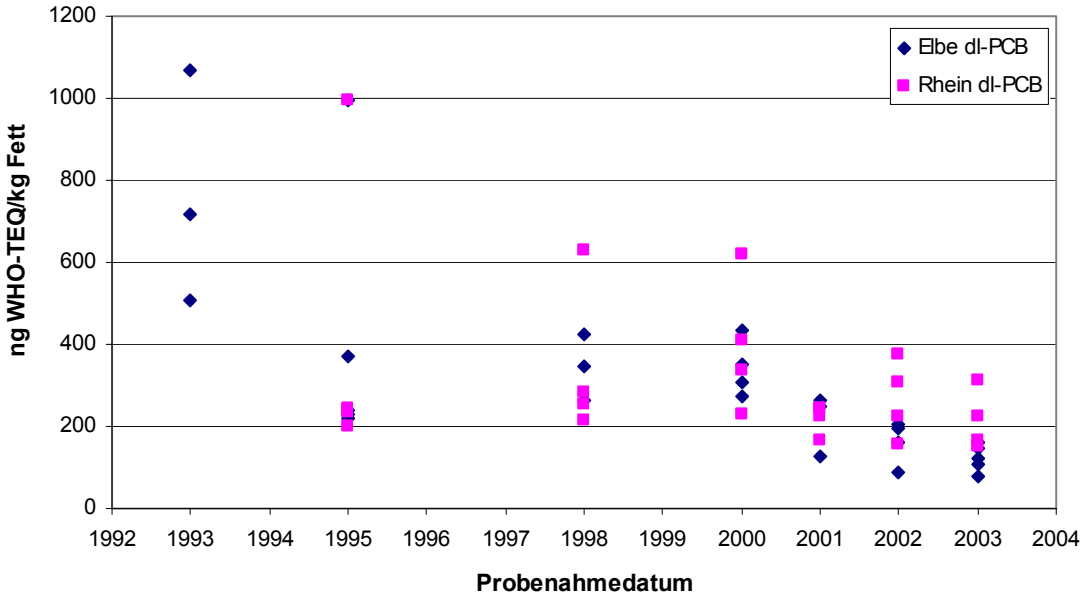


Abbildung 3-30: PCB-Konzentrationen in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993-2003 (n=51)

Zeitlicher Trend

Abbildung 3-31 zeigt die Entwicklung der durchschnittlichen Belastung mit dioxinähnlichen PCB von 1993 bis 2003.

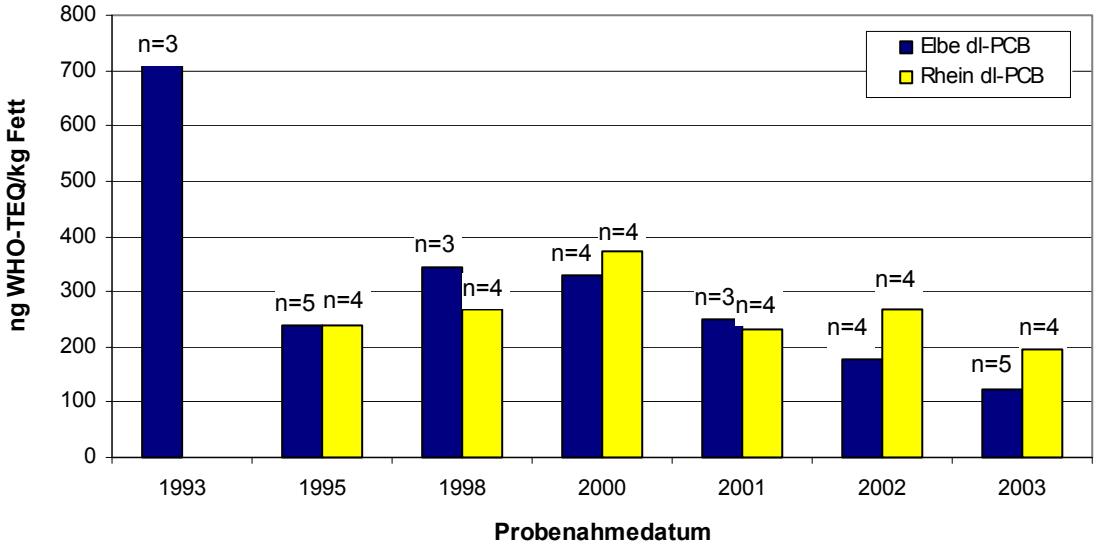


Abbildung 3-31: Entwicklung der mittleren PCB-Konzentrationen in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993-2003 (n Rhein=25, n Elbe=30)

Wie schon bei den Dioxinkonzentrationen zeigt sich über die letzten zehn Jahre eine Abnahme der Konzentrationen von dioxinähnlichen PCB. Während 1993 Werte bis zu 1.100 ng WHO-TEQ/kg Fett und im Durchschnitt Werte um die 700 ng WHO-TEQ/kg Fett gemessen wurden, liegen die WHO-TEQ-Werte seit dem Jahr 2001 im Durchschnitt zwischen 120 ng WHO-TEQ/kg Fett und 270 ng WHO-TEQ/kg Fett. Dies entspricht einer Abnahme der Kontamination um mehr als 50%.

In Abbildung 3-33 werden die Konzentrationen von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB vergleichend gegenübergestellt.

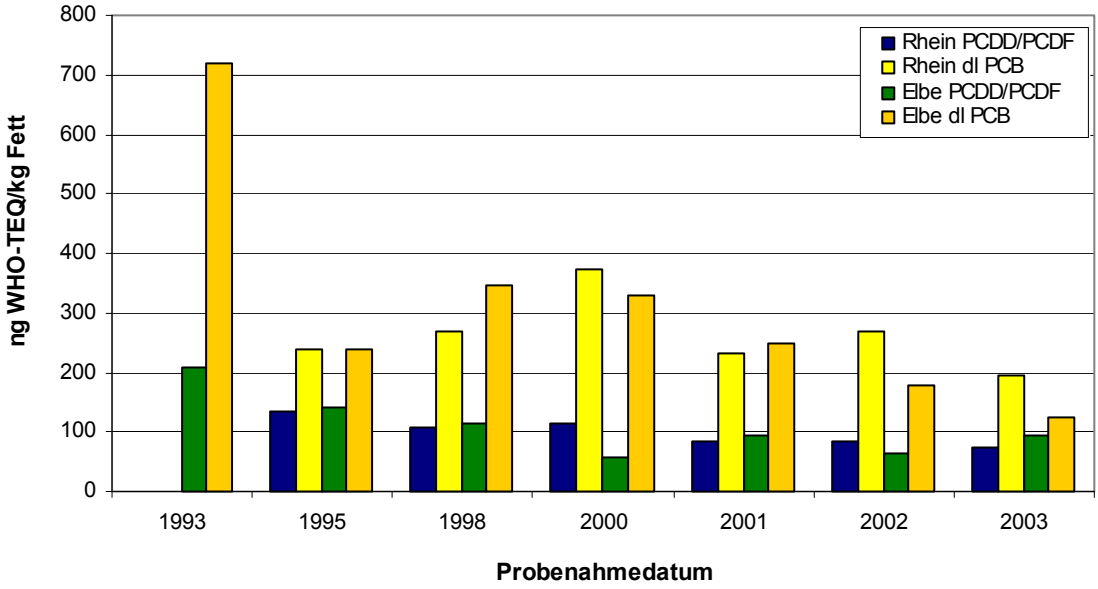


Abbildung 3-32: Entwicklung der Dioxin- und dl-PCB-Konzentrationen in Brassen aus Rhein und Elbe von 1993-2003 (n Rhein=25, n Elbe=30)

Eindeutig ist auch im Jahresvergleich die höhere Belastung mit dl-PCB zu erkennen. Es zeigt sich aber gleichzeitig, dass der Unterschied vor allem in den letzten Jahren nur noch etwa bei einem Faktor von 2 liegt. Dieser Befund zeigt sich auch in Studien aus anderen europäischen Ländern. Vergleichswerte aus dem 3. Bericht der BLAG liegen nicht vor.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Datenbestand zu dl-PCB in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Einzelkongeneren. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Für die Auswertung standen damit 123 Probendatensätze zu Verfügung.

Die Werte sind zum besseren Vergleich der Konzentrationen mit den Dioxin-TEQs angegeben bezogen auf Frischgewicht. In Abbildung 3-33 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

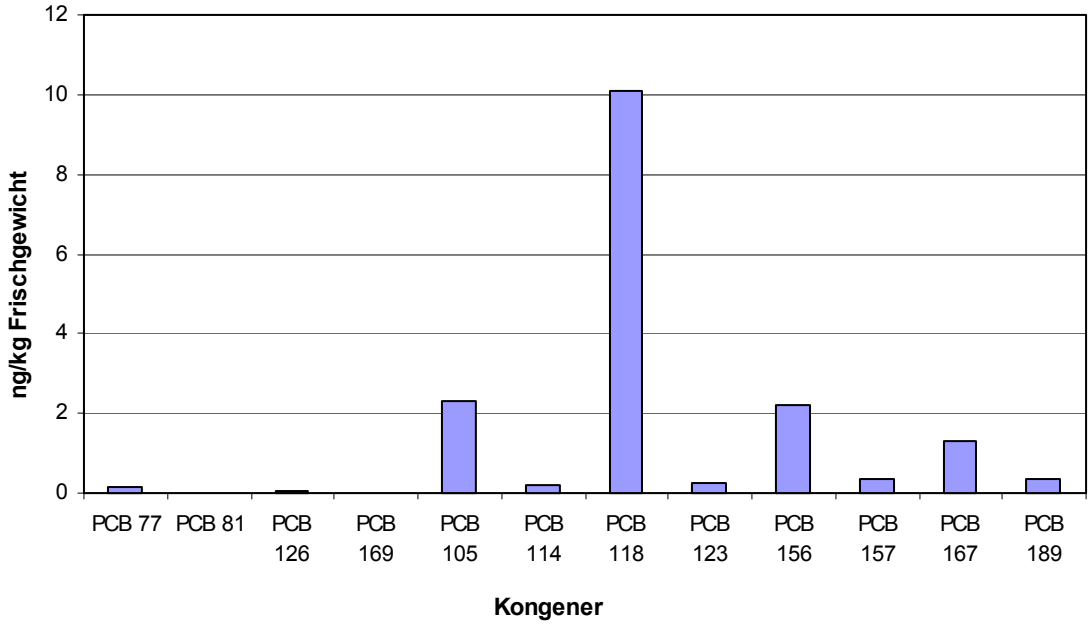


Abbildung 3-33: Durchschnittliche Konzentration der dioxinähnlichen PCB-Kongenere in Fischen in Deutschland (unbelastete Proben; n=123; Erfassungszeitraum: 1993 - 2003)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominiert in den untersuchten Fischen vor allem PCB 118. Andere Kongenere von Bedeutung sind PCB 105 und PCB 156. Alle anderen tragen wenig zur durchschnittlichen Gesamtbelastung der Fischproben bei.

Ein Vergleich mit den Kongenerenmustern für Wasser oder Sedimente war aufgrund mangelnder Daten in diesen Kompartimenten nicht möglich.

3.2.4.3 **Indikator-PCB**

In drei Messprogrammen („Fischuntersuchung“, „Untersuchung von Fischen aus bayerischen Gewässern - Fischmonitoring-Programm“ und „Umweltprobenbank des Bundes-Fische“) wurden die Fischproben auf Indikator-PCB untersucht. In Abbildung 3-34 ist die Verteilung der Gesamt-PCB-Konzentrationen bezogen auf den Fettgehalt dargestellt. Ausreißer[13] sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

[13] Ermittelt über Nalimov-Test (P=99%)

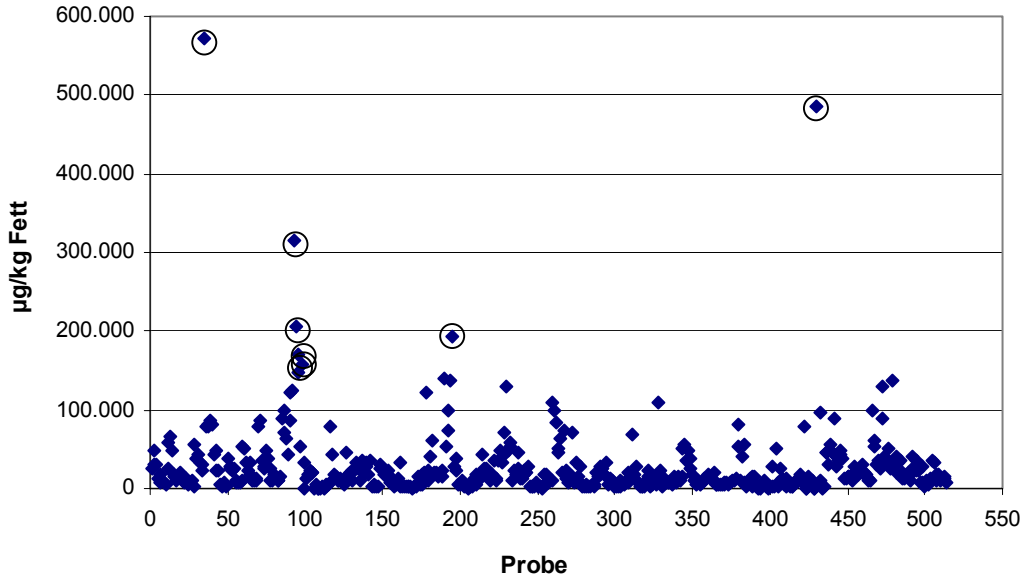


Abbildung 3-34: PCB–Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Fischproben ohne besondere Belastungssituation (n=514, Ausreißer gekennzeichnet)

8 Werte wurden als Ausreißer identifiziert. Damit standen für die Auswertung 506 Probendatensätze aus einem Probenahmezeitraum von 1993 bis 2004 zur Verfügung. Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, liegen die Gesamt-PCB[14]-Werte üblicherweise unterhalb von 100.000 µg/kg Fett. Die mittlere Belastung der Proben (Median) liegt bei von 14.200 µg/kg Fett.

Ausgedrückt als PCB_6 entspricht das einem Durchschnittswert von 2.840 µg/kg Fett. Dies entspricht in etwa der Größenordnung, wie man sie auch in anderen europäischen Ländern v.a. in größeren Flüssen beobachtet hat [5, 9].

Bezogen auf Frischgewicht liegt die mittlere Gesamt-PCB-Konzentration bei 1.617,5 µg/kg (PCB_6 323,5 µg/kg FG).

Für einen ersten Vergleich der Belastungssituation in verschiedenen Gewässern können ein Messprogramm zu Aalen (Berlin) sowie eine Untersuchungen zu Brassen aus Elbe und Rhein (UPB) herangezogen werden.

Abbildung 3-35 zeigt eine vergleichende Übersicht der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in zwei Flüssen und zwei Seen aus Berlin aus dem Zeitraum von 2002 bis 2004.

---

[14] Σ 6PCB x 5

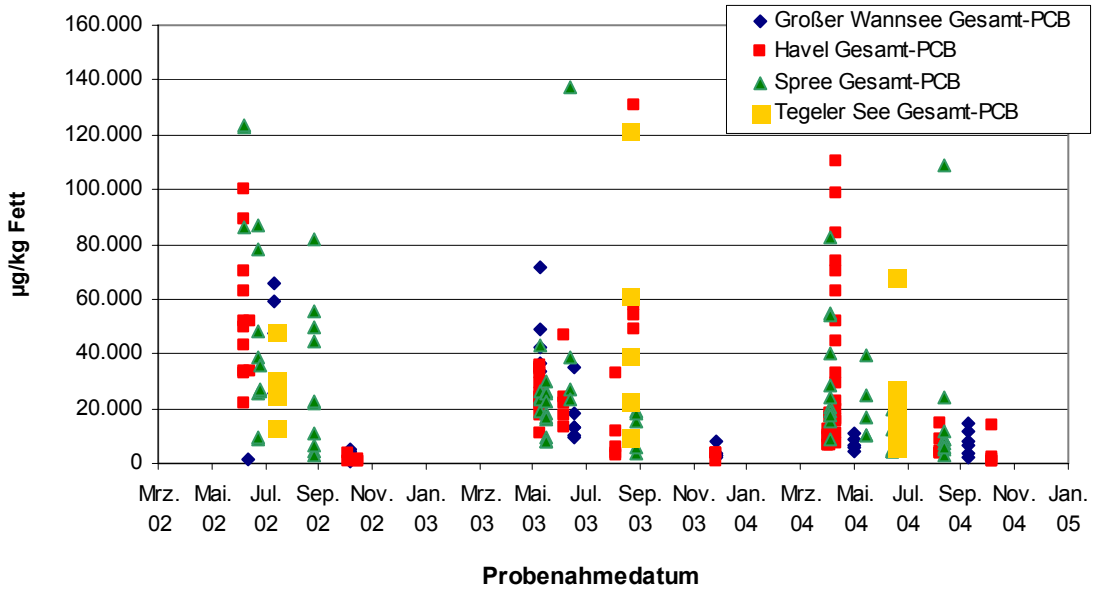


Abbildung 3-35: Übersicht der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Aalen in vier Gewässern im Raum Berlin (n=216)

In Abbildung 3-36 ist eine kontinuierliche Abnahme der PCB-Konzentrationen zu erkennen, wobei die Belastungswerte innerhalb eines Jahres eine große Spannweite aufweisen können.

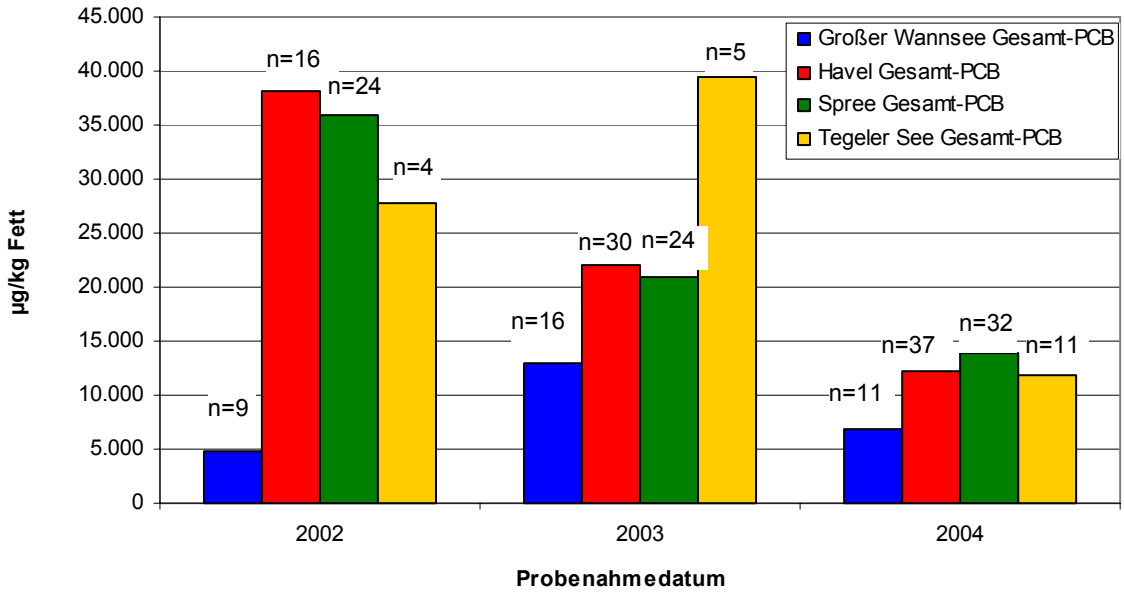


Abbildung 3-36: Übersicht und Trend der mittleren PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Aalen in vier unterschiedlichen Gewässern im Raum Berlin (n=216)

Die PCB-Konzentrationen in Aalen liegen damit für 2004 in dem Bereich, der als Durchschnittswert aus der Auswertung aller Fischproben berechnet wurde, während die Werte für die Vorjahre zum Teil noch deutlich oberhalb lagen. Um eine fundierte Aussage zur Entwicklung der Belastungssituation machen zu können, erscheint eine Fortsetzung des Monitorings in den kommenden Jahren wesentlich.

Direkte Vergleichswerte für Gesamt-PCB in Aalen liegen nicht vor. Aale sind jedoch generell als hoch belastet bekannt.

Für den Vergleich der Gesamt-PCB-Konzentrationen mit den dioxinähnlichen PCB und den Dioxinen, sind in Abbildung 3-37 die Gesamt-PCB[15]-Werte von Brassenproben aus Elbe und Rhein aufgelistet.

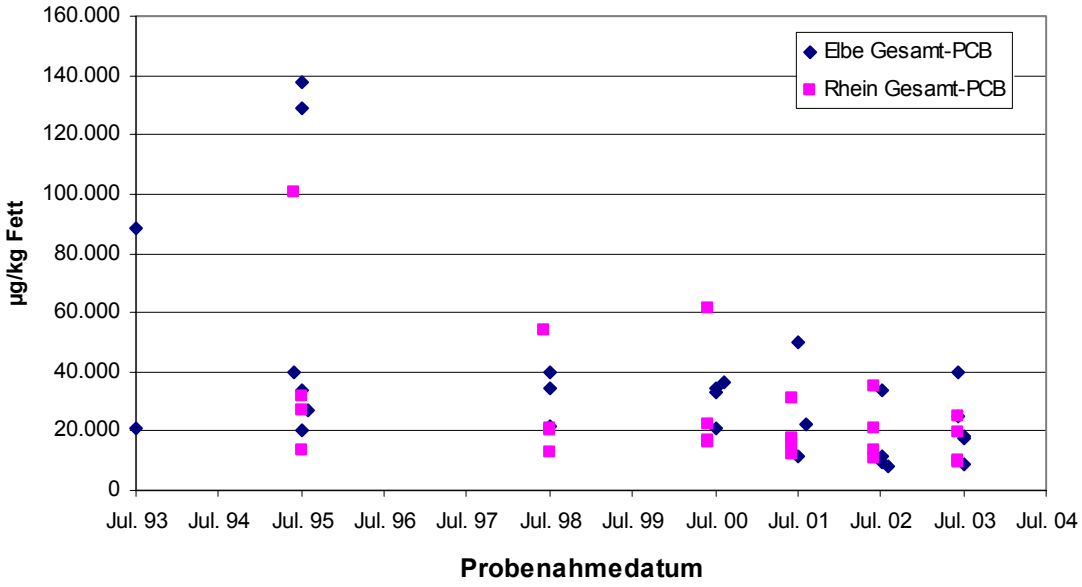


Abbildung 3-37: PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Brassen aus Elbe und Rhein (1995-2003; n=51)

Wie sich zeigt, liegen die Konzentrationen in beiden Flüssen in einem ähnlichen Bereich. Abbildung 3-38 zeigt die zeitliche Entwicklung zur besseren Veranschaulichung anhand von Jahresdurchschnittswerten.

[15] Σ 6PCB x 5

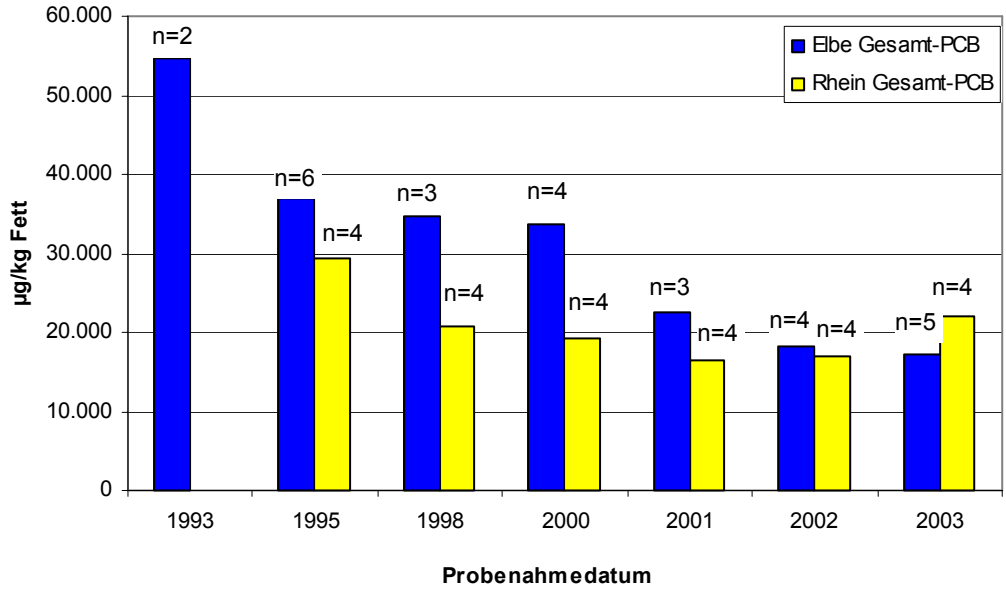


Abbildung 3-38: Mittlere PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Brassen in Elbe und Rhein (n=51)

Es ist gut zu erkennen, wie die Konzentrationen der Indikator-PCB von 1995–2003 abnehmen. Während 1995 noch Durchschnittswerte um 30.000 µg/kg Fett gemessen wurden, liegt die mittlere Gesamt-PCB-Belastung der Brassen ab 2001 um 20.000 µg/kg Fett. Ausgedrückt als PCB_6 entspricht das einem Wert von 4.000 µg/kg.

Damit liegen die Konzentrationen in den beiden großen Flüssen allerdings immer noch 30% über dem errechneten Durchschnittswert für Proben aus „unbelasteten“ kleineren Gewässern.

Im Vergleich mit den Durchschnittswerten für PCDD/PCDF-TEQ (70 ng/kg Fett) und PCB-TEQ (200 ng/kg Fett) liegen die Gesamt-PCB-Werte für Fische aus Elbe und Rhein damit um einen Faktor 10^5 zu dl-PCB bzw. 10^6 zu PCDD/PCDF höher.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Datenbestand zu Indikator-PCB in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Einzelkongeneren. Für die Auswertung standen damit 506 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-39 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

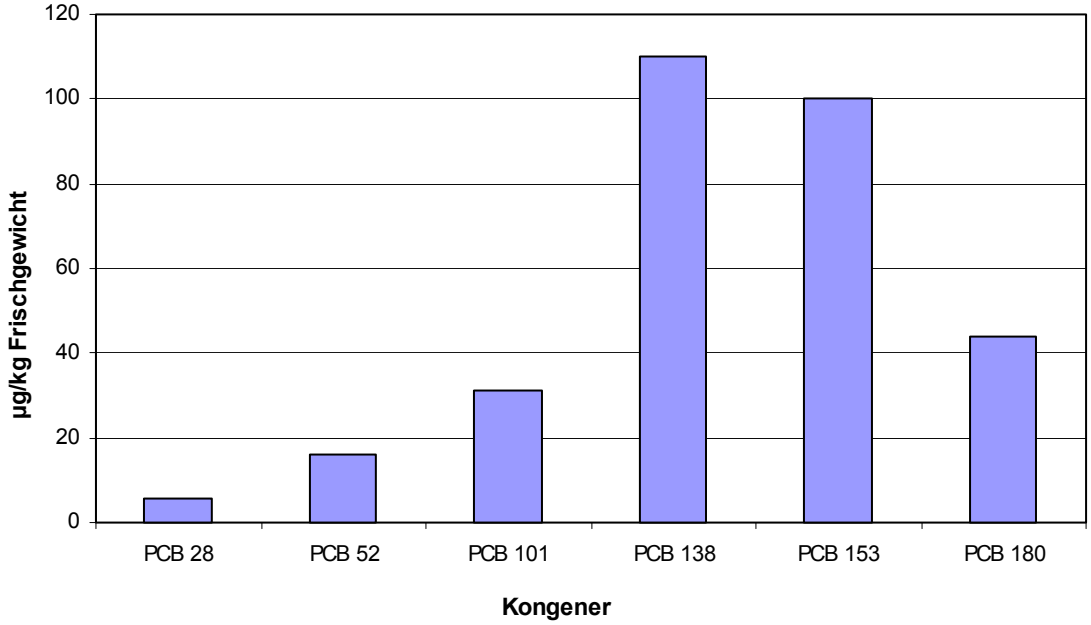


Abbildung 3-39: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in Fischen in Deutschland (unbelastete Proben; n=506; Erfassungszeitraum: 1993 – 2003)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominieren in Fischen vor allem die Kongenere PCB 138 und 153 und in geringerem Maße PCB 180.

Ein Vergleich mit Kongenerenmustern für Wasser oder Sedimente in Deutschland war nicht möglich, da nicht ausreichend Daten zu diesen Kompartimenten in der Dioxin-Datenbank gespeichert sind.

Fischproben in einer polnischen Studie (siehe [5]) zeigten ein anderes Kongenerenmuster, bei gleichzeitig starker Anreicherung einzelner Kongenere gegenüber Wasser und Sediment. Vergleichbares ist auch für Deutschland zu erwarten. Die Unterschiede im Kongenerenmuster könnten u.a. auf der unterschiedlichen Zusammensetzung der historisch verwendeten PCB-Mischungen beruhen.

3.2.5 Vögel und Vogeleier

In der Datenbank sind 31 Proben zu Eiern von Wanderfalken aus dem Messprogramm „PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and marker PCBs in eggs of peregrine falcons from Germany“ gespeichert (siehe Tabelle 3-2). Die Proben wurden 1990 und zwischen 2000 und 2003 genommen und stammen aus dem ländlichen Raum ohne besondere Belastungssituation.

Die Eier wurden neben Dioxinen (PCDD/PCDF) auch auf dioxinähnliche PCB und Indikator-PCB untersucht.

In Abbildung 3-40 sind die durchschnittlichen Kontaminationen mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB aus vier verschiedenen Regionen gegenübergestellt. Aufgrund der geringen Anzahl der Werte wurde von einer Ausreißerbestimmung abgesehen.

Da Toxizitäts-Äquivalenz-Faktoren (TEF) für dioxinähnlichen PCB nur im WHO-Modell entwickelt wurden, wurde für die Gegenüberstellung der Dioxine und der PCB jeweils der WHO-TEQ ausgewertet.

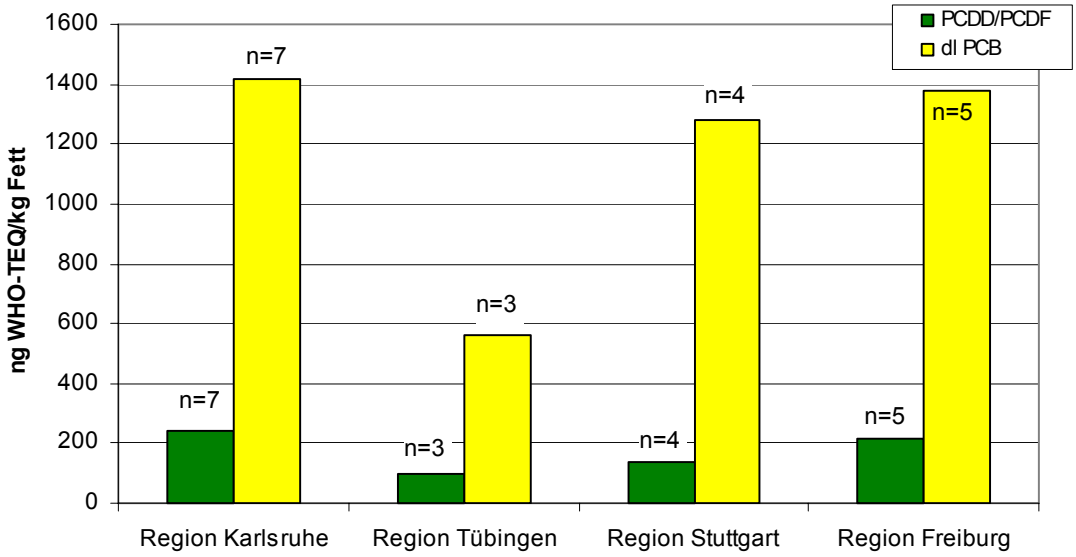


Abbildung 3-40: Regionaler Vergleich und Übersicht zu Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Vogeleiern (Erfassungszeitraum: 2000 – 2003; n=31)

Wie aus der Darstellung in Abbildung 3-40 ersichtlich wird, ist die Belastung mit dioxinähnlichen PCB in den untersuchten Eiern um ein Vielfaches höher als die mit Dioxinen.

Die mittlere Dioxinkonzentration an den vier Standorten liegt bei 148 ng WHO-TEQ/kg Fett, während ein mittlerer PCB-TEQ von 1.330 ng WHO-TEQ/kg Fett ermittelt wurde. Dies entspricht einem Verhältnis von 1 zu 9.

Im regionalen Vergleich war die Belastung in der Region Tübingen am niedrigsten. Allerdings handelt es sich bei der Untersuchung nur um eine geringe Anzahl an Proben und auch innerhalb eines Standortes variieren die Konzentrationen sehr. Zur genaueren Untersuchung von Ort- oder Zeittrend müssten daher eine größere Anzahl an Proben herangezogen werden.

Die mittlere Gesamt-PCB[16]-Konzentration liegt bei 189 mg/kg Fett (PCB_6 = 31,5 mg/kg Fett).

Im Vergleich zu Fischen ergeben sich interessante Unterschiede im Belastungsverhältnis zwischen PCDD/PCDF, dl-PCB und Indikator-PCB. Während die Konzentration von PCDD/PCDF in den Vogeleiern etwa einen Faktor 2 über den für Fische beobachteten Durchschnittswerten liegt, sind die Konzentration von dl-PCB um einen Faktor 6 und die Werte für Indikator-PCB sogar um einen Faktor 8-9 höher.

Das bedeutet, dass es entweder zu einer verstärkten Anreicherung von PCB in Vogeleiern kommt, oder aber dass das Futter der Falken bereits deutlich stärker mit PCB belastet ist. Für eine genauere Analyse bräuchte man weiterreichende Informationen zur Art der untersuchten Fische.

[16] Σ 6PCB x 5

3.3 Boden

Das Kompartiment Boden ist nach Bundes-Bodenschutzgesetz „Lebensgrundlage und Lebensraum für Menschen, Tiere, Pflanzen und Bodenorganismen“. Es ist „Bestandteil des Naturhaushalts“ und erfüllt wesentliche Funktionen als „Abbau-, Ausgleichs- und Aufbaumedium, insbesondere auch zum Schutz des Grundwassers“. Außerdem sind seine „Nutzungsfunktionen als Fläche für Siedlung und Erholung“ sowie als „Standort für land- und forstwirtschaftliche Nutzung“ von großer Bedeutung (Bundes- Bodenschutzgesetz, 1998). Im Hinblick auf Belastungen des Menschen kommt dem Kompartiment Boden über die Wirkungspfade Boden-Mensch, Boden-Nutzpflanze oder Boden-Grundwasser eine zentrale Rolle zu. Deshalb wird bei der Auswertung besonders auf mögliche Unterschiede in der Schadstoffkonzentration zwischen „unbelasteten“ und „belasteten“ Proben Wert gelegt.

Die Dioxin-Datenbank teilt Bodenproben in die Subkompartimente „Boden terrestrisch“ und „Boden subhydrisch“ ein. Die vorliegende Auswertung beschränkt sich auf terrestrische Böden, da auch nach erfolgter Aktualisierung nur 27 Probendatensätze aus dem subhydrischen Bereich in der Dioxin-Datenbank enthalten sind.

Für die Auswertung der Messdaten aus dem Kompartiment Boden gibt es aufgrund der in der gespeicherten Hintergrundinformationen verschiedene prinzipiell unterschiedliche Möglichkeiten. Es handelt sich dabei um folgende Differenzierungsparameter:

- Verdachtsstandort/ Hintergrundbelastung
- Jahr der Probenahme
- Bodennutzungstyp
- Bodenhorizont
- Region (Bundesländer)
- Siedlungsstruktureller Gebietstyp (Verstädterter Raum, Agglomerationsraum, ländlicher Raum)
- Verdachtsursache

Im Folgenden Kapitel werden für die verschiedenen Schadstoffe, soweit wie möglich, getrennte Auswertungen nach diesen Parametern durchgeführt.

In Übereinstimmung mit der in Abstimmung mit den Ländern von der Bund- Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) getroffenen Vereinbarung im Hinblick auf eine harmonisierte Datenauswertung bei der Auswertung der Bodendaten im Rahmen

dieses Berichtes der I-TEQ ohne Nachweisgrenze herangezogen.

Des Weiteren wurden in Übereinstimmung mit dem 4. Bericht der Bund-Länder-Gruppe Dioxine [6] die Bodenhorizonte in organische Auflagen, Oberböden (A-Horizonte) und Unterböden und der Gebietstyp in Verstädterter Raum, Agglomerationsraum und Ländlicher Raum getrennt.

Die nach der Aktualisierung für die Dioxin-Datenbank zur Verfügung stehenden Messprogramme zum Kompartiment Boden sind zusammen mit den wichtigen Auswerteparametern in Tabelle 3-3 aufgelistet.

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	**BFLR-Typ** A = Agglo-merationsr. S = Ver-städterter Raum L = Ländli-cher Raum - = ohne Angabe	**Besondere Be-lastung** - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	**Bodennutzung** A = Ackerland G = Grünland W = Wald S = Sonstiges	**Bodenhorizont (nur terrest-risch)** Aufl = org. Auflage A = min. Ober-boden B = B-Horizonte C = C-Horizonte	**Subkom-partiment** T = terrest-risch S = sub-hydrisch	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
1	Thüringer Landesanstalt für Umwelt	Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)	1993-1995	A, L	-	A, G, W, S	O, -	T	56	X	X
2	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Altstandorte und Altablage-rungen im Stadtgebiet Stuttgart	1992, 1996	S	-	S	A, B, C	T	7	X	-
3	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Begleitprogramm für Im-missionsmessung	1992	A, S	-	A, S	A	T	29	X	-
4	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Beprobung auf Kinderspiel-plätzen	1990-1991	S	-	S	A	T	7	X	-
5	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	Bodenbelastung durch Dioxine im Überschwem-mungsbereich der Elbe	1993	L, S	-	G	A	S	23	X	-
6	Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig - Holstein	Bodenbelastungskartaster Schleswig - Holstein	1990-2002	A, L, S	-	A, G, W	A, Aufl.	T, S	335	X	X
7	Bayerisches Geologi-sches Landesamt	Bodendauerbeobachtung Bayern	1994-1998	A, L, S	-	G, S. W	Aufl., A, B, C, sonstige	T	183	X	-
8	Behörde für Wissen-schaft und Gesundheit, Institut für Hygiene	Bodendauerbeobachtung der Freien und Hansestadt Hamburg	1992-2002	S	-	G, S, W	Aufl., A, B	T	14	X	-

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	**BFLR-Typ** A = Agglo-merationsr. S = Ver-städterter Raum L = Ländli-cher Raum - = ohne Angabe	**Besondere Be-lastung** - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	**Bodennutzung** A = Ackerland G = Grünland W = Wald S = Sonstiges	**Bodenhorizont (nur terrest-risch)** Aufl = org. Auflage A = min. Ober-boden B = B-Horizonte C = C-Horizonte	**Subkom-partiment** T = terrest-risch S = sub-hydrisch	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
9	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Bodendauerbeobachtung I, 1. Beprobung	1985-1996	A, S	-	A, G, W	Aufl., A	T	24	X	-
9	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Bodendauerbeobachtung I, 2. Beprobung	1985-1996	S	-	A, W	Aufl., A	T	2	X	-
10	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geolo-gie	Boden-Dauerbeobachtungspro-gramm des Landes Hessen	1992-2005	A, L, S	I. V	A, G, W, S	Aufl., A, B, C, sonstige	T	500	X	-
11	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Bodengutachten zur 2. Sonderabfallverbrennungs-anlage BW	1991	A, S	-	A, S, W	A	T	20	X	-
12	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Bodengutachten zur UVU MHKW Ludwigsburg	1992	S	-	A, S	A, sonstige	T	4	X	-
13	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Bodenuntersuchung (a-norg./org. Schadstoffe) S-Flughafen	1992	S	B	G	A	T	3	X	-
14	Landesamt für Geologie und Bergbau Rheinland Pfalz	Bodenzustandsbericht Rheinland-Pfalz	1997-2001	A	B	A, G, S, W	A, B, sonstige	T	235	X	X
15	Behörde für Wissen-schaft und Gesundheit, Institut für Hygiene	Coplanare PCB in Hambur-ger Böden	1997	S	-	G, S	A	T	7	X	X

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	**BFLR-Typ** A = Agglo-merationsr. S = Ver-städterter Raum L = Ländli-cher Raum - = ohne Angabe	**Besondere Be-lastung** - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	**Bodennutzung** A = Ackerland G = Grünland W = Wald S = Sonstiges	**Bodenhorizont (nur terrest-risch)** Aufl = org. Auflage A = min. Ober-boden B = B-Horizonte C = C-Horizonte	**Subkom-partiment** T = terrest-risch S = sub-hydrisch	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
16	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Dioxin Kompostierungsan-lagen	1992	S	B	S	A	T	2	X	-
17	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Dioxin Spiel- und Sportplät-ze	1990-1993	A, S	-	A, G, S	A, sonstige	T	58	X	-
18	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Dioxin Überschwemmungs-gebiete	1991-1993	A, S	-	A, G	A, sonstige	T	29	X	-
19	Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz	Dioxin-Bodenmeßnetz Saar	1993	S	-	A, G, W, S	Aufl, A, sonstige	T	85	X	-
20	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Dioxine Landwirtschaft	1987-1990	A, S	-	A, G, S	A	T	77	X	-
21	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Dioxine Waldböden	1987-1989	A, S	-	W	-	T	28	X	-
22	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Dioxine/SM-Belastung Friesenheimer Insel	1988-1989	S	-	A, G, S	-	T	15	X	-
23	Umwelt- und Gesund-heitsamt der Stadt Dortmund	Dioxin-Problematik der Krupp Hoesch Sinteranlage Westfalenhütte in Dortmund	1993	S	B, I	S	-	T	36	-	-
24	Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geolo-gie	Dioxin-Referenzmeßprogramm Boden	1995	A, S	B, I	A, W, S	A, C	T	10	X	-

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	**BFLR-Typ** A = Agglo-merationsr. S = Ver-städterter Raum L = Ländli-cher Raum - = ohne Angabe	**Besondere Be-lastung** - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	**Bodennutzung** A = Ackerland G = Grünland W = Wald S = Sonstiges	**Bodenhorizont (nur terrest-risch)** Aufl = org. Auflage A = min. Ober-boden B = B-Horizonte C = C-Horizonte	**Subkom-partiment** T = terrest-risch S = sub-hydrisch	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
25	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Dioxinuntersuchung im Stadtgebiet Heidelberg	1992-1998	S	-	A, G, W, S	A	T	69	X	-
26	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	Elbe-Außendeich	2003	L	-	-	A, sonstige	T	28	X	-
27	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	Elbe-Innendeich	2002	L	-	-	A	T	9	X	-
28	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Erweiterung des Müllheiz-kraftwerkes Nord, 4. Müll-heizkessel	1990	S	-	A, S	A	T	8	X	-
29	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastung NRW	1988-2005	A, S	B, I	A, G, W, S	Aufl, A, C, sonstige	T	2644	X	X
30	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	Flussauen Niedersachsen	2003	L	-	-	A	T	9	X	-
31	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Grundbelastung urbane Räume	1992	A	-	A, G, W	A	T	20	X	-
32	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Kampfmittelbeseitigungs-dienst Sindelfingen	1991	S	-	S	A	T	3	X	-
33	Universität Bayreuth	Klärschlammdüngung - Eintrag von PCDD, PCDF und PCB in die Nahrungs-kette	1990	L	B	A, G	A	T	13	X	X

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	**BFLR-Typ** A = Agglo-merationsr. S = Ver-städterter Raum L = Ländli-cher Raum - = ohne Angabe	**Besondere Be-lastung** - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	**Bodennutzung** A = Ackerland G = Grünland W = Wald S = Sonstiges	**Bodenhorizont (nur terrest-risch)** Aufl = org. Auflage A = min. Ober-boden B = B-Horizonte C = C-Horizonte	**Subkom-partiment** T = terrest-risch S = sub-hydrisch	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
34	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Kleingärten Friesenheimer Insel	1988-1989	S	-	A, S	A	T	13	X	-
35	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geolo-gie Mecklenburg-Vorpommern	Landesaufnahme	1998	L	-	G	A	T	4	X	-
36	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	Landkreis Hannover	1994	-	-	-	Aufl., A	T	71	X	-
37	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	Laves	2005	A	-	-	A	T	2	X	-
38	Freie Hansestadt Bre-men -Senator für Bau und Umwelt	Meßprogramm zur Unter-suchung der Dioxinbelas-tung in der Stadtgemeinde Bremen	1992-1994	S	B, I, V	A, G, S	A, C, sonstige	T	102	X	X
39	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie - Außenstelle Bremen	Niedersächsisches Boden-Dauerbeobachtungspro-gramm Teilprogramm Landwirtschaftlich Nutzflä-chen	1992-2002	-	B, I, V	-	A, sonstige	T	278	X	-
40	Bayerisches Geologi-sches Landesamt	Organ. Problemstoffe (PCB und PCDD/F) in Böden Bayerns	1984-1990	A, L, S	B	A, G, W, S	Aufl., A, sonsti-ge	T	464	X	X
41	Universität Bayreuth Lehrstuhl für Bodenkun-de und Bodenge-ographie	PAK/PCB in urbanen Bö-den Bayreuths	1999	L	B, V	G, W, S	A, sonstige	T	25	-	X
42	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Schadstoffgehalte Straßen-ränder	1988-1989	A, S	B	S	A, C	T	24	X	-

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	**BFLR-Typ** A = Agglo-merationsr. S = Ver-städterter Raum L = Ländli-cher Raum - = ohne Angabe	**Besondere Be-lastung** - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	**Bodennutzung** A = Ackerland G = Grünland W = Wald S = Sonstiges	**Bodenhorizont (nur terrest-risch)** Aufl = org. Auflage A = min. Ober-boden B = B-Horizonte C = C-Horizonte	**Subkom-partiment** T = terrest-risch S = sub-hydrisch	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
43	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Störfall Kompostierwerk Wieblingen	1991	S	S	A, G, S	A	T	16	X	-
44	Landesamt für Verbrau-cherschutz des Landes Sachsen-Anhalt	Studie Komplexerkundung Bitterfeld	1990	L	B	A, G, W, S	-	T	92	X	-
45	Landesumweltamt Brandenburg	Transferuntersuchung Raum Eisenhüttenstadt	1993	S	B, V	G, S	-	T	21		
46	Umweltbundesamt-Dioxinlabor Langen	UBA-Meßnetze alte Bun-desländer	1990	A, L, S	-	A, G, W	Aufl, A, B, sonstige	T	157	X	X
47	Umweltbundesamt-Dioxinlabor Langen	UBA-Meßnetze neue Bun-desländer	1997	L	-	A, G, W	Aufl., A, B, C, sonstige	T	92	X	-
48	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Umfeld der Firma Van-Balkom-Seeliger	1991	S	-	S	A	T	5	X	-
49	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Umfeld der Klinikmüll-verbrennungsanlage	1990	S	-	A, G, S	A	T	5	X	-
50	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Umfeld von Emittenten	1979-1992	A, S	B	A, G, W, S	Aufl., A, sonsti-ge	T	260	X	-
51	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Umgebung von Krema-torien	1991-1992	A, S	B	G, S	A	T	13	X	-

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	**BFLR-Typ** A = Agglo-merationsr. S = Ver-städterter Raum L = Ländli-cher Raum - = ohne Angabe	**Besondere Be-lastung** - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	**Bodennutzung** A = Ackerland G = Grünland W = Wald S = Sonstiges	**Bodenhorizont (nur terrest-risch)** Aufl = org. Auflage A = min. Ober-boden B = B-Horizonte C = C-Horizonte	**Subkom-partiment** T = terrest-risch S = sub-hydrisch	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
52	Bayerisches Landesamt für Umwelt	Umweltbeobachtung	1994	L	B	A, G, S	-	T	15	X	-
53	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Umweltstudie Kupola-Ofen	1992-1994	S	-	G, S	A	T	6	X	-
54	Niedersächsisches Umweltministerium	Untersuchung der Belas-tung von Böden, Miesmu-scheln und Sedimenten aus dem Bereich Wilhelmsha-ven	1994-1997	A	-	G, S	-	T	29	X	-
55	Niedersächsisches Umweltministerium	Untersuchung der Boden-belastung in der Umgebung von Metallsinteranlagen in Niedersachsen	1994-1996	A	B, I	A, S	Aufl., A, sonsti-ge	T	27	X	-
56	Landesamt für Verbrau-cherschutz des Landes Sachsen-Anhalt	Untersuchung der Umge-bung der Kupferhütte Ilsen-burg 1990	1990	A	B	S	-	T	15	X	-
57	Landesamt für Umwelt-schutz Sachsen-Anhalt	Untersuchung von Böden im Raum Halle-Merseburg auf PCDD/F	1993	A, -	-	A, G, W, S	-	T	75	X	-
58	Ministerium f. ländliche Räume, Landwirtschaft, Ernährung u. Tourismus Schleswig-Holstein	Untersuchung von Böden und Gemüse auf PCDD/ PCDF	1992	L	-	A	-	T	7	X	-
59	Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde f. Arbeit, Gesundh. u. Soziales	Untersuchung zum Transfer von Dioxinen und Furanen	1990-1991	S	-	A, S	sonstige	T	72	X	-

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	**BFLR-Typ** A = Agglo-merationsr. S = Ver-städterter Raum L = Ländli-cher Raum - = ohne Angabe	**Besondere Be-lastung** - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	**Bodennutzung** A = Ackerland G = Grünland W = Wald S = Sonstiges	**Bodenhorizont (nur terrest-risch)** Aufl = org. Auflage A = min. Ober-boden B = B-Horizonte C = C-Horizonte	**Subkom-partiment** T = terrest-risch S = sub-hydrisch	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
60	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Untersuchungen an der Enzaue	1994	S	-	G	A	T	20	X	-
61	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Untersuchungen Kompos-tieranlagen/Humuswerke	1989	A	B	G, W	-	T	13	X	-
62	Landesumweltamt Brandenburg	Untersuchungsprogramm Kreis Oranienburg	1992-1998	S, -	-	A, G, S	A, B, C	T	24	X	-
63	Landesanstalt für Um-weltschutz Baden-Württemberg	Verdacht auf Schadensfälle	1992	A	-	W	Aufl.	T	1	X	-

Tabelle 3-3: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Boden (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)

3.3.1 Boden-PCDD/PCDF (unbelastet)

Insgesamt sind im Kompartiment Boden 6.527 Probendatensätze aus 63 Messprogrammen aus dem Kompartiment Boden gespeichert, von denen 5.982 nach der Qualitätssicherung zur Auswertung herangezogen werden konnten.

4.162 Proben wurden auf PCDD/PCDF untersucht. Zur Auswertung konnten nach Überprüfung der Qualität und Vollständigkeit der I-TEQ Werte von 3.518 Datensätzen herangezogen werden.

Von diesen Datensätzen waren 2.198 als Proben ohne besondere Belastungssituation, und 1.320 Datensätze als „belastete“ Proben gekennzeichnet.

In Abbildung 3-41 sind die PCDD/PCDF-Konzentrationen in Datensätzen ohne besondere Belastungssituation graphisch dargestellt. Über einen statistischen Ausreißer-Test (Nalimov, P=99%) ermittelte Ausreißer[17] sind durch einen Kreis hervorgehoben. Diese werden auch in der Datenbank entsprechend gekennzeichnet und sind von der Auswertung des Boden-Datensatzes ausgeschlossen.

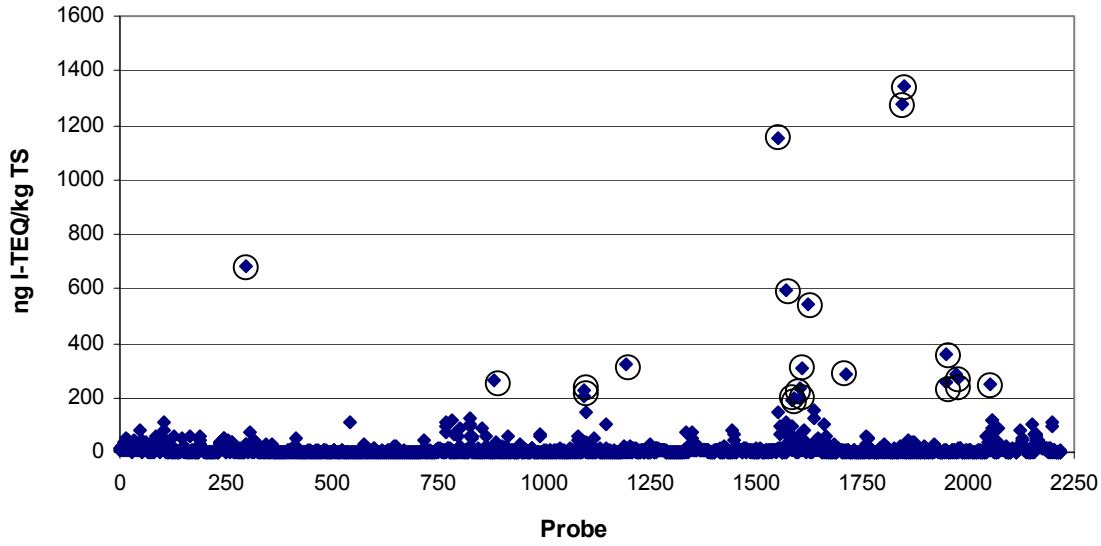


Abbildung 3-41: Übersicht der Dioxinkonzentrationen im Boden-Datensatz der Dioxin-Datenbank ohne besondere Belastungssituation (n=2.219; Erfassungszeitraum: 1987 - 2005)

Nach Ausschluss von 21 Ausreißerwerten basieren die Berechnungen der Konzentrationen damit auf 2.198 Probendatensätzen.

Für die PCDD/PCDF-Konzentrationen in Bodenproben ohne besondere Belastung ergibt sich eine mittlere Belastung (Median) von 2,85 ng I-TEQ/kg TS. Im Vergleich mit der Auswertung für Boden gesamt im 3. Bericht der BLAG (4 ng I-TEQ/kg TS) entspricht dies einer Re-

[17] Ermittelt über Nalimov-Test (P=99%)

duktion um etwa 30%. Eine unterschiedliche Zusammensetzung des Probenkollektivs kann hier jedoch eventuell stark verfälschend wirken, so dass Vergleiche besser spezifisch für Nutzungs- und Gebietstypen durchgeführt werden sollten.

Für eine detailliertere Betrachtung wurden die Proben nach Horizonten getrennt analysiert.

3.3.1.1 **Organische Auflagen**

Proben organischer Auflagehorizonte stammen hauptsächlich aus Wald und Gehölzen, ein paar Proben wurden in Äckern und Wiesen genommen. Nicht für alle Messprogramme wurde dabei der Waldnutzungstyp weiter differenziert.

In Tabelle 3-4 sind die Untersuchungsprogramme aufgelistet, die für die Auswertung der PCDD/PCDF-Konzentration in organischen Auflagen herangezogen werden konnten.

Institution	Name des Messprogramms	Bodennutzung
Bayerisches Geologisches Landesamt	Bodendauerbeobachtung Bayern	Nadelwald
Bayerisches Geologisches Landesamt	Organ. Problemstoffe (PCB und PCDD/F) in Böden Bayerns	Laubwald, Nadelwald
Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Institut für Hygiene	Bodendauerbeobachtung der Freien und Hansestadt Hamburg	Wald und Gehölze
Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde f. Arbeit, Gesundh. u. Soziales	Untersuchung zum Transfer von Dioxinen und Furanen	Gemüse, Haus und Kleingärten
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	Boden-Dauerbeobachtungsprogramm des Landes Hessen	-
Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	Landkreis Hannover	-
Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig - Holstein	Bodenbelastungskartaster Schleswig - Holstein	Ackerland, Grünland, Wald und Gehölze
Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz	Dioxin-Bodenmeßnetz Saar	Wald und Gehölze
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Bodendauerbeobachtung I, 1. Beprobung	Wald und Gehölze
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Bodendauerbeobachtung I, 2. Beprobung	Mischwald
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Dioxine Waldböden	Nadelwald
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastung NRW	Wald und Gehölze
Umweltbundesamt-Dioxinlabor Langen	UBA-Meßnetze alte Bundesländer	Laubwald, Mischwald, Nadelwald
Umweltbundesamt-Dioxinlabor Langen	UBA-Meßnetze neue Bundesländer	Wald und Gehölze, Wiese

Tabelle 3-4: Messprogramme und Bodennutzungstyp organische Auflagen

Bei der Auswertung organischer Auflagen ist zu beachten, dass die Ergebnisse in Gewichtseinheiten Trockensubstanz angegeben werden. Für einen Vergleich mit anderen Bodenhorizonten ergibt sich dabei die Problematik der Lagerungsdichte.

Die 219 Probendatensätze, die für die Auswertung zu organischen Auflagen nach der Aktua-

lisierung in der Dioxin-Datenbank zur Verfügung stehen, umfassen den Zeitraum von 1987 bis 2004. Im Hinblick auf eine Auswertung zeitlicher Trends ist dabei aber zu berücksichtigen, dass eine zeitliche Differenzierung oft auch einer regionalen Differenzierung entspricht (z.B. Bayern = 1989/90 und 1999; Hessen = 1992-1997, usw.) und umgekehrt.

Zeitlicher Trend

In Abbildung 3-42 ist die zeitliche Entwicklung und Spannweite der Dioxinkonzentrationen in organischen Auflagen zusammengefasst. Die Darstellung beinhaltet eine Zusammenfassung des Gesamtdatenbestandes sowie eine differenzierte Darstellung von vier verschiedenen Probenahmezeiträumen.

Beispielhaft werden in dieser Abbildung I-TEQ-A (mit Nachweisgrenze) und I-TEQ-B (ohne Berücksichtigung der Nachweisgrenze) dargestellt. Dabei wird ersichtlich, dass die Auswertungen mit und ohne Nachweisgrenze nahezu zu einem identischen Ergebnis führen. Aufgrund dieser Tatsache erscheint es sinnvoll und gerechtfertigt, Auswertungen von Bodendaten in Übereinstimmung mit den von der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) getroffenen Vereinbarungen ausschließlich mit dem I-TEQ-B (ohne Berücksichtigung der Nachweisgrenze) durchzuführen.

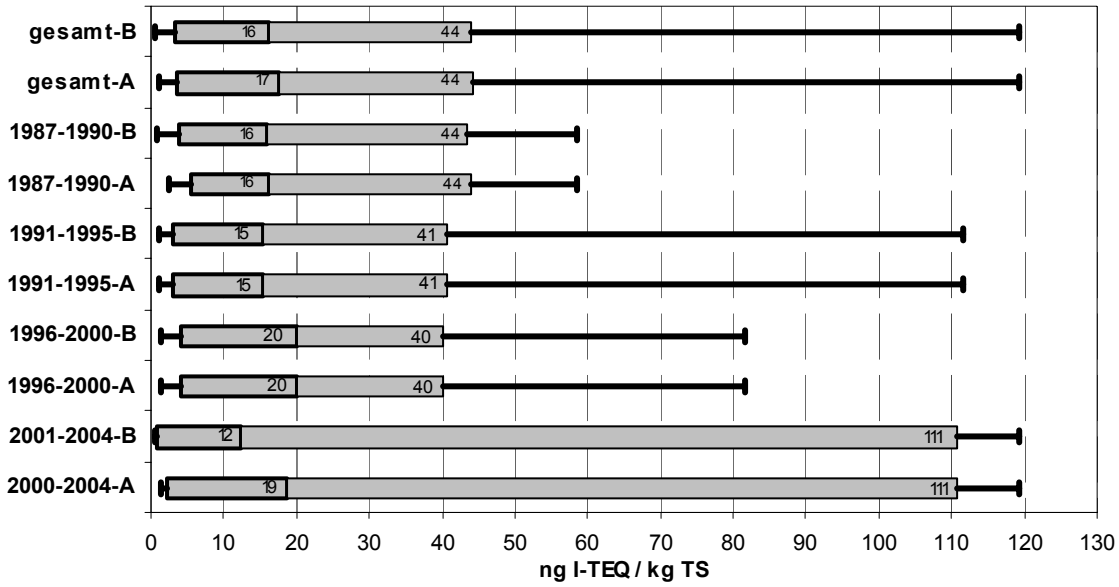


Abbildung 3-42: Zeitliche Entwicklung und Schwankungsbreite der Dioxinkonzentrationen (A = mit Nachweisgrenze, B = ohne Nachweisgrenze) in organischen Auflagen ohne besondere Belastungssituation (gesamt n=219, 1987-1990 n=64, 1991-1995 n=88, 1996-2000 n=46, 2001-2004 n=21)

Wie aus der Abbildung deutlich wird, unterscheiden sich die durchschnittlichen Belastungswerte über einen Zeitraum von 15 Jahren nicht wesentlich. Die mittlere Belastung ist stabil und schwankt zwischen 12 – 20 ng I-TEQ/kg TS.

Die Belastung der jüngeren Proben scheint eher geringfügig höher zu liegen, allerdings liegen für den Zeitraum 2001 bis 2004 nur wenige Probendatensätze (n=20) vor. Da davon 2 Werte relativ hoch ausfallen, liegt auch der 90. Perzentil-Wert sehr hoch.

Für das Kompartiment Boden sind in der Dioxin-Datenbank Daten aus nahezu allen Bundesländern gespeichert, so dass eine Gegenüberstellung nach regionalen Gesichtspunkten gewagt werden kann.

Regionale Differenzierung nach Bundesland

In Abbildung 3-43 sind die Dioxinkonzentrationen in organischen Auflagen aus vier Bundesländern vergleichend gegenübergestellt, aus denen der überwiegende Teil der Proben in der Dioxindatenbank stammt.

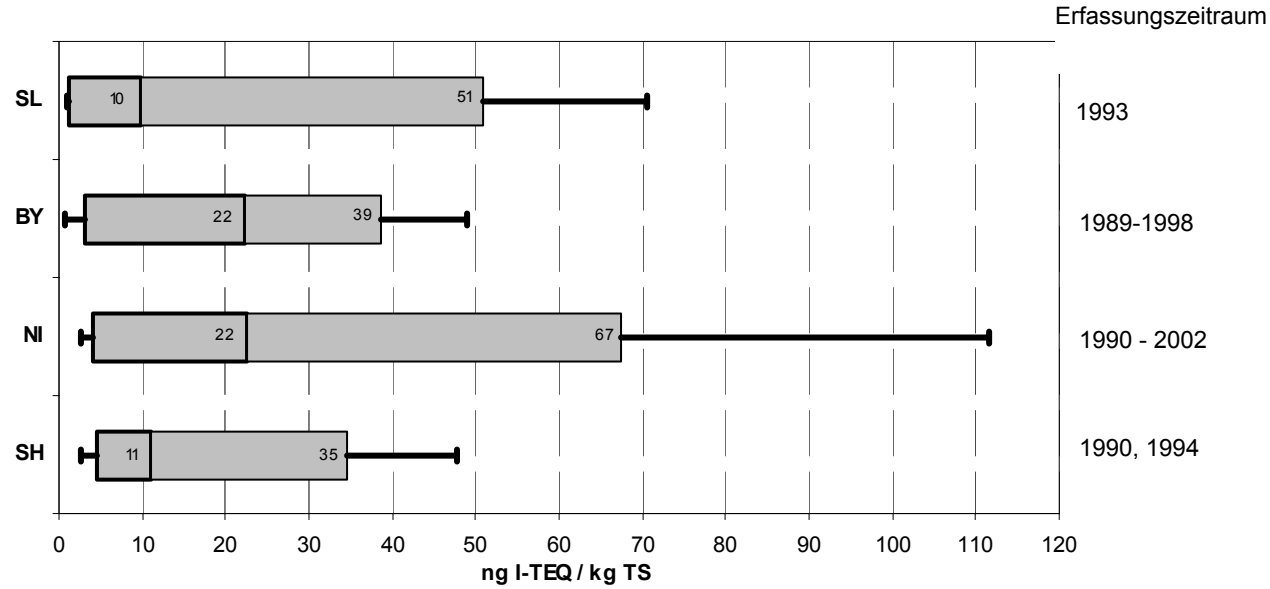


Abbildung 3-43: Vergleich der Dioxinkonzentrationen in organischen Auflagen ohne besondere Belastungssituation aus vier Bundesländern (gesamt n=141, Saarland n=21, Bayern n=61, Niedersachsen n=24, Schleswig-Holstein n=35)

In der Abbildung liegen die Dioxinkonzentrationen in den Proben aus Schleswig-Holstein und dem Saarland im Mittel um einen Faktor 2 unter den Konzentrationen von Niedersachsen und Bayern. Da die Daten jedoch aus verschiedenen Messprogrammen mit unterschiedlichen Zielsetzungen stammen, ist die Aussagekraft eines solchen Vergleiches sehr begrenzt und es dürfen auf dieser Basis keine Schlussfolgerungen gezogen werden.

Für den Bericht „Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden“ der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), 2003 [3] wurden in den einzelnen Bundesländern Deutschlands Dioxin- und PCB-Konzentrationen in Böden ausgewertet. Dabei wurde, soweit möglich, zwischen Nutzungstypen und Siedlungstypen unterschieden und die Anzahl der untersuchten Proben angegeben. Der Schwerpunkt der Auswertung lag auf Oberböden.

Für Bayern werden auch Dioxinkonzentrationen in organischen Waldauflagen angegeben. Dabei wurde aus 50 Proben in Agglomerationsräumen und ländlichen Räumen als Median für Hintergrundbelastung ein Wert von 4,6 ng I-TEQ/kg TS ermittelt (90.P. = 30 ng I-TEQ/kg TS). Die mittlere Konzentration in der vorliegenden Auswertung (22,4 ng I-TEQ/kg TS) ist damit deutlich höher als der errechnete Hintergrundswert, während das 90. Perzentil in einer ähnlichen Dimension liegt.

Auswertung nach Boden-Nutzungstyp

Nachdem sich die Zusammensetzung organischer Auflagen je nach Nutzungstyp deutlich unterscheiden kann, ist ein pauschaler Vergleich nach Regionen sehr fehleranfällig und möglicherweise irreführend. Im Folgenden wird deshalb eine Auswertung der Daten nach Nutzungstyp und zur Aufdeckung möglicher Immissionseinflüsse nach siedlungsstrukturellem Gebietstyp durchgeführt.

Der gespeicherte Datensatz für organische Auflagen kann nach verschiedenen Nutzungstypen (Acker/Wiese, Nadelwald, Mischwald, Laubwald und der unspezifischen Eingabe „Wald und Gehölze“) differenziert werden, womit sich die Unterschiede in der regionalen Auswertung zum Teil erklären lassen. Idealerweise würde eine Auswertung alle Nutzungstypen getrennt betrachten. Da der Datensatzumfang für Mischwald alleine jedoch für eine aussagekräftige Bewertung nicht ausreichend ist (n=7), wurde er zusammen mit Laubwald betrachtet.

Abbildung 3-44 fasst die deskriptiven statistischen Kennzahlen für PCDD/PCDF der einzelnen Nutzungstypen zusammen.

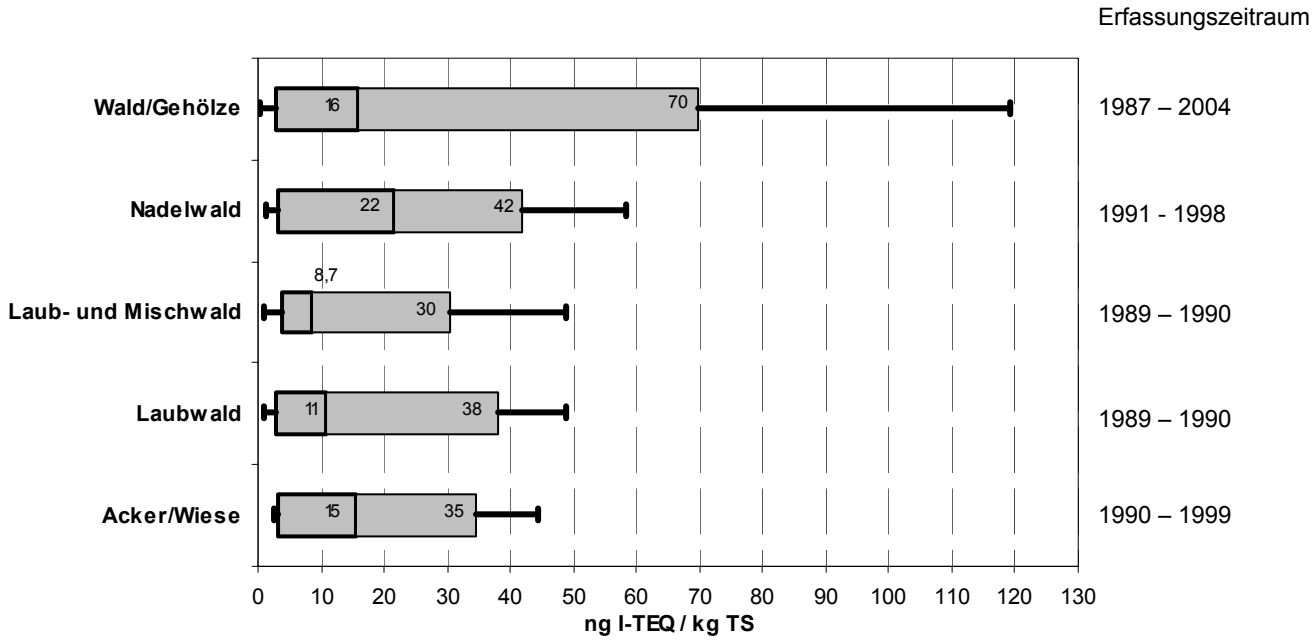


Abbildung 3-44: Vergleich der Dioxinkonzentrationen in organischen Auflagen ohne besondere Belastungssituation in Abhängigkeit vom Nutzungstyp
(gesamt n=201, Wald/Gehölze n=70, Nadelwald n=71, Laub- und Mischwald n=22, Laubwald n=15, Acker/Wiese n=23)

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird unterscheiden sich „Nadelwald“ und „Wald/Gehölze“

signifikant (U-Test) von den Datensätzen „Laubwald“ und „Laub- und Mischwald“.

Während in „Wald/Gehölze“ ein mittlerer I-TEQ von 16 ng I-TEQ/kg TS (90. P. = 70 ng I-TEQ/kg TS) und in „Nadelwald“ eine mittlere Belastung von 22 ng I-TEQ/kg TS (90. P. = 42 ng I-TEQ/kg TS) gemessen wurde, schwanken die I-TEQs der Nutzungstypen „Laubwald“ und „Laub- und Mischwald“ zwischen 8,7 und 11 ng I-TEQ/kg TS (90. P. zwischen 30 und 38 ng I-TEQ/kg TS. Damit liegen die Konzentrationen in diesen Gruppen um einen Faktor 2 unter denen der Nutzungstypen „Nadelwald“ und „Wald/Gehölze“. Auch im Nutzungstyp „Acker/Wiese“ wurden mit einem Median von 15 ng I-TEQ/kg TS erhöhte Werte ermittelt.

Die Vergleichswerte für organische Auflagen (Wald) aus dem Dioxin-Referenzmessprogramm liegen demgegenüber deutlich niedriger (4-12 ng I-TEQ/kg TS; gesamt 5,4 ng I-TEQ/kg TS); die Ergebnisse aus dem 3. Bericht der BLAG Dioxine dagegen ähnlich (Median 17 ng I-TEQ/kg TS, 90.-P. 43 ng I-TEQ/kg TS).

Auswertung nach siedlungsstrukturellem Gebietstyps

Um mögliche Einflüsse von Emissionsquellen auf die Dioxinkonzentrationen in Böden zu untersuchen, bietet sich eine Auswertung der erhobenen Daten nach siedlungsstrukturellem Gebietstyp an. Zu diesem Zweck wird für die Charakterisierung der Probenahmeorte zwischen „Verstädtertem Raum“, „Agglomerationsraum“ und „Ländlichem Raum“ unterschieden.

In Abbildung 3-45 sind die Dioxinkonzentrationen in organischen Auflagen aus den oben genannten Gebietstypen vergleichend gegenübergestellt.

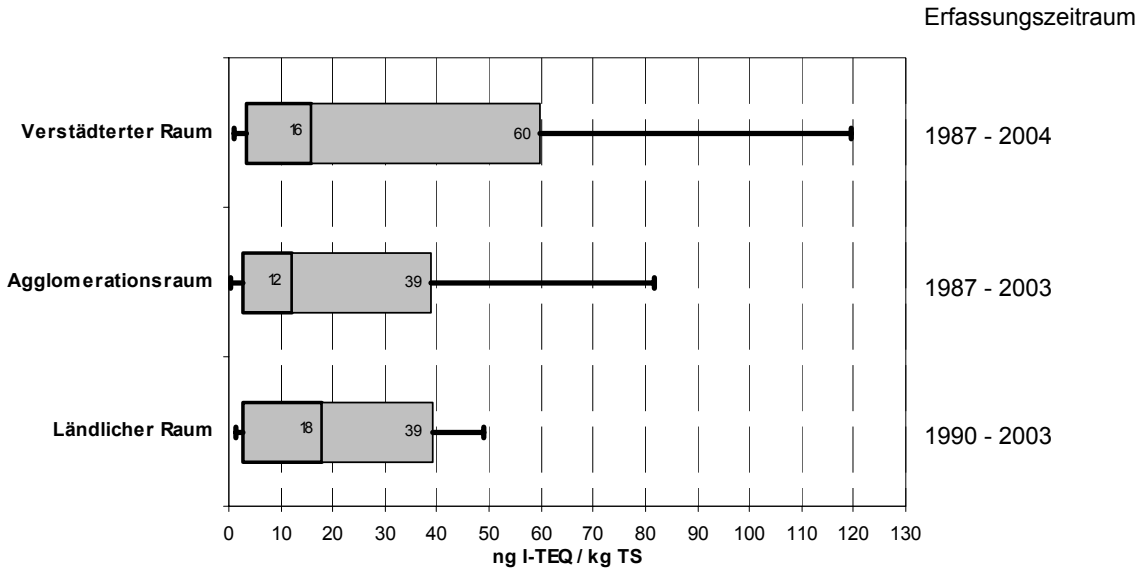


Abbildung 3-45: Differenzierung der Dioxinkonzentrationen in organischen Auflagen nach Gebietstyp (Proben ohne besondere Belastungssituation)
(gesamt n= 201, Verstädterter Raum n=76, Agglomerationsraum n=48, Ländlicher Raum n=77)

Wie aus der Abbildung deutlich zu erkennen, ist auf der Basis der verwendeten Daten im verstädterten Raum ein erhöhter 90. Perzentil-Wert (60 ng I-TEQ/kg TS) und Maximalwert zu beobachten.

Die 90. Perzentil-Werte in den anderen Gebietstypen liegen jeweils bei 39 ng I-TEQ/kg TS.

Während sich die Spitzenwerte für die drei Siedlungstypen deutlich unterscheiden (von 120 ng I-TEQ/kg TS zu 50 ng I-TEQ/kg TS), liegen die Mittelwerte relativ dicht beieinander. Hier ist der höchste Wert, dem ländlichen Raum zuzuordnen, dicht gefolgt vom verstädterten Raum während er im Agglomerationsraum etwas niedriger liegt Es wurden mittlere Konzentrationen zwischen 12 ng I-TEQ/kg TS in Agglomerationsräumen und 18 ng I-TEQ/kg TS in ländlichen Räumen ermittelt.

Dieser auffallend hohe Medianwert für den ländlichen Raum (im 4. Bericht der BLAG wurde als Referenzwert 12,2 ng I-TEQ/kg TS errechnet) beruht vermutlich darauf, dass im ländlichen Raum die Auflagen ungestörter sind. Aus diesem Grund sind wahrscheinlich auch die Konzentrationen in Ackerböden niedriger, da es sich dabei um gestörte Auflagen handelt, in denen die Dioxinkonzentrationen mehr verteilt vorliegen und deshalb geringere Konzentrationen gemessen werden.

Um Fehleinschätzungen bei der Interpretation der Ergebnisse zu vermeiden, ist bei der Auswertung der Siedlungstypen auch die jeweilige Verteilung der Nutzungstypen zu berücksichtigen. Dazu lässt sich feststellen, dass im Siedlungstyp „Ländlicher Raum“ hauptsächlich Nadelwälder untersucht wurden. Demgegenüber dominieren in Agglomerationsräumen Nadelwälder und der Nutzungstyp „Wald und Gehölze“. Im Siedlungstyp „Verstädterter Raum“ sind alle Nutzungsformen vertreten; allerdings überwiegt der Nutzungstyp „Wald und Gehölze“. Damit wird deutlich, dass die Unterschiede in den Siedlungsstrukturellen Gebietstypen nicht wesentlich von unterschiedlichen Nutzungstypen bestimmt sind, sondern auf andere Ursachen zurückgeführt werden müssen.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Gesamtdatenbestand zu organischen Auflagen in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Einzelkongeneren. Für die Auswertung standen damit 219 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-46 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

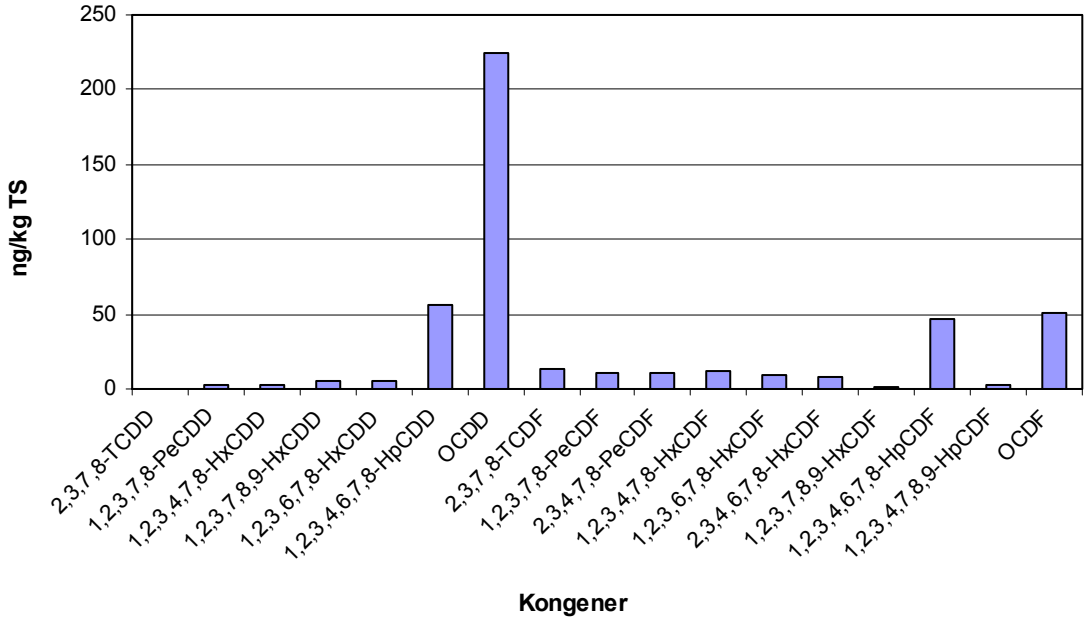


Abbildung 3-46: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in organischen Auflagen in Deutschland (unbelastete Proben; n=219; Erfassungszeitraum: 1984 - 2004)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, kommen in organischen Auflagen vor allem die hoch chlorierten Dioxin- und Furankongenere Hepta- und Octa-PCDD/PCDF auf, wobei OCDD klar dominiert. Bei den niedrig chlorierten Kongeneren überwiegen die Furane leicht.

Damit spiegeln organische Auflagen in hohem Maße das Kongenerenmuster der atmosphärischen Belastung wie es auch in Immissions- und Depositionsproben gefunden wird. Der Einfluss des Emissionsmusters (Tetra- und Pentadibenzofurane) scheint gering zu sein. Im 3. oder 4. Bericht der BLAG sind keine Vergleichsmuster enthalten.

3.3.1.2 **Mineralischer Oberboden (A-Horizonte)**

Für mineralische Oberböden liegt mit 1.440 Probendatensätzen im Vergleich zu den organischen Auflagen ein sehr umfangreicher Datensatz vor. Die Proben entstammen jedoch Oberbodenhorizonten mit zahlreichen unterschiedlichen Horizontmerkmalen (siehe Bodenkundliche Kartieranleitung [1]). Da eine Auswertung nach diesen Horizontmerkmalen zu einer starken Aufsplitterung des Datensatzes mit wenig aussagekräftigen Ergebnissen führen würde, wurden für die Auswertung alle Oberbodenproben ohne eine weiterführende, bodenkundlich differenzierte Horizontbezeichnung einheitlich als A-Horizonte zusammengefasst.

Die vorliegenden Proben umfassen den Zeitraum von 1985 bis 2005. Im Hinblick auf eine Auswertung zeitlicher Trends ist - wie bei den organischen Auflagen - zu berücksichtigen, dass eine zeitliche Differenzierung auch einer regionalen Differenzierung entsprechen kann (z.B. 1999 nur Bayern).

In Tabelle 3-5 sind die Messprogramme, in denen mineralischer Oberboden beprobt wurde, mit Angabe der ausführenden Institution und der jeweiligen Nutzungstypen aufgelistet.

Institution	Name des Messprogramms	Bodennutzung
Bayerisches Geologisches Landesamt	Bodendauerbeobachtung Bayern	Wald, Grünland
Bayerisches Geologisches Landesamt	Organ. Problemstoffe (PCB und PCDD/F) in Böden Bayerns	Wald, Grünland, Ackerland, Park- und Grünanlagen
Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Institut für Hygiene	Bodendauerbeobachtung der Freien und Hansestadt Hamburg	Wald, Grünland, Park- und Grünanlagen
Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Institut für Hygiene	Coplanare PCB in Hamburger Böden	Grünland, Hafenböschung
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	Boden-Dauerbeobachtungsprogramm des Landes Hessen	Ackerland, -
Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	Elbe-Innendeich	-
Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	Flussauen Niedersachsen	-
Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	Landkreis Hannover	-
Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	Laves	-
Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie - Außenstelle Bremen	Niedersächsisches Boden-Dauerbeobachtungsprogramm Teilprogramm Landwirtschaftlich Nutzflächen	-
Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig - Holstein	Bodenbelastungskartaster Schleswig - Holstein	Wald, Grünland, Ackerland
Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz	Dioxin-Bodenmeßnetz Saar	Wald, Grünland, Ackerland, Haus- und Kleingärten, Produktionsstätten, Lagerplätze
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	Landesaufnahme	Wiese
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Altstandorte und Altablagerungen im Stadtgebiet Stuttgart	Friedhöfe
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Begleitprogramm für Immissionsmessung	Ackerland, Park- und Grünanlagen, Obstbäume
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Beprobung auf Kinderspielplätzen	Kinderspielplätze
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Bodendauerbeobachtung I, 1. Beprobung	Ackerland, Grünland
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Bodendauerbeobachtung I, 2. Beprobung	Ackerland
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Bodengutachten zur 2. Sonderabfallverbrennungsanlage BW	Wald, Grünland, Ackerland
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Bodengutachten zur UVU MHKW Ludwigsburg	Ackerland, Kinderspielplätze

Institution	Name des Messprogramms	Bodennutzung
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Dioxin Spiel- und Sportplätze	Grünland, Ackerland, Haus- und Kleingärten, Kinderspielplätze, Park- und Grünanlagen, Sport- und Freizeitanlagen
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Dioxin Überschwemmungsgebiete	Grünland, Park- und Grünanlagen
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Dioxine Landwirtschaft	Ackerland
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Dioxinuntersuchung im Stadtgebiet Heidelberg	Ackerland, Grünland, Wald, Haus- und Kleingärten
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Erweiterung des Müllheizkraftwerkes Nord, 4. Müllheizkessel	Ackerland, Grünland, Sonderkulturen (Freiland)
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Kampfmittelbeseitigungsdienst Sindelfingen	Produktionsstätten, Lagerplätze
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Kleingärten Friesenheimer Insel	Ackerland
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Kleingärten Friesenheimer Insel	Produktionsstätten, Lagerplätze
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Umfeld der Firma Van-Balkom-Seeliger	Grün- und Brachflächen innerhalb von Industrie- und Gewerbegebieten
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Umfeld der Klinikmüllverbrennungsanlage	Ackerland, Haus- und Kleingärten, Park- und Grünanlagen
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Umweltstudie Kupola-Ofen	Grünland, Kinderspielplätze
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Untersuchungen an der Enzaue	Dauergrünland
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastung NRW	Ackerland, Grünland, Wald, Haus- und Kleingärten, Spielplatz
Umweltbundesamt-Dioxinlabor Langen	UBA-Meßnetze alte Bundesländer	Wald, Grünland, Ackerland

Tabelle 3-5: Messprogramme zu mineralischem Oberboden mit Angabe der Bodennutzungstypen

In Abbildung 3-47 ist die zeitliche Entwicklung und Spannweite der Dioxinkonzentrationen in mineralischen Oberböden zusammengefasst. Die Darstellung beinhaltet eine Zusammenfassung des Gesamtdatenbestandes sowie eine differenzierte Darstellung von verschiedenen Probenahmezeiträumen.

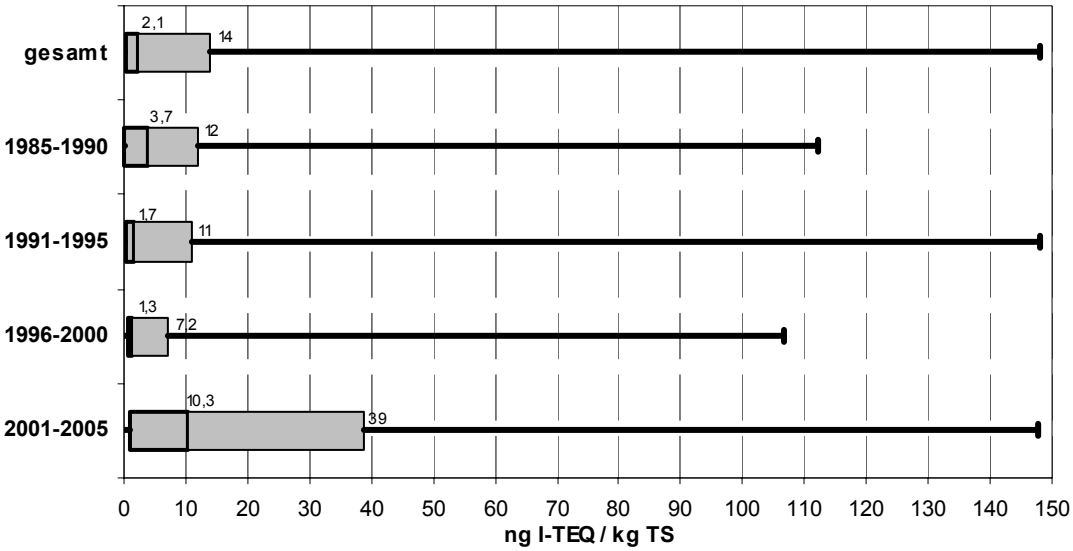


Abbildung 3-47: Zeitliche Veränderung der Dioxinkonzentrationen in Oberböden ohne besondere Belastungssituation (gesamt n=1.440, 1985-1990 n=368, 1991-1995 n=649, 1996-2000 n=284, 2001-2005 n=139)

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, liegen die mittleren Konzentrationen (Median) über einen Zeitraum von 1985 und 2000 zwischen 1,3 und 3,7 ng I-TEQ/kg TS. Zwischen 2001 und 2005 wurde ein Median von 10 ng I-TEQ/kg TS ermittelt. Die Daten aus diesem Zeitraum stammen hauptsächlich aus einem Messprogramm aus Nordrhein-Westfalen, das zwar als Dauermessprogramm konzipiert ist, aber jedes Jahr andere Standorte untersucht.

Da die Daten der letzten Jahre vornehmlich aus einem Bundesland stammen, kann nicht von einer länderübergreifenden Zunahme der Dioxinkonzentrationen in Oberböden ausgegangen werden.

Für das Kompartiment Boden sind in der Dioxin-Datenbank Daten aus nahezu allen Bundesländern gespeichert, so dass eine Gegenüberstellung nach regionalen Gesichtspunkten gewagt werden kann. In Abbildung 3-48 werden die Ergebnisse mit ihren statistischen Kennzahlen für diejenigen Bundesländer gegenübergestellt, aus denen der überwiegende Teil der Proben in der Dioxindatenbank stammt.

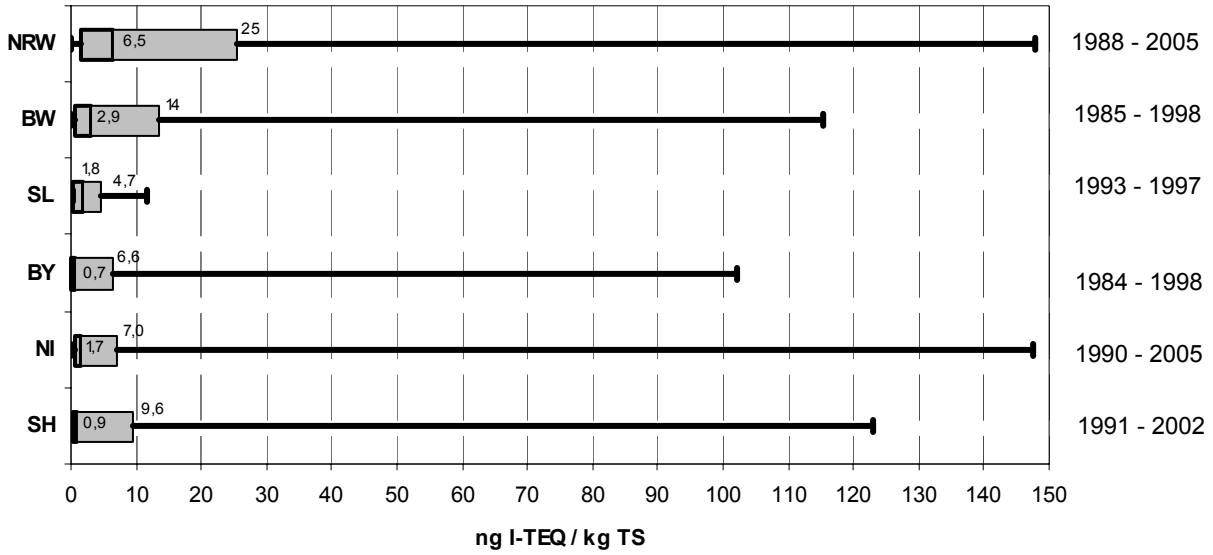


Abbildung 3-48: Vergleich der Dioxinkonzentrationen in Oberböden ohne besondere Belastungssituation
(gesamt n=1.341, Saarland n=45, Bayern n=223, Baden-Württemberg n=253, Nordrhein-Westfalen n=295, Niedersachsen n=281, Schleswig-Holstein n=244)

Wie aus der Abbildung deutlich wird liegen die mittleren Konzentrationen zwischen 0,7 und 6,5 ng I-TEQ/kg TS. Die Werte aus Nordrhein-Westfalen liegen einen Faktor 2 über den anderen Werten, was jedoch im Hinblick auf mögliche Unterschiede im Programmdesign nicht als sicherer Hinweis auf regional höhere Belastungen verstanden werden darf.

Für eine Einschätzung der ermittelten Konzentrationen scheint ein Vergleich mit den Ergebnissen des Berichts „Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden“ der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) von 2003 als sinnvoll. Der Schwerpunkt der Auswertungen in diesem Bericht lag bei Oberböden.

Da auch im LABO-Bericht Hintergrundwerte nach Bundesländern ermittelt wurden, erfolgt im Folgenden ein Vergleich der Ergebnisse getrennt nach Bundesland.

Für Baden-Württemberg wurden im LABO-Bericht als Hintergrundwerte Dioxinkonzentrationen zwischen 0,5 und 4 ng I-TEQ/kg TS (Median) bzw. 2 und 37 ng I-TEQ/kg TS (90. Perzentil) ermittelt (n=239). Die Daten stammen aus den Nutzungstypen Acker, Grünland und Wald. In der vorliegenden Auswertung (n=253) liegt der Median bei 2,9 ng I-TEQ/kg TS und der 90. Perzentil-Wert bei 14 ng I-TEQ/kg TS und damit genau in der Mitte des als Hintergrundwert festgelegten Konzentrationsbereichs. Auch diese Daten stammen aus allen drei Nutzungstypen, wobei „Wald“ mit einer geringeren Anzahl an Proben (n=18) vertreten ist.

Für Bayern wurden im LABO-Bericht als Hintergrundwerte für ländliche Gebiete und Agglomerationsräume Dioxinkonzentrationen um die 0,16 ng I-TEQ/kg TS (Acker/Grünland) und 0,3 ng I-TEQ/kg TS (Median) (Wald) ermittelt. Die 90. Perzentile liegen bei 1,1 bzw. 3,3 ng I-TEQ/kg TS (n=156). Mit einer mittleren Konzentration von 0,7 ng I-TEQ/kg TS (90. Perzentil=6,6 ng I-TEQ/kg TS) liegen die Werte in der vorliegenden Auswertung (n=223) damit mindestens um einen Faktor 2 über den angegebenen Hintergrundwerten.

Die Ursache für dieses Ergebnis ist noch nicht ganz klar.

Für Niedersachsen wurden im LABO-Bericht als Hintergrundwerte für den Nutzungstyp „Acker“ in urbanen und ländlichen Gebieten Konzentrationen von 1,2-2,85 ng I-TEQ/kg TS (Median) bzw. 2,6-3,72 ng I-TEQ/kg TS (90. Perzentil) ermittelt (n=190). Für die vorliegende Auswertung fehlen Angaben bezüglich des Nutzungstyps und des Gebietstyps weitgehend. Der Medianwert liegt mit 1,7 ng I-TEQ/kg TS jedoch im Bereich der ermittelten Hintergrundwerte, während der 90. Perzentil-Wert mit 7,0 ng I-TEQ/kg TS deutlich höher ausfällt.

Für Nordrhein-Westfalen wurden als Hintergrundwerte mittlere Dioxinkonzentrationen von 4,1 ng I-TEQ/kg TS (Acker) und 7,6 ng I-TEQ/kg TS (Grünland) mit 90. Perzentil-Werten von 6,5-30,7 ng I-TEQ/kg TS ermittelt. Dabei wurden Böden aus Acker, Grünland und Gärten in Agglomerationsräumen und ländlichen Gebieten untersucht (n=203). Mit 6,5 ng I-TEQ/kg TS (90.Perzentil-Wert = 25 ng I-TEQ/kg TS) liegen die Konzentrationen in der vorliegenden Auswertung in einer vergleichbaren Höhe. Dabei stammen die Daten überwiegend aus Acker- und Grünland aus dem verstädterten Bereich.

Für das Saarland wurden im LABO-Bericht ohne weitere Nutzungsdifferenzierung als Hintergrundwerte aus verstädterten Gebieten, Agglomerationsräumen und Räumen ohne Gebietsdifferenzierung Dioxinkonzentrationen von 1,8-3,5 ng I-TEQ/kg TS (Median) bzw. 3,5-12,8 ng I-TEQ/kg TS (90. Perzentil) angegeben (n=125). Die Ergebnisse aus der vorliegenden Auswertung (n=45) liegen mit 1,8 ng I-TEQ/kg TS (Median) und 4,7 ng I-TEQ/kg TS (90. P.) und damit im unteren Bereich des als Hintergrundwert festgelegten Konzentrationsbereichs. Dabei stammen die Daten hauptsächlich aus Acker- und Grünland aus dem verstädterten Bereich.

Für Schleswig-Holstein wurde im LABO-Bericht als Hintergrundwert ohne Differenzierung des Nutzungs- und des Siedlungstyps eine mittlere Dioxinkonzentration von 0,5 ng I-TEQ/kg TS (90. Perzentil-Wert=1,8 ng I-TEQ/kg TS) ermittelt (n=90). In der vorliegenden Auswertung liegt der Median aus allen Nutzungs- und Siedlungstypen dagegen bei 0,9 ng I-TEQ/kg TS (90. Perzentil-Wert=9,6 ng I-TEQ/kg TS). Damit liegen die Werte um einen Faktor 2 (Median) bzw. einen Faktor 5 (90. Perzentil) über den angegebenen Hintergrundkonzentrationen. Die Ursache für dieses Ergebnis ist noch nicht ganz klar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse aus Abbildung 3-48 bis auf wenige Ausnahmen in einer ähnlichen Dimension liegen wie die für das jeweilige Bundesland errechneten Hintergrundwerte.

Auswertung nach Boden-Nutzungstyp

Um eine differenziertere Auswertung zu ermöglichen, wurde der Datensatz nach übergeordneten Bodennutzungstypen differenziert ausgewertet. Dabei ist Grünland mit 629 Probendatensätzen am häufigsten in der Datenbank vertreten (Wald = 182, Ackerland = 243).

Eine Übersicht der zum Teil detailliert angegebenen Nutzungsform und eine Zusammenfassung der für die Auswertung gebildeten Gruppen wird in Tabelle 3-6 dargestellt.

Übergeordnete Bodennutzung	Detaillierte Bodennutzung (nach der Dioxin-Datenbank)
Ackerland	Ackerland, Futterpflanzen, Getreide, Mais, Brache, Gemüse, Hackfrüchte
Grünland	Dauergrünland, Wiese, Weide, Rasen- und Wiesenflächen, Park- und Grünanlagen
Wald	Laubwald, Nadelwald, Mischwald, Wald und Gehölze

Tabelle 3-6: Zusammenfassung von Bodennutzungsarten für die Auswertung von Oberböden

In Abbildung 3-49 werden die statistischen Kennzahlen für PCDD/PCDF der einzelnen Nutzungstypen gegenübergestellt.

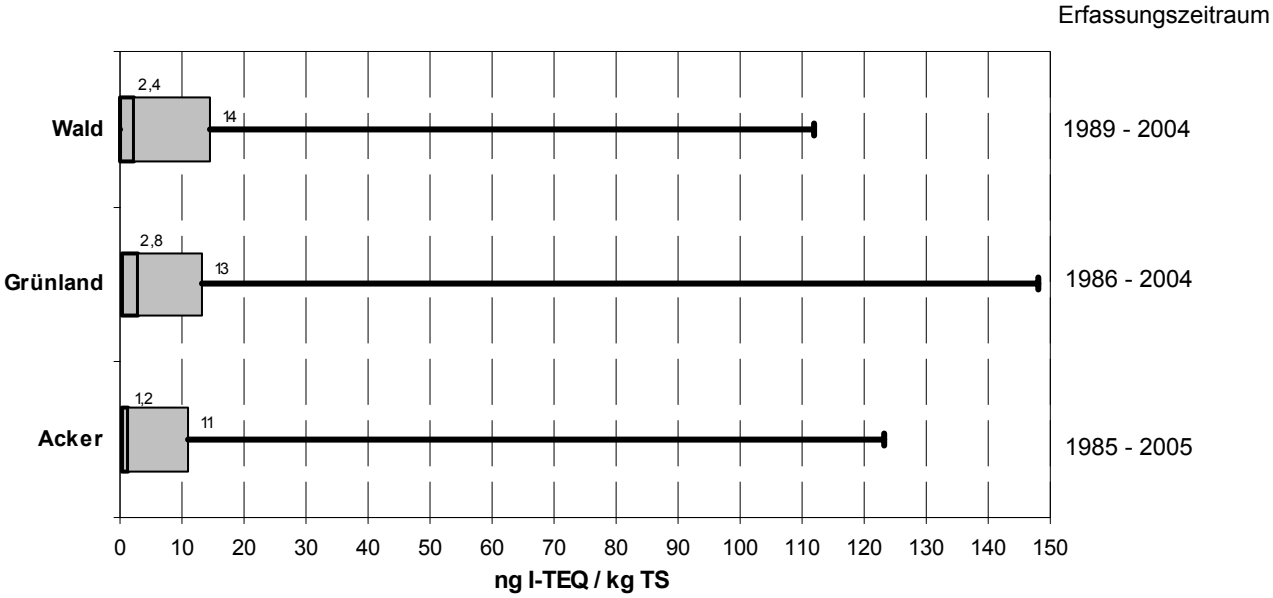


Abbildung 3-49: Dioxinkonzentrationen in Oberböden in Abhängigkeit vom Nutzungstyp (gesamt n=1.054, Wald n=182, Grünland n=629, Acker n=243)

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, liegen die durchschnittlichen Belastungen in einem engen Bereich mit leicht höheren Werten für Grünland und Wald, wie sie auch in anderen Arbeiten beschrieben werden. Dies ist vermutlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass in bearbeiteten Böden (Acker) die eingetragenen Dioxine stärker verteilt werden, so dass die Konzentrationen sinken.

Auswertung nach siedlungsstrukturellem Gebietstyp

Abbildung 3-50 zeigt die Ergebnisse der Auswertung getrennt nach siedlungsstrukturellem Gebietstyp.

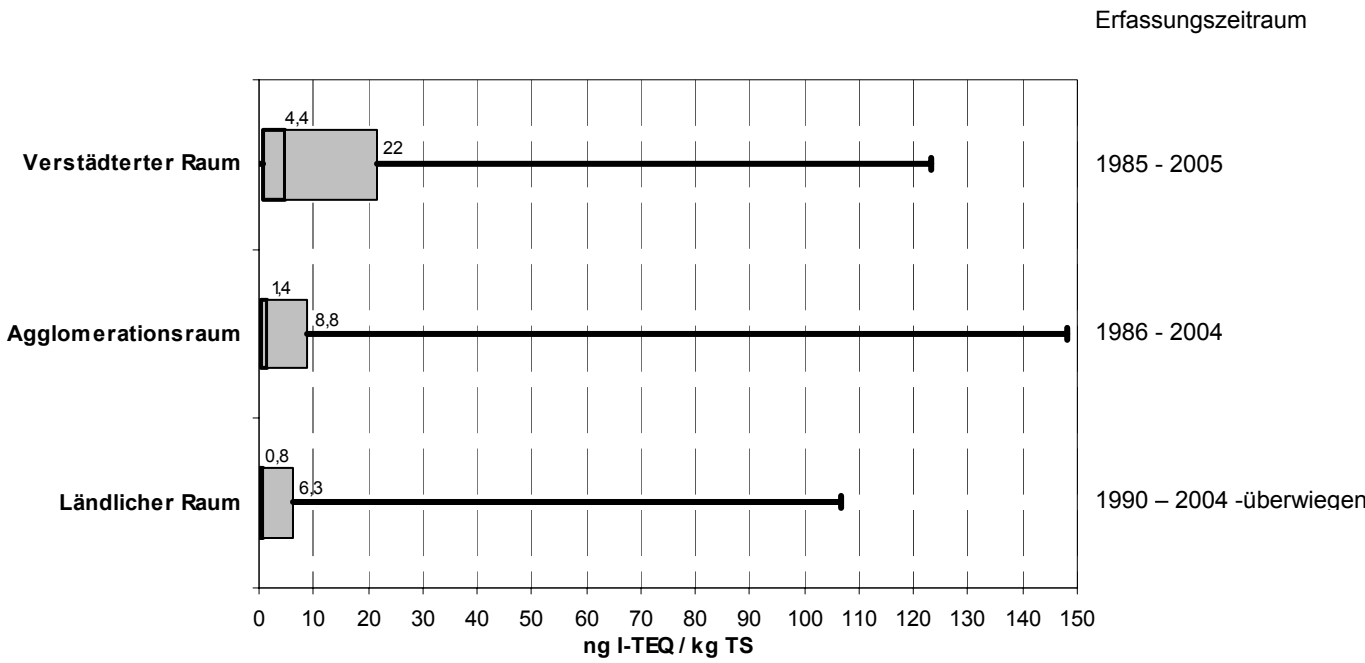


Abbildung 3-50: Dioxinkonzentrationen in mineralischen Oberböden unter Berücksichtigung des Gebietstyp (Proben ohne besondere Belastungssituation) (gesamt n=1.161, Verstädterter Raum n=587, Agglomerationsraum n=310, Ländlicher Raum n=264)

Wie aus der Darstellung ersichtlich, wurden im verstädterten Raum hinsichtlich des Durchschnittswerts und der 90. Perzentile im Vergleich zu den anderen Gebietstypen deutlich höhere Werte ermittelt. Während im verstädterten Raum ein Median von 4,4 ng I-TEQ/kg TS (90. Perzentil = 22 ng I-TEQ/kg TS) ermittelt wurde, liegen die mittleren Konzentrationen der Siedlungstypen „Agglomerationsraum“ und „Ländlicher Raum“ unter 1,4 ng I-TEQ/kg TS. Die Konzentrationen aus dem verstädterten Raum unterscheiden sich signifikant (U-Test nach Mann-Whitney) von den Siedlungstypen „Agglomerationsraum“ und „Ländlicher Raum“. In allen drei Gebietstypen wurden alle 3 Nutzungstypen beprobt (wobei der Nutzungstyp Wald allgemein weniger vertreten ist).

Im Vergleich zu organischen Auflagen fällt auf, dass die Belastung der Proben aus dem ländlichen Raum für Oberböden deutlich am niedrigsten liegt. Dies ist vermutlich vor allem auf den bei Nutzungstypen erwähnten Effekt der Bodenverarbeitung auf Ackerflächen zurückzuführen; während im städtischen Bereich vor allem Grünland beprobt wurde.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Gesamtdatenbestand zu Oberböden (A-Horizonte) in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Einzelkongeneren. Für die Auswertung standen damit 1.140 Probendatensätze zu Verfügung.

In Abbildung 3-51 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

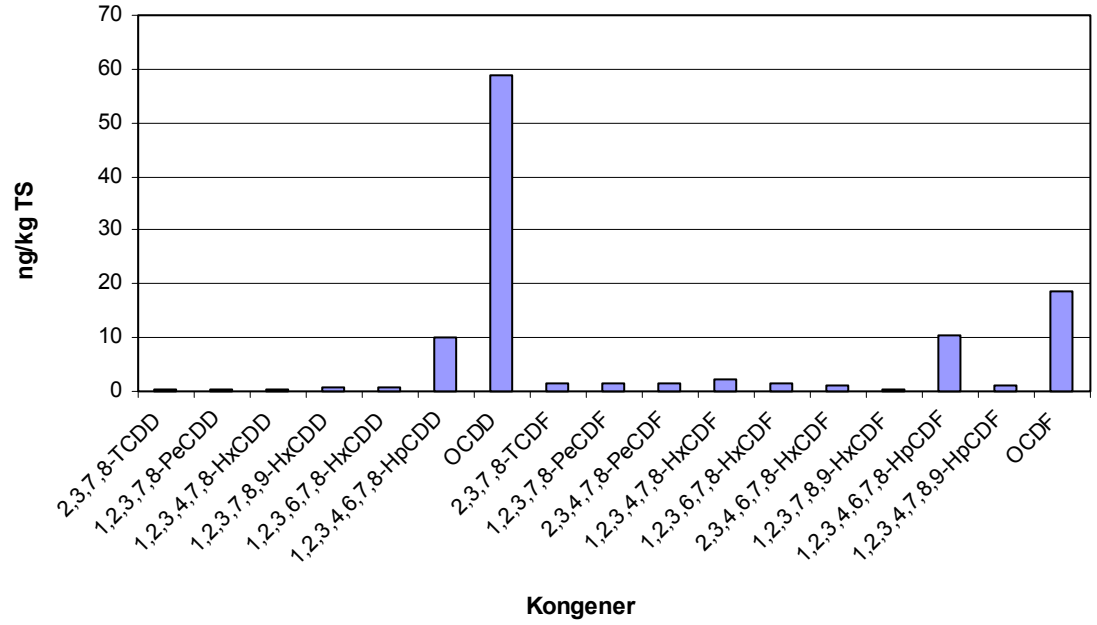


Abbildung 3-51: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Oberböden in Deutschland (n=1.140; Erfassungszeitraum 1985 - 2005)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominieren in Oberböden vor allem die hepta- und octachlorierten Dioxin- und Furankongenere, allen voraus OCDD. Damit zeigen Oberböden wie auch organische Auflagen Ähnlichkeiten mit dem Verteilungsmuster aus Immissions- und Depositionsproben. Allerdings sind die Konzentrationen deutlich niedriger und die Konzentrationsunterschiede zwischen OCDD auf der einen und HpCDD, HpCDF und OCDF auf der anderen Seite sind bei weitem nicht so groß. Im 3. und 4. Bericht der BLAG sind keine Vergleichsmuster enthalten.

3.3.1.3 **Mineralischer Unterboden (B-Horizonte)**

Schadstoffkonzentrationen in B-Horizonten aus Hintergrundproben könnten Hinweise über eventuelle Verlagerungen in tiefere „Bodenschichten“ liefern. Signifikante zeitliche Trends wären hier insbesondere aus Sicht des nachhaltigen Bodenschutzes von Bedeutung. Zur Auswertung standen jedoch lediglich 39 Proben ohne besondere Belastungssituation zur Verfügung. Gegenüber dem 3. Bericht der BLAG Dioxine wurde der Datenbestand damit lediglich um 8 zusätzliche Datensätze erweitert. Auf eine weitergehende Differenzierung wurde daher verzichtet.

In Tabelle 3-7 sind die Messprogramme, in denen mineralischer Unterboden untersucht wurde, mit Angabe der ausführenden Institution aufgelistet.

	Institution	Name des Messprogramms
1	Bayerisches Geologisches Landesamt	Bodendauerbeobachtung Bayern
2	Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Institut für Hygiene	Bodendauerbeobachtung der Freien und Hansestadt Hamburg
3	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	Boden-Dauerbeobachtungsprogramm des Landes Hessen
4	Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig - Holstein	Bodenbelastungskartaster Schleswig - Holstein
5	Umweltbundesamt-Dioxinlabor Langen	UBA-Meßnetze alte Bundesländer
6	Umweltbundesamt-Dioxinlabor Langen	UBA-Meßnetze neue Bundesländer

Tabelle 3-7: Messprogramme mineralischer Unterboden

In Abbildung 3-52 werden die Dioxinkonzentrationen mit den statistischen Kennzahlen dargestellt.

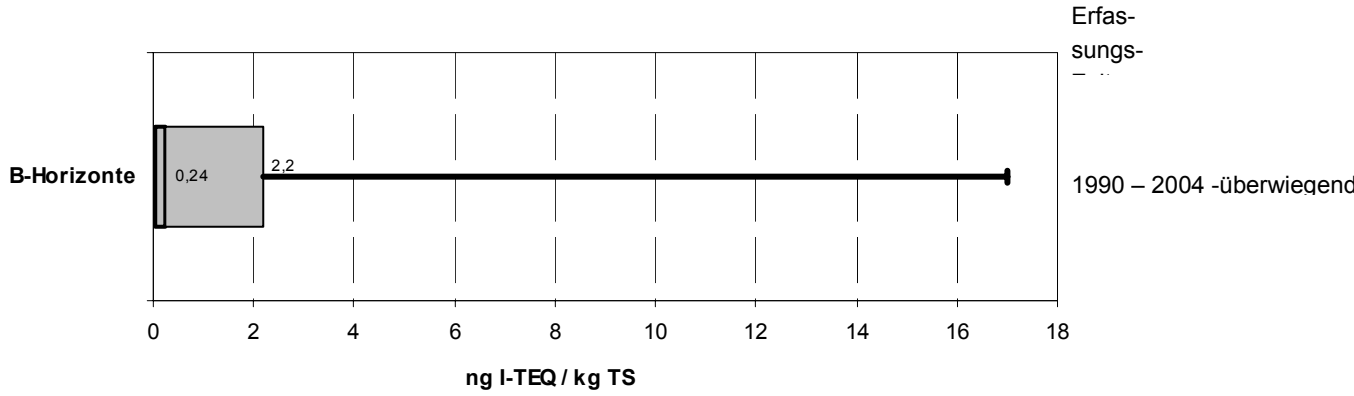


Abbildung 3-52: Dioxinkonzentrationen in B-Horizonten ohne besondere Belastungssituation (n=39)

Die Auswertung der gespeicherten Daten ergibt für Unterböden eine durchschnittliche PCDD/PCDF-Konzentration von 0,24 ng I-TEQ/kg TS (Median), der 90. Perzentil-Wert liegt unter 2,2 ng I-TEQ/kg TS.

Im Vergleich zu den Oberböden erscheinen diese Werte sehr niedrig. Aufgrund der geringen Probenmenge sind Rückschlüsse aus diesen Zahlen jedoch nur sehr bedingt möglich. Für zukünftige Untersuchungen sollten größere Mengen an Proben gewonnen werden.

Im Vergleich zu den Ergebnissen des 3. Berichts der BLAG Dioxine (Median 0,5 ng I-TEQ/kg TS) ist die durchschnittliche Belastung aus die Hälfte zurückgegangen. Dies ist mit Sicherheit nicht nur ein Effekt der zusätzlichen Datensätze, sondern vor allem auf Korrekturen der gespeicherten Altdaten zurückzuführen.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Gesamtdatenbestand zu Unterboden in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Da alle Datensätze hinsichtlich der Anzahl an Kongeneren vollständige Messdaten lieferten, mussten keine Datensätze ausgeschlossen werden. Für die Auswertung standen damit 39 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-53 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

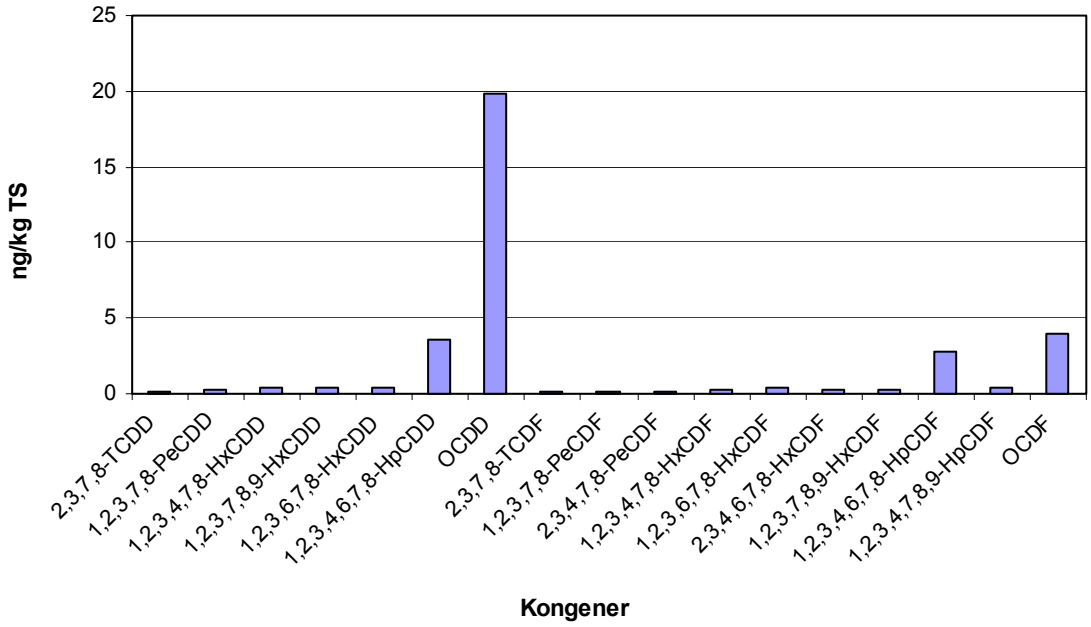


Abbildung 3-53: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Unterböden in Deutschland (unbelastete Proben; n=39; Erfassungszeitraum: 1990 - 2004)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominieren in Unterböden wie in den anderen Bodenhorizonten vor allem die langlebigen hepta- und octachlorierten Dioxin- und Furankongenere, allen voraus OCDD. Damit zeigen auch Unterböden Ähnlichkeiten mit dem Verteilungsmuster aus Immissions- und Depositionsproben. Allerdings sind die Konzentrationen noch einmal deutlich niedriger und die Konzentrationsunterschiede zwischen OCDD auf der einen und HpCDD, HpCDF und OCDF auf der anderen Seite weiter reduziert. Im 3. oder 4. Bericht der BLAG sind keine Vergleichsmuster enthalten.

Bodenhorizonte im Vergleich

Für eine abschließende Bewertung der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Bodenproben ohne besondere Belastungssituation sind in Abbildung 3-54 die statistischen Parameter (Median, 90.-Perzentil, Minimum- und Maximum-Wert) von Boden als Summenparameter, von Oberboden und von organischen Auflagen gegenübergestellt.

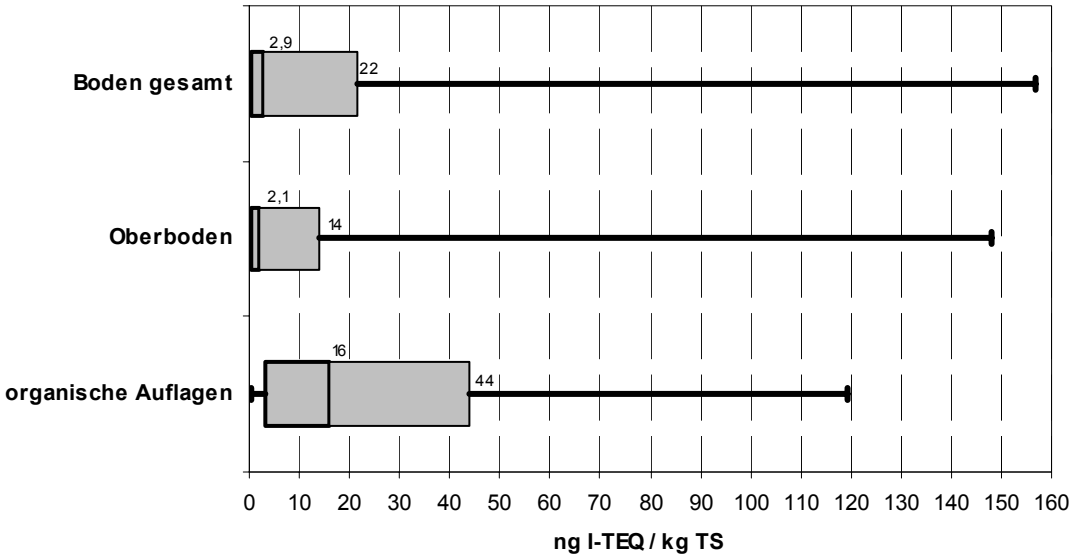


Abbildung 3-54: Dioxinkonzentrationen in terrestrischen Böden in Deutschland (Boden gesamt n=2.199, Oberboden n=1.440, organische Auflagen n=219)

Aus der Darstellung wird deutlich, dass die Ergebnisse für den Gesamtboden aufgrund der sehr viel höheren Probenzahlen von Oberböden dominieren. Des Weiteren wird deutlich, dass die PCDD/PCDF-Konzentrationen in organischen Auflagen bezogen auf die Masse etwa um einen Faktor 7 über denen der Oberböden liegen.

Aufgrund der geringen Datenmenge sind die Unterböden in dieser Übersicht nicht enthalten. Mit einem Medianwert von 0,2 ng I-TEQ/kg TS lägen sie jedoch ihrerseits um einen Faktor 10 unterhalb der Oberbodenwerte, was angesichts der höheren Belastung in früheren Zeiten als fragwürdig erscheint.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Analysenergebnisse für PCDD/PCDF in der Dioxin-Datenbank auf Masse bezogen sind.

Aufgrund der erheblich abweichenden Dichte organischer Auflagen repräsentieren diese jedoch im Vergleich zu mineralischen Oberböden pro Masseneinheit eine wesentlich größere Probenahmefläche bzw. ein größeres Probenahmevolumen und damit größere potentielle Schadstoffinput-Einheiten, wodurch die Belastung von organischen Auflagen überschätzt wird. Umgekehrt ist in Unterböden das in der Analyse verwendete Probenvolumen aufgrund von Verdichtungsprozessen möglicherweise deutlich geringer.

Um die Ergebnisse von organischen Auflagen, Oberböden und Unterböden vergleichbarer zu machen, könnte oder sollte deshalb die Bodendichte herangezogen werden, um so zu volumen- bzw. flächenbezogenen Daten zu gelangen. Streng genommen müsste die Lagerungsdichte, also Masse pro Einheitsfläche und Einheitstiefe, eingesetzt werden um hier zu realen „inputflächenbezogenen“ Werten zu kommen.

Weitere Untersuchungen mit verstärkter Berücksichtigung der Bodendichte sollten durchgeführt werden, um Zukunft realistischere Vergleiche zu ermöglichen.

3.3.2 Boden-PCDD/PCDF (belastet)

In der Dioxin-Datenbank wird die Kennzeichnung von Proben, die unter besonderen Belastungssituationen entnommen wurden, ermöglicht. Für die Kennzeichnung besonderer Belastungssituationen stehen mehrere Möglichkeiten aus folgenden Eingabebereichen zur Verfügung:

- Anlass der Untersuchung: Altlastenuntersuchung, Störfalluntersuchung
- Ziel der Untersuchung: Besondere Belastungssituation, Ursache
- Standortdaten: Probenahmegelände als Altlast eingestuft, dioxinrelevantes Industriegebiet, dioxinrelevante Altanlage, Verkehrswege, Altlastenverdachtsstandort, Klärschlammaufbringung, andere Belastung
- Probenahme: Verdachtsprobe, Ursache

Diese Angaben treffen Aussagen über mögliche Belastungssituationen, sagen aber nicht, ob die entsprechende Probe tatsächlich erhöhte Konzentrationen aufweist.

In der Dioxin-Datenbank stehen nach der Aktualisierung 1.322 Probendatensätze zur Verfügung, bei denen eine besondere Belastung angegeben war.

Abbildung 3-55 gibt einen Überblick über die dabei ermittelten Dioxinkonzentrationen. Zwei Ausreißer-Werte mit einer Belastung von 26.841 und 142.865 ng I-TEQ/kg TS sind nicht in der Abbildung dargestellt. Diese Ausreißer wurden in der Datenbank entsprechend gekennzeichnet und sind in der Auswertung nicht berücksichtigt.

Damit stehen für die Auswertung prinzipiell 1.322 Datensätze aus den Jahren 1988 bis 2005 zur Verfügung. Die Datensätze verteilen sich auf die Kategorien:

- belastet (n=1.322, beprobte Jahre=1988-2005),
- Industrieanlage (n=61, beprobte Jahre=1992-1995, 2003),
- Altlasten (n=89, beprobte Jahre=1990, 1993),
- Altanlagen (n=229, beprobte Jahre=1989-1994),
- Verkehr (n=372, Jahre=1992-2005)

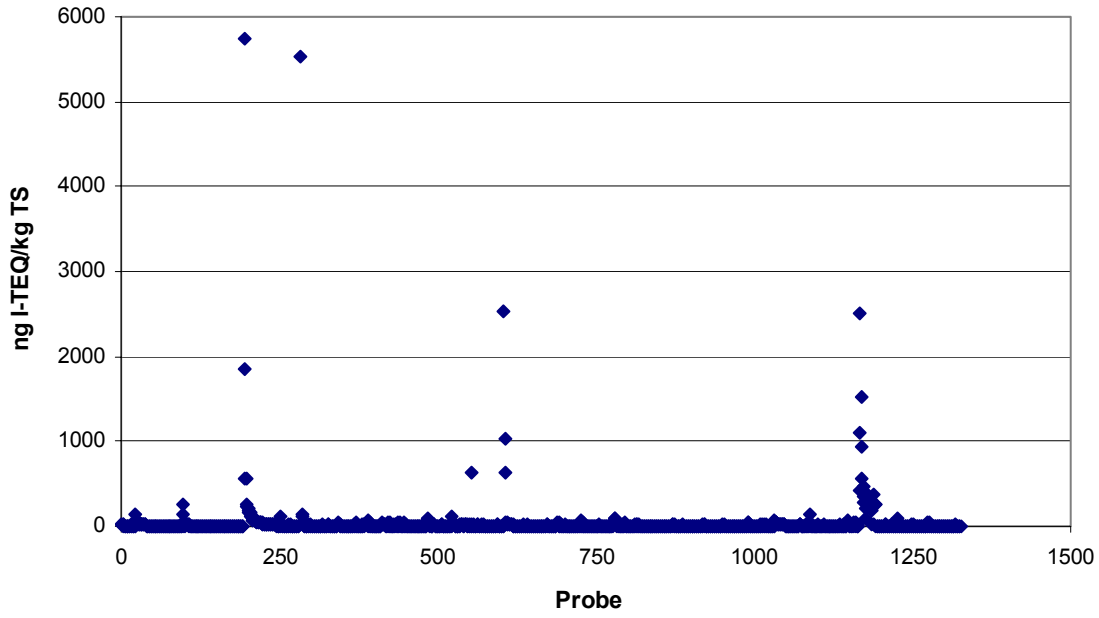


Abbildung 3-55: Übersicht der Dioxinkonzentrationen in terrestrischen Böden mit besonderer Belastungssituation (ng I-TEQ/kg TS ohne Berücksichtigung der Nachweisgrenze; n=1.322)

Wie aus der Darstellung ersichtlich liegt die überwiegende Zahl der Messwerte in einem engen Konzentrationsbereich. Die mittlere PCDD/PCDF-Konzentration für belastete Böden liegt sogar nur bei 3,05 ng I-TEQ/kg TS und damit lediglich etwas höher als die mittlere Dioxinkonzentration in unbelasteten Böden (2,85 ng I-TEQ/kg TS).

Abbildung 3-56 zeigt eine vergleichende Übersicht über Durchschnittskonzentrationen und Spannweiten in Bodenproben ohne besondere Belastungssituation und für verschiedene Kategorien von angegebenen Belastungssituationen.

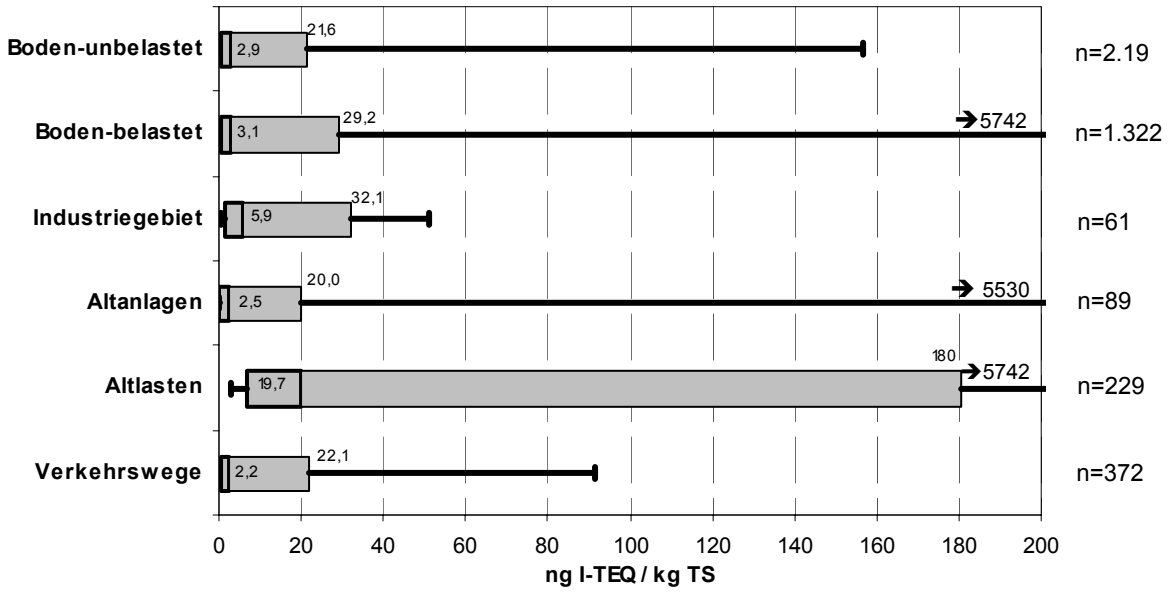


Abbildung 3-56: Übersicht und Spannweiten der Dioxinkonzentrationen (ng I-TEQ/kg TS) in terrestrischen Böden in Abhängigkeit von der Belastungssituation

Vergleicht man Mediane und 90.-Perzentile, findet man bis auf die Kategorie Altlasten kaum Unterschiede zwischen „belasteten“ und „unbelasteten“ Böden.

Lediglich in der Kategorie Industriegebiet liegen Mittelwert und 90.-P. etwas höher; der Maximalwert aus „unbelasteten“ Böden liegt demgegenüber jedoch noch einmal deutlich höher.

Es stellt sich daher die Frage, ob die gegenwärtig angewendeten Kriterien für eine Differenzierung zwischen belasteten und unbelasteten Proben und die Praxis ganze Messprogramme der einen oder anderen Kategorie zuzuordnen aussagekräftige Resultate erbringen kann. Eine stärkere Differenzierung und eine Überarbeitung der Klassifikation auf der Basis der Empfehlungen zur Gebietsdifferenzierung auf Gemeindeebene aus dem Bericht der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz [3] oder ein stärkerer Bezug auf den Belastungsgrad der einzelnen Bodenprobe könnte hier vielleicht hilfreich sein.

3.3.3 Boden-PCB (unbelastet)

Im Kompartiment Boden sind insgesamt 274 Probendatensätze aus sechs Messprogrammen („Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)“, „Bodenbelastungskartaster Schleswig – Holstein“, „Coplanare PCB in Hamburger Böden“, „Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastung NRW“, „Klärschlammdüngung - Eintrag von PCDD, PCDF und PCB in die Nahrungskette“, „PAK/PCB in urbanen Böden Bayreuths“) gespeichert, bei denen dioxinähnliche PCB gemessen wurden. Für eine Auswertung des PCB-TEQ stehen allerdings nur 6 Datensätze zur Verfügung, da bei allen restlichen Proben für weniger als 70% der 12 Einzelkongenere Analysenergebnisse angegeben waren. Damit wird auf eine Auswertung verzichtet.

Für 3.466 der im Kompartiment Boden gespeicherten Probendatensätze sind Messwerte für Indikator-PCB gespeichert. Davon wurden 2.970 Datensätze als unbelastet gekennzeichnet.

Die Daten stammen aus 10 Messprogrammen aus dem Zeitraum von 1989 bis 2005 (siehe Tabelle 3-3).

Bei 2 Messprogrammen („Organ. Problemstoffe (PCB und PCDD/F) in Böden Bayerns“ und „Bodenbelastungskartaster Schleswig – Holstein“) liegt die überwiegende Zahl der Werte jedoch unter der angegebenen Nachweisgrenze.

Im Messprogramm „Organ. Problemstoffe (PCB und PCDD/F) in Böden Bayerns“ betrifft dies 162 Probendatensätze zwischen 1989 und 1990. Die Nachweisgrenze lag bei 1 µg/kg TS. Im Messprogramm „Bodenbelastungskartaster Schleswig – Holstein“ sind 258 Probendatensätze zwischen 1991 und 1995 betroffen. Die Nachweisgrenzen lagen hier bei 5 und 10 µg/kg TS.

Bei 614 Proben fehlte die Kennzeichnung belastet oder unbelastet.

Damit würden nur 1.936 Proben nach strengen Qualitätsstandards für eine Auswertung geeignet sein. Gleichzeitig würden jedoch 1034 Probendatensätze (zum Teil nur aufgrund von „Formfehlern“) unberücksichtigt bleiben.

Deshalb wurde entschieden, die Auswertung zweigleisig durchzuführen. In einer ersten Auswertung werden alle 1.034 Datensätze mit „Defiziten“ von der Auswertung ausgeschlossen und anschließend nach dem üblichen Prozedere die Konzentrationsverteilung bestimmt.

In einem zweiten Schritt erfolgt die Auswertung unter Einbezug aller Daten.

Dabei werden Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze mit ½ Bestimmungsgrenze berücksichtigt. Probendatensätze ohne Klassifizierung belastet/unbelastet werden anhand anderer enthaltener Informationen zugeordnet. Datensätze mit der Information „Überschwemmungsgebiet“ oder „Aschebeimengung“ wurden als belastet eingestuft. Andere Datensätze (n=589) als unbelastet. Eine Auswertung mit und ohne Bestimmungsgrenze ist in diesem Fall nicht möglich, da alle Daten, die unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, automatisch mit halbem Wert erscheinen.

In Abbildung 3-57 sind die PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB[18]) für die erste Auswertung dargestellt. Ausreißerwerte[19] sind durch Kreise markiert.

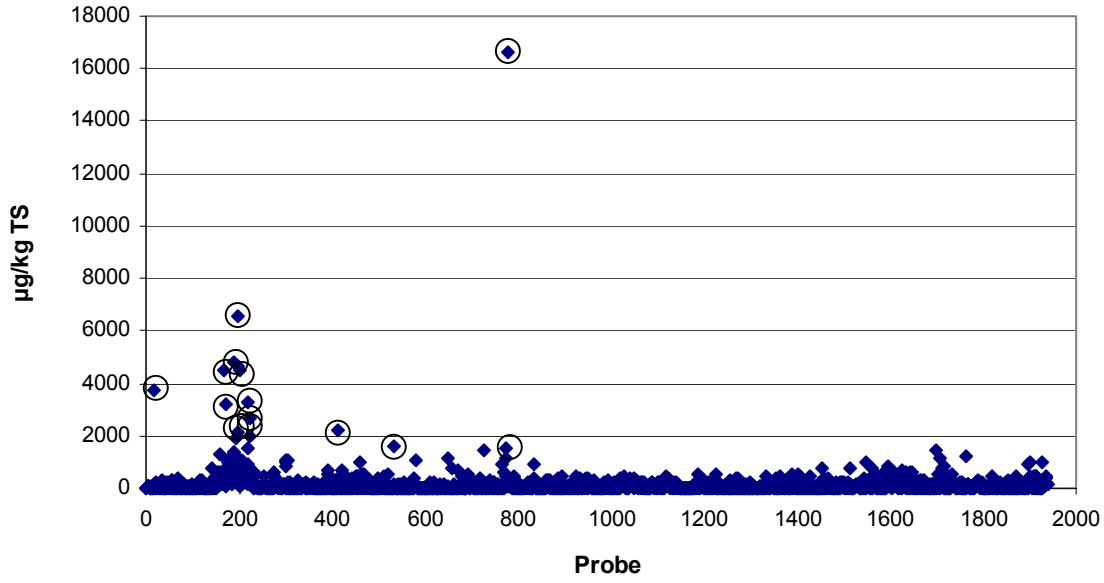


Abbildung 3-57: PCB-Konzentrationen in terrestrischen Böden ohne besonderer Belastungssituation (Gesamt-PCB; Ausreißer markiert; n=1.936)

17 Datensätze wurden als Ausreißer identifiziert. Damit beruht die Berechnung der PCB-Konzentration in dieser Auswertung auf 1.919 Probendatensätzen.

Wie aus der Abbildung deutlich wird, liegen die PCB Konzentrationen im Allgemeinen deutlich unter 2.000 µg/kg TS. Als mittlere Belastung (Median) ergibt sich bezogen auf Gesamt-PCB ein Wert von 34 µg/kg TS (PCB_6 = 6,8 µg/kg TS).

Abbildung 3-58 zeigt die Ergebnisse der zweiten Auswertung. Ausreißerwerte (n=26) sind durch Kreise markiert.

[18] Σ 6PCB x 5

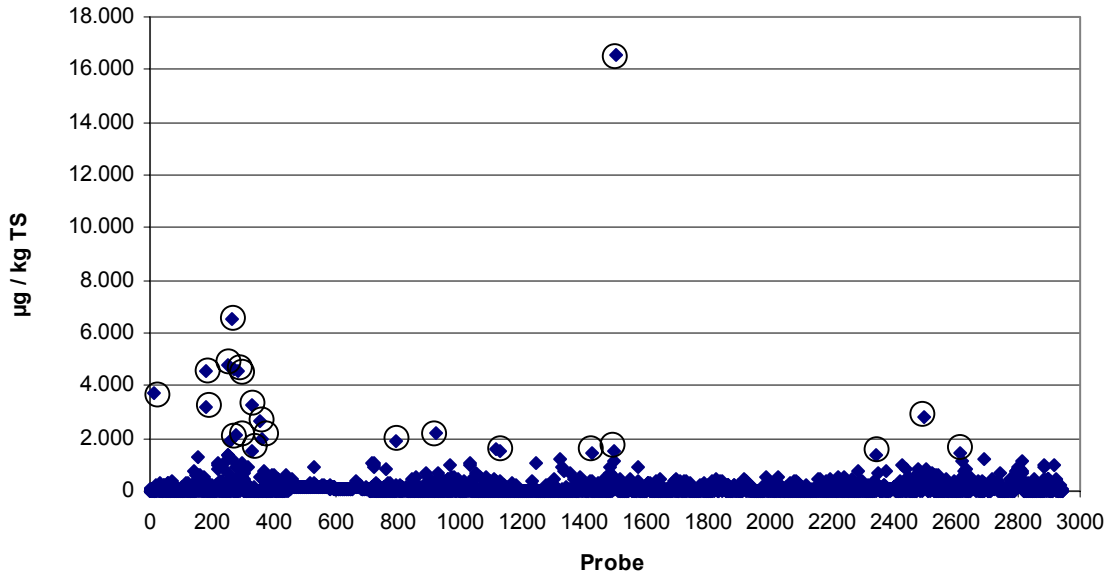


Abbildung 3-58: Übersicht der PCB-Konzentrationen in terrestrischen Böden ohne besonderer Belastungssituation (µg/kg TS – Gesamt-PCB mit halber Nachweisgrenze; Ausreißer markiert; n=2.945)

26 Probendatensätze wurden als Ausreißer identifiziert. Damit basiert die Berechnung des Gesamt-PCB in diesem Fall auf 2.919 Probendatensätzen.

Als mittlere Belastung errechnet sich in diesem Fall ein Wert von 37,5 µg/kg TS (PCB_6 = 7,5 µg/kg TS). Diese Differenz ist vermutlich vornehmlich auf die hohen Bestimmungsgrenzen aus dem Messprogramm aus Schleswig-Holstein zurückzuführen. Da es sich dabei um relativ alte Messwerte handelt (1992-95) wird im Weiteren das Ergebnis der ersten Auswertung zugrunde gelegt.

Auswertung zeitlicher Trends

Eine Auswertung nach zeitlichen Trends wurde nicht durchgeführt, da sich die einzelnen Messprogramme zeitlich kaum überlappen, so dass eine Differenzzierung nach Jahren einer Differenzierung der Messprogramme entsprechen würde.

Auswertung nach Nutzungstyp und Bodenhorizont

In Abbildung 3-59 werden die statistischen Kennzahlen der PCB-Konzentrationen in Abhängigkeit von Bodenhorizonten und Bodennutzungstypen dargestellt.

[19] Ermittelt über Nalimov-Test (P=99%)

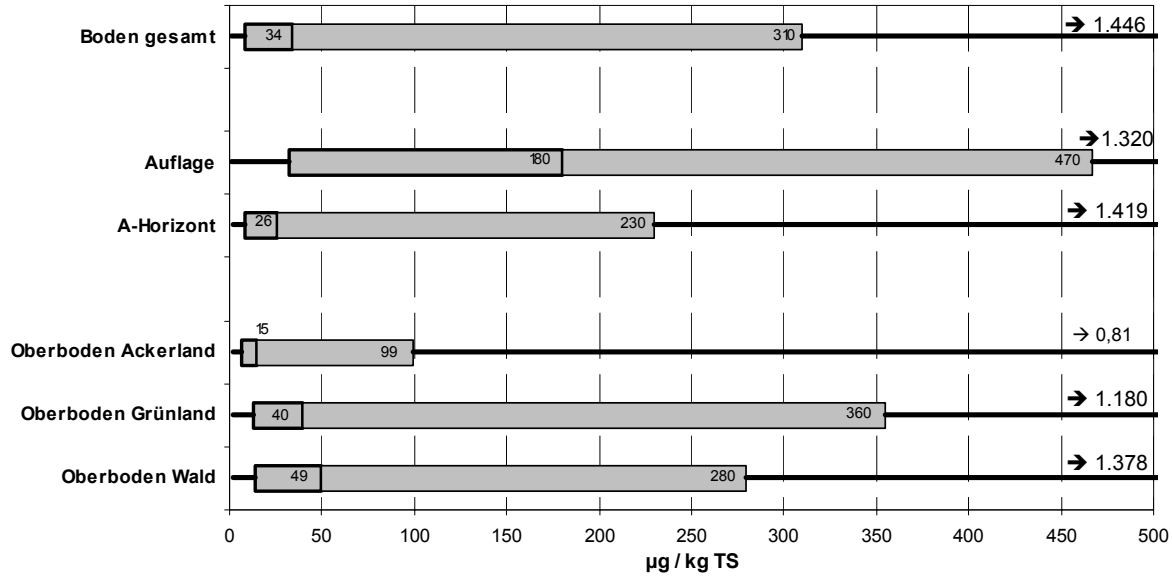


Abbildung 3-59: PCB-Konzentrationen in Bodenproben in Abhängigkeit von Bodenhorizont und Bodennutzungstyp
(Gesamt-PCB; Boden gesamt n=1.921, Auflage n=356, A-Horizont n=1.416, Oberboden Ackerland n=680, Oberboden Grünland n=389, Oberboden Wald n=341)

Wie auch schon bei der Auswertung der Dioxinkonzentrationen ersichtlich, weisen die organischen Auflagen deutlich höhere PCB-Konzentrationen als mineralische Oberböden auf. Hinsichtlich der Differenzierung nach Bodennutzungstypen lässt sich erkennen, dass die Gesamt-PCB[20]-Konzentrationen in Ackerland mit einem Median von 15 µg/kg TS am niedrigsten liegen. In Grünland liegen die Durchschnittswerte bei 40 µ/kg TS und in Waldproben wurde ein Median von 49 µg/kg TS errechnet.

Ausgedrückt in PCB_6 entspricht dies in Ackerland einem Median von 3 µ/kg TS, in Grünland von 8 µ/kg TS und in Waldproben einem Median von 9,8 µ/kg TS.

Die möglichen Hintergründe für diese Befunde sind im korrespondierenden Kapitel für Dioxine beschrieben.

Im Folgenden findet sich ein Vergleich mit den - im Bericht „Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden“ der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) für 2003 beschriebenen - Hintergrundwerten für PCB.

Die Gegenüberstellung erfolgt getrennt für die Nutzungstypen Acker, Grünland und Wald und berücksichtigt Unterschiede für verschiedene Bundesländer.

Um die Werte miteinander vergleichen zu können, sind die Werte angegeben als PCB_6.

Eine Differenzierung nach Gebietstypen wurde nicht vorgenommen.

[20] Σ6 PCB x 5

Für den Nutzungstypen „Acker“ wurden im LABO-Bericht (n=>900) mittlere Konzentrationen zwischen <1 µg/kg TS (Baden-Württemberg, Rheinland-Pfalz) und 20 µg/kg TS (Bayern) ermittelt, wobei in dem Großteil der Bundesländer eine mittlere Konzentration von 3 µg/kg TS nicht überschritten wird. Die 90. Perzentil-Werte liegen zwischen 3 und 154 µg/ kg TS.

In der vorliegenden Auswertung (n=680) liegt der Median bei 3 µg/kg TS und der 90. Perzentil-Wert bei 20 µg/kg TS und damit genau in dem Bereich des als Hintergrundwert festgelegten Konzentrationsbereichs.

Für den Nutzungstyp „Grünland“ wurden im LABO-Bericht (n=>600) mittlere Konzentrationen zwischen <1 µg/kg (Baden-Württemberg) und 25 µg/kg TS (Niedersachsen) angegeben. Die 90. Perzentil-Werte lagen zwischen 3,5 µg/kg und 103,4 µg/kg TS. Aus den für eine Auswertung geeigneten Daten aus der Dioxin-Datenbank (n=389) wurde eine mittlere Dioxinkonzentration von 8 µg/kg TS (90. Perzentil-Wert=70 µg/kg) ermittelt.

Für den Nutzungstyp „Wald“ wurden im LABO-Bericht (n=>600) mittlere Konzentrationen zwischen 2 µg/kg (Baden-Württemberg, Rheinland-Pfalz) und 15 µg/kg TS (Nordrhein-Westfalen) bzw. 90. Perzentil-Werte zwischen 6,5 und 107 µg/kg TS ermittelt. Die mittlere Dioxinkonzentration in Waldoberböden in der vorliegenden Auswertung (n=341) liegt bei 10 µg/kg TS (90. Perzentil-Wert=60 µg/kg TS).

Damit liegen für alle Nutzungstypen, die in der vorliegenden Auswertung ermittelten Werte, im Bereich der als Hintergrundbelastung angegebenen Werte.

3.3.4 Boden-PCB (belastet)

496 der im Kompartiment Boden auf Indikator PCB untersuchten Proben sind als belastet klassifiziert. In zwei Messprogrammen („Bodenzustandsbericht Rheinland-Pfalz“ (Erfassungszeitraum: 1997-2001) und „Organ. Problemstoffe (PCB und PCDD/F) in Böden Bayerns (Erfassungszeitraum: 1989-1990)“ liegen viele Werte (n=288) unter einer Nachweisgrenze von 1 bzw. 2 µ/kg TS. Die Zahl der Probendatensätze mit Werten unterhalb der BG liegt also >50%. Ein Ausschluss würde das Ergebnis damit deutlich verfälschen.

Wie für unbelastete Proben wird deshalb eine doppelte Auswertung durchgeführt.

In Abbildung 3-60 sind die PCB-Konzentrationen von Proben dargestellt, deren Messwerten überwiegend oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Ausreißerwerte[21] sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

[21] Ermittelt über Nalimov-Test (P=99%)

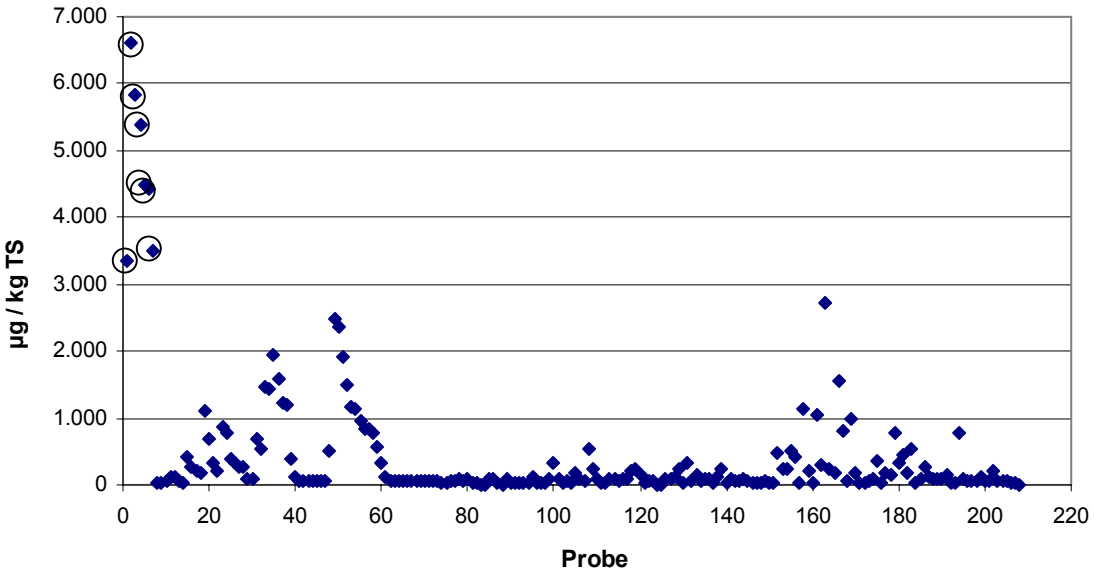


Abbildung 3-60: PCB-Konzentrationen in belasteten Böden (Gesamt-PCB; Ausreißer markiert; n=208)

7 Ausreißer wurden identifiziert. Damit basieren die Berechnungen der Konzentrationen damit auf 201 Probendatensätzen. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, liegen die meisten Werte unterhalb von 1.000 µg/kg TS. Die mittlere Belastung (ausgedrückt als Gesamt-PCB[22]) liegt in dieser Auswertung jedoch bei 86,65 µg/kg TS (PCB_6 =17,33 µg/kg TS) und damit deutlich höher als der Median der unbelasteten Proben von 34 µg/kg TS. Das Verhältnis von belasteten zu unbelasteten Proben läge damit bei ungefähr 2,5 zu 1. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Konzentration in den belasteten Proben damit überschätzt wird.

In einer zweiten Auswertung werden alle Proben berücksichtigt. Werte unter der Bestimmungsgrenze sind mit ½ BG berücksichtigt. Die Auswertung enthält außerdem. 25 Probendatensätze, die aufgrund der Zusatzinformation „Überschwemmungsgebiet“, „Aschebeimischung“ als möglicherweise belastet eingestuft wurden.

Abbildung 3-61 zeigt die PCB-Konzentrationen bei Berücksichtigung aller Datensätze. Durch einen statistischen Ausreißer-Test nach Nalimov (P=99%) identifizierte Werte sind durch einen Kreis gekennzeichnet. 12 Werte wurden identifiziert.

[22] Σ6 PCB x 5

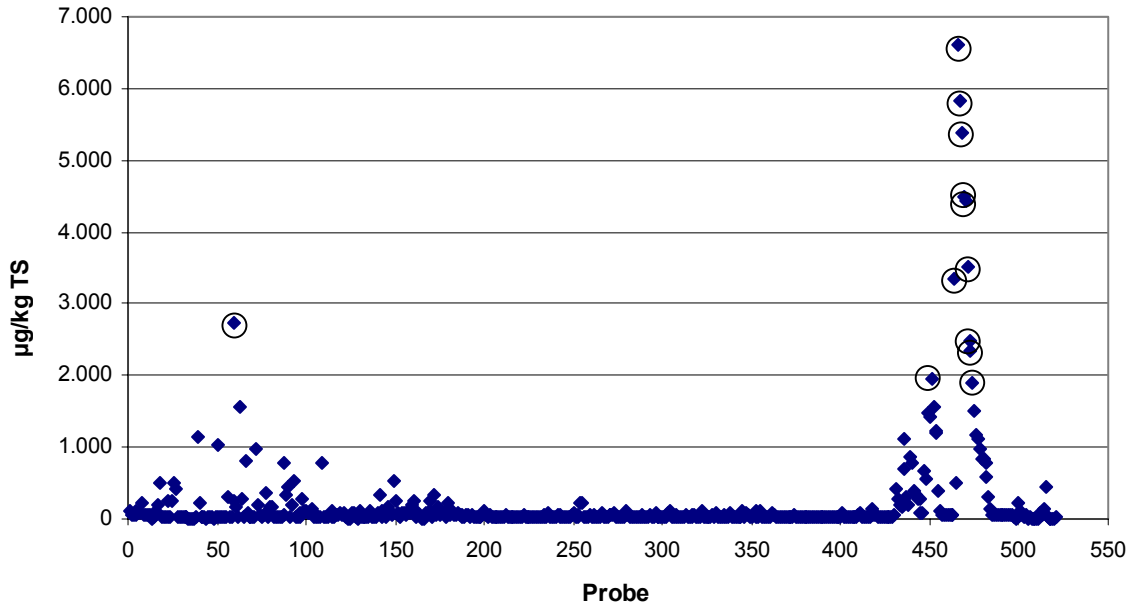


Abbildung 3-61: PCB-Konzentrationen in terrestrischen Böden mit besonderer Belastungssituation (Gesamt-PCB; Ausreißer markiert; n=496)

Durch die Berücksichtigung der Probendatensätze mit niedrigen Konzentrationswerten ergibt sich in dieser Auswertung ein Median für Gesamt-PCB von 32,5 µg/kg TS. Die durchschnittliche PCB-Konzentration in „belasteten" Proben ist damit nicht höher als die in unbelasteten Proben (34 µg/kg TS).
Die Problematik mit der Klassifizierung belastet/unbelastet, die bereits bei den Dioxinen angesprochen wurde, trifft damit auch für PCB zu.

Vergleichswerte aus dem 3. Bericht der BLAG Dioxine liegen nicht vor.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Datenbestand zu Boden in Hinblick auf die Konzentrationen der 6 Indikatorkongenere (nach Ballschmiter) untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Einzelkongeneren. Für die Auswertung standen damit 1.919 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-62 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

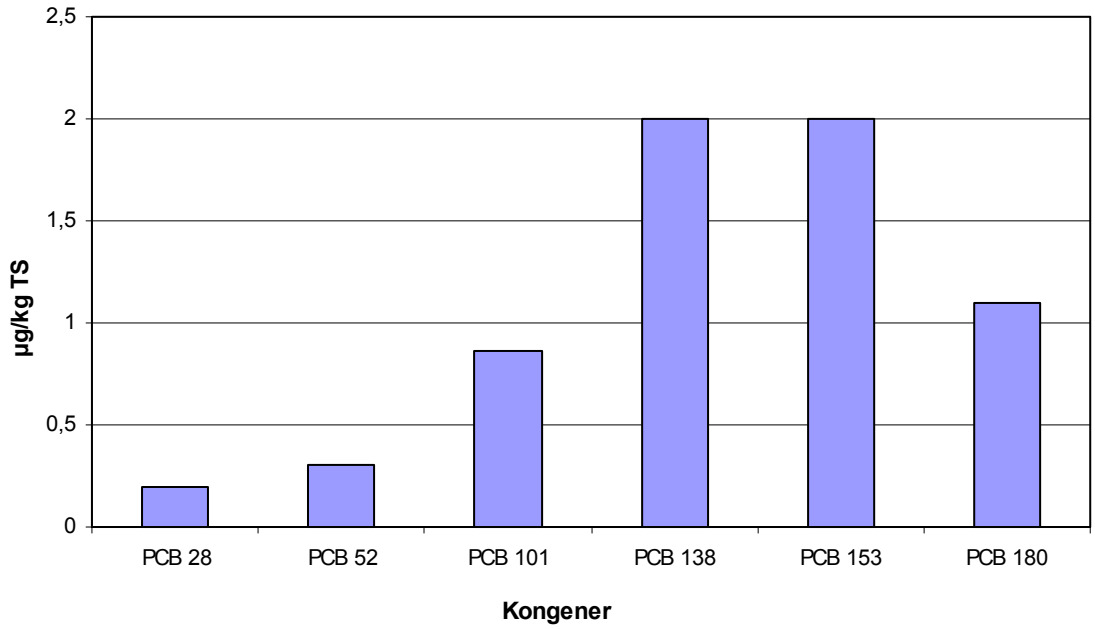


Abbildung 3-62: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in Boden in (unbelastete Proben; n=1.919)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominieren in Bodenproben vor allem die Kongenere PCB 138 und 153 vor PCB 101 und PCB 180. Damit hat die Verteilung der Indikator-PCB in Böden zwar im Hinblick auf PCB 101, PCB 153, PCB 180 und in begrenztem Maß für PCB 138, Ähnlichkeit mit dem in Depositionsproben beobachteten Muster. Die Konzentrationen von PCB 28 und PCB 52 unterscheiden sich dagegen erheblich. Eventuell könnte das mit Abbauprozessen im Boden zusammenhängen.

3.4 Sedimente

In Tabelle 3-8 findet sich eine Auflistung der im Kompartiment Sedimente nach der Aktualisierung für die Dioxin-Datenbank zur Verfügung stehenden Messprogramme mit Angabe wichtiger Auswerteparameter wie Probenahmejahr, Teilkompartiment, Gewässerbereich und Belastungssituation.

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probenahmejahr	BFLR-Typ A = Agglomerationsr. S = Verstädterter Raum L = Ländlicher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	Teilkompartiment S = Sediment Schw = Schwebstoff - = ohne Angabe	Gewässerbereich U=Uferbereich H=Hauptströmungsbereich A=andere Lage - = keine Angabe	Probenanzahl	PCDD/PCDF	PCB
1	Thüringer Landesanstalt für Umwelt	Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)	1993, 1999	A, L	-	-	U, -	32	X	X
2	Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Institut für Hygiene	Deposition-, Wasser- und Sedimentuntersuchungen für Hamburger Dioxin-Referenzmeßprogramm	1995, 1997, 1998	S	-	S, Schw, -	U, -	16	X	X
3	Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Institut für Hygiene	Dioxine in Hamburger innerstädtischen Gewässern	1984, 1992, 1998, 2000	S	-	S	-	17	X	X
4	Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Institut für Hygiene	Dioxine in Sedimenten des Hamburger Hafens	1984, 1992-94, 1998, 2000	S	-	S	A	24	X	X
5	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Gewässergüteüberwachung	1989, 1993-2004	S	B	Schw	-, U, H	52	X	X
6	Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig - Holstein	Gewässerüberwachung Schleswig - Holstein	1992-1995	A, L, S	-	S	H	10	X	-
7	Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Weser	Messprogramm Weser	1995-2001	A, L, S	-	S	-	118	X	X

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglomerati-onsr. S = Verstädterter Raum L = Ländlicher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	Teilkompartiment S = Sediment Schw = Schwebstoff - = ohne Angabe	Gewässerbereich U=Uferbereich H=Hauptströmungsbereich A=andere Lage - = keine Angabe	Proben-anzahl	PCDD/PCDF	PCB
8	Umweltbundesamt	Meßstellen an der Elbe und ihren Nebenflüssen	1994-1995, 1998-2000	A, L, S	-	Schw, S	-	82	X	X
9	Umweltbundesamt-Dioxinlabor Langen	PCDD/F in Elbe-Sedimenten nach Elbehochwasser 2002	2002-2004	L, S, -	B	S	U, A	9	X	
10	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt	Schadstoffbelastung in Hochwassersedimenten	2002	L	B	S	-	8		X
11	Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig - Holstein	Schadstoffgehalte in Fließ-gewässern in Schleswig-Holstein	1990, 1992, 1994-1996, 2000-2004	A, L, S	-	S, Schw	U, H	61		X
12	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	Schadstoffuntersuchungen an Oberflächensedimenten von Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns (2004)	2004	L	-	S	-	25	X	X
13	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	Schadstoffuntersuchungen in Oberflächensedimenten	1998	L	-	S	-	20	-	X
14	Senatsverwaltung für Stadtentwicklung	Schwebstoffe	2000-2004	S	-	Schw	-	58	-	X
15	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Sedimente	1993	S	-	-	-	4	X	-

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglomerati-onsr. S = Verstädterter Raum L = Ländlicher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	Teilkompartiment S = Sediment Schw = Schwebstoff - = ohne Angabe	Gewässerbereich U=Uferbereich H=Hauptströmungsbereich A=andere Lage - = keine Angabe	Proben-anzahl	PCDD/PCDF	PCB
16	Bayerisches Lan-desamt für Umwelt	Umweltbeobachtung	-	L	-	S	-	4	X	-
17	Niedersächsisches Umweltministerium	Untersuchung der Belastung von Böden, Miesmuscheln und Sedimenten aus dem Bereich Wilhelmshaven	1994	A	-	S	-	11	X	-

Tabelle 3-8: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Sediment (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)

Insgesamt sind in der Datenbank 547 Probendatensätze aus 17 Messprogrammen dem Kompartiment Sedimente zugeordnet, wovon 480 nach der Qualitätssicherung als geeignet für Auswertungen gekennzeichnet wurden. Diese Datensätze sind weiter spezifiziert und untergliedert in die Kategorien Sedimente, Schwebstoffe und schwebstoffbürtige Sedimente.

3.4.1 Sedimente-PCDD/PCDF

311 Datensätze wurden auf Dioxine untersucht. 257 davon konnten nach den festgesetzten Qualitäts- und Ausschlusskriterien (mehr als 30% der Einzelkongenere nicht angegeben) für die Auswertung herangezogen werden. Davon sind 128 Proben als Sediment, 26 als Schwebstoff 79 als schwebstoffbürtiges Sediment klassifiziert. Die restlichen Datensätze sind nicht weiter spezifiziert. Da die unterschiedlichen Teilkategorien meist auch unterschiedlichen Messprogrammen entsprechen, wird auf einen Vergleich der Teilkompartimente verzichtet.

Bei der Auswertung des Kompartiments „Sedimente“ erscheint eine getrennte Auswertung der Proben-Datensätze als belastet und unbelastet als wenig sinnvoll, da gerade im Bereich der Sedimente der Eintrag von Schadstoffen aus sekundären Quellen eine große Rolle spielen, was generell zu erhöhten Belastungswerten für die Mündungsbereiche großer Flüsse führen kann, ohne dass dort spezifische Emissionsquellen vorliegen. Aus diesem Grund werden im Folgenden, Proben-Datensätze aus als „belastet“ gekennzeichneten Messprogrammen, gemeinsam mit solchen aus allgemeinen Screeningprogrammen („unbelastet“) ausgewertet.

3.4.1.1 **PCDD/PCDF**

In Abbildung 3-63 Ist die Verteilung der PCDD/PCDF-Konzentrationen in allen 257 Sedimentproben graphisch dargestellt.

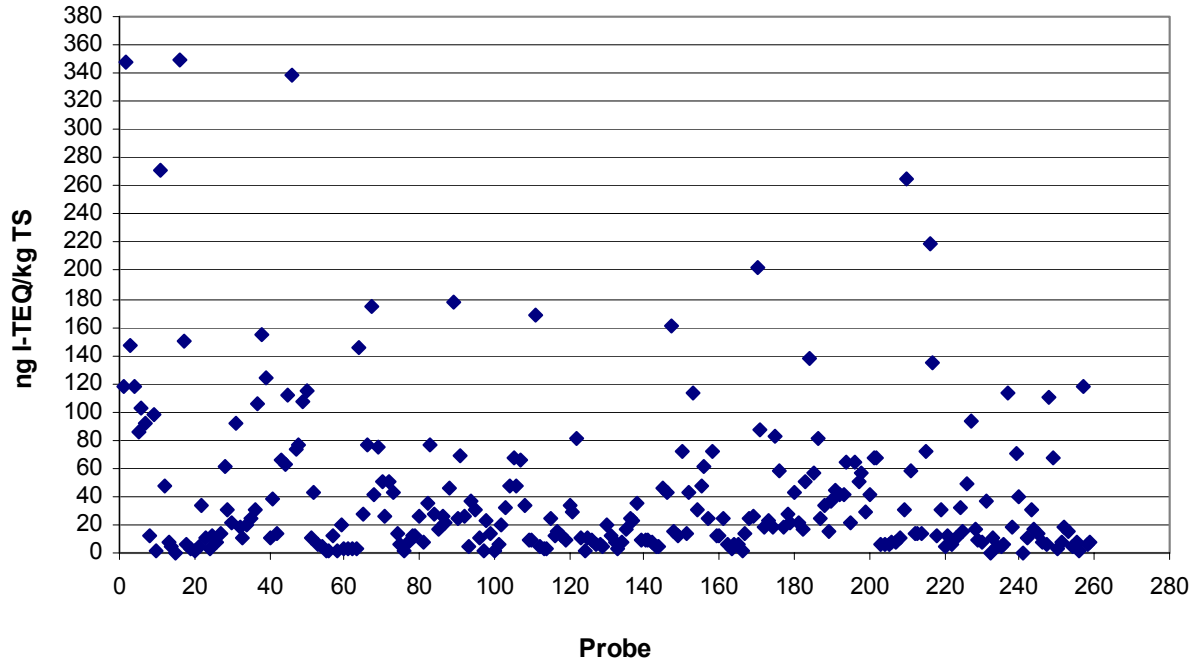


Abbildung 3-63: Dioxinkonzentrationen in Sedimenten, Schwebstoffen und Schwebstoffbürtigen Sedimenten aus Deutschland (n=257)

Wie aus der Abbildung ersichtlich können die PCDD/PCDF-Konzentrationen über einen größeren Bereich streuen, wobei die Belastung bei einem Großteil der Proben deutlich unterhalb von 100 ng I-TEQ/kg TS liegt. Insgesamt liegt die durchschnittliche Dioxin-Konzentration in Sediment-, schwebstoffbürtigem Sediment und Schwebstoffproben bei 21,1 ng I-TEQ/kg TS (min = 0,33 ng I-TEQ/kg TS, max = 349,2 ng I-TEQ/kg TS).

Wegen relativ großer Unterschiede in den Dioxin-Konzentrationen verschiedener Messprogramme erfolgt im Folgenden eine getrennte Auswertung für verschiedene Flusskategorien und Gewässertypen. In Abbildung 3-64 sind die Probendatensätze nach Messprogrammen in zwei Kategorien sortiert. Ausreißerwerte[23] sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

[23] Ermittelt über Ausreißertest nach Nalimov P=99%

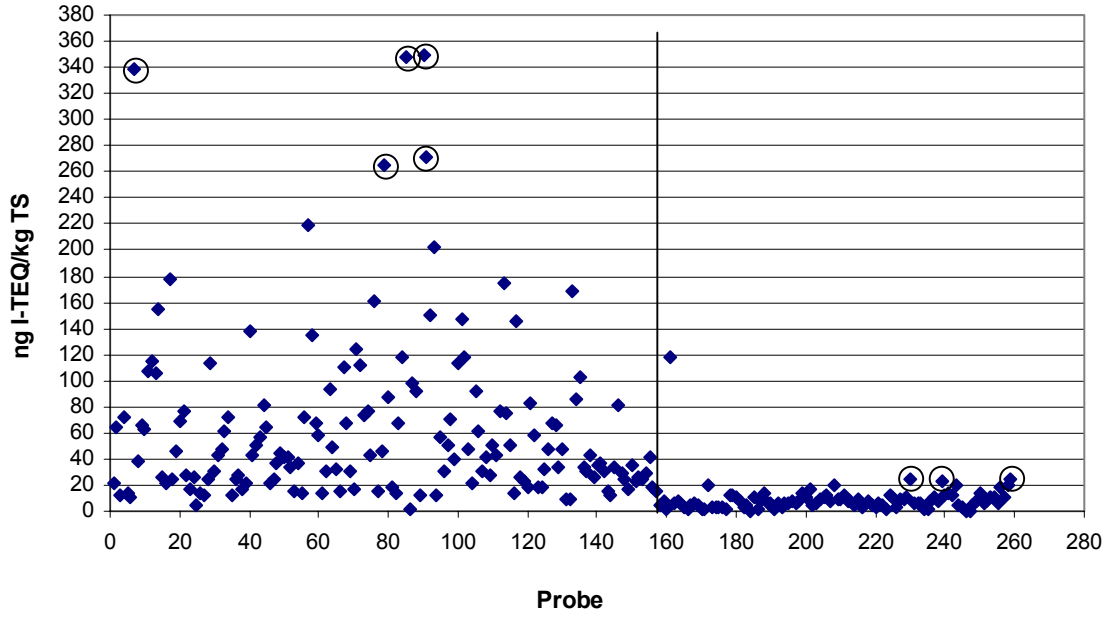


Abbildung 3-64: Dioxinkonzentrationen in Sedimenten – nach Messprogrammen sortiert (Ausreißer markiert; n=257)

157 Proben auf der linken Seite der Abbildung stammen aus 6 verschiedenen Messprogrammen in Hamburger Gewässern, Rhein, Mulde[24], Saale und Schwarze Elster. Mengenmäßig fallen dabei vor allem Proben aus der Elbe und Hamburger Hafengewässern ins Gewicht. Die Proben in dieser Gruppe umfassen den Zeitraum von 1992 bis 2004 und stammen aus den Kategorien „Sedimente“ und „schwebstoffbürtigen Sedimente“.

Die restlichen 92 Proben stammen aus 5 Messprogrammen[25] aus Baden-Württemberg (Murg), Niedersachsen (Weser, Fulda, andere), Schleswig-Holstein (verschiedene) und Bayern (Naab) in denen überwiegend kleinere Flüsse untersucht wurden. In diesen Messprogrammen wurden ausschließlich Sedimente untersucht. Der Erfassungszeitraum liegt zwischen 1993 und 2000.

Insgesamt 8 Datensätze wurden als Ausreißer identifiziert. Damit standen 249 Datensätze für eine Auswertung zur Verfügung.

Aus den Probendatensätzen für die Elbe (n=72) errechnet sich eine mittlere Dioxinkonzentration von 36,87 ng I-TEQ/kg TS (TEQ-A und TEQ-B)., während die mittlere Dioxinbelastung in Hamburger Hafen- und Innerstädtischen Gewässern (n=48) rechnerisch bei 49,9 (TEQ-B) bzw. 51,9 ng I-TEQ/kg TS (TEQ-A) liegt.

---

[24] „Deposition-, Wasser- und Sedimentuntersuchungen für Hamburger Dioxin-Referenzmeßprogramm“, „Meßstellen an der Elbe und ihren Nebenflüssen“, „Dioxine in Hamburger innerstädtischen Gewässern, „Dioxine in Sedimenten des Hamburger Hafens“, „Gewässergüteüberwachung“ , „PCDD/F in Elbe-Sedimenten nach Elbehochwasser 2002“

[25] „Umweltbeobachtung“, „Untersuchung der Belastung von Böden, Miesmuscheln und Sedimenten aus dem Bereich Wilhelmshaven“, „Gewässerüberwachung Schleswig – Holstein“, „Messprogramm Weser“ und „Sedimente“

Die mittlere Dioxinbelastung der Mulde (Raum Dessau) errechnet sich auf der Basis der ausgewerteten Datensätze (n=5) als 113,5 ng I-TEQ/kg TS (TEQ-B) und damit als entscheidende PCDD/PCDF Eintragsquelle auch für die Elbe. Die Datenbasis ist allerdings zu dünn um endgültigige Aussagen zu treffen. In den Elbezuflüssen Saale und Schwarze Elster wurde aus den gespeicherten Daten eine mittlere Dioxinbelastung von 27, 76 ng I-TEQ/kg TS (TEQB) ermittelt (n=6). Auch hier ist die Datenbasis allerdings sehr gering.

Für den Rhein ergibt sich aus den gespeicherten Daten (n=22) eine mittlere Dioxinkonzentration von 30,1 (TEQ-B) bzw. 35,67 ng I-TEQ/kg TS (TEQ-A).

Die Werte aus Elbe und Rhein bestätigen damit die Ergebnisse aus dem 4. Bericht der BLAG Dioxine, die für den Zeitraum bis 1998 aus Rhein und Elbe für schwebstoffbürtige Sedimente (TEQ-B) Werte von 12-103 ng I-TEQ/kg TS und für Sedimente von 43-88 ng I-TEQ/kg TS ermittelt haben.

Die Durchschnittliche Dioxinkonzentration in den Proben aus kleineren Flüssen (n = 89) liegt bei 7,5 ng I-TEQ/kg TS.

In Abbildung 3-65 wird beispielhaft die räumliche Verteilung der Dioxinkonzentrationen in der Elbe aus dem Messprogramm „Meßstellen an der Elbe und ihren Nebenflüssen“ (n=65, Median = 41,3 ng I-TEQ/kg TS) nach Flusskilometern aufgegliedert dargestellt, um zu zeigen, wie die Belastungen im Verlaufe eines Flusses in Abhängigkeit von spezifischen Belastungsquellen schwanken können. Die beprobte Strecke erstreckt sich von Bad Schandau (km 4) bis nach Cuxhaven (km 725).

.

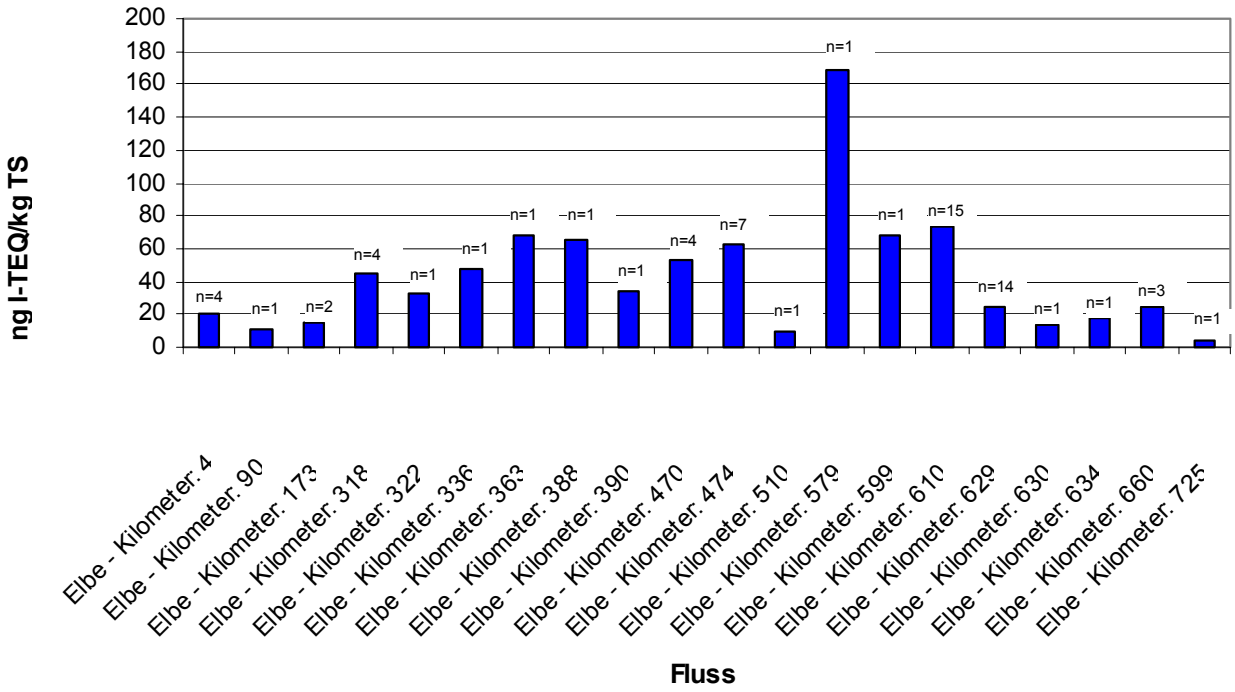


Abbildung 3-65: Dioxinkonzentrationen in Sedimenten in der Elbe von Flusskilometer 4 (Bad Schandau) bis Flusskilometer 725 (Cuxhaven) (n=65)

Die höchsten Dioxinkonzentrationen werden bei Flusskilometer 579 in Tespe gemessen, was auf eine lokale Belastungsquelle (die Mulde) hindeutet, während die Dioxinkonzentration im weiteren Verlauf des Flusses bis zu seiner Mündung wieder deutlich absinkt.

Bei den Proben aus dem Rhein, die zwischen 1989 und 1998 an zwei unterschiedlichen Messstellen (Flusskilometer 640 bei Bad Honnef und Flusskilometer 865 bei Kleve) entnommen wurden, zeigt sich ein leichter Anstieg der mittleren Dioxinbelastung von 24,8 ng I-TEQ/kg TS (TEQ-B) bei Flusskilometer 640 (n=7) auf 34,2 ng I-TEQ/kg TS (TEQ-B) bei Flusskilometer 865 (n=15). Allerdings ist die Datenbasis hier zu dünn für verlässliche Aussagen.

Insgesamt lässt sich anhand der gespeicherten Datenbasis feststellen, dass die Durchschnittwerte in Elbe (~37 ng I-TEQ/kg TS) und Rhein (~34 ng I-TEQ/kg TS) größenordnungsmäßig etwa um einen Faktor 5 über den Durchschnittswerten in kleineren und mittleren Flüssen (~7,5 ng I-TEQ/kg TS) liegen. Dies spricht – mit aller gebotenen Vorsicht – für eine gewisse Schadstoffakkumulation in großen Flüssen und an weiter flussabwärts gelegenen Messstellen. Ergebnisse aus anderen europäischen Ländern zeigen ebenfalls erhöhte Belastungswerte für die Mündungsbereiche großer Flüsse und insbesondere für Häfen [5,9]

Auswertung nach Einzelkongeneren

Da die Werte in Abhängigkeit von den Messprogrammen schwanken, wurden die Verteilung der Einzelkongenere getrennt entsprechend der Abbildung 3-66 für die Elbe und für mittlere und kleinere Flüsse ausgewertet. Dabei wurden aus den Hamburger Messprogrammen ausschließlich die Einzelkongenere aus der Elbe (n=65) (siehe Abbildung 3-66) ausgewertet.

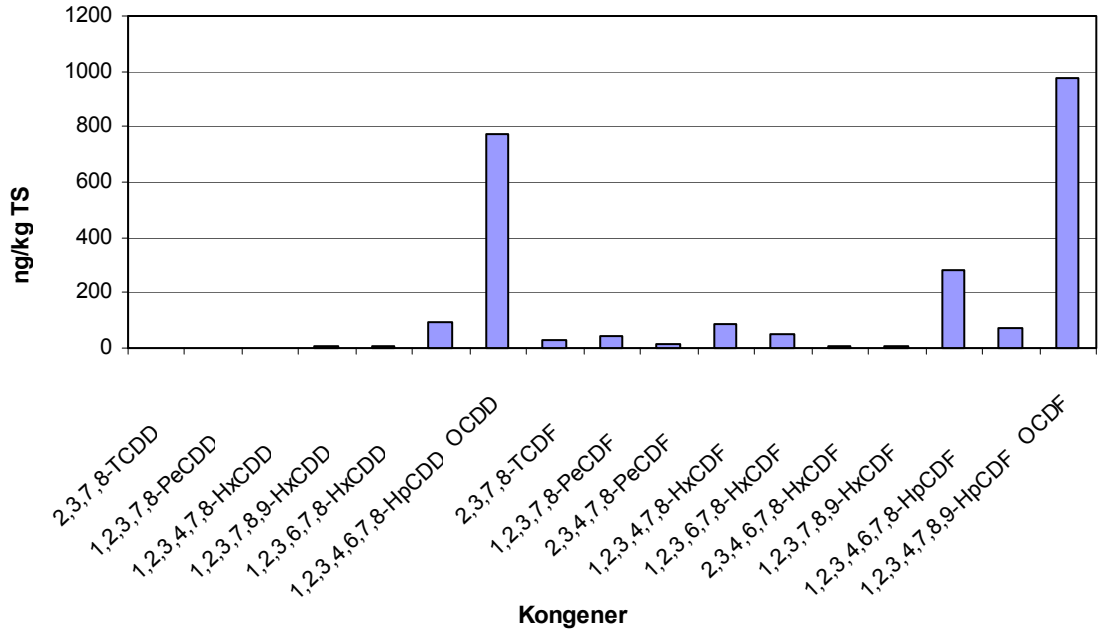


Abbildung 3-66: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Sedimenten aus der Elbe (n=65; Erfassungszeitraum: 1994 - 2000)

Das Kongenerenmuster für die 95 Proben aus den 5 Messprogrammen („Umweltbeobach-

tung“, „Untersuchung der Belastung von Böden, Miesmuscheln und Sedimenten aus dem Bereich Wilhelmshaven“, „Gewässerüberwachung Schleswig – Holstein“, „Messprogramm Weser“ und „Sedimente“) aus Baden-Württemberg (Murg), Niedersachsen (Weser, Fulda, andere), Schleswig-Holstein (verschiedene) und Bayern (Naab) ist in Abbildung 3-67 dargestellt

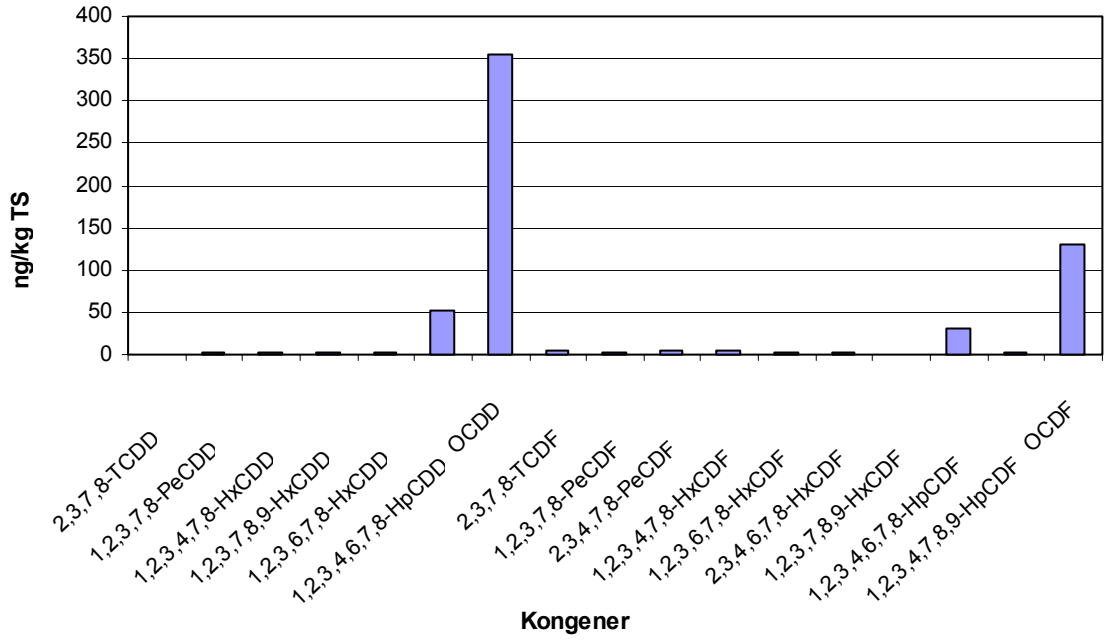


Abbildung 3-67: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Sedimenten aus Gewässern in Baden-Württemberg, Niedersachsen, Schleswig-Holstein und Bayern (n=95; Erfassungszeitraum: 1993 – 2000)

Wie aus den Darstellungen ersichtlich wird, dominieren in den Sedimenten insgesamt die langlebigen hoch chlorierten Dioxin- und Furankongenere. Hinsichtlich des Anteils der Furane sind jedoch deutliche Unterschiede zwischen der Elbe und den anderen Flüssen zu erkennen.

Während das Verteilungsmuster in den kleinern und mittleren Flüssen deutliche Übereinstimmungen mit dem Depositionsmuster zeigt, findet man in den Elbe-Sedimenten höhere Konzentrationen von Furanen. (siehe auch 4. Bericht der BLAG Dioxine). Durch verschiedene Untersuchungen wurde die Mulde um Bitterfeld als wahrscheinliche Quelle für diese Einträge identifiziert.

3.4.2 Sedimente-PCB

In 246 Proben wurden dioxinähnliche PCB gemessen. Allerdings wurden bei keinem Datensatz genügend Einzelwerte gemessen, um diese auszuwerten.

Von 182 in der Datenbank gespeicherten Datensätzen aus fünf Messprogrammen („Messprogramm Weser“, Erfassungszeitraum: 1995 - 1999; „Schadstoffgehalte in Fließgewässern in Schleswig-Holstein“, Erfassungszeitraum: 1994 – 1996 und 2000 - 2004; „Schwebstoffe“, Erfassungszeitraum: 2000 – 2004; „Gewässergüteüberwachung“, Erfassungszeitraum: 1994

– 1996; „Schadstoffbelastung in Hochwassersedimenten“, Erfassungszeitraum: 2002), die auf Indikator-PCB untersucht worden waren, waren 178 Datensätze geeignet für eine Auswertung.

In Abbildung 3-68 sind die PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB nach Messprogrammen sortiert) graphisch dargestellt. Ausreißerwerte[26] sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

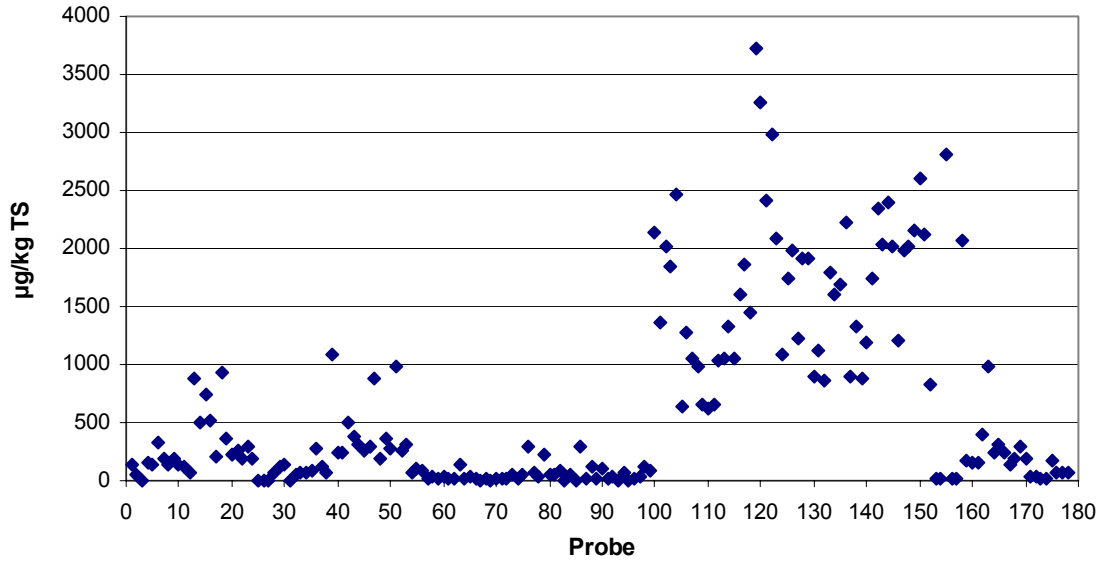


Abbildung 3-68: PCB-Konzentrationen in Sedimenten ((Gesamt-PCB; n=178)

3 Datensätze wurden als Ausreißer identifiziert. Damit stehen 175 Probendatensätze für die weitere Auswertung zur Verfügung.

Aus der Abbildung wird deutlich, dass sich die Belastungen der Proben sich je nach Messprogramm stark unterscheiden. Im ersten Messprogramm („Messprogramm Weser“, Proben 1 – 53), im dem ausschließlich Sedimente aus Fulda, Werra und Weser untersucht wurden, liegt der mittlere Gesamt-PCB-Wert[27] (Median) bei 192 µg/kg TS (PCB_6 = 38,4 µg/kg TS).

Im Messprogramm aus Schleswig-Holstein („Schadstoffgehalte in Fließgewässern in Schleswig-Holstein“, Proben 54 – 100), in dem Sedimente und Schwebstoffe hauptsächlich aus den Flüssen Pinnau und Krückau untersucht wurden, wurde ein mittlerer Gesamt-PCB-Wert von 28,7 µg/kg TS ermittelt (PCB_6 = 5,7 µg/kg TS). Ein Unterschied in der mittleren Belastung von Schwebstoffen und Sedimenten konnte nicht festgestellt werden.

Die mittlere Belastung aus dem dritten Messprogramm („Schwebstoffe“, Proben 101 – 158, Erfassungszeitraum 2000-2004), in dem ausschließlich Schwebstoffe aus Gewässern in Berlin (Teltowkanal, Spree, Müggelsee, Dahme) gemessen wurden, liegt bei 1.450 µg/kg TS (PCB_6 =290 µg/kg TS). Ein Trend in den gemessenen Konzentrationen ist nicht erkennbar.

Im Rhein, der zwischen 1989 und 1996 im Messprogramm „Gewässergüteüberwachung“

[26] Basierend auf Ausreißer-Test nach Nalimov (P=99%)
[27] Σ6 PCB x 5

untersucht wurde (n=12), liegt die mittlere Gesamt-PCB-Konzentration bei 218 µg/kg TS (PCB_6 =43,7 µg/kg TS).

Im Messprogramm „Schadstoffbelastung in Hochwassersedimenten“ aus Sachsen-Anhalt, in dem die Mulde im August 2002 beprobt wurde (n=8), wurde ein mittlerer Gesamt-PCB-Wert von 61,8 µg/kg TS ermittelt (PCB_6 = 12,4 µg/kg TS).

Warum die Werte in den Messprogrammen aus Berlin die anderen Belastungen so deutlich überschreiten, kann aus den gegebenen Daten nicht ohne weiteres geklärt werden. Es ist jedoch auffällig, dass sie auch im internationalen Vergleich als sehr hoch erscheinen und vergleichbar mit Belastungsbrennpunkten aufgrund historischer Verseuchung sind (siehe [5]).

3.5 Luft

Dem Pfad Luft kommt eine entscheidende Bedeutung für die Verteilung von PCDD/PCDF in die Umwelt zu. Letztlich bildet dieses Kompartiment die Verbindung zwischen Quelle (z.B. Verbrennung) und Kompartimenten wie Futtermitteln oder Biota, die wiederum einen wichtigen Eingangspfad für die Nahrungskette darstellen.

Für die statistischen Auswertungen wurden die Analysenergebnisse ohne und mit der vollen Bestimmungsgrenze analysiert.

3.5.1 Emission

Seit langem sind Verbrennungsprozesse als bedeutsame Quellen für PCDD/PCDF bekannt. Daher werden insbesondere in Industrieländern Emissionen aus Verbrennungsanlagen auf Dioxine und Furane untersucht. Messdaten zu Emissionen liefern wichtige Informationen über die Freisetzung von Dioxinen und damit grundlegende Informationen für Dioxininventare, Expositionsabschätzungen, usw.

Emissionsdaten geben außerdem einen generellen Überblick über die Quellensituation und eignen sich zur Kontrolle von Emissionsminderungsmaßnahmen aufgrund entsprechender gesetzlicher Initiativen.

In Tabelle 3-9 sind die in der Datenbank gespeicherten Messprogramme zum Kompartiment Emission zusammen mit den wichtigen Auswerteparameter wie Probenmatrix und Prozess aufgelistet.

Für eine präzise Auswertung ist außerdem die Anlagencharakteristik (Reinigungstechnik, Volumendurchsatz, Betriebstemperaturen, Verweilzeit ...) von entscheidender Bedeutung. Für diese Parameter liegen jedoch in der Datenbank kaum Daten vor.

NR	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	Prozesstyp T = thermisch C = chemisch P = physikalisch M = mechanisch - = unspezifiziert	Probenmatrix Ro = Rohgas Re = Reingas - = ohne Angabe	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
10	Thüringer Landesanstalt für Umwelt	Allergene und kanzerogene Luftschad-stoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)	1997-2002	-	Re, Ro	24	X	X
1	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt	Dioxinmessprogramm des Landes Sachsen-Anhalt	1997-1998	T, P	Re, -	6	X	X
5	Staatliches Umweltfachamt Bautzen (Sachsen)	Emissionmeßprogramm des Freistaates Sachsen	1994	T, P	Ro, Re	7	X	-
6	Staatliches Umweltfachamt Chemnitz (Sachsen)	Emissionmeßprogramm des Freistaates Sachsen	1994	T, P	Re, -	18	X	-
7	Staatliches Umweltfachamt Leipzig	Emissionmeßprogramm des Freistaates Sachsen	1994	M	Re	3	X	-
8	Staatliches Umweltfachamt Plauen (Sachsen)	Emissionmeßprogramm des Freistaates Sachsen	1994	P, M	Re	6	X	-
9	Staatliches Umweltfachamt Radebeul (Sachsen)	Emissionmeßprogramm des Freistaates Sachsen	1994-1995	T, P	Re	10	X	-
2	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt	Emissionsmessberichte des Landes Sachsen-Anhalt	1996-1999	T, P, C	Re, Ro, -	147	X	X
3	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt	Kleinfeuerungsemissionsuntersuchung LAU	1996	T	Ro	4	X	X
11	Universität Bayreuth	Untersuchung zu Emissionspfaden von polychlorierten Dioxinen u. Furanen in Chemischreinigungsanlagen	1992	P	-	1	X	-
4	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Untersuchungen von Biota, Emissionen, Depositionen und Immissionen des Landes NRW	1991	P	-	1	X	-

Tabelle 3-9: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Luft – Emission (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)

Insgesamt sind in der Dioxin-Datenbank im Kompartiment Emission 225 Probendatensätze gespeichert, wovon 178 nach der Qualitätssicherung zur weiteren Auswertung verwendet werden konnten.

3.5.1.1 **PCDD/PCDF**

222 Probendatensätze wurden auf PCDD/PCDF untersucht. Dabei beziehen sich 153 der in der Datenbank gespeicherten Proben auf Reingas; 7 Proben stammen aus Rohgas und 14 Proben sind nicht speziell gekennzeichnet. Die Daten stammen aus den Jahren 1991 bis 1999.

In Abbildung 3-69 sind die PCDD/PCDF-Konzentrationen in Emissionsproben dargestellt. Ausreißerwerte[28] sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

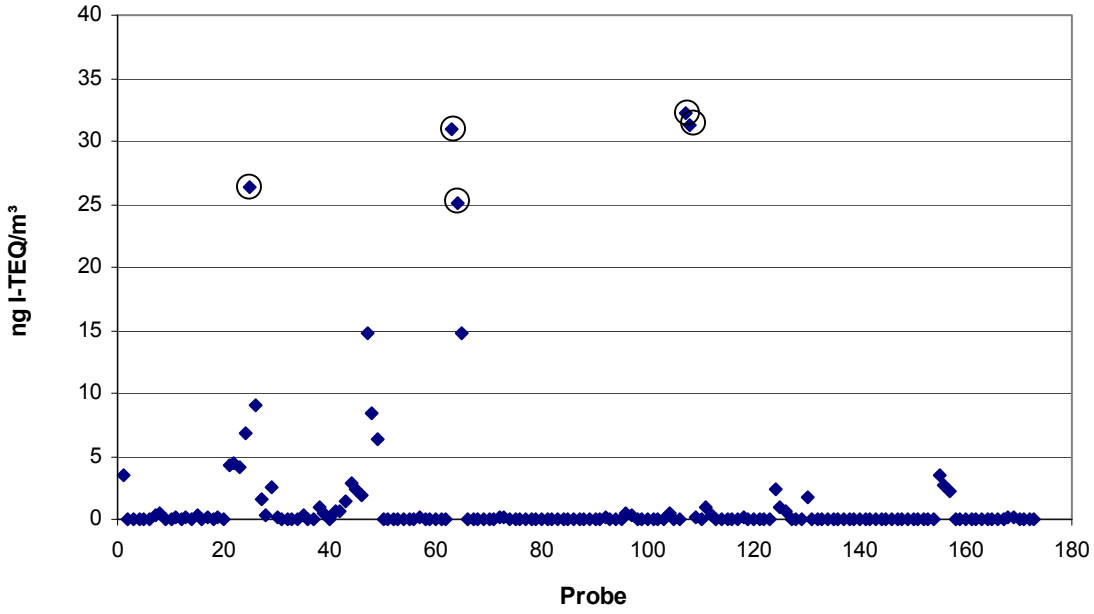


Abbildung 3-69: Dioxinkonzentrationen im Emissions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Ausreißer gekennzeichnet; n=175; Erfassungszeitraum 1991-1999)

5 Messwerte wurden als Ausreißer identifiziert. Dabei handelt es sich sowohl um Proben aus dem Rohgas als auch aus dem Reingas. Damit basieren die folgenden Berechnungen auf 170 Probendatensätzen. Für den erfassten Zeitraum, die Vielfalt der Emissionsquellen und der dazugehörigen Emissionsfaktoren und im Hinblick auf die Bedeutung der Emissionen für die gesamte Dioxin-Problematik, ist dieser Datensatz mit Sicherheit nicht ausreichend für die Ableitung verlässlicher Durchschnittswerte. Im Folgenden können daher nur ganz ungefähre Anhaltspunkte gegeben werden.

Es wäre gut, wenn für die Zukunft Wege gefunden werden könnten, die umfangreichen Daten aus dem Bereich der Emissionsüberwachung in geeigneter Form für die Verwendung in der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder und für die Berechnung von anlagen-,

[28] Ermittelt über Ausreißertest nach Nalimov P=99%

branchen- oder technikspezifischen Emissionsfaktoren zur Verfügung zu stellen.

In Abbildung 3-70 sind zur besseren Darstellung der Konzentrationsunterschiede alle Konzentrationen unter 1 ng I-TEQ/m³ gesondert dargestellt.

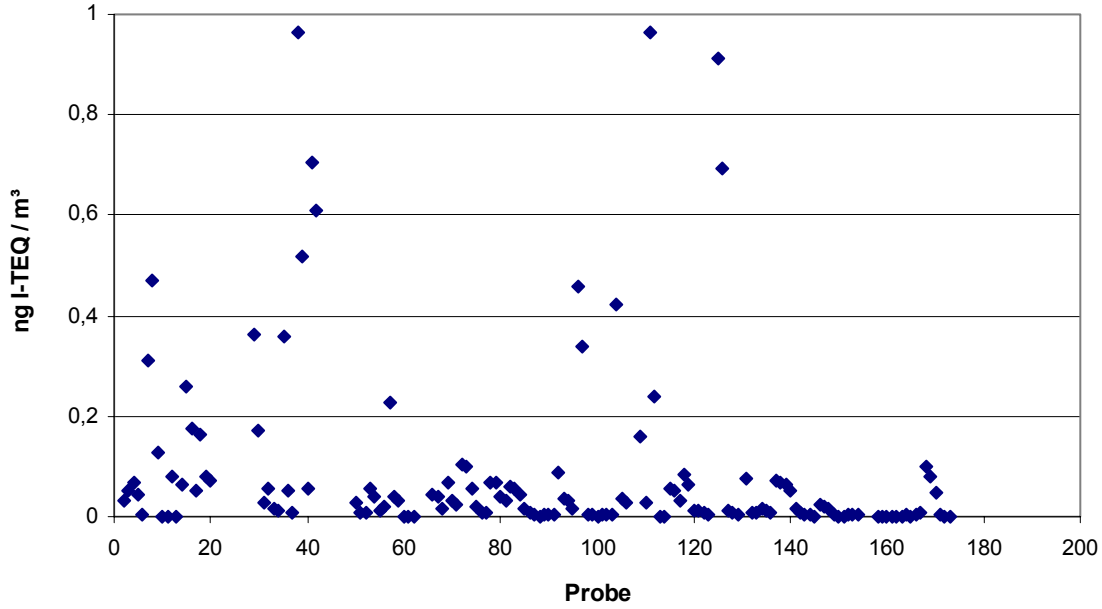


Abbildung 3-70: Detaillierte Übersicht der Dioxinkonzentration im Emissions-Datensatz der Dioxin-Datenbank im Bereich unterhalb von 1 ng I-TEQ/Nm³ (n=175)

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass knapp zwei Drittel der Werte aus dem Kompartiment Emission unter 0,1 ng I-TEQ/m³ liegen. Die mittlere PCDD/PCDF-Konzentration liegt bei 0,035 ng I-TEQ/m³. Im Vergleich mit den Ergebnissen des 3. Berichtes der BLAG Dioxine lassen sich nahezu keine Unterschiede feststellen, was angesichts der Tatsache, dass die letzten Datensätze 1999 gespeichert wurden allerdings auch nicht verwundert.

Emissionskonzentrationen unterliegen keinen jahreszeitlichen oder örtlichen sondern anlagen- bzw. prozessspezifische Faktoren. In Abbildung 3-71 werden die einzelnen Messdaten deshalb unterschiedlichen Prozesstypen gegenübergestellt. Dabei wird in einem ersten Schritt zwischen Verbrennungsprozessen, thermischen Prozessen der metallverarbeitenden Industrie, chemischen Prozessen und chemisch-physikalischen Prozessen (Zementherstellung) unterschieden. Diesen Prozesstypen können 141 Probendatensätze zugeordnet werden.

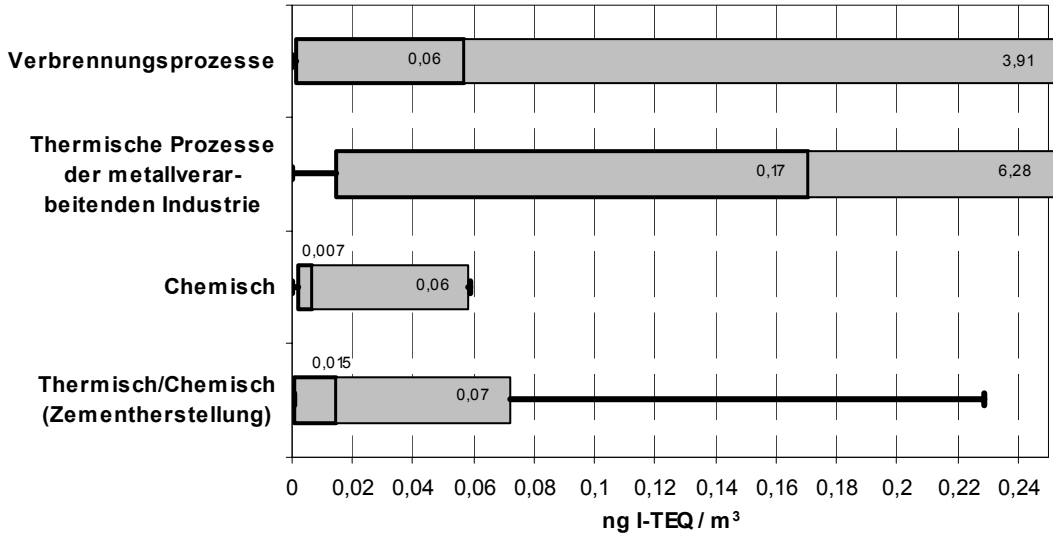


Abbildung 3-71: Übersicht der Emissionskonzentrationen in unterschiedlichen Produktionsprozessen (n=141)

Die Gruppe „Verbrennungsprozesse“ (n=45) umfasst Krematorien, Kraftwerke, Holzfeuerungsanlagen, Hausbrandstätten und Anlagen zur Beseitigung von festen oder flüssigen Stoffen, wobei bei den meisten Krematorien und bei den Holzfeuerungsanlagen Dioxinkonzentrationen um einen Faktor 10-1000 höher als bei den anderen Verbrennungsprozessen gemessen wurden. Eine weitere Aufgliederung der Einzelprozesse wurde aufgrund der geringen Datenmenge für die jeweiligen Prozesse jedoch nicht durchgeführt, da auf so einer kleinen Datenmenge keine repräsentativen Ergebnisse zu berechnen sind.

In der Gruppe „Thermische Prozesse aus der metallverarbeitenden Industrie“ (n=35) sind Verfahren zur Gewinnung und Verarbeitung von Stahl, Eisen und sonstigen Metallen enthalten. Die Dioxinkonzentrationen variieren hier bereits innerhalb eines Anlagentyps sehr stark.

Anlagen der chemischen Industrie und Anlagen zur Herstellung von Halogenen oder Halogenerzeugnissen sowie Anlagen zur Herstellung von Kunststoffen oder Chemiefasern wurden der chemischen Industrie (n=14) zugeordnet. Dabei wurden verhältnismäßig geringe Dioxinkonzentrationen gemessen.

Der thermisch/chemische Prozess umfasst in der Datenbank gespeicherte Datensätze zur Produktion von Zement (n=47). Die Dioxinkonzentrationen in der Emission von den Zementanlagen sind relativ gering.

Da zum Teil recht unterschiedliche Prozesse oder Anlagen in den Prozessgruppen zusammen geschlossen sind, erlaubt die Grafik nur eine sehr begrenzte Aussage.

Im Grunde wäre es notwendig, tatsächlich die einzelnen Anlagen- und Prozesstypen gegenüberzustellen. Allerdings ist die in der Dioxin-Datenbank gespeicherte Datenmenge dafür bei Weitem zu gering.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Datenbestand zu Emissionen in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Dabei werden die Einzelkongenere der 4 verschiedenen Prozesstypen gegenübergestellt. Für die Auswertung standen damit 141 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-72 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

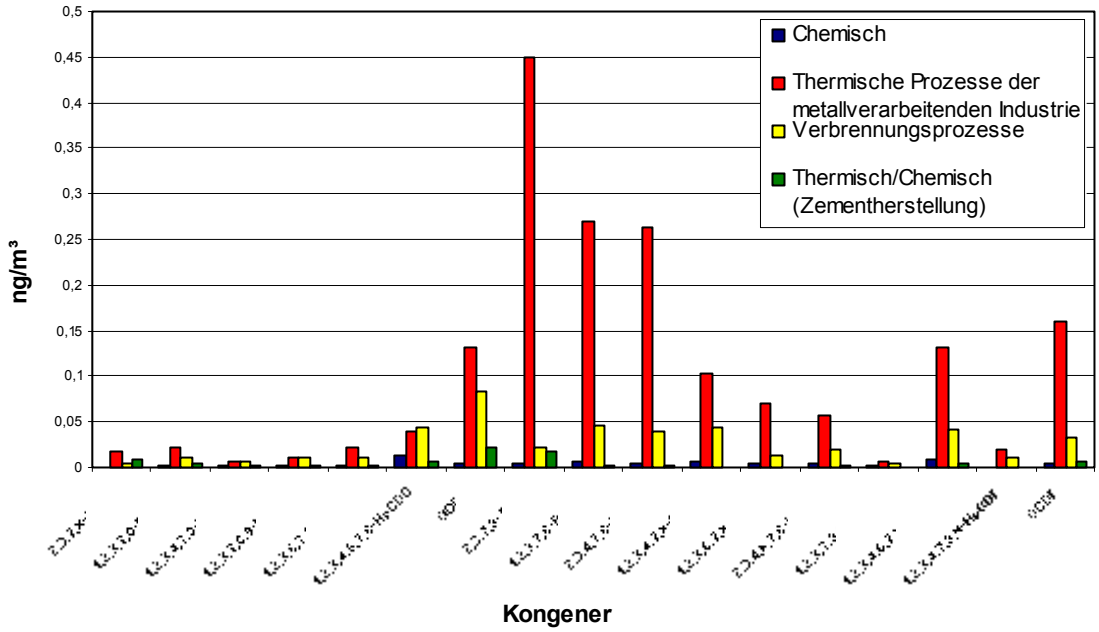


Abbildung 3-72: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in 4 verschiedenen Prozesstypen in Emission in Deutschland (n=141)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominieren in thermischen Prozessen der metallverarbeitenden Industrie vor allem die tetra- und pentachlorierten Furankongenere. Daneben kommt es zu Emissionen von HpCDF und OCDF. Von den Dioxinkongeneren wird nur OCDD in nennenswerten Mengen ausgestoßen.

Auch bei den Verbrennungsprozessen und thermisch/chemischen Prozessen (Zementherstellung)(n ~100) sind die Furane in höheren Konzentrationen vertreten als die Dioxine. Allerdings sind hier die Unterschiede nicht so deutlich. Die höchsten Einzelwerte findet man hier für OCDD.

Bei den Chemischen Prozessen ist eine Differenzierung aufgrund der geringen Konzentration schwierig.

3.5.1.2 **PCB**

Zu PCB sind in der Dioxin-Datenbank 11 Probendatensätzen zu WHO-TEQs und 23 Probendatensätzen zu Indikator-PCB aus 4 Messprogrammen (siehe Tabelle 3-9) gespeichert. Die Probenahmen erfolgten in den Jahren 1996-1998 und 2002. Angesichts dieses kleinen Datenkollektivs muss auf eine Auswertung der PCB-Daten verzichtet werden.

3.5.2 Immission

Unter Immission wird die Schadstoffkonzentration in der Luft verstanden, die durch lokale Emissionen oder Ferntransport entsteht. Die Schadstoffe liegen hierbei vorwiegend an Staubpartikel gebunden vor und haben deshalb wie diese nur eine Verweildauer von wenigen Tagen in der Atmosphäre. Anschließend werden Partikel und Schadstoffe durch Deposition (nass oder trocken) aus der Atmosphäre ausgetragen. Die Situation der Deposition ist deshalb eng mit der Immissionssituation korreliert.

In Tabelle 3-10 sind die in der Datenbank gespeicherten Messprogramme zum Kompartiment Immission aufgelistet. Dabei werden außerdem die wichtigen Auswerteparameter wie Probenahmejahr, Probenmatrix, Gebietstyp (BFLR-Typ) und Belastungssituation angegeben

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probenahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglome-rationsr. S = Verstäd-terter Raum L = Ländli-cher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	Probenmatrix G = Gasphase S = Staubphase - = nicht spezifi-ziert	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
1	Thüringer Landesan-stalt für Umwelt	Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (frü-her: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thürin-gen)	1993-2005	A	-,V	S	178	x	x
2	Universität Bayreuth	Atmosphärische Eintragswege und Verhalten von PCDD, PCDF, PAK in einem Maisbestand	1994	L	-	G+S	7	x*	-
3	Universität Bayreuth	Belastung der Umwelt durch atmosphärischen Eintrag von Emissionen aus einer Müllverbren-nungsanlage	1992,199	A	-	G+S	64	x	x
4	Bayer. Staatsministeri-um f. Landesentwick-lung u. Umweltfragen	Dioxinmessungen in der Umgebungsluft in Bayern	1992	A, S, L	I,-	G	199	x	-
5	Bayerisches Lan-desamt für Umwelt-schutz	Ermittlung der Immissionsbelastung durch poly-chlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnlichen PCB	2002-2004	A, L	-	G+S	65	x	x
6	Bayerisches Lan-desamt für Umwelt-schutz	Ermittlung u. Bewertung der Abgabe von PCDD/F aus Abfallverwertung und Hausbrand	-	S	-	-	2	-	-
7	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geolo-gie	Hessisches Dioxin-Referenzmeßprogramm Luft	1989-2002, 2004	A, S, -	I,-	G+S	1205	x	x

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probenahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglome-rationsr. S = Verstäd-terter Raum L = Ländli-cher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	Probenmatrix G = Gasphase S = Staubphase - = nicht spezifi-ziert	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
8	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Immissions- und Depositionsüberwachung von PCDD/F und PCB in Nordrhein-Westfalen	1991-1995, 1997-2004	A, S	I,-	-	59	x	x
9	Sächsisches Lan-desamt für Umwelt und Geologie	Immissionsmeßprogramm des Freistaates Sach-sen	1997	S	B	G+S	36	x	-
10	Umweltbundesamt	UBA-Meßnetze alte Bundesländer	1994	A L, S	-	G+S, S	32	x	-
11	Umweltbundesamt	UBA-Meßnetze neue Bundesländer	1996, 1997	A, S	-	G+S	6	x	-
12	Universität Bayreuth	Untersuchung der atmosphärischen Belastung von PCDD, PCDF und coplanaren PCB	1995, 1996	S	-	G+S	50	x	x
13	Universität Bayreuth	Untersuchung des atmosphärischen Eintrags PCDD PCDF in Futterpflanzen	1996	A, L	-	G+S	60	x	x
14	Universität Bayreuth	Untersuchung zu Emissionspfaden von polychlo-rierten Dioxinen u. Furanen in Chemischreini-gungsanlagen	1992	L	-	G+S	1	x	-
15	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Untersuchungen von Biota, Emissionen, Deposito-nen und Immissionen des Landes NRW	1991	A	B	G+S	1	x	x

Tabelle 3-10: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Luft – Immission (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)

Insgesamt stehen im Kompartiment Immission nach der Aktualisierung 1.953 Probendatensätze zur Verfügung. 1881 davon eignen sich nach Qualitätskriterien prinzipiell für Auswertungen.

3.5.2.1 **PCDD/PCDF**

In 1.925 Datensätzen wurden PCDD/PCDF gemessen. Nach Qualitätsprüfung konnten 1.856 Datensätze zur Auswertung des I-TEQs herangezogen werden.

Vor der Auswertung wurden die Datensätze entsprechend ihrer Belastungssituation zwei Gruppen zugeordnet. 588 Probendatensätze sind als industrie- oder verkehrsnah bzw. unspezifiziert als besonders belastet gekennzeichnet worden. Diese Datensätze wurden gesondert ausgewertet.

PCDD/PCDF unbelastet

In Abbildung 3-73 sind die PCDD/PCDF Konzentrationen in den 1.268 Datensätzen ohne besondere Belastungssituation dargestellt. Ausreißerwerte[29] sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

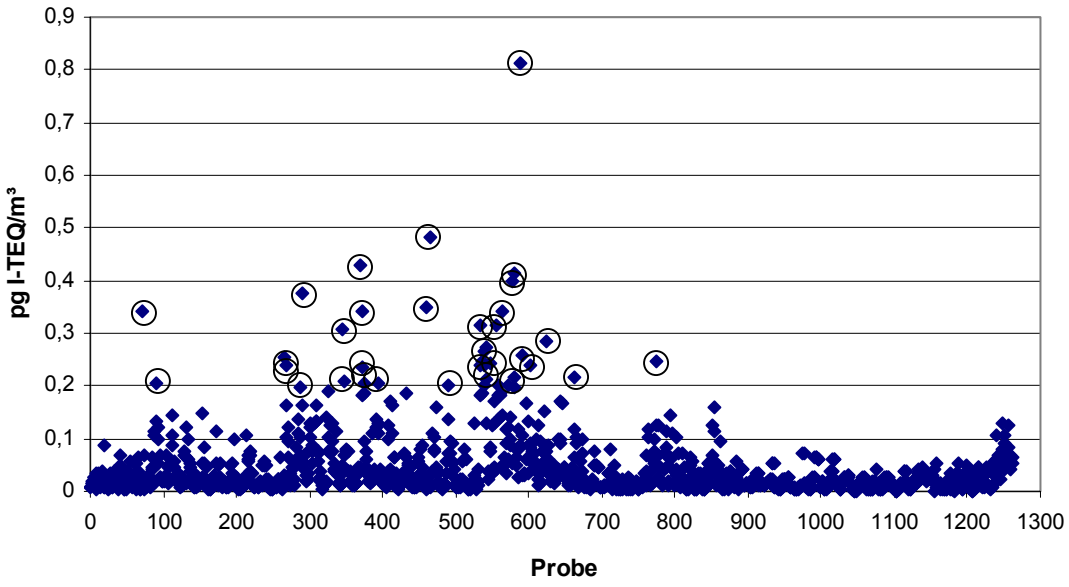


Abbildung 3-73: Übersicht der Dioxinkonzentrationen (inklusive Bestimmungsgrenze) im Immissions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne besondere Belastungssituation; Ausreißer markiert; n=1.268; Erfassungszeitraum: 1989 – 2004)

Nach der Entfernung von 39 Ausreißern stehen damit 1.227 Probendatensätze für die weitere Auswertung zur Verfügung.

Da im Bereich der Immissionsmessungen viele Werte unter der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze liegen, wurde die Auswertung sowohl ohne (I-TEQ-B) als auch unter Berücksichtigung der vollen Bestimmungsgrenze (I-TEQ-A) durchgeführt.

Der Median des I-TEQ-A liegt bei 0,022 pg I-TEQ/m³. Das 90. Perzentil liegt bei 0,103 pg I-TEQ/m³. Bei Auswertung ohne Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze ergibt sich für den Median ein Wert von 0,021 pg I-TEQ/m³ (90. P. = 0,101 pg I-TEQ/m³).

Bei Auswertung mit ½ Nachweisgrenze liegt der Median bei 0,0216 pg I-TEQ/m³.

Alle Ergebnisse liegen sehr nah bei einander, so dass im Folgenden entsprechend der Vorgaben im 4. Bericht der BLAG mit voller Bestimmungsgrenze ausgewertet wird.

Bei den meisten Messprogrammen wurden die Dioxinkonzentrationen in einer Mischprobe aus Gasphase und Schwebstaub untersucht. Nur bei einem Messprogramm wurde die Gasphase bzw. der Schwebstoff einzeln beprobt, bei einem Messprogramm fehlt eine differenzierte Angabe. Da für eine aussagekräftige Gegenüberstellung von Schwebstoff und Gasphase eine größere Datenmenge benötigt wird, werden zur weiteren Auswertung ausschließlich Werte aus den Mischproben (Gasphase/Schwebstoff) herangezogen (n=1.070). Die Daten stammen überwiegend aus den Jahren 1989 bis 2004.

Die veränderte Emissionssituation zwischen Winter (Heizperiode = Oktober bis März) und Sommer (= April bis September) sowie Inversionswetterlagen führen zu jahreszeitlich unterschiedlichen Belastungssituationen in der Luft und somit in Immissionsproben.

Saisonale Schwankungen und zeitlicher Trend

In Abbildung 3-74 sind die jahreszeitlichen Schwankungen und der zeitliche Verlauf der Dioxinkonzentrationen aus Proben ohne besondere Belastungssituation dargestellt. Dargestellt sind jeweils die Halbjahresmittelwerte, um die Schwankungen zwischen Sommer und Winter (Heiz-Phase) zu deutlich zu machen.

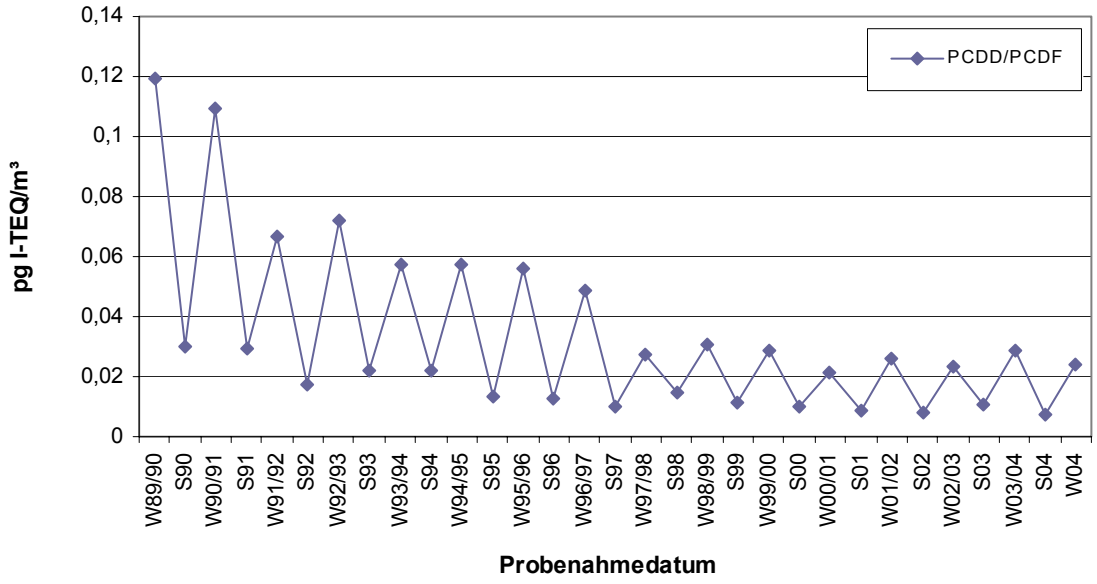


Abbildung 3-74: Jahreszeitliche Schwankungen der PCDD/PCDF – Konzentrationen in Immissionsproben ohne besondere Belastungssituation (Halbjahresmittelwerte: W = Oktober bis März, S = April bis September; n=1.070)

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, liegen die Durchschnittskonzentrationen für PCDD/PCDF im Winterhalbjahr jeweils signifikant höher als im Sommerhalbjahr. Während in

[29] Ermittelt über Ausreißertest nach Nalimov P=99%

den Winterhalbjahren Mediane bis zu 0,12 pg I-TEQ/m³ ermittelt wurden, liegt der höchste Mittelwert der Sommerwerte bei 0,03 pg I-TEQ/m³. Die Mediane unterscheiden sich um einen Faktor von über 3 (Sommer = 0,013 pg I-TEQ/m³, Winter = 0,039 pg I-TEQ/m³).

Zusätzlich ist deutlich der zeitliche Trend mit einer Abnahme der Gesamtkonzentration zu erkennen. Während die Mediane im Winter 1990/91 bei 0,11 pg I-TEQ/m³ lagen, wurde für den Winter 2004 ein Median unter 0,03 pg I-TEQ/m³ ermittelt. Dies deutet darauf hin, dass Emissionsminderungsmaßnahmen, die in den letzten 5 – 10 Jahren zur Reduktion der PCDD/PCDF-Konzentrationen auf nationaler und übernationaler Ebene ergriffen worden sind, Wirkung zeigen. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass die Werte seit 1998 weitgehend stabil geblieben sind. Gegenüber der letzten Zusammenfassung von Referenzwerten im 4. Bericht der BLAG (1998-99 Werte zwischen 20 und 40 fg I-TEQ/m³) beobachtet man über die neuen Daten nochmals einen leichten Rückgang der Konzentrationswerte.

PCDD/PCDF belastet

In Abbildung 3-75 sind die PCDD/PCDF-Konzentrationen im Bestand der belasteten Daten dargestellt. Als Ausreißer[30] identifizierte Werte sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

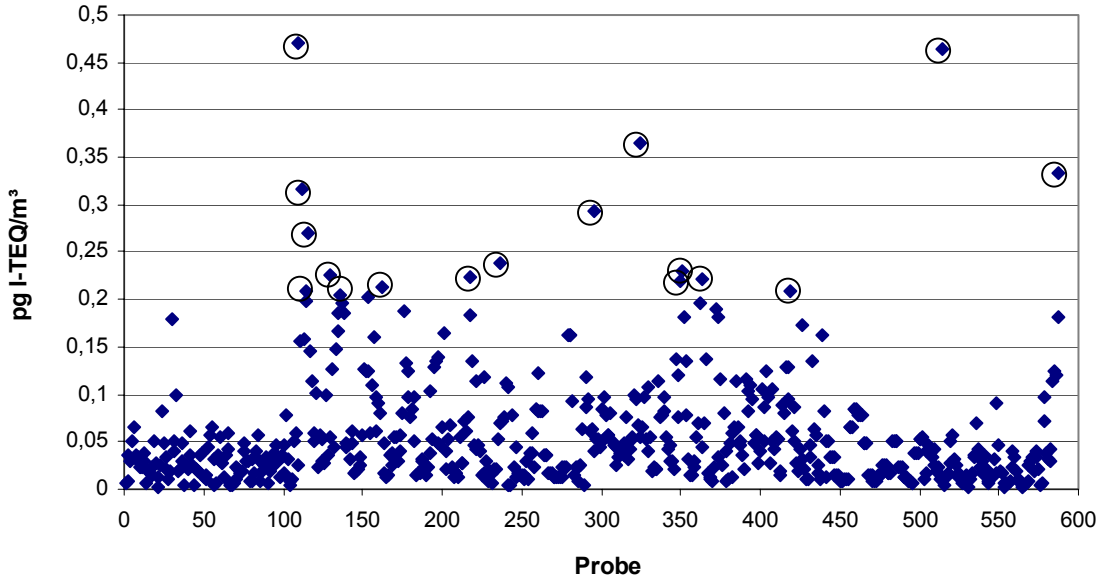


Abbildung 3-75: Übersicht der Dioxinkonzentrationen im Immissions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben mit Belastung; Ausreißer markiert; n=588)

Nach der Entfernung der 16 Ausreißer stehen damit 572 Probendatensätze für die weitere Auswertung zur Verfügung.

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, liegen auch bei den belasteten Proben über zwei Drittel der PCDD/PCDF-Konzentrationen unterhalb von 0,1 pg I-TEQ/m³. Der mittlere I-TEQ (Median) liegt bei 0,036 pg I-TEQ/m³.

In Abbildung 3-76 werden für „belastete“ und „unbelastete“ Proben die Sommermittelwerte

[30] Basierend auf Ausreißer-Test nach Nalimov (P=99%)

den Wintermittelwerten gegenübergestellt.

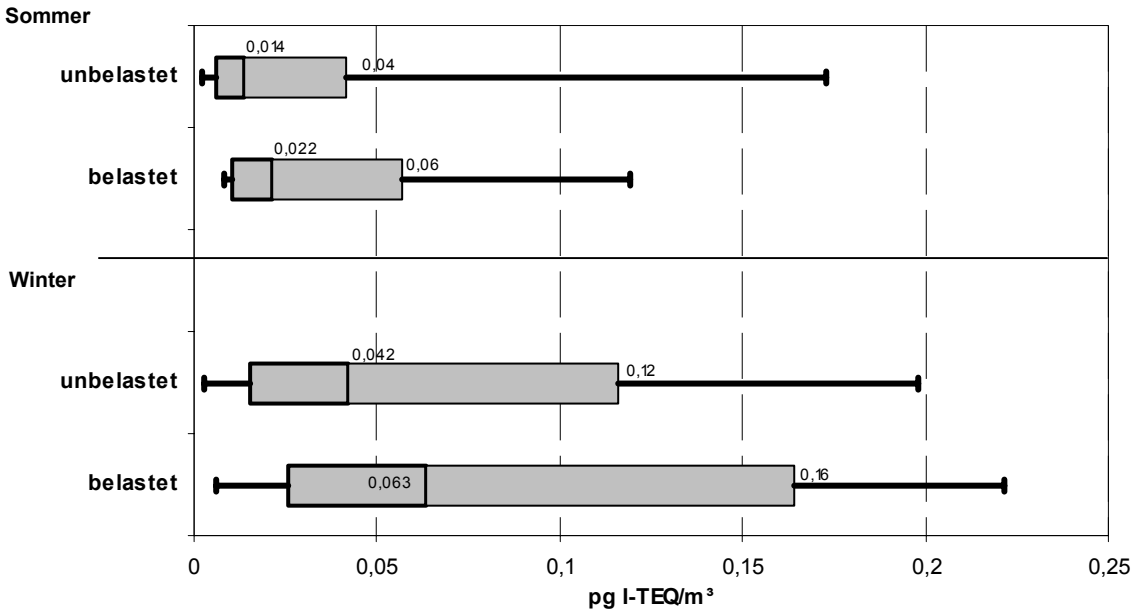


Abbildung 3-76: Vergleich der unbelasteten und belasteten PCDD/PCDF – Konzentrationen im Winter- und im Sommerhalbjahr unter Einbeziehung der vollen Bestimmungsgrenze (I-TEQ-A)

Aus der Gegenüberstellung ist zu erkennen, dass sich die Konzentrationen im Sommer wenig unterscheiden. Im Winter liegt zwar der Median der belasteten Proben um einen Faktor 3 höher als der der unbelasteten, insgesamt sind aber auch hier nur geringe Unterschiede zu erkennen. Diese Ergebnis entspricht weitgehend den bereits im 3. Bericht der BLAG Dioxine gewonnenen Erkenntnissen.

Auswertung nach siedlungsstrukturellem Gebietstyp

Zusätzlich zur Auswertung nach zeitlichen Trends und nach der Belastungssituation bietet die Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder die Möglichkeit, eine Auswertung der gespeicherten Daten nach Gebietstyp (ländlicher Raum, verstädterter Raum, Agglomerationsraum) entsprechend der Unterteilung nach siedlungsstrukturellen Gebietstypen der ehemaligen Bundesanstalt für Landeskunde und Raumordnung (BFLR 1994) vorzunehmen. Dieses Vorgehen ist hilfreich und sinnvoll für die Klärung der Frage, inwieweit das Vorhandensein möglicher lokaler Emissionsquellen zu gebietstypischen Unterschieden des generellen Immissionsniveaus führt. Nachdem der Einfluss möglicher Emissionsquellen, jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt, ist in Verbindung mit dieser Frage gleichzeitig auch eine Differenzierung in Winter- und Sommerhalbjahr angebracht.

Zu diesem Zweck ist in Abbildung 3-77 eine Differenzierung des gespeicherten Datenbestands (Proben ohne besondere Belastung) nach Gebietstyp getrennt für die Sommer- und Winterhalbjahre dargestellt. Da sich I-TEQ-A (mit Nachweisgrenze) und I-TEQ-B (ohne Nachweisgrenze) kaum unterscheiden, wird hier der I-TEQ ohne Nachweisgrenze zur Auswertung herangezogen.

Insgesamt liegen der Auswertung 1.067 Datensätze zugrunde, die sich wie folgt auf die verschiedenen Gebietstypen verteilen:

- Ländlich: n=87 (Sommer: n= 41, Winter: n=46)
- Agglomerationsraum: n=471 (Sommer: n=242, Winter: n=229)
- Verstädterter Raum: n=509 (Sommer: n=265, Winter: n=244)

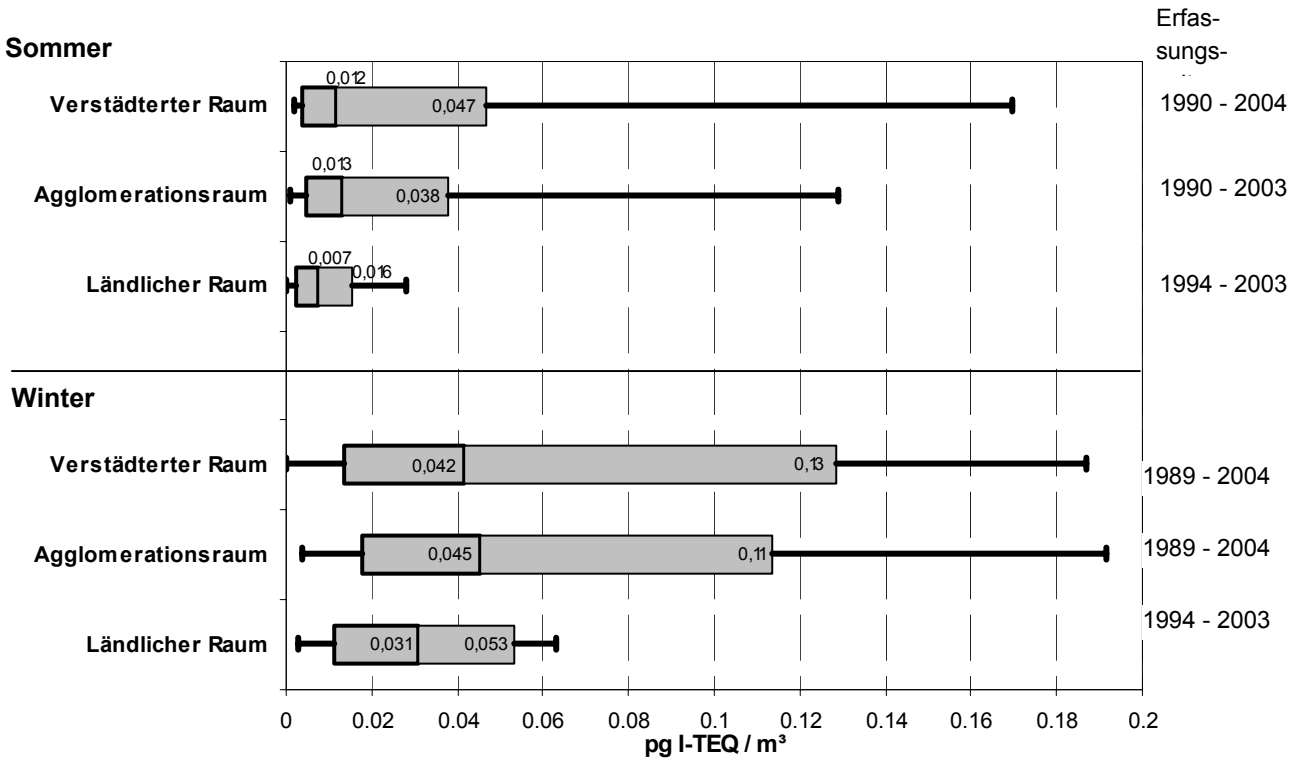


Abbildung 3-77: Differenzierung der Immissionsbelastung nach Gebietstypen (unbelastete Proben, S=Sommerhalbjahr, W=Winterhalbjahr, I-TEQ ohne Nachweisgrenze; n=1.067)

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, sind im Gebietstyp „ländlicher Raum“ durchgehend geringere PCDD/PCDF-Konzentrationen zu beobachten als in den Gebietstypen „Agglomerationsraum“ und „verstädterter Raum“.

Diese Unterschiede sind hinsichtlich der Durchschnittswerte im Sommer, hinsichtlich der 90. Perzentilen aber v.a. im Winterhalbjahr ausgeprägt. Dies könnte auf den Einfluss von ganzjährlich aktiven Emissionsquellen und auf einen deutlich spürbaren Einfluss von saisonal aktiven Emissionsquellen (Heizung) hinweisen.

Die Durchschnittwerte in den Gebietstypen „Agglomerationsraum“ und „verstädterter Raum“ sind ähnlich. Unterschiede in den 90. Perzentilen und insbesondere auch in den Maximalwerten können auf einen erheblichen Einfluss lokaler Punktquellen hinweisen.

Während im Sommer in verstädterten Räumen und Agglomerationsräumen mittlere Werte (Mediane) von 0,012 bzw. 0,013 pg I-TEQ/m³ ermittelt wurden, liegt der Median für den ländlichen Raum bei 0,007 pg I-TEQ/m³, was in etwa einem Faktor von 2 zu 1 entspricht.

Für das Winterhalbjahr errechnen sich durchschnittliche Gehalte (Mediane) von 0,042 pg I-TEQ/m³ für den verstädterten Raum bzw. 0,045 pg I-TEQ/m³ für den Agglomerationsraum. Für den ländlichen Raum wurde ein Median von 0,031 pg I-TEQ/m³ ermittelt. Die Differenz liegt im Winter also nur noch bei einem Faktor von 1,5.

Möglicherweise könnte diese Verringerung der Differenz im Winterhalbjahr ein Indiz für die im ländlichen Bereich noch üblichere Verwendung von Einzelöfen und erneuerbaren Energieträgern sein, andere Ursachen wie erhöhter Transport aus städtischen Gebieten wären jedoch auch denkbar. Die Zahl der Proben ist jedoch für endgültige Schlussfolgerungen sicherlich noch zu klein.

Im Vergleich mit dem 3. Bericht der BLAG Dioxine zeigen sich ein paar kleinere Veränderungen. Im Sommerhalbjahr sind die angegebenen Konzentrationen (Median und 90.-P.) für den verstädterten Raum (3. Bericht 13 und 56 fg I-TEQ/m³) und den ländlichen Raum (3. Bericht 7 und 21 fg I-TEQ/m³) weitgehend gleich; im Agglomerationsraum sind dagegen etwas niedrigere Werte (3. Bericht 8 und 17 fg I-TEQ/m³) angegeben.

Im Winterhalbjahr zeigt sich im verstädterten Raum und Agglomerationsraum gegenüber dem 3. Bericht eine leichte Verringerung der Median- und 90.P.-Werte um jeweils 10 fg I-TEQ/m³; für den ländlichen Raum kommt die vorliegende Auswertung dagegen zu einem höheren Mittelwert (31 fg I-TEQ/m³ gegenüber 17 fg I-TEQ/m³ im 3. Bericht). Das 90.-Perzentil ist dagegen weitgehend gleich.

Insgesamt bestätigen diese Befunde die Beobachtung, dass die Immissionskonzentrationen seit Ende der Neunzigerjahre weitgehend stabil geblieben sind.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Datenbestand der Immission (Mischproben (Gasphase/ Schwebstaub)) in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Einzelkongeneren. Für die Auswertung standen damit 1.067 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-78 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

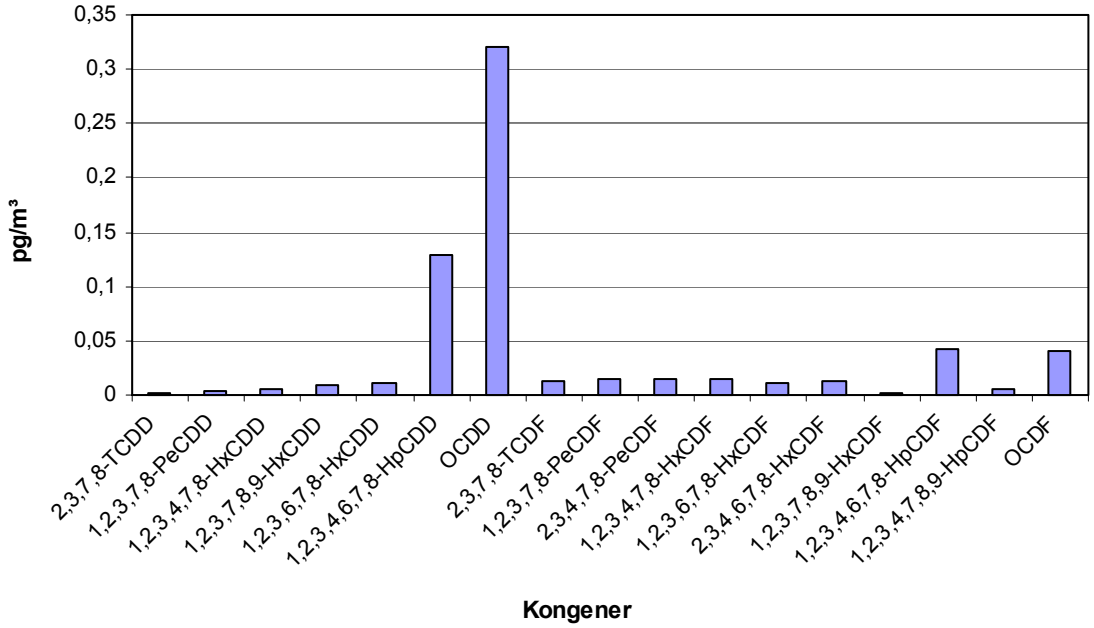


Abbildung 3-78: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Immission in Deutschland (unbelastete Proben; n=1.070)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominieren im Kompartiment Immission vor allem die hoch chlorierten Dioxin-Kongenere (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD und OCDD). Nennenswerte Konzentrationen gibt es daneben noch von HpCDF und OCDF. Alle anderen Kongenere tragen nur in geringem Maße zur Gesamt-TEQ-Belastung bei.

Im Vergleich mit dem Kongenerenmuster anderer Kompartimente wird deutlich, dass diese Zusammensetzung nahezu unverändert auch in Depositionsproben, Sedimenten und Boden zu beobachten ist.
Lediglich bei pflanzlichen Bioindikatoren ist eine gewisse Verschiebung mit einer kleinen Anreicherung von TCDF zu beobachten. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund findet sich in der Darstellung der Homologensummen und v.a. im Kongenerenmuster der Emissionsproben. Dort waren vor allem bei den großindustriellen Emissionsquellen hohe TCDF-Konzentrationen zu beobachten.

PCDD/PCDF Homologensummen

Im Folgenden wurde der Datenbestand der Immission (Mischproben (Gasphase/Schwebstaub)) in Hinblick auf die Konzentrationen der Homologensummen untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Die meisten Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Homologensummen. Für die Auswertung standen damit 1.003 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-79 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

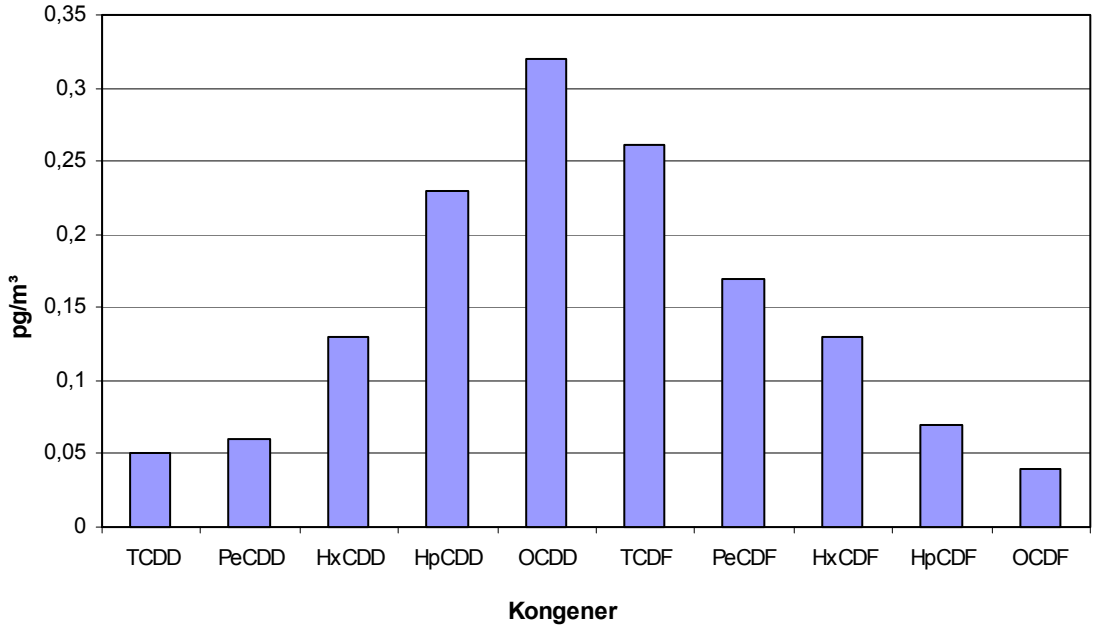


Abbildung 3-79: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Homologensummen in Immission in Deutschland (unbelastete Proben; n=1.003)

Die Auswertung zeigt ein typisches auch von Depositionsmessungen bekanntes Bild mit einem Anstieg der Konzentration von den niedrig- zu den hoch chlorierten Dioxin-Homologen und dem abschließenden Abfall bis zu den hoch chlorierten Furanen. Leider fehlten für die anderen Kompartimente oft die entsprechenden Werte in den Datensätzen, so dass sich nicht durchgehend die Darstellung dieser Profile realisieren ließ.

3.5.2.2 **PCB**

Als Neuerung gegenüber dem 3. Bericht der BLAG Dioxine ergab sich durch die Aktualisierung des Datenbestandes die Möglichkeit der Auswertung von PCB. Die PCB-Datensätze wurden getrennt nach Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB ausgewertet.

Dioxinähnliche PCB

Insgesamt wurden dioxinähnliche PCB in 345 Probendatensätzen aus 4 Messprogrammen („Immissions- und Depositionsüberwachung von PCDD/F und PCB in Nordrhein-Westfalen“, „Ermittlung der Immissionsbelastung durch PCDD/PCDF sowie dl-PCB und Indikator-PCB“, „Hessisches Dioxin-Referenzmeßprogramm Luft“, „Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)“) gemessen. Davon stehen jedoch nur 147 Datensätze für eine Auswertung zur Verfügung, da in den restlichen Proben über 30% der Einzelkongenere nicht angegeben waren.

68 Datensätze wurden aufgrund von in der Nähe liegenden Verkehrswegen oder Industrieanlagen als belastet gekennzeichnet.

Die 79 unbelasteten Proben stammen aus den Messprogrammen „Immissions- und Depositionsüberwachung von PCDD/F und PCB in Nordrhein-Westfalen“ und „Ermittlung der Immissionsbelastung durch PCDD/PCDF sowie dl-PCB und Indikator-PCB“ (Bayern), wobei bei

einem Messprogramm Schwebstoff und Gasphase untersucht wurde, bei dem anderen fehlt hierzu eine genaue Angabe.

Der Vergleich der beiden Messprogramme (U-Test) ergab, dass eine gemeinsame Auswertung nicht möglich ist, da die Werte aus dem Messprogramm aus Nordrhein-Westfalen signifikant höher liegen als die Werte aus dem bayerischen Messprogramm. Da die Datenbasis sehr gering ist, kann anhand der vorliegenden Daten allerdings nicht automatisch auf eine höhere Belastung der Immissionen in NRW geschlossen werden.

Für die Auswertung wurde nur das Messprogramm aus Bayern (Ermittlung der Immissionsbelastung durch PCDD/PCDF sowie dl-PCB und Indikator-PCB) herangezogen. Da in dem bayerischen Messprogramm neben den dioxinähnlichen PCB auch Dioxine gemessen wurden, wurden die jeweiligen WHO-TEQs in der Auswertung gegenübergestellt. In Abbildung 3-80 ist eine vergleichende Übersicht der PCDD/PCDF- und der PCB-TEQs in Immissionsproben aus den Jahren 2002 und 2003 dargestellt.

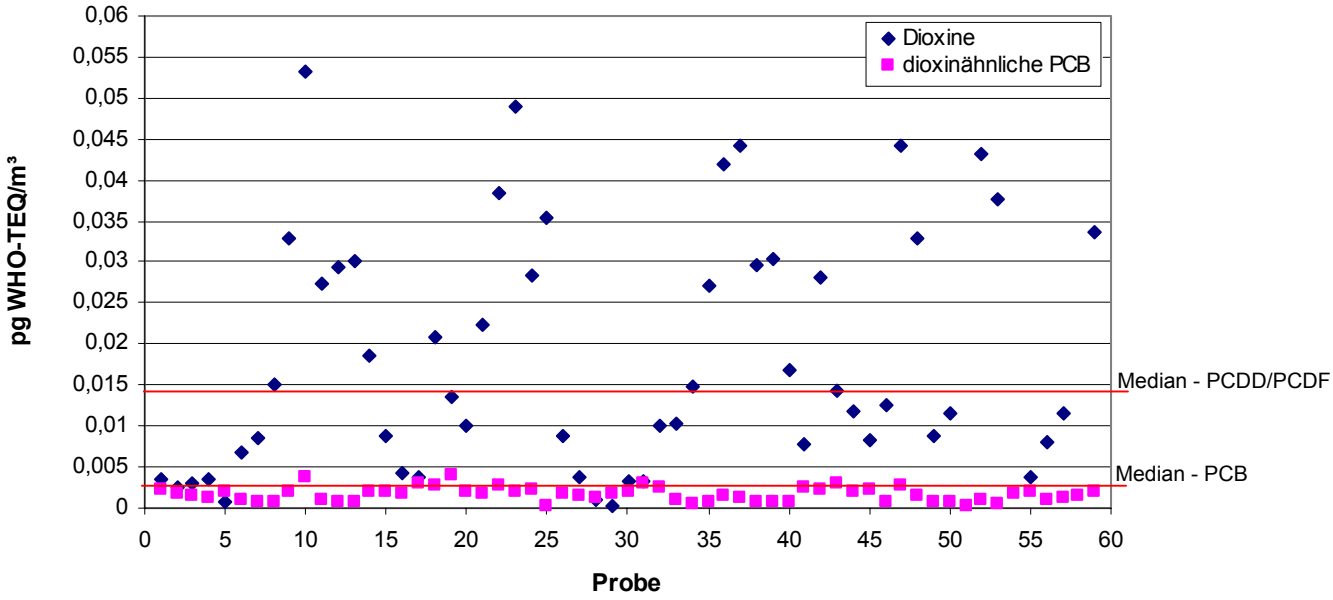


Abbildung 3-80: Vergleichende Darstellung von Dioxin- und PCB-TEQs in Immissionsproben aus einem bayerischen Messprogramm ohne besondere Belastungssituation (Dioxine n=59, dl-PCB n=59; Erfassungszeitraum: 2000 – 2004)

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, liegen die WHO-TEQs der PCB mit einem Median von 0,0016 pg WHO-TEQ/m³ deutlich tiefer als die WHO-TEQs der Dioxine (Median = 0,014 pg WHO-TEQ/m³). Aufgrund der relativ geringen Datenmenge können jedoch noch keine verbindlichen Schlussfolgerungen zu gesetzmäßigen Relationen gezogen werden.

Indikator-PCB

In der Dioxin-Datenbank sind aus 8 verschiedenen Messprogrammen (siehe Tabelle 3-10) 446 Probendatensätze zu Indikator-PCB gespeichert. Davon konnten auf der Basis der Qualitätskriterien alle Daten für eine Auswertung herangezogen werden.

In Abbildung 3-81 sind die PCB-Konzentrationen aus 261 Immissionsproben aus 5 Messprogrammen („Belastung der Umwelt durch atmosphärischen Eintrag von Emissionen aus einer Müllverbrennungsanlage“, „Untersuchung der atmosphärischen Belastung von PCDD, PCDF und coplanaren PCB“, „Untersuchung des atmosphärischen Eintrags PCDD PCDF in Futterpflanzen“, „Ermittlung der Immissionsbelastung durch PCDD/PCDF sowie dl-PCB und Indikator-PCB“, „Hessisches Dioxin-Referenzmeßprogramm Luft“, „Immissions- und Depositionsüberwachung von PCDD/F und PCB in Nordrhein-Westfalen“) ohne besondere Belastungssituation abgebildet.

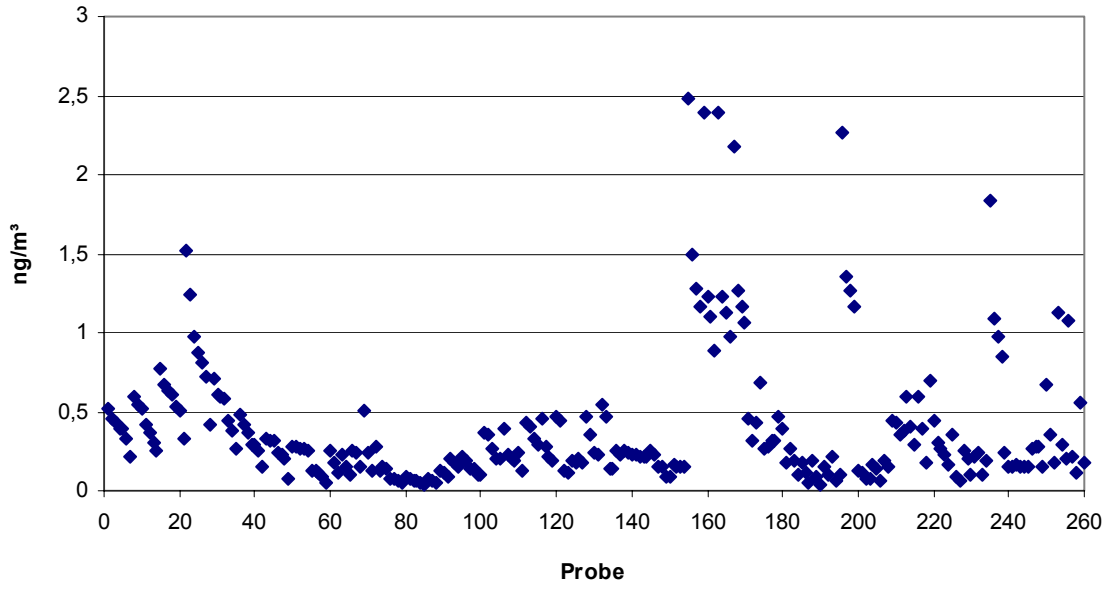


Abbildung 3-81: PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Immissionsproben ohne besondere Belastungssituation (n= 261)

Die mittlere Gesamt-PCB[31]- Konzentration liegt bei 0,24 ng/m³.

Die Daten stammen aus den Jahren 1992 – 1993, 1995 - 1996 und 2002 - 2003. Die in der Abbildung dargestellten höheren Werte stammen jeweils aus Wintermonaten. Da die verschiedenen Messprogramme in jeweils unterschiedlichen und kurzen Zeitspannen durchgeführt wurden, erscheint die Darstellung einer Zeitreihe jedoch nicht als sinnvoll.

[31] Σ6 PCB x 5

179 Probendatensätze zu Indikator-PCB wurden aufgrund ihrer Nähe zu Verkehrswegen als belastet gekennzeichnet.

Sie stammen ausschließlich aus dem Messprogramm „Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm)“ aus Thüringen. Die durchschnittliche Gesamt-PCB-Konzentration dieser Proben liegt bei 0,855 ng/m³ (PCB_6 0,171 ng/m³) und ist damit deutlich höher als die der unbelasteten Proben.

Da es sich hier allerdings nicht nur um einen Vergleich zwischen zwei Belastungskategorien, sondern auch um einen Vergleich zwischen verschiedenen Messprogrammen und Regionen handelt, können keine allgemeingültigen Aussagen aus diesem Ergebnis abgeleitet werden.

6 Proben aus dem Messprogramm „Immissions- und Depositionsüberwachung von PCDD/F und PCB in Nordrhein-Westfalen“ wurden aufgrund eines Industriestandortes als belastet gekennzeichnet.

Wertet man alle 185 als belastetet gekennzeichneten Proben gemeinsam aus, liegt die mittlere Dioxinkonzentration bei 0,75 ng/m³.

3.5.2.3 **Andere Schadstoffe**

Im Kompartiment Immission sind in der Dioxin-Datenbank auch Datensätze für andere Substanzen (Hexachlorbenzol (n=1.025), Pentachlorbenzol (n=1.026), HCB (n=97), HCH (alpha-HCH, beta-HCH, gamma-HCH) (n=97), PBDE, Moschusxylol (n=97), Moschusketon (n=97), Tetrachlorphenol (2,3,4,5-Tetrachlorphenol) (n=1.030), Trichlorphenol (2,3,5-/2,4,5-Trichlorphenol, 2,3,6-Trichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol) (n=1.030) und Pentachlorphenol (n=819)) gespeichert.

Nachdem das Schwergewicht der Auswertungen in diesem Bericht auf PCDD/PCDF und PCB liegt und für andere Kompartimente noch keine Vergleichsdaten vorliegen erfolgt hier nur eine Übersichtsauswertung der mittleren Konzentrationen dieser Schadstoffe im Kompartiment Immission.

In Abbildung 3-82 werden die mittleren Konzentrationen getrennt nach Schadstoff dargestellt.

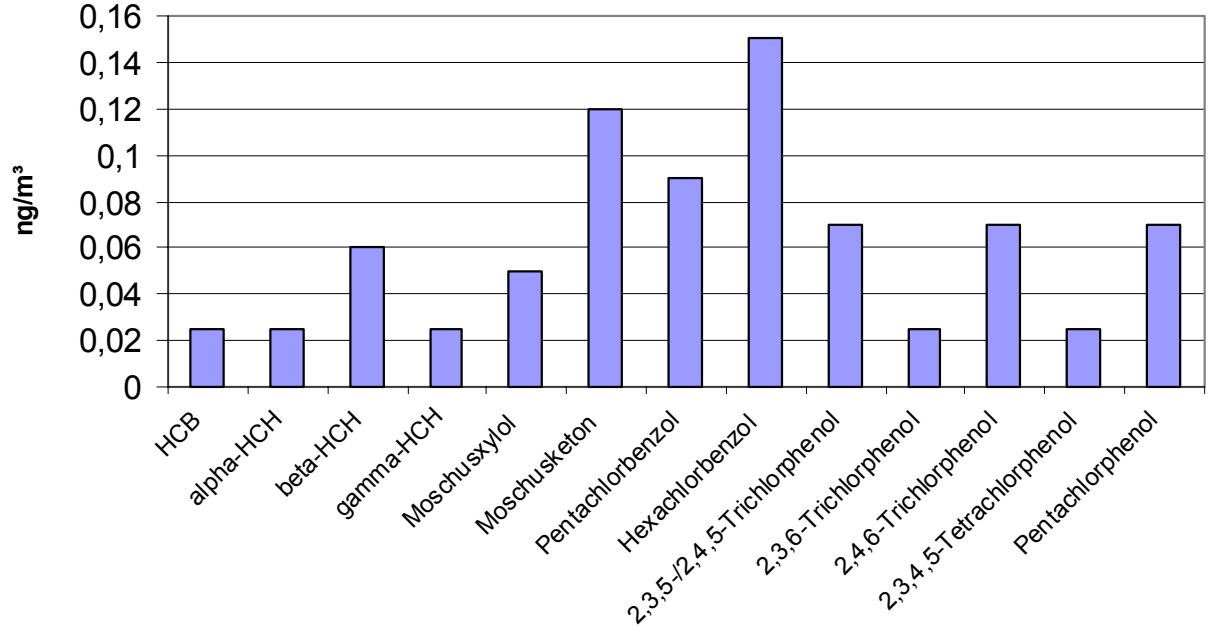


Abbildung 3-82: Übersicht der Schadstoffstoffkonzentrationen in Immissionsproben aus Hessen. (Erfassungszeitraum 1989 bis 2001)

Alle Stoffe stammen aus dem Messprogramm „Hessisches Dioxin-Referenzmeßprogramm Luft“. Dabei wurden die HCHs, HCBs, Moschusxylol und Moschusketon im Jahr 2002 gemessen, während die Daten der restlichen Stoffe aus den Jahren 1989 bis 2001 stammen. Es muss darauf hingewiesen werden, dass sehr viele Analysenergebniswerte unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Sie sind in der Auswertung mit ½ Bestimmungsgrenze berücksichtigt.

3.5.3 Deposition

Neben Immissionskonzentrationen sind Depositionsraten weitere charakteristische Kenngrößen zur Beschreibung der Luftbelastung. Sie beschreiben den Eintrag eines Schadstoffes aus der Luft an einem gegebenen Standort. In Tabelle 3-11 sind die in der Datenbank gespeicherten Messprogramme zum Kompartiment Deposition aufgelistet. Dabei werden die wichtigen Auswerteparameter zu diesem Kompartiment wie das Probenahmejahr, die Probenmatrix, Gebietstyp (BFLR-Typ) und die Belastungssituation angegeben.

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglomerati-onsr. S = Verstädterter Raum L = Ländlicher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung	Probenmatrix N = nasse Dep. T = trockene Dep. G = Gesamt-dep. - = nicht spezi-fiziert	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
1	Thüringer Landesanstalt für Umwelt	Allergene und kanzerogene Luft-schadstoffe (früher: Chloraroma-ten-Dioxin-Meßprogramm Thü-ringen)	1993-2005	A	V, -	T, G	197	X	X
2	Universität Bayreuth	Atmosphärische Eintragswege und Verhalten von PCDD, PCDF, PAK in einem Maisbestand	1994	L	-	G	5	X	-
3	Umweltbehörde Hamburg, FA für Umweltuntersuchungen	Deposition-, Wasser- und Sedi-mentuntersuchungen für Ham-burger Dioxin-Referenzmeßprogramm	1996	S	-	G	24	X	-
4	Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz	Depositionsmeßprogramm des Landes Rheinland-Pfalz	1993-1994	A, L, S		G	24	X	-
5	GAA Itzehoe, Lufthygienische Überwachung Schleswig - Holstein	Depositionsmessungen von PCDD u. PCDF an 5 Meßstellen in Schleswig - Holstein	1992-1995	A, L, S	-	T, N	20	X	-
6	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Depositionsuntersuchung des Landes NRW	1991-1999	S	V, -	G	49	X	-
7	Bayerisches Landesamt für Umweltschutz	Ermittlung der Immissionsbelas-tung durch PCDD/PCDF sowie dl-PCB und Indikator-PCB	2002-2003	A, L	-	G	55	X	X
8	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	Hessisches Dioxin-Referenzmeßprogramm Luft	1989-2004	A, S	I, -	G	671	X	-

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglomerati-onsr. S = Verstädterter Raum L = Ländlicher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung	Probenmatrix N = nasse Dep. T = trockene Dep. G = Gesamt-dep. - = nicht spezi-fiziert	Proben-anzahl	PCDD/ PCDF	PCB
9	Freie Hansestadt Bremen - Senator für Bau und Umwelt	Meßprogramm zur Untersuchung der Dioxinbelastung in der Stadt-gemeinde Bremen	1992	S	B	G	30	X	-
10	Landesumweltamt Branden-burg	Transferuntersuchung Raum Eisenhüttenstadt	1993	S	I, V	G	4	X	-
11	Umweltbundesamt-Dioxinlabor Langen	UBA-Meßnetze alte Bundesländer	1994-1997	A, L, S	-	G	34	X	-
12	Umweltbundesamt-Dioxinlabor Langen	UBA-Meßnetze neue Bundesländer	1996-1997	L	-	G	16	X	-
13	Universität Bayreuth	Untersuchung der atmosphäri-schen Belastung von PCDD, PCDF und coplanaren PCB	1995-1996	L, S	-	N, G	101	X	X
14	Universität Bayreuth	Untersuchung des atmosphäri-schen Eintrags PCDD PCDF in Futterpflanzen	1996	A, L	-	N	29	X	X
15	Freie und Hansestadt Ham-burg, Behörde f. Arbeit, Ge-sundh. u. Soziales	Untersuchung zum Transfer von Dioxinen und Furanen	1990-1991	S	-	G	30	X	-
16	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Untersuchungen von Biota, E-missionen, Depositionen und Immissionen des Landes NRW	1991	A	-	G	1	X	X
17	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Immissions- und Depositionsü-berwachung von PCDD/F und PCB in Nordrhein-Westfalen	1991-2004	A, S	I, -	G	125	X	X

Tabelle 3-11: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Luft – Deposition (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)

3.5.3.1 **PCDD/PCDF**

Insgesamt sind im Kompartiment Deposition 1.415 Probendatensätze zu PCDD/PCDF gespeichert, von denen 1.380 zur Auswertung herangezogen werden konnten.

Vor der Auswertung wurden die Datensätze entsprechend ihrer Belastungssituation zwei Gruppen zugeordnet. 363 Datensätze sind als Industrie- oder verkehrsnah bzw. unspezifiziert als besonders belastet gekennzeichnet worden. Diese Datensätze wurden gesondert ausgewertet.

Auswertung unbelasteter Probendatensätze

In Abbildung 3-83 findet sich eine Übersicht der PCDD/PCDF Konzentrationen in Datensätzen ohne besondere Belastungssituation. Ausreißerwerte[32] sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

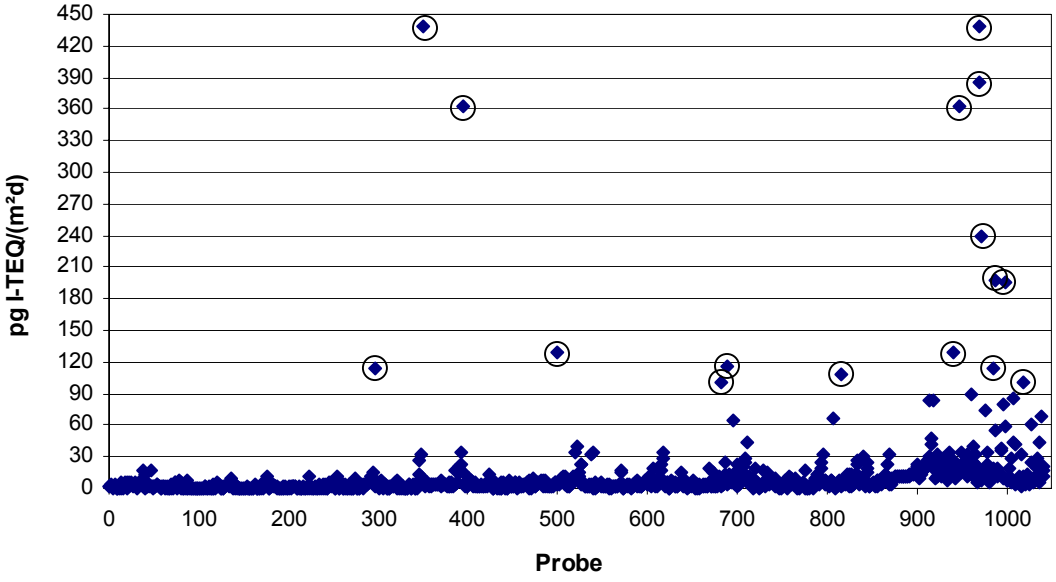


Abbildung 3-83: Dioxinkonzentrationen im Depositions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne besondere Belastungssituation; Ausreißer markiert; n=1.052; Erfassungszeitraum: 1989 - 2004)

16 Messwerte wurden als Ausreißer identifiziert. Damit stehen 1.036 Probendatensätze für die weitere Auswertung zur Verfügung.

Da im Bereich der Depositionsmessungen viele Werte unter der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze liegen, wurde die Auswertung sowohl ohne als auch unter Berücksichtigung der vollen Bestimmungsgrenze (I-TEQ-B und I-TEQ-A) durchgeführt.

Bei Auswertung ohne Bestimmungsgrenze (TEQ-B) liegt die mittlere Belastung (Median) bei 3,58 pg I-TEQ/m²d bei einer Spannweite von 0,01 - 88,8 pg I-TEQ/m²d. Unter Einbeziehung

[32] Basierend auf Ausreißertest nach Nalimov (P=99%)

der Bestimmungsgrenze liegt der Median bei 4,92 pg I-TEQ/m²d mit einer Spannweite von 0,95 - 88,8 pg I-TEQ/m²d. Unter Einbeziehung der halben Nachweisgrenze liegt die mittlere Dioxinkonzentration bei 4,13 pg I-TEQ/m²d.

In der Datenbank sind prinzipiell Daten zu nasser, trockener und zu Gesamt-Deposition sowie Daten ohne Angabe gespeichert. Das Schwergewicht im Datenbestand liegt allerdings auf der Gesamt-Deposition. Ein direkter Vergleich von nasser (n=20) und trockener (n=25) Deposition erschien aufgrund der geringen Datenmenge nicht sinnvoll. Die Auswertung in diesem Kapitel bezieht sich deshalb ausschließlich auf Gesamt-Deposition (n=894).

Wie schon im Kapitel Immission beschrieben, bestehen je nach Jahreszeit unterschiedliche Ausgangs-Quellsituationen (z.B. Heizperiode im Winter), die zu differierenden Belastungssituationen führen. Deshalb sind im Winterhalbjahr höhere Konzentrationen zu erwarten als im Sommerhalbjahr.

Saisonale Schwankungen und zeitlicher Trend

In Abbildung 3-84 ist der jahreszeitliche Verlauf und die zeitliche Entwicklung der PCDD/PCDF-Konzentrationen aus Proben ohne besondere Belastungssituation dargestellt. Dabei wird neben dem I-TEQ-A auch der I-TEQ-B grafisch dargestellt.

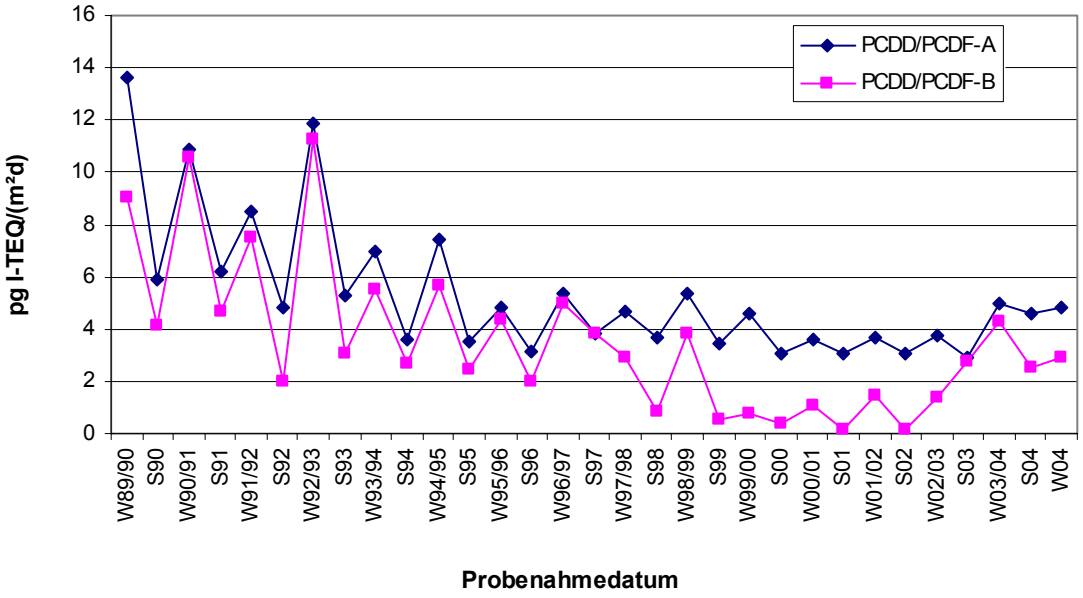


Abbildung 3-84: Jahreszeitliche Schwankungen der PCDD/PCDF- Konzentrationen in der Deposition aus Proben ohne besondere Belastungssituation (Halbjahresmittelwerte: W = Oktober bis März, S = April bis September; n=894)

Wie in der Abbildung gut zu erkennen ist, liegen die Durchschnittskonzentrationen für PCDD/PCDF im Winterhalbjahr jeweils signifikant höher als im Sommerhalbjahr. Während der mittlere I-TEQ im Sommer bei 2,48 (ohne Nachweisgrenze) bzw. bei 3,56 (mit Nachweisgrenze) pg I-TEQ/m²d liegt, wurde im Winterhalbjahr eine mittlere Konzentration von 4,34 (ohne Nachweisgrenze) bzw. 5,36 (mit Nachweisgrenze) pg I-TEQ/m²d ermittelt.

Zusätzlich ist deutlich der zeitliche Trend mit einer Abnahme der Gesamtkonzentration zu erkennen. 2002 ist wieder ein leichter Anstieg zu beobachten. Eine Bewertung, ob es sich dabei um eine natürliche Schwankung oder um eine Trendumkehr handelt, ist allerdings erst im weiteren zeitlichen Verlauf nach Auswertung neuer Daten möglich. Die große Differenz zwischen TEQ-A und TEQ-B in den Jahren ab 2000 macht deutlich, dass zahlreiche Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen.

Im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem 4. Bericht der BLAG Dioxine (Jahresmittelwerte 1999 2-10 pg I-TEQ/m²d) liegen die errechneten Werte ab 2000 im unteren Referenzbereich. Gegenüber den Werten im 3. Bericht (1998-99 5-10 pg I-TEQ/m²d) beobachtet man eine Verringerung der jahreszeitlichen Medianwerte.

Auswertung nach siedlungsstrukturellem Gebietstyp

Zusätzlich zur Auswertung nach zeitlichen Trends und Methodik-Unterschieden bietet die Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder die Möglichkeit, Depositionskonzentrationen nach Gebietstyp (ländlicher Raum, verstädterter Raum, Agglomerationsraum) entsprechend der Unterteilung nach siedlungsstrukturellen Gebietstypen der ehemaligen Bundesanstalt für Landeskunde und Raumordnung (BFLR 1994) zu differenzieren. Die 1.001 der Auswertung zugrunde liegenden Datensätze lassen sich wie folgt auf die verschiedenen Gebietstypen verteilen:

Verstädterungsraum: n=564 (Sommer: n=198, Winter: n=366)

Agglomerationsraum: n=291 (Sommer: n=143, Winter: n=148)

Ländlicher Raum: n=146 (Sommer: n=70, Winter: n=76)

In Abbildung 3-43 wird diese Differenzierung des Gesamtdatenbestands (Proben ohne besondere Belastung) für die Sommer- und Winterhalbjahre dargestellt. Da sich I-TEQ-A (mit Nachweisgrenze) und I-TEQ-B (ohne Nachweisgrenze) kaum unterscheiden, wird hier der I-TEQ ohne Nachweisgrenze zur Auswertung herangezogen.

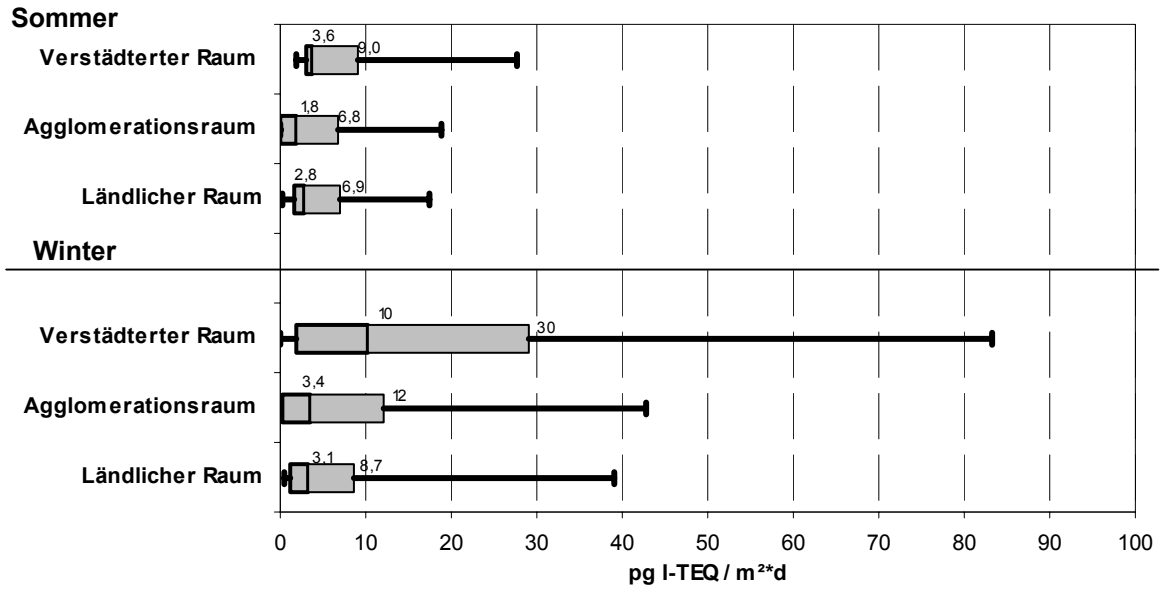


Abbildung 3-85: Differenzierung der Depositionsbelastung nach Gebietstypen (unbelastete Proben; I-TEQ ohne Nachweisgrenze)

Im Sommerhalbjahr bestehen zwischen den verschiedenen Gebietstypen nur geringe Unterschiede in der durchschnittlichen Depositionsbelastung.

Außerdem sind für Agglomerationsraum und ländlichen Raum ganzjährig ähnliche Belastungswerte zu beobachten. Die mittleren Dioxinkonzentrationen in diesen Gebieten liegen im Sommer unter 3 bzw. im Winter unter 3,6 pg/(m²*d), die 90. Perzentile unter 9 pg/(m²*d).

Demgegenüber sind im verstädterten Raum vor allem im Winterhalbjahr mit einer mittleren Dioxinkonzentration (Median) von 10 pg I-TEQ/(m²*d) deutlich höhere Werte zu beobachten. Der 90. Perzentil-Wert liegt bei 30 pg I-TEQ/(m²*d).

Im Vergleich mit den Ergebnissen des 3. und 4. Berichts der BLAG lässt sich sagen, dass sich der leicht abnehmende Trend fortzusetzen scheint. Im Vergleich zum 3. Bericht ist vor allem eine Verringerung der 90.-Perzentilwerte in den Wintermonaten auffällig.

Auswertung belasteter Probendatensätze

In Abbildung 3-86 sind die PDCC/PCDF-Konzentrationen in belasteten Daten dargestellt. Ausreißerwerte[33] (n=7) sind durch Kreise gekennzeichnet.

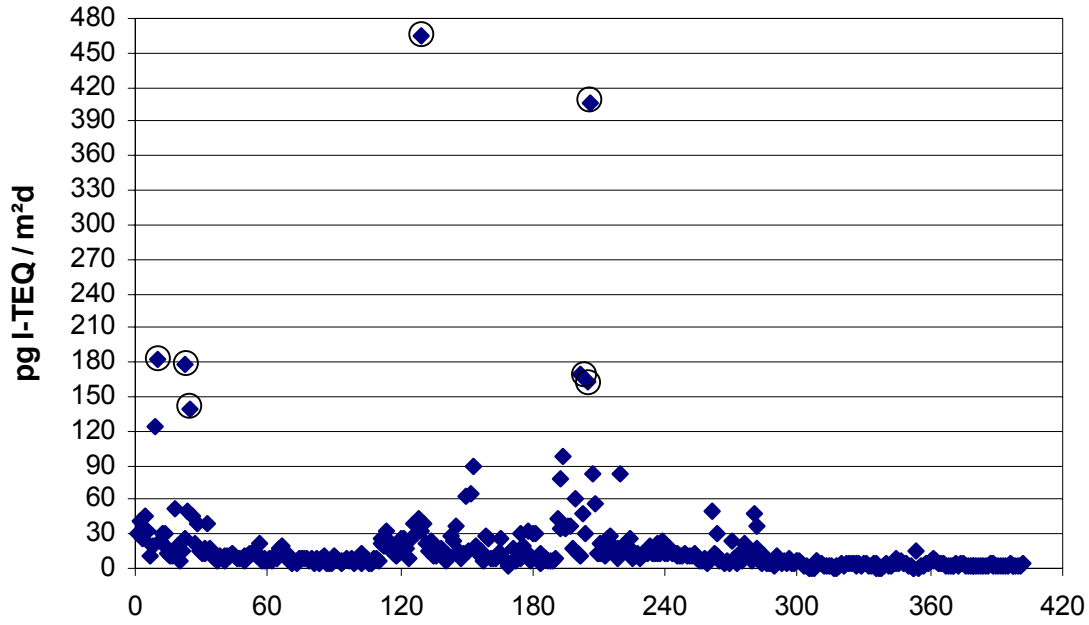


Abbildung 3-86: Übersicht der Dioxinkonzentrationen im Depositions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben mit Belastung; Ausreißer markiert; n=363; Erfassungszeitraum: 1989 – 2005)

7 Probendatensätze wurden als Ausreißer identifiziert. Damit stehen 354 Probendatensätze für die weitere Auswertung zur Verfügung.

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, liegt auch bei den belasteten Proben ein Großteil der PCDD/PCDF-Konzentrationen unterhalb von 30 pg I-TEQ/m²d. Der mittlere I-TEQ (Median) liegt bei 7,61 pg I-TEQ/m²d.

[33] Basierend auf Ausreißertest nach Nalimov (P=99%)

Vergleich der Belastungssituationen im Jahresverlauf

In Abbildung 3-87 werden die Sommermittelwerte den Wintermittelwerten gegenübergestellt, wobei zwischen belastet und unbelastet unterschieden wird.

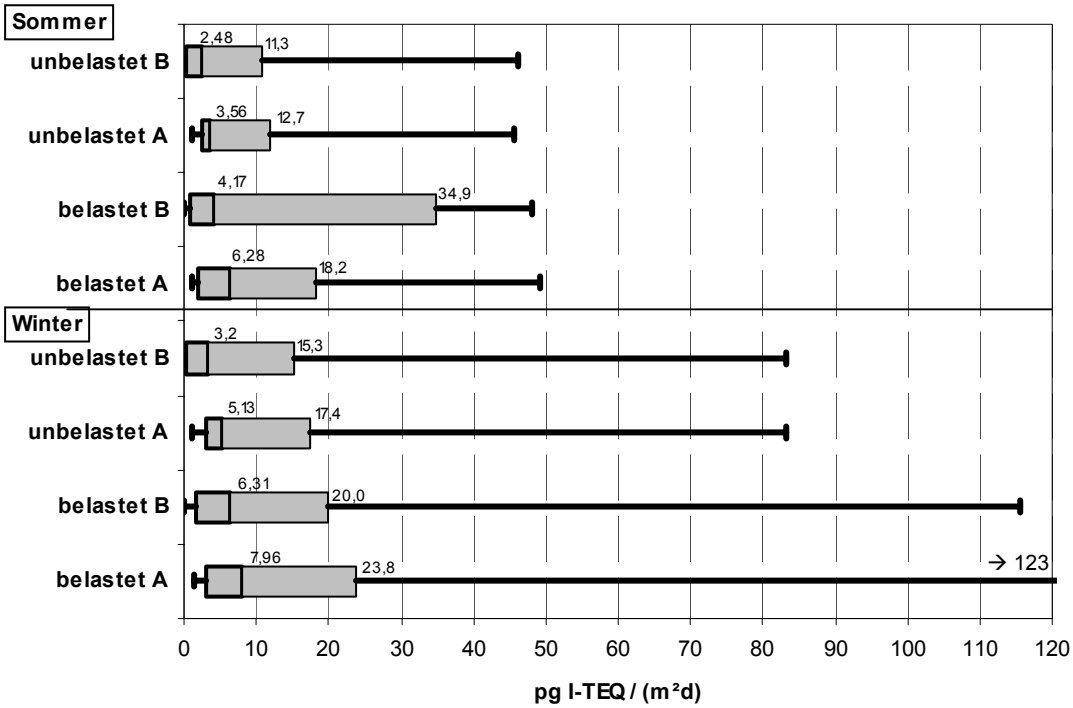


Abbildung 3-87: Vergleich der unbelasteten und belasteten PCDD/PCDF – Konzentrationen im Winter- und im Sommerhalbjahr unter Einbeziehung des I-TEQ-A und des I-TEQ-B.

Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass die Mediane der belasteten Werte durchschnittlich bis um einen Faktor 2 höher liegen als die der unbelasteten.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Datenbestand der Deposition (Gesamtdeposition) in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Einzelkongeneren. Für die Auswertung standen damit 1.042 Probendatensätze zu Verfügung, wobei in 622 Datensätzen keine Werte zu den Einzelkongeneren 1,2,3,7,8-PeCDF und 1,2,3,4,7,8-HxCDF angegeben wurden. In Abbildung 3-88 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

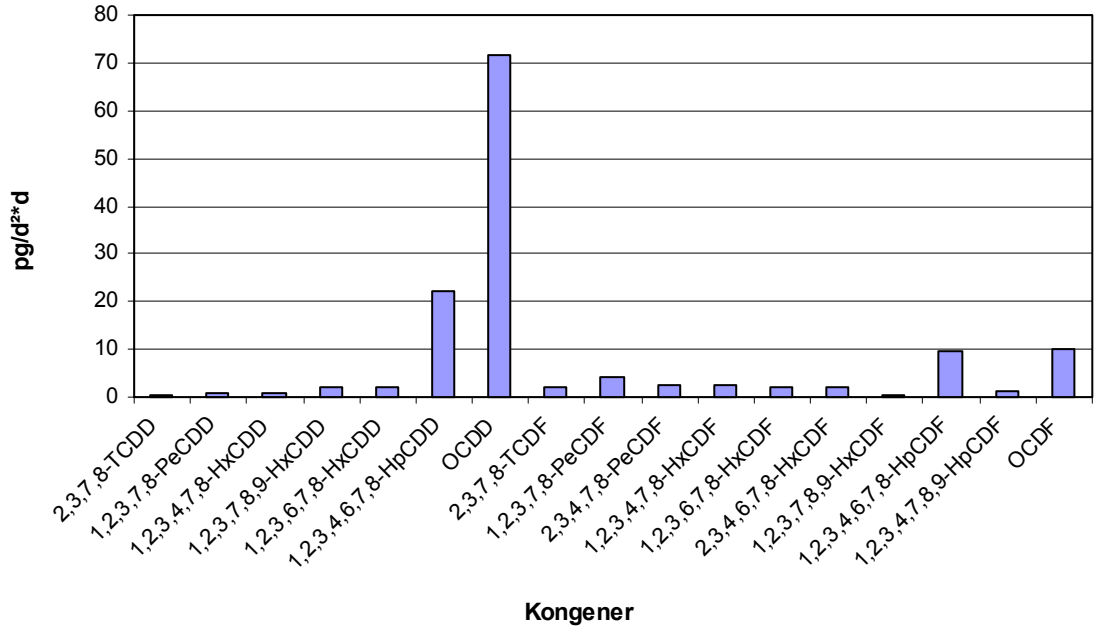


Abbildung 3-88: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in der Gesamtdeposition in Deutschland (unbelastete Proben; n=1.042, 1,2,3,7,8-PeCDF und 1,2,3,4,7,8-HxCDF: n=420)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominiert in der Gesamtdeposition vor allem OCDD. Daneben findet man höhere Konzentrationen HpCDD und in geringerem Maße für die hoch chlorierten Furankongenere 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF und OCDF. Niedrig chlorierte Kongenere und Furane tragen nur in geringem Maße zur Gesamt-TEQ-Belastung bei.

Im Vergleich mit dem Kongenerenmuster anderer Kompartimente wird deutlich, dass diese Zusammensetzung nahezu unverändert auch in Immissionsproben, Sedimenten, Boden und in etwas geringerem Maß in pflanzlichen Bioindikatoren zu beobachten ist.

3.5.3.2 **PCB**

Die PCB-Datensätze wurden getrennt nach Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB ausgewertet.

Dioxinähnliche PCB

In insgesamt 212 Probensätzen aus 2 Messprogrammen („Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)“ und „Ermittlung der Immissionsbelastung durch PCDD/PCDF sowie dl PCB in Bayern“) wurden dioxinähnliche PCB gemessen. Davon konnten auf der Basis der Qualitätskriterien 86 Datensätze zwischen 2000 und 2005 für eine Auswertung herangezogen werden. Nach Entfernung der Ausreißer (n=2) standen 84 Datensätze für eine weitere Auswertung zur Verfügung.

Da in beiden Messprogrammen neben den dioxinähnlichen PCB auch Dioxine gemessen wurden, wurden die jeweiligen WHO-TEQs in der Auswertung gegenübergestellt. In Abbildung 3-89 ist eine vergleichende Übersicht über PCDD/PCDF- und PCB-TEQs in Depositionsproben dargestellt.

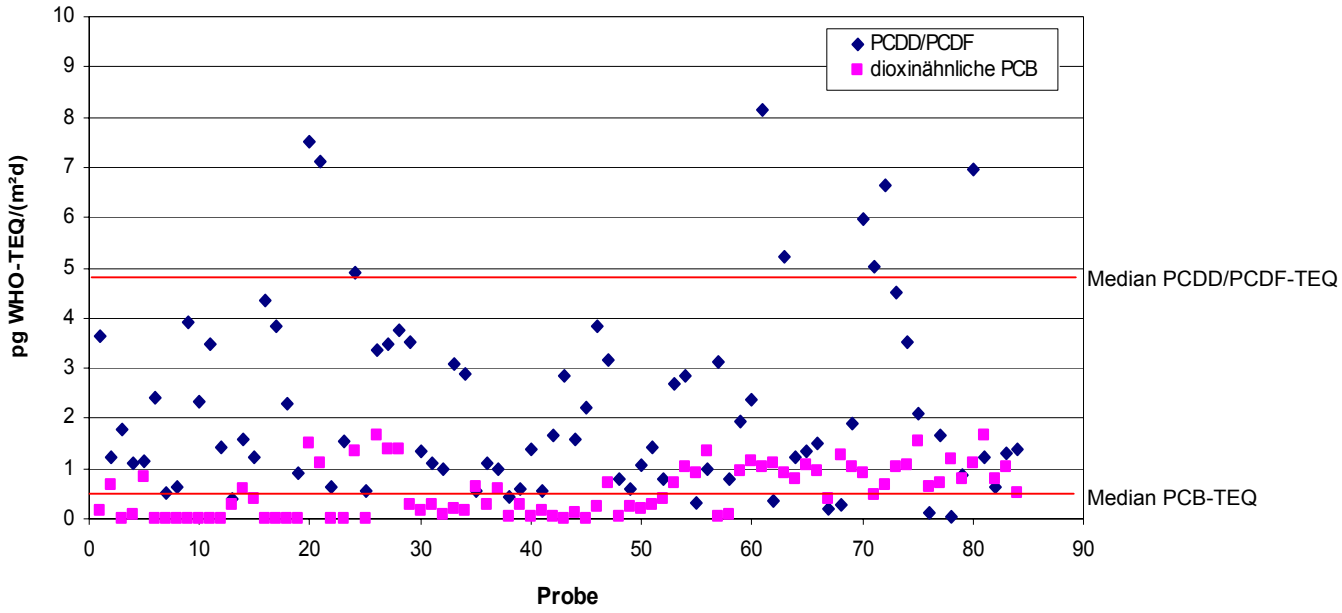


Abbildung 3-89: Vergleichende Darstellung von Dioxin- und PCB-TEQs in Depositionsproben aus einem bayerischen Messprogramm ohne besondere Belastungssituation (dioxinähnliche PCB: n=84, PCDD/PCDF: n=84, Erfassungszeitraum: 2000 – 2005)

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, liegen die PCB-TEQs mit einem Median von 0,40 pg WHO-TEQ/m²d deutlich niedriger als die PCDD/PCDF-TEQs (Median = 4,88 pg WHO-TEQ/m²d).

Indikator-PCB

In der Dioxin-Datenbank sind 342 Datensätze zu Indikator-PCB aus 5 verschiedenen Messprogrammen (siehe Tabelle 3-11) gespeichert. Davon wurden alle Daten für eine Auswertung herangezogen.

In Abbildung 3-90 sind die PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) aus allen Messprogrammen übersichtlich dargestellt.

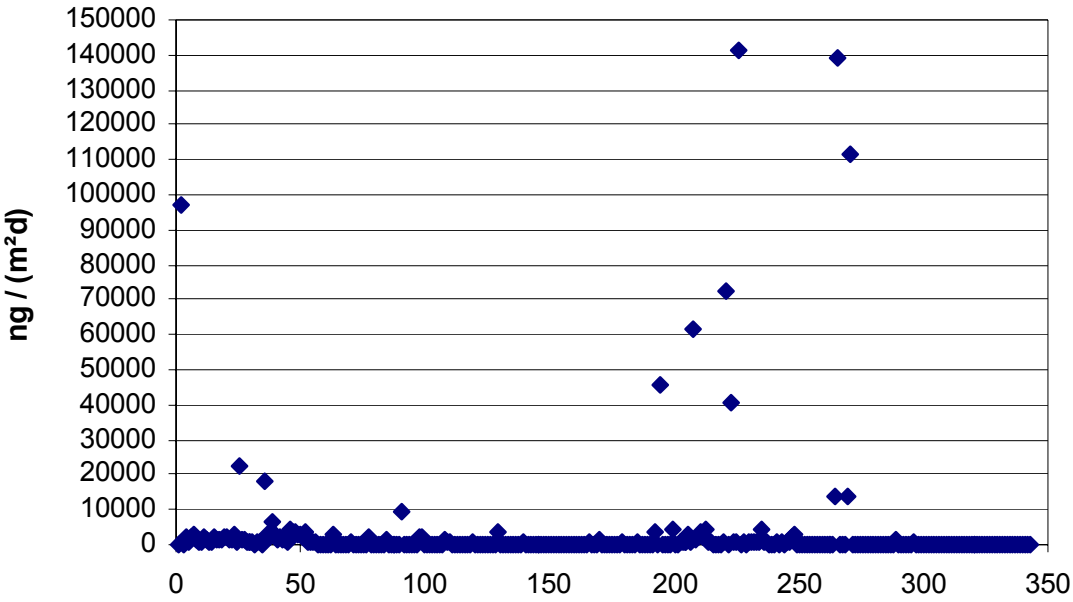


Abbildung 3-90: Gesamt-PCB-Konzentrationen im Depositions-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne besondere Belastungssituation; n=342; Erfassungszeitraum: 1991 - 2005)

Wie aus dieser Übersichtsabbildung ersichtlich wird, erscheint die Schwankungsbreite in Bezug auf die PCB-Belastung der Depositionsproben sehr hoch, wobei der ganz überwiegende Teil der Proben doch immer hin deutlich unterhalb von 5000 ng/m²d zu liegen scheint.

Da in dem Messprogramm „Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)“ auffällig oft um Dimensionen höhere Werte als in allen anderen Messprogrammen gemessen wurden, und da in diesem als einzigem nicht alle Altdaten abschließend qualitätsgesichert werden konnten, werden im Folgenden zwei getrennte Auswertungen der Depositionsproben durchgeführt.

In Abbildung 3-91 sind die Gesamt-PCB34-Konzentration im Datenbestand aus 4 Messprogrammen („Ermittlung der Immissionsbelastung durch PCDD/PCDF sowie dl PCB in Bayern“ „Untersuchung der atmosphärischen Belastung von PCDD, PCDF und coplanaren PCB“ „Untersuchung des atmosphärischen Eintrags PCDD PCDF in Futterpflanzen“ und „Untersuchungen von Biota, Emissionen, Depositionen und Immissionen des Landes NRW“) ohne besondere Belastungssituation (siehe Tabelle 3-11) abgebildet (n=154). Ausreißerwerte35 (n=4) sind durch Kreise gekennzeichnet. Sie wurden in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt.

[34] Σ 6PCB x 5

[35] Ermittelt über Ausreißertest nach Nalimov P=99%

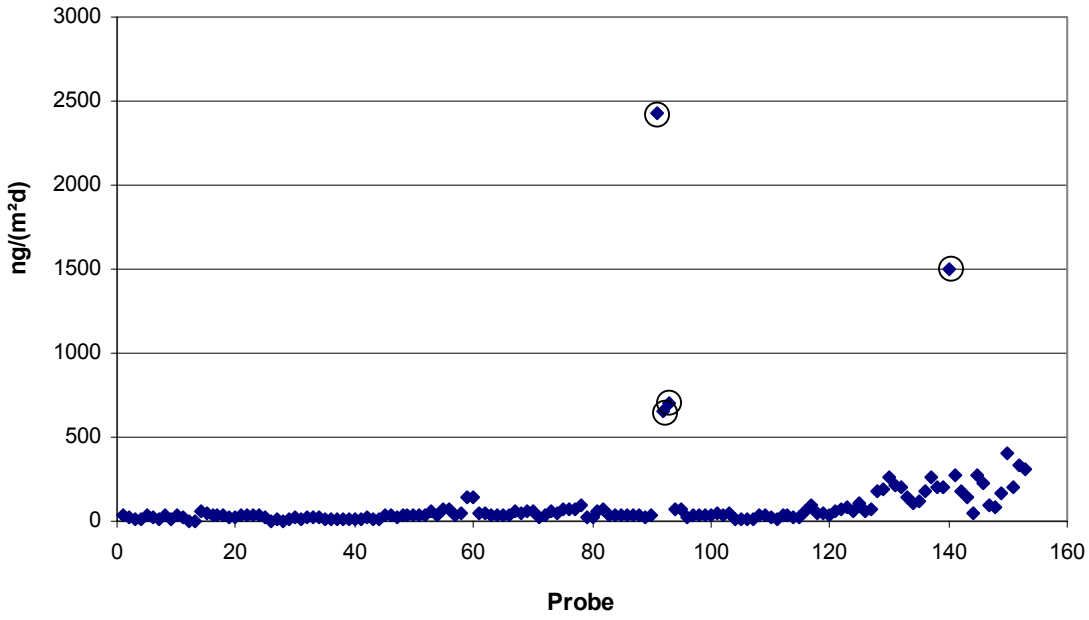


Abbildung 3-91: Übersicht der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Depositionsproben (ohne besondere Belastung; Ausreißer markiert; n=154, Erfassungszeitraum: 1995-1996, 2002-2003)

Nach der Entfernung der 4 Ausreißerwerte stehen damit 150 Probendatensätze für die weitere Auswertung zur Verfügung. Nachdem die überwiegende Zahl der Messwerte in einem engen Bereich liegt erscheint eine detailliertere Darstellung sinnvoll. In Abbildung 3-92 sind alle Konzentrationen unter 500 ng/m²d zur besseren Differenzierung gesondert dargestellt.

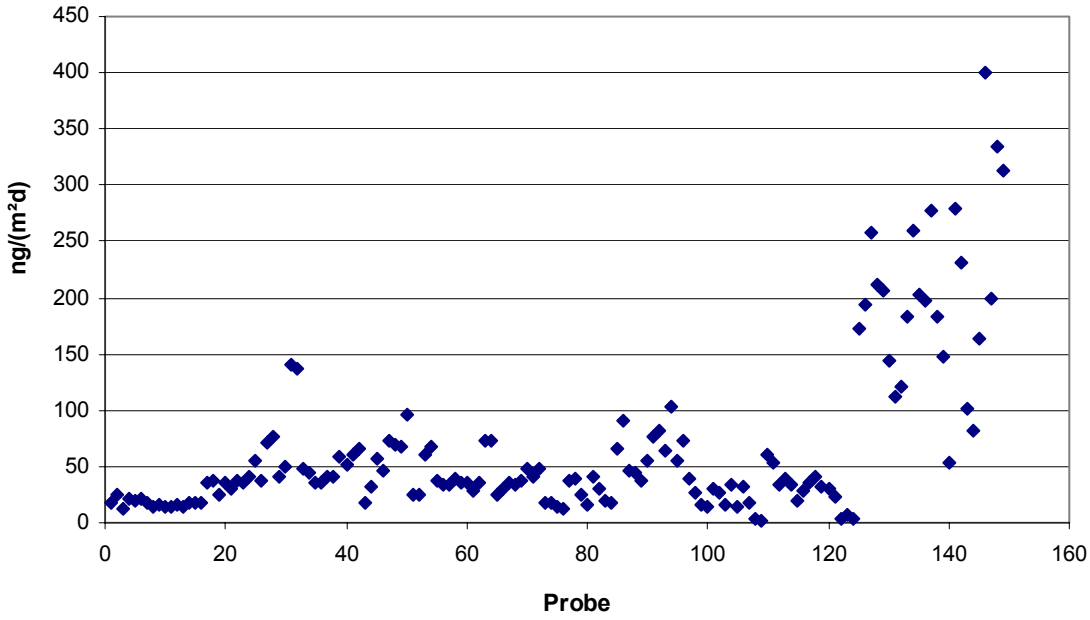


Abbildung 3-92 Detaillierte Übersicht der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Depositionsproben im Bereich unterhalb von 500 ng/m²d (n=150)

Bei der detaillierten Darstellung wird ersichtlich, dass ein kleiner Teil der Proben deutlich höhere Konzentrationen aufweist als die anderen Datensätze. Die erhöhten Werte stammen

alle aus einem speziellen Messprogramm („Ermittlung der Immissionsbelastung durch PCDD/PCDF sowie dl-PCB und Indikator-PCB“) und sind laut U-Test nicht mit den anderen Proben vergleichbar.

Die hier abgebildeten Probendatensätze ohne besondere Belastung unterscheiden sich in der vorliegenden Matrix. Bei 121 Probensätzen wurden die PCB-Konzentrationen in der Gesamt-Deposition gemessen, bei 28 Datensätzen wurde die nasse Deposition untersucht. Dabei beträgt der Median des Gesamt-PCB in der nassen Deposition 28,1 ng/m²d (PCB_6 5,6 ng/m²d) während in der Gesamt-Deposition eine mittlere Gesamt-PCB Konzentration von 41,32 ng/m²d (PCB_6 8,26 ng/m²d) berechnet wurde.

Die niedrigeren Messwerte in der nassen Deposition könnten aus der Verdünnung mit Regenwasser resultieren.

Abbildung 3-93 zeigt die Gesamt-PCB-Konzentrationen in Datensätzen aus dem Messprogramm „Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)“. Ausreißerwerte36 (n=6) sind durch Kreise gekennzeichnet. Sie wurden in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt. In der Regel wurde trockene Deposition untersucht. Als Standort war im Allgemeinen die Kennzeichnung „Verkehrswege“ zugeordnet.

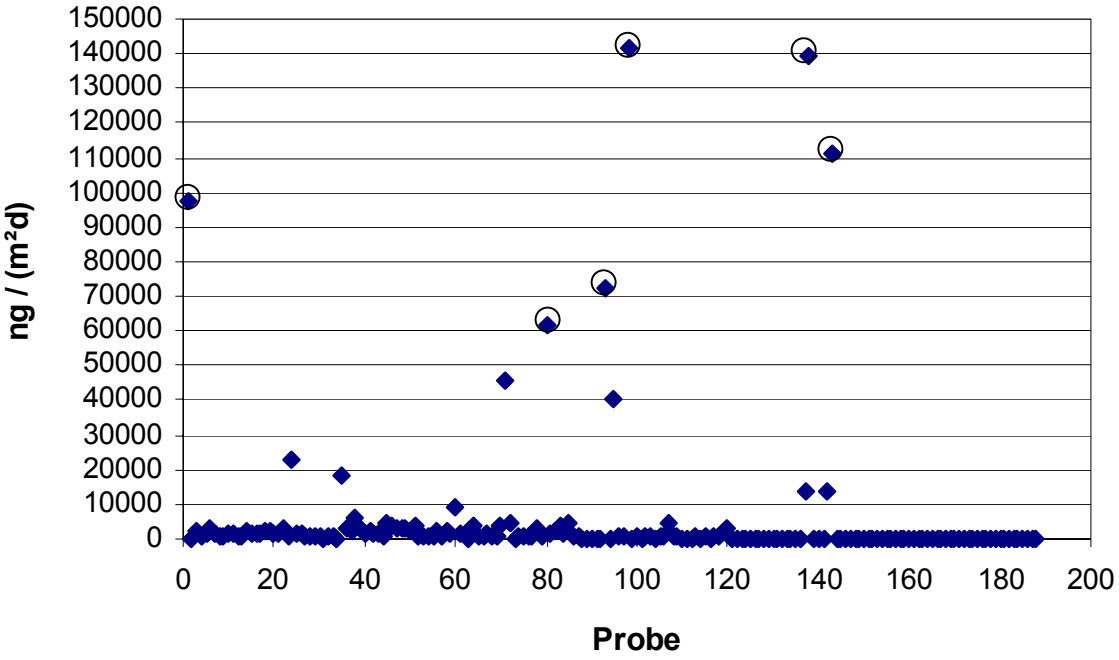


Abbildung 3-93: Übersicht der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Depositionsproben im Messprogramm „Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)“ (ohne besondere Belastung; Ausreißer markiert; n=188, Erfassungszeitraum: 1993-2005,)

[36] Ermittelt über Ausreißertest nach Nalimov P=99%

Nachdem auch hier die überwiegende Zahl der Messwerte (>90%) in einem relativ engen Bereich liegt, erscheint eine detailliertere Darstellung der Proben unter 5.000 ng/ m²d, sinnvoll. Abbildung 3-94 zeigt die Verteilung der Messwerte, wobei aufgrund der auffälligen Konzentrationsunterschiede gleichzeitig eine Aufteilung in Datensätze von 1993-2000 und Datensätze ab 2000 vorgenommen wurde.

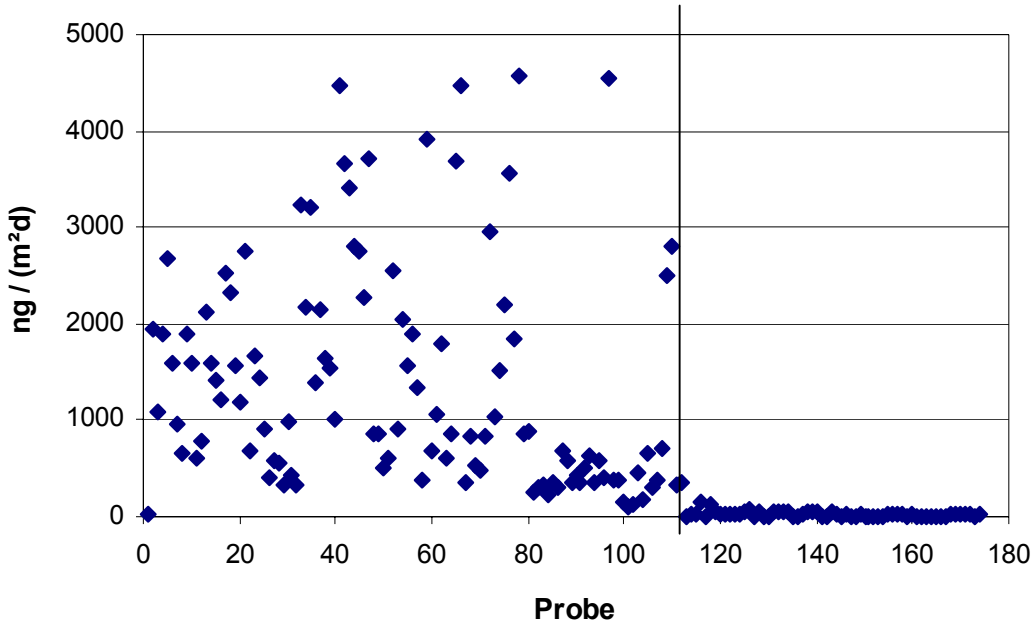


Abbildung 3-94 Detaillierte Übersicht der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) im Depositionsproben im Messprogramm „Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)im Bereich unterhalb von 5000 ng/m²d (n=174)

Aus der Abbildung wird deutlich, dass die Proben in der linken Hälfte der Abbildung (n=112; 1993-2000) insgesamt deutlich höhere PCB-Konzentrationen aufweisen als die Proben in der rechten Hälfte der Abbildung (n=62; ab Juni 2000).

Nach Entfernung der Ausreißer wurde für die Gesamtheit der Proben aus dem Thüringer Messprogramm eine mittlere Gesamt-PCB-Konzentration (Median) von 470,6 ng/m²d ermittelt (PCB_6=94,12 ng/m²d). Die Durchschnittskonzentration der Proben, die ab Juni 2000 gemessen wurden, liegt dagegen bei 15,7 ng/m²d (PCB_6=3,14 ng/m²d) und damit in der gleichen Größenordnung wie die Proben aus den anderen Messprogrammen. Die genaue Ursache für die extremen Konzentrationsunterschiede in diesem Messprogramm ist unklar. Es muss jedoch festgestellt werden, dass v.a. im Bezug auf die älteren Depositionsdaten aus Thüringen noch Unsicherheiten hinsichtlich ihrer Verlässlichkeit bestehen, so dass sie mit Vorsicht interpretiert werden müssen.

Insgesamt scheinen die PCB-Konzentrationen in Depositionsproben im Vergleich mit den Ergebnissen des 3. Berichtes der BLAG Dioxine (PCB_6 2-20 ng/m²d) weitgehend unverändert.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Datenbestand der Deposition (Gesamtdeposition) in Hinblick auf die Konzentrationen der 6 Indikatorkongenere (nach Ballschmiter) untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Einzelkongeneren. Für die Auswertung standen damit 121 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-95 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

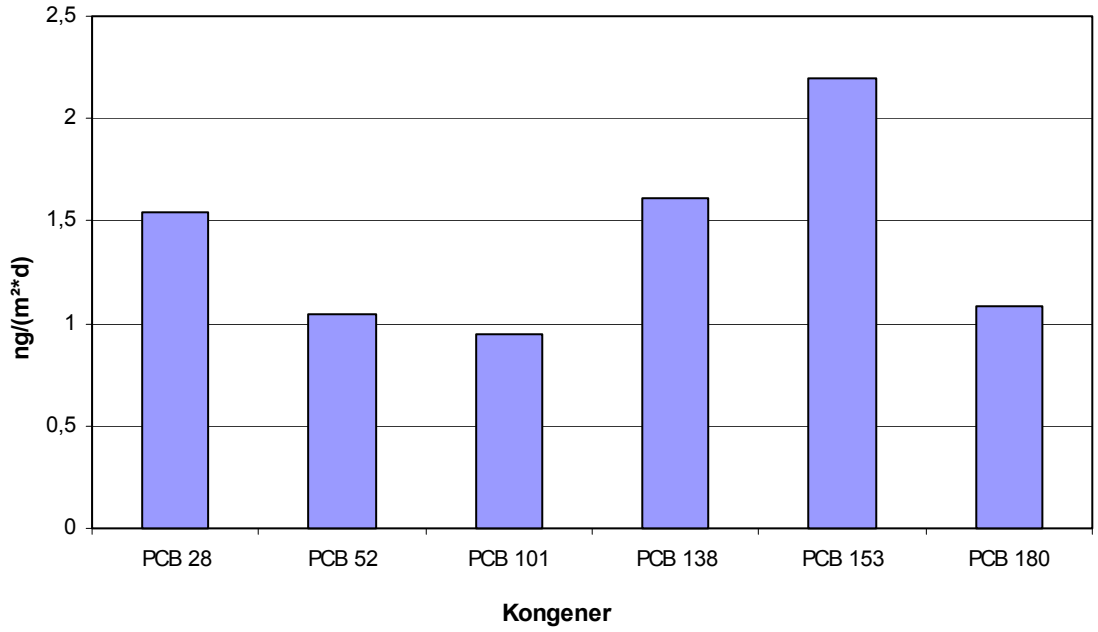


Abbildung 3-95: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in der Gesamt-Deposition (unbelastete Proben; n=121)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird sind die verschiedenen Indikatorkongenere in der Gesamt-Deposition relativ homogen vertreten. Die Kongenere 28, 138 und 153 kommen allerdings in etwas höheren Konzentrationen vor als die anderen 3 Kongenere.

Im Vergleich mit pflanzlichen Biota lassen sich gewisse Ähnlichkeiten im Kongenerenmuster feststellen. Im Gegensatz zur Situation bei den Dioxinen sind diese aber nur relativ. Eventuell machen sich bei den PCB in verstärktem Maße Abbauprozesse bemerkbar.

.

3.5.4 Stäube

In Tabelle 3-12 sind die in der Datenbank gespeicherten Messprogramme zum Kompartiment Stäube zusammen mit wichtigen Auswerteparameter wie Probenahmejahr, Probenmatrix und Belastungssituation aufgelistet.

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglomerati-onsr. S = Verstädterter Raum L = Ländlicher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung - = ohne Angabe I = Industrieangabe B = unspezifiziert S = Störfall V = Verkehr A = Altanlage	Staubart H = Hausstaub D = Dachboden-staub - = nicht spezifi-ziert	Proben-anzahl	PCDD/PCDF	PCB
1	Sozialministerium Ba-den-Württemberg	Altlastenfälle in Rastatt und Rheinfel-den	1989-1991	-	B (I, -)	H, D	57	x	-
2	Umweltbundesamt	Auftreten von PCDD/PCDF in Brand-fällen	1991-1996	-	S	-	11	x	-
3	Umweltbundesamt-Dioxinlabor Langen	Hausstaub, PBDE	2001-2002	S	A	H	40	-	-
4	Bayerisches Lan-desamt für Umwelt	Umweltbeobachtung	1992	-	-	-	7	x	-
5	Umweltbundesamt	Umwelt-Survey Innenraumluft	1997-1998	-	-	-	741	-	x
6	Niedersächsisches Umweltministerium	Untersuchung der Belastung von Bö-den, Miesmuscheln und Sedimenten aus dem Bereich Wilhelmshaven	1994	L, A	-	-	3	x	-
7	Niedersächsisches Umweltministerium	Untersuchung der Bodenbelastung in der Umgebung von Metallsinteranla-gen in Niedersachsen	1994	-	A	-	3	x	-

Tabelle 3-12: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Stäube (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)

Insgesamt sind für das Kompartiment Stäube 862 Probendatensätze aus 7 Messprogrammen in der Dioxin-Datenbank gespeichert (siehe Tabelle 3-12). Die Datensätze umfassen den Zeitraum von 1992 bis 2002.

Nach einem Ausschluss der Datensätze, für die weniger als 70% der Einzelkongenere angegeben waren und der Ausreißer stehen 813 Probendatensätze für eine Auswertung zur Verfügung.

Im Kompartiment Stäube sind außerdem 15 Probendatensätze zu PBDEs gespeichert. Ihre Anzahl ist aber so gering, dass eine entsprechende Untersuchung nicht möglich war.

Ein Vergleich der berechneten Konzentrationen mit Ergebnissen aus dem 3. oder 4. Bericht der BLAG ist nicht möglich, da dort keine Auswertungen vorgenommen wurden.

3.5.4.1 **Unbelastete Proben**

751 Probendatensätze sind als Proben ohne besondere Belastungssituation gekennzeichnet. Allerdings wurden nur in 10 Proben aus zwei unterschiedlichen Messprogrammen („Umweltbeobachtung“, „Untersuchung der Belastung von Böden, Miesmuscheln und Sedimenten aus dem Bereich Wilhelmshaven“) PCDD/PCDF-Konzentrationen gemessen. Von einer Auswertung wurde deshalb abgesehen. Alle anderen Proben sind als belastet klassifiziert und wurden deshalb getrennt ausgewertet.

Zu Indikator-PCB sind 741 Proben aus den Jahren 1997-1998, die im Rahmen des „Umweltsurvey Innenraumluft“ erhoben wurden, in der Dioxin-Datenbank gespeichert. Abbildung 3-96 gibt eine Übersicht über die ermittelten PCB-Konzentrationen. Ausreißerwerte[37] (n=6) sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

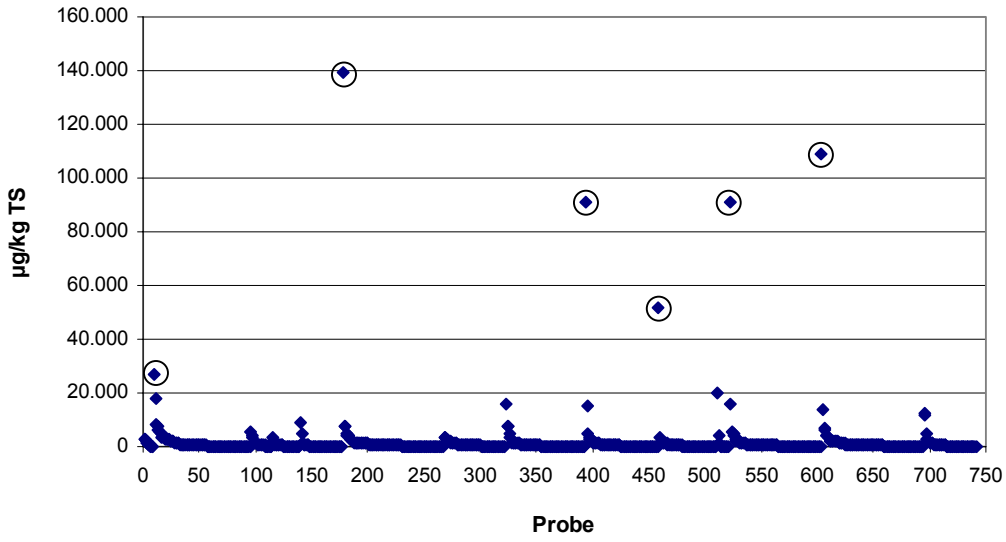


Abbildung 3-96: Übersicht der PCB-Konzentration (Gesamt-PCB) in Staubproben der Dioxin-Datenbank (Datensätze ohne besondere Belastung; Ausreißer markiert) (n=741, Erfassungszeitraum: 1997- 1998)

Nach der Entfernung von 6 Ausreißerwerten stehen damit 735 Probendatensätze für die weitere Auswertung zur Verfügung.

[37] Ermittelt über Ausreißertest nach Nalimov P=99%

Die durchschnittliche Gesamt-PCB[38]-Belastung der Proben liegt bei 340 µg/kg TS (PCB_6 68 µg/kg TS). Allerdings ist zu berücksichtigen, dass über 50% der Werte unter der Nachweisgrenze von 20 µg/kg liegen, die bei der Berechnung des Gesamt-PCB mit dem halben Wert berücksichtigt wurde. Damit ist sowohl eine Überschätzung als auch eine Unterschätzung der tatsächlichen Belastungssituation möglich.

Eine Auswertung des Kongenerenmusters ist schwierig, da die Konzentrationen für nahezu alle Einzelkongenere unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Nur das Kongener PCB 138 liegt mit 12,9 µg/kg TS oberhalb der Bestimmungsgrenze, was als Hinweis darauf gewertet werden kann, dass es das dominierende Kongener in Staubproben darstellt.

3.5.4.2 **Belastete Proben**

In vier Messprogrammen waren Proben aufgrund besonderer Belastungssituationen, wie z.B. Störfall oder Altanlage, als belastet gekennzeichnet. In einem Messprogramm wurden PBDEs untersucht.

71 Probendatensätze aus den Jahren 1989 - 1996 wurden auf Dioxine (PCDD/PCDF) untersucht. Die Proben stammen aus den Messprogrammen „Altlastenfälle in Rastatt und Rheinfelden“, „Auftreten von PCDD/PCDF in Brandfällen“ und „Untersuchung der Bodenbelastung in der Umgebung von Metallsinteranlagen in Niedersachsen“ und wurden als Hausstaub und Dachbodenstaub bezeichnet. Eine getrennte Betrachtung erscheint aufgrund der geringen Datenmenge jedoch nicht sinnvoll. In Abbildung 3-97 sind die gemessenen PCDD/PCDF-Konzentrationen dargestellt. Ausreißer[39] sind durch einen Kreis gekennzeichnet.

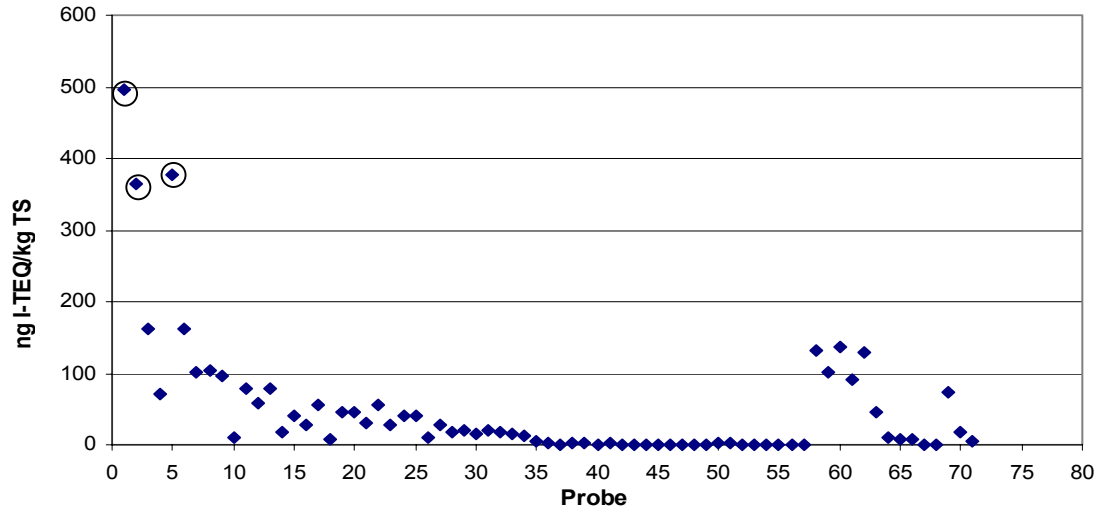


Abbildung 3-97: Übersicht der PCDD/PCDF-Konzentration in Staubproben (Proben mit besonderer Belastungssituation; Ausreißer markiert; n=71)

Ohne Berücksichtigung der drei als Ausreißer gekennzeichneten Datensätze liegt die mittlere Belastungskonzentration (Median) der „belasteten“ Proben bei 16,14 ng I-TEQ-/kg TS.

[38] Σ 6PCB x 5

[39] Ermittelt über Ausreißertest nach Nalimov P=99%

3.5.5 Innenraumluft

In Tabelle 3-13 sind die in der Datenbank gespeicherten Messprogramme zum Kompartiment Innenraumluft aufgelistet. Zusätzlich sind wesentliche Auswerteparameter wie Probenahmejahr, Probenmatrix und Belastungssituation angegeben.

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglome-rationsr. S = Verstäd-terter Raum L = Ländli-cher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung	Probenmatrix G = Gasphase S = Staubphase - = nicht spezifi-ziert	Arbeitsplatz	Proben-anzahl	PCDD/PCDF	PCB
1	Landesamt für Ge-sundheit und Arbeits-sicherheit des Landes Schleswig-Holstein	PCB in öffentlichen Gebäuden	2002-2004	A, S, L		G	-	362	-	x
2	Universität Bayreuth	Untersuchung zu Emissionspfa-den von polychlorierten Dioxinen u. Furanen in Chemischreini-gungsanlagen	1992	-		-	-	1	x	x

Tabelle 3-13: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Luft – Innenraumluft (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)

Für das Kompartiment Innenraumluft sind durch die Aktualisierung der Dioxin-Datenbank 363 Probendatensätze zu PCB aus den Messprogrammen „PCB in öffentlichen Gebäuden“ und „Untersuchung zu Emissionspfaden von polychlorierten Dioxinen u. Furanen in Chemischreinigungsanlagen“ gespeichert, wovon 348 Datensätze nach der Qualitätssicherung für eine Auswertung zur Verfügung standen.

Die Proben wurden zwischen 2002 und 2004 aus verschiedenen öffentlichen Gebäuden wie z.B. Schulen gewonnen. Die PCB wurden in der Gasphase gemessen. Bei keiner der Proben handelt es sich um eine im Voraus gekennzeichnete besondere Belastungssituation. Aufgrund der Datenlage beschränkt sich die Auswertung auf Indikator–PCB (einschließlich PCB 118).

In Abbildung 3-98 sind die Gesamt-PCB[40]-Konzentrationen graphisch dargestellt. Ausreißerwerte[41] (n=8) sind durch einen Kreis gekennzeichnet. Sie wurden für weitere Auswertungen nicht herangezogen.

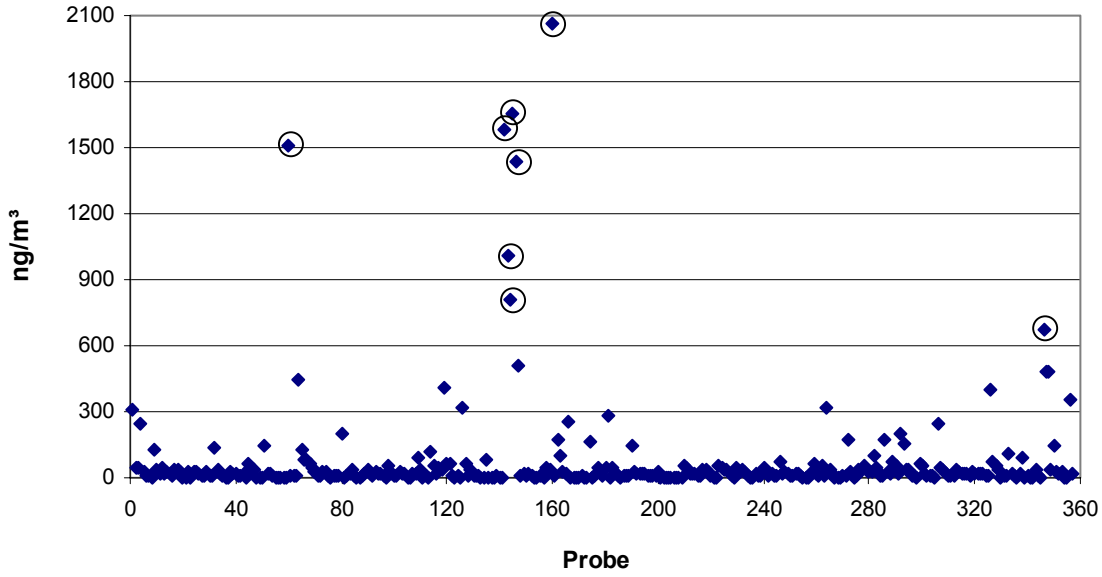


Abbildung 3-98: Übersicht der PCB-Konzentration im Innenraumluft-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne besondere Belastung; Ausreißer markiert; n=356)

Nach der Entfernung von 8 Ausreißerwerten stehen damit 348 Probendatensätze für die weitere Auswertung zur Verfügung.

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, liegen die Werte überwiegend unter dem Wert von 300 ng/m³, der laut der PCB-Richtlinie (Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden) als Auslösewert für die Belastung der Innenraumluft festgelegt ist. 90% der Werte liegen unter 80 ng/m³. Keiner der Messwerte erreichte den Grenzwert von 3000 ng/m³. Die mittlere Belastung (Median) liegt bei 15 ng/m³ und damit unter dem Zielwert von 30 ng/m³.

Allerdings ist zu berücksichtigen, dass über 50% der Werte unter der Nachweisgrenze von 0,3 ng/m³ liegen, die bei der Berechnung des Gesamt-PCB mit dem halben Wert berücksichtigt wurde. Damit sind sowohl eine Überschätzung wie auch eine Unterschätzung der tatsächlichen Belastungssituation möglich.

Bei einer Auswertung der Einzelkongenere liegen nur die Kongenere PCB 28 (0,1 ng/m³) und PCB 52 (0,8 ng/m³) oberhalb der Bestimmungsgrenze.

[40] Σ 6PCB x 5

[41] Ermittelt über Ausreißertest nach Nalimov, P=99%

3.6 Abfall und Abwasser

Die Kompartimente Abfall und Abwasser enthalten Messdaten aus den umfangreichen Bereichen Abfall, Wert- und Reststoffe und Abwasser, die als Senken von Dioxinen und PCB von Bedeutung für Abfallmanagement und Gewässerreinhaltung sind.

Darüber hinaus können Belastungen aus diesem Bereich über Auslaugprozesse, Erosion, Lufttransport oder Wiederverwertungsprozesse Eingang in die Nahrungskette finden, weshalb eine Kontrolle wichtig ist. Dieser Tatsache ist für Klärschlamm mit der Festlegung von Grenzwerten für Dioxine und PCB in der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) Rechnung getragen worden.

Die Auswertungen für die Matrix Klärschlamm steht damit neben der Betrachtung von zeitlichen und regionalen Trends auch im Zusammenhang mit diesen existierenden Grenzwerten.

Tabelle 3-14 zeigt eine Übersicht über die in der Datenbank gespeicherten Messprogramme zu den Kompartimenten Abfall/Abwasser. Wichtige Auswerteparameter wie Abfalltyp, Probenahmejahr und Belastungssituation sind zusätzlich aufgelistet.

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglome-rationsr. S = Verstädterter Raum L = Ländlicher Raum - = ohne An-gabe	Besondere Belastung - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	Abfalltyp A=Asche F=Filterstaub I=Industrieabfall KS=Klärschlamm S=Sonstiges	Probenanzahl	PCDD/PCDF	PCB
1	Thüringer Landesanstalt für Umwelt	Allergene und kanzerogene Luftschad-stoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)	1994	-	-	KS	51	X	X
2	Umweltbundesamt	Auftreten von PCDD/PCDF in Brandfäl-len	1989	-	S	F	1	X	-
3	Umweltbundesamt	Bundesweite Analyse von Klärschläm-men auf PCDD/PCDF	1989	-	-	KS	120	X	-
4	Universität Bayreuth	Klärschlämme Umland Frankfurt/Main	1991-1997	-	-	KS	192	X	X
5	Universität Bayreuth	Niederschlagsbedingte Einträge von PCDD und PCDF in ein städtisches Entwässerungssystem	1991-1992	-	-	S, -	64	X	-
6	Landesumweltamt Bran-denburg	Transferuntersuchung Raum Eisenhüt-tenstadt	1993-1994	A	-	KS, F	18	X	-
7	Landesamt für Verbrau-cherschutz des Landes Sachsen-Anhalt	Untersuchung der Umgebung der Kup-ferhütte Ilsenburg 1990	1990	-	-	A, F	5	X	-
8	Umweltbundesamt	Untersuchung über mögliche Quellen der PCDD/F in Klärschlämmen	1986	-	-	KS, S	30	X	-

Tabelle 3-14: Übersicht der Messprogramme im Kompartiment Abfall/Abwasser (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)

Für das Kompartiment Abwasser ist in der Datenbank nur ein Messprogramm („Niederschlagsbedingte Einträge von PCDD und PCDF in ein städtisches Entwässerungssystem„) mit 11 Datensätzen enthalten. Aufgrund der wenigen gemessenen Einzelkongenere würden sich nur drei Probendatensätze zur Auswertung eignen. Daher wird in diesem Kapitel ausschließlich das Kompartiment Abfall ausgewertet. Dieses wiederum besteht derzeit hauptsächlich aus der Matrix Klärschlamm. Die restlichen Proben sind größtenteils nicht spezifiziert, 3 Proben sind als Asche klassifiziert, eine Probe wurde aus Industrieabfall entnommen. Insgesamt stehen im Kompartiment Abfall nach der Aktualisierung 468 Probendatensätze für Auswertungen zur Verfügung, wovon 417 Datensätze auf Dioxine untersucht wurden. Die Daten umfassen die Jahre 1986 bis 1997.

In Abbildung 3-99 sind die Dioxinkonzentrationen in Abfall dargestellt. Ausreißerwerte (n=11) sind durch einen Kreis gekennzeichnet. Zwei weitere Ausreißer mit Analysenwerten von über 9.000 ng I-TEQ/kg TS sind nicht abgebildet. Insgesamt wurden durch einen Ausreißertest nach Nalimov (P=99%) 13 TEQ-Werte als Ausreißer identifiziert. Diese wurden entsprechend gekennzeichnet und bei der weiteren Auswertung nicht mit berücksichtigt.

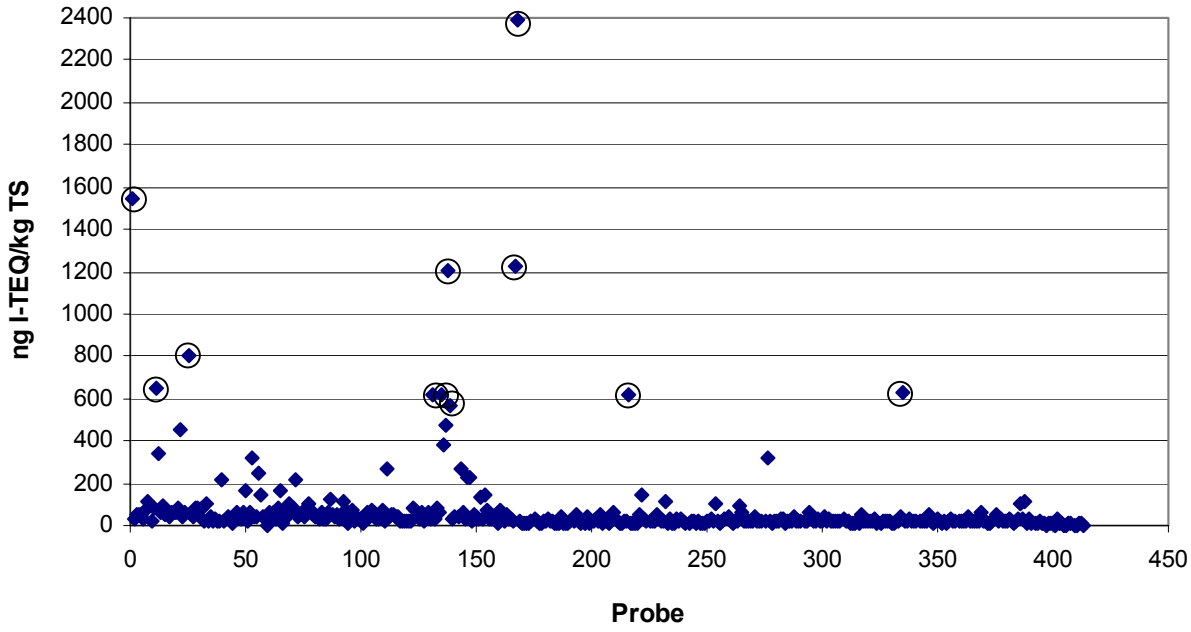


Abbildung 3-99: Übersicht der Dioxinkonzentrationen im Abfall-Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne Belastung; Ausreißer markiert; n=417, Erfassungszeitraum: 1986 bis 1997)

Nach der Entfernung der 13 Ausreißer stehen damit 404 Probendatensätze für die weitere Auswertung zur Verfügung.

3.6.1 PCDD/PCDF-Klärschlamm

Zur weiteren Auswertung wurden nur die Proben aus Klärschlämmen herangezogen, da diese den mit Abstand größten Anteil der Abfallarten ausmachen. 340 Probendatensätzen für die Jahre 1986 bis 1997 sind in der Dioxin-Datenbank gespeichert. Die Messprogramme „Bundesweite Analyse von Klärschlämmen auf PCDD/PCDF“, „Klärschlämme Umland Frank-

furt/Main“ und Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)“ untersuchen ausschließlich Klärschlämme, in den Messprogrammen „Untersuchung über mögliche Quellen der PCDD/F in Klärschlämmen“ und „Transferuntersuchung Raum Eisenhüttenstadt“ wurden Klärschlämme neben Filterstäuben untersucht.

In Abbildung 3-100 sind die Konzentrationen und der zeitliche Trend bei den Dioxinkonzentrationen in Klärschlämmen dargestellt.

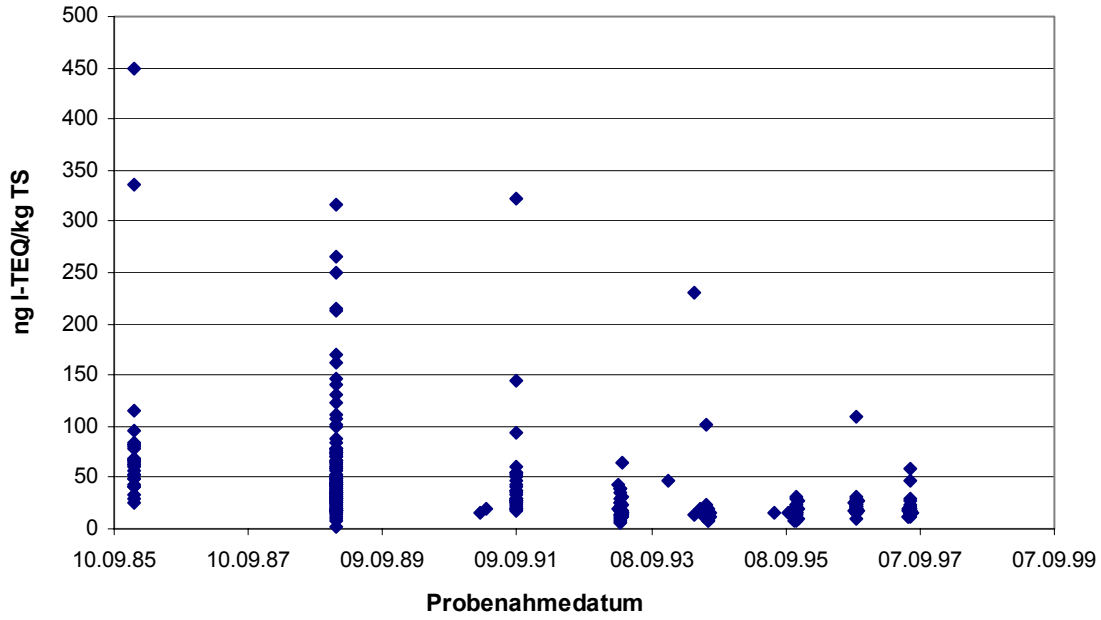


Abbildung 3-100: Übersicht und Zeitlicher Verlauf der Dioxinkonzentrationen in Klärschlämmen von 1986 – 1997 (I-TEQ ohne Nachweisgrenze; n=340)

In Abbildung 3-101 findet sich zur zusätzlichen Illustration der Spannweite und der durchschnittlichen Belastungen eine Darstellung über Box-Whisker-Plots.

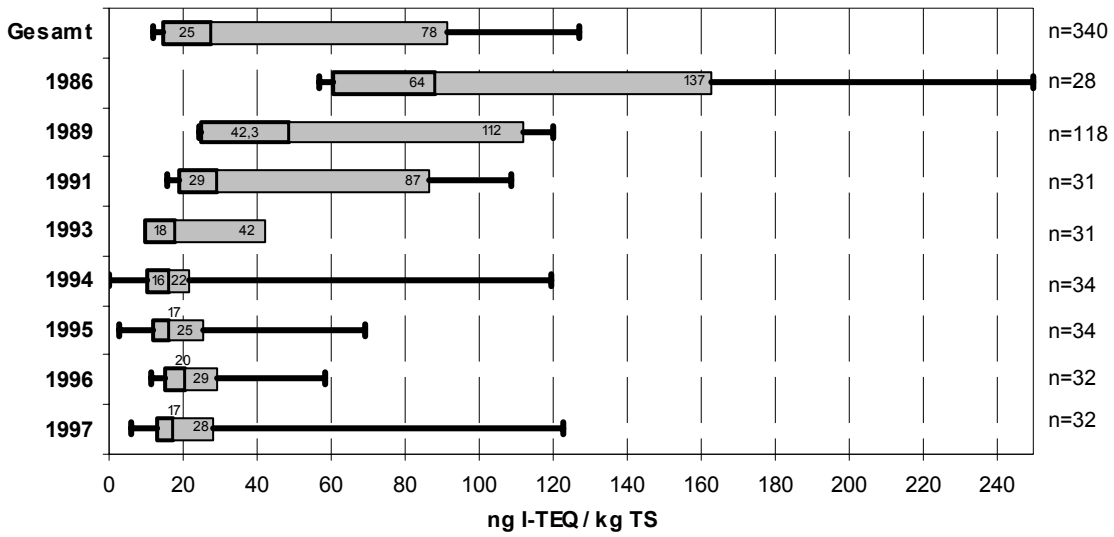


Abbildung 3-101: Zeitliche Entwicklung und Spannweite der Dioxinkonzentrationen in Klärschlämmen von 1986 – 1997 (I-TEQ ohne Nachweisgrenze)

Aus beiden Abbildungen wird deutlich, dass es zu Beginn der Neunzigerjahre im Vergleich zu 1986-1991 zu einer deutlichen Reduktion der Dioxinbelastung kam, während die Werte seit Mitte der Neunzigerjahre annähernd stabil sind. Während die durchschnittliche Belastung 1986 bei 63,6 ng I-TEQ/kg TS lag, wurde für die Daten von 1997 ein Median von 17,3 ng I-TEQ/kg TS ermittelt. Dies entspricht einer Verringerung der Belastung um 4. Der Gesamt-Median bei der Auswertung ohne Bestimmungsgrenze liegt bei 24,8 ng I-TEQ/kg TS.

Die Auswertung unter Einschluss der Bestimmungsgrenze (I-TEQ-A) ergibt für Klärschlamme deutlich höhere Werte. Die durchschnittliche Belastung verringerte sich in diesem Fall von 88,4 ng I-TEQ/kg TS im Jahr 1986 über 48,8 ng I-TEQ/kg TS im Jahr 1989 auf 17,3 ng I-TEQ/kg TS in 1997. Der Gesamt-Median bei der Auswertung mit Bestimmungsgrenze liegt bei 27,5 ng I-TEQ/kg TS.

In der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) liegen Grenzwerte im Hinblick auf die Aufbringung auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden vor. Für PCDD/PCDF betragen diese 100 ng I-TEQ/kg TS. Mit um die 20 ng I-TEQ/kg TS für das 90% Perzentil liegen die gemessenen Werte 1997 also deutlich unterhalb der vorgegebenen Grenzwerte.

Die ausgewerteten Messprogramme unterscheiden sich zeitlich und von der Gebietsstruktur, sodass der Abfall der durchschnittlichen Dioxinkonzentrationen theoretisch auch von anderen Parametern als der Zeit beeinflusst sein könnte. Um eine eindeutige Trendaussage an nahezu gleichen Standorten über sieben Jahre hinweg machen zu können, wurden in Abbildung 3-102 beispielhaft Daten aus einem Messprogramm aus Frankfurt gegenübergestellt.

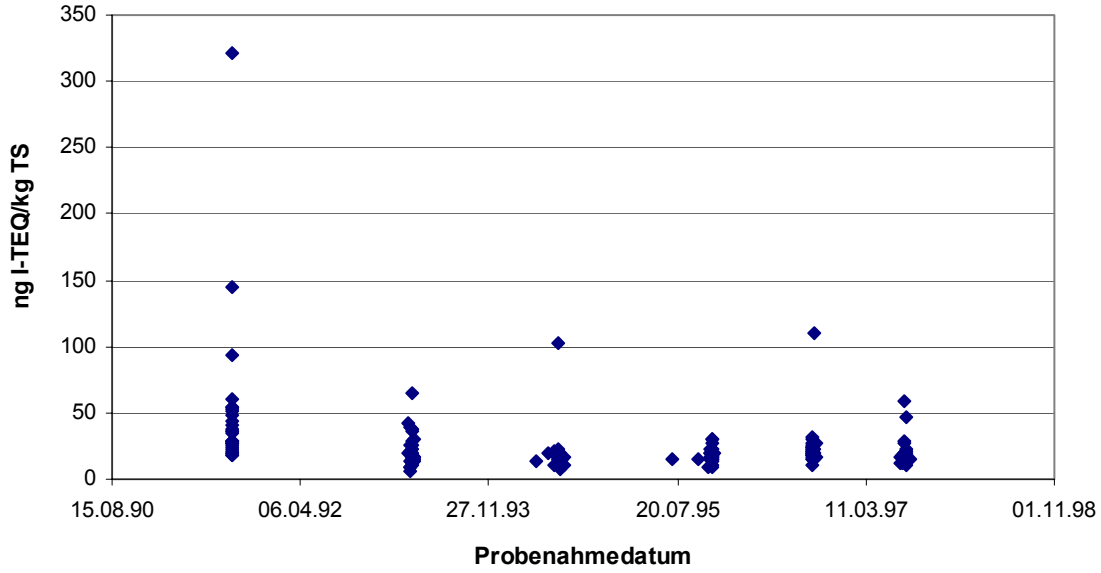


Abbildung 3-102: Zeitlicher Verlauf der Dioxinkonzentrationen in Klärschlammen aus Frankfurt (I-TEQ ohne Nachweisgrenze; n=190; Erfassungszeitraum 1991 – 1997)

Wie in Abbildung 3-101 ist die deutliche Abnahme zu Beginn und die stationäre Belastung seit Mitte der Neunzigerjahre gut zu erkennen.

Nachdem gegenüber der Auswertung im 3. Bericht der BLAG Dioxine von den Ländern keine geeigneten neueren Daten bereitgestellt werden konnten, unterscheiden sich die ermittelten Konzentrationen nicht. Nachdem im Rahmen der Klärschlammüberwachung kontinuierlich große Mengen an Messdaten zusammen getragen werden, wäre es sehr hilfreich, wenn Wege gefunden werden könnten geeignet aggregierte Daten für die Auswertungen in der Dioxin-Datenbank zu Verfügung zu stellen. Dabei erscheint es vor das Aggregationsniveau als der entscheidende Punkt, da die Struktur der Datenbank bisher Einzelmesswerte fordert.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Gesamtdatenbestand zu Klärschlamm in Hinblick auf die Konzentrationen der Einzelkongenere untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Einzelkongeneren. Für die Auswertung standen damit 340 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-103 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

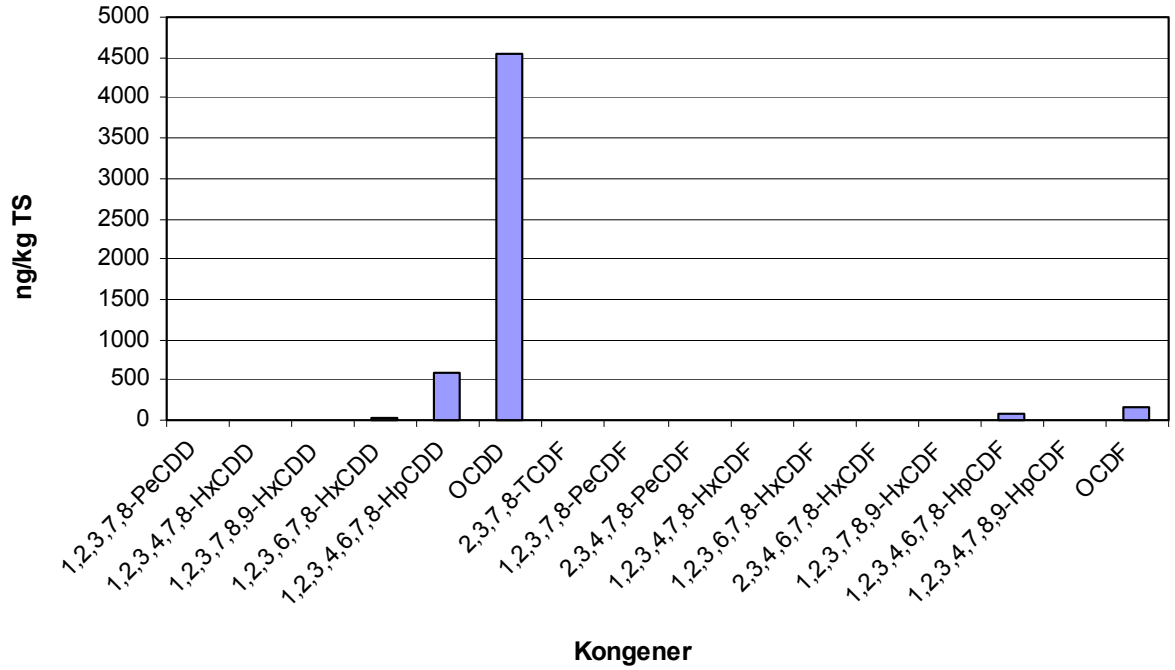


Abbildung 3-103: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Klärschlamm in Deutschland (unbelastete Proben; n=340)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, treten in Klärschlamm vor allem die octachlorierten Dioxin-Kongenere auf. Niedrig chlorierte Kongenere und Furane tragen nur marginal zur Gesamt-TEQ-Belastung bei.

Homologensumme PCDD/PCDF

Im Folgenden wurde der Gesamtdatenbestand zu Klärschlämmen in Hinblick auf die Konzentrationen der Homologensummen untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. Alle Datensätze enthielten ausreichende Angaben zu Homologensummen. Für die Auswertung standen damit 340 Probendatensätze zu Verfügung. In Abbildung 3-104 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

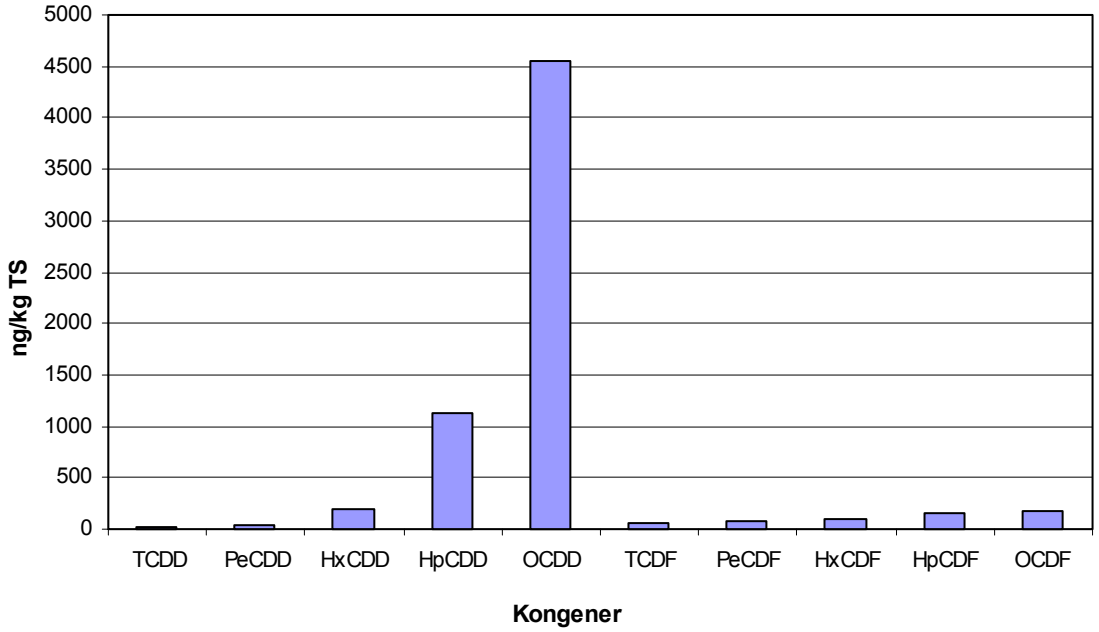


Abbildung 3-104: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Homologensummen in Klärschlamm in Deutschland (unbelastete Proben; n=340)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominieren in Klärschlämmen ganz deutlich die hoch chlorierten Dioxine. Furane spielen eine untergeordnete Rolle. Vergleiche mit anderen Kompartimenten ergeben nur begrenzte Ähnlichkeiten.

3.6.2 Klärschlamm-PCB

Der Datensatz zu PCB basiert auf 243 Proben aus zwei Messprogrammen aus Frankfurt und Thüringen (siehe Tabelle 3-14). Im Messprogramm „Klärschlämme Umland Frankfurt/Main“ (n=192) wurden ausschließlich Klärschlämme untersucht, im Messprogramm „Allergene und kanzerogene Luftschadstoffe (früher: Chloraromaten-Dioxin-Meßprogramm Thüringen)“ (n=51) wurde der Abfalltyp nicht näher spezifiziert.

Die Daten umfassen fast ausschließlich die sechs „Ballschmiter-PCB“, weshalb nur eine Auswertung auf Gesamt-PCB-Werte durchgeführt werden kann.

In Abbildung 3-105 sind die PCB Konzentrationen (Gesamt-PCB42) dargestellt. Ausreißerwerte43 sind durch Kreise markiert, wobei ein extremer Ausreißerwert mit 16.440 µg/kg TS aus Platzgründen nicht mit abgebildet ist.

[42] Σ 6PCB x 5

[43] Identifiziert über statistischen Ausreißertest nach Nalimov P=99%

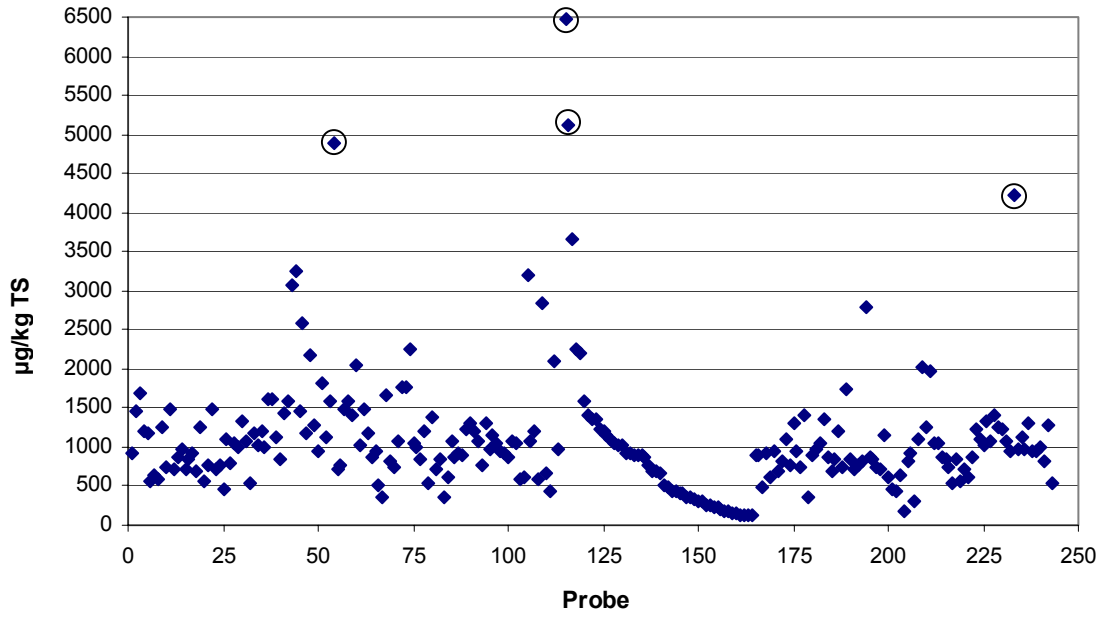


Abbildung 3-105: Übersicht der PCB-Konzentration (Gesamt-PCB) im Abfall - Datensatz der Dioxin-Datenbank (Proben ohne Belastung, Ausreißer markiert; n=243)

Nach der Entfernung der 5 Ausreißer stehen damit 238 Probendatensätze für die weitere Auswertung zur Verfügung.

Wie aus der Darstellung ersichtlich liegen die Werte überwiegend unter 1.500 µg/kg TS. Der mittlere Gesamt-PCB beträgt 934 µg/kg TS. Weitere Aussagen lassen sich aufgrund der sehr inhomogenen Datengruppe „Abfall“ aus dieser Graphik nicht ableiten.

In der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) liegen Grenzwerte im Hinblick auf die Aufbringung auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden vor. Für die Summe sechs ausgewählter PCB (28, 52, 101, 138, 153, 180) liegen sie bei 200 µg/kg TS je Einzelkomponente, d.h. bei 1.200 µg/kg TS für PCB_6. Das entspricht einem Wert von 6.000 µg/kg TS für den Gesamt-PCB. Damit liegen auch die Maximalwerte in der Regel deutlich unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte.

Analog zu PCDD/PCDF bietet sich eine Auswertung auf zeitliche Trends über Klärschlamm-Daten aus Frankfurt an. Probenahmezeitraum ist 1991-1997.

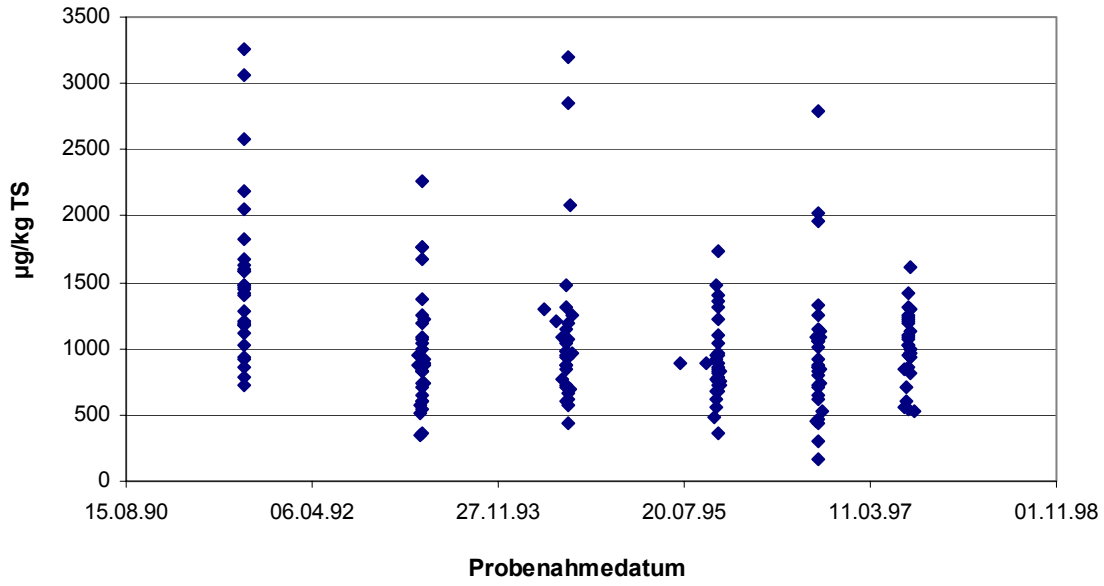


Abbildung 3-106: Zeitlicher Verlauf der PCB-Konzentrationen in Klärschlämmen von aus Frankfurt (n=192)

Abbildung 3-106 zeigt wie bei den PCDD/PCDF eine – wenn auch nicht so deutliche Abnahme der Schadstoffkonzentrationen in der ersten Hälfte der Neunzigerjahre und eine Stagnation der Belastung in der zweiten Hälfte des Jahrzehnts. Aktuelle Kontrollwerte von den gleichen oder vergleichbaren Standorten wäre wünschenswert, um den Trend über die letzten 5-6 Jahre abschätzen zu können.

In Abbildung 3-107 findet sich eine Darstellung des Trends über Box-Whisker-Plots, mit denen zusätzlich zur Beurteilung des zeitlichen Trends eine Darstellung der Spannweiten möglich ist.

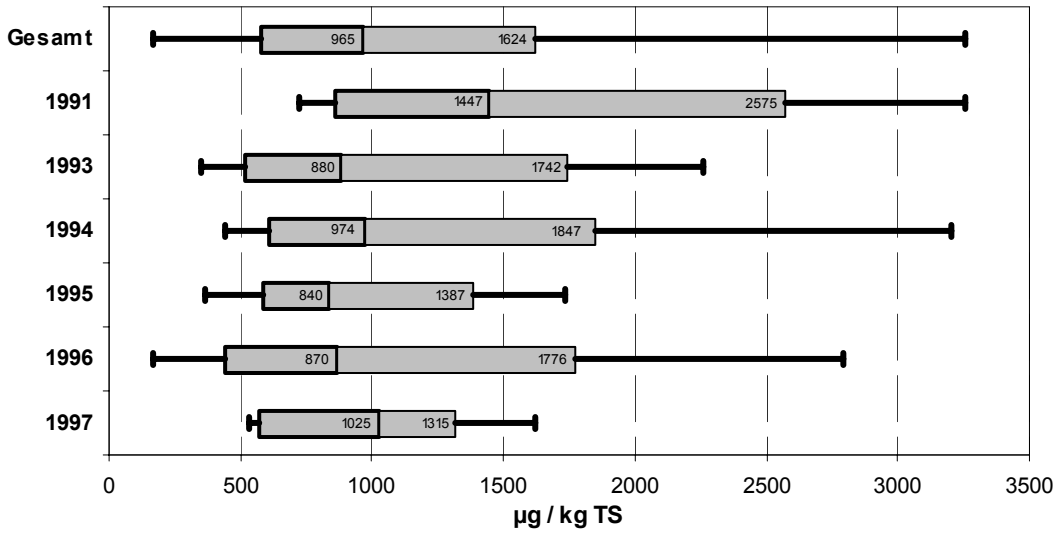


Abbildung 3-107: Zeitlicher Verlauf und Spannweite der PCB-Konzentrationen (Gesamt-PCB) in Klärschlämmen aus Frankfurt von 1991 – 1997

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, haben sich die PCB - Konzentrationen bereits ab 1993 auf Durchschnittswerte um die 1.000 µg/kg TS stabilisiert.

Auswertung nach Einzelkongeneren

Im Folgenden wurde der Gesamtdatenbestand zu Klärschlämmen („Klärschlämme Umland Frankfurt/Main“) in Hinblick auf die auf die Konzentrationen der 6 Indikatorkongenere (nach Ballschmiter) untersucht. Um Verfälschungen durch spezifische Schadstoffquellen zu vermeiden, wurden für diese Auswertung wurden nur unbelastete Probendatensätze herangezogen. In Abbildung 3-108 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

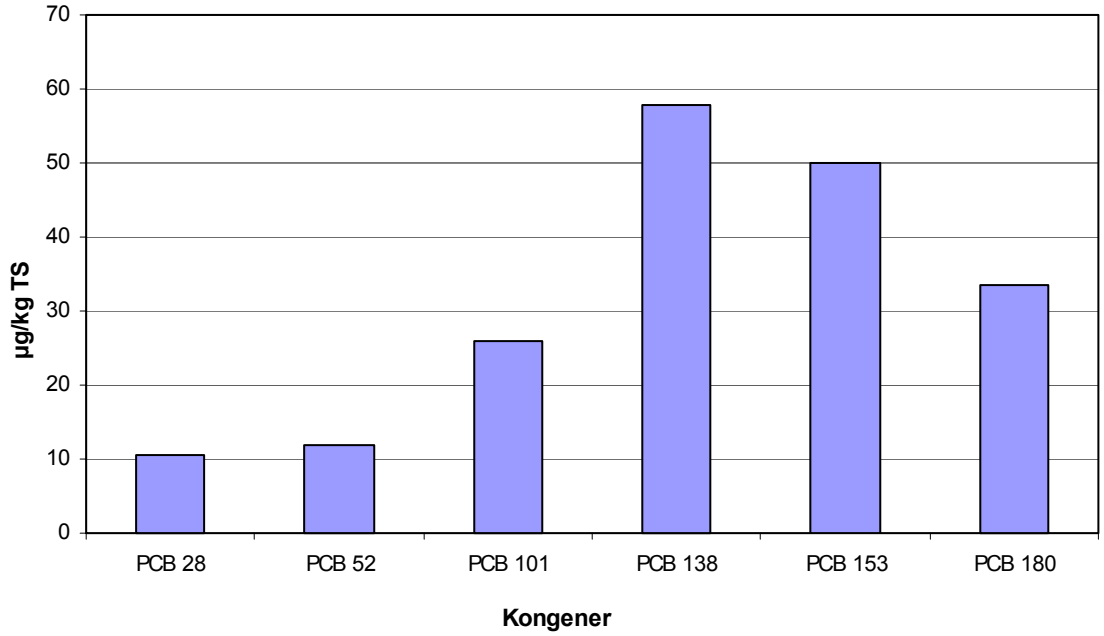


Abbildung 3-108: Durchschnittliche Konzentration der PCB-Indikatorkongenere in Klärschlamm (unbelastete Proben; n=192)

Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, dominieren in Klärschlamm vor allem die Kongenere PCB 138 und 153 und in geringerem Maße die PCB 180 und 101.

Mit diesem Kongenerenmuster zeigt Klärschlamm durchaus Ähnlichkeiten mit dem Verteilungsmuster in Fischen während mit anderen Kompartimenten keine Ähnlichkeit besteht. Vor dem Hintergrund, dass beide Kompartimente in gewisser Weise dem aquatischen Ökosystem zuzurechnen sind, ist der Bezug gar nicht so überraschend.

3.7 Produkte

Das Kompartiment Produkte erfasst einen Bereich, der sowohl im Hinblick auf die Dioxinbildung (Quellen) als auch auf mögliche Expositionspfade (Verteilung) relevant sein kann. Dieses Kompartiment ist geeignet, Produktionsverfahren, die mit einer Dioxinbildung verbunden sind, zu identifizieren. Ferner kann damit dokumentiert werden, wie sich Änderungen in Produktionsverfahren (gesetzlich vorgeschrieben oder durch freiwillige Selbstverpflichtung) auf PCDD/PCDF Belastungen in Erzeugnissen auswirken können.

Messdaten zu Erzeugnissen können also ergänzende Informationen über die Freisetzung und Verteilung von Dioxinen und damit ebenfalls hilfreiche Informationen für Dioxininventare, Expositionsabschätzungen, usw. liefern.

In Tabelle 3-15 sind die in der Datenbank gespeicherten Messprogramme zum Kompartiment Produkte aufgelistet.

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probe-nahme-jahr	BFLR-Typ A = Agglomerationsr. S = Verstädterter Raum L = Ländlicher Raum - = ohne Angabe	Besondere Belastung - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	Art Produkt, Zubereitung, Erzeugnis	Proben-anzahl	PCDD/PCDF	PCB
1	Universität Bayreuth	Belastung der Umwelt mit Dioxinen	1994	-	-	Chemikalien	5	X	-
2	Universität Bayreuth	Dioxine und Furane in Textilien und Leder	1996	-	-	Textilien, Leder	146	X	-
3	Umweltbundesamt	Untersuchung der möglichen Umweltgefährdung beim Brand von Kunststoffen	1990	-	-	Chemikalien, Materialien, Kunststoffe	57	X	-
4	Senatsverwaltung für Stadtentwicklung	Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln aus DDR-Produktion auf PCDD/F	1990	-	-	Chemikalien	6	X	-
5	Universität Bayreuth	Untersuchung zu Emissionspfaden von polychlorierten Dioxinen u. Furanen in Chemischreinigungsanlagen	1992	-	-	Textilien	17	X	-

Tabelle 3-15: Übersicht des Umfangs der Messprogramme in der Dioxin-Datenbank im Kompartiment Produkte (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)

Derzeit sind im Kompartiment Produkte insgesamt 231 Probendatensätze aus fünf Messprogrammen (siehe Tabelle 3-15) gespeichert, die ausschließlich auf PCDD/PCDF untersucht wurden. In einem Messprogramm („Dioxine und Furane in Textilien und Leder“) wurden gemäß seiner Zielsetzung hauptsächlich octachlorierte Kongenere bzw. Homologensummen bestimmt, so dass die dazu gehörigen Probendatensätze (n=123) nicht in die TEQ-Auswertung einbezogen werden konnten.

Nach der Überprüfung der Qualität und Vollständigkeit der Werte stehen 108 Datensätze für eine Auswertung zur Verfügung. Zwei Probendatensätze aus dem Messprogramm „Untersuchung der möglichen Umweltgefährdung beim Brand von Kunststoffen“ wurden als Ausreißer identifiziert und von einer weiteren Auswertung ausgeschlossen.

55 Proben aus einem experimentellen Messprogramm zu Verbrennungsrückständen („Untersuchung der möglichen Umweltgefährdung beim Brand von Kunststoffen“) konnten ausgewertet werden. Die Auswertung ergab unter Einschluss der vollen Bestimmungsgrenze eine mittlere Belastung von 7.105 ng I-TEQ/kg TS bei einem Wert für das 90. Perzentil von 32.038 ng I-TEQ/kg TS. Ohne Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze errechnete sich ein Median von 6.665 ng I-TEQ/kg TS (90. Perzentil 30.970 ng I-TEQ/kg TS). Die Resultate streuten insgesamt sehr stark zwischen 99,1 ng I-TEQ/kg TS und 73.173 ng I-TEQ/kg TS.

Die restlichen 51 Proben stammen aus den Bereichen Chemikalien, Textilien und Leder. Aufgrund der sehr geringen Datenbasis (die 51 untersuchten Proben stammen aus 28 verschiedenen Stoffen (Stoffe, Leder, Phenole etc.) wurde von einer weiteren Auswertung der Daten abgesehen.

3.8 Wasser

In Tabelle 3-16 ist das in der Datenbank gespeicherte Messprogramm zum Kompartiment Wasser aufgelistet. Zusätzlich sind wesentliche Auswerteparameter wie Probenahmejahr und Belastungssituation angegeben.

NR.	Institution	Name des Messprogramms	Probenahmejahr	Besondere Belastung - = ohne Angabe I=Industrieangabe B=unspezifiziert S=Störfall V=Verkehr	Probenanzahl	PCDD/ PCDF	PCB
1	Landesamt für Natur und Umweltschutz des Landes Schleswig - Holstein	Schadstoffgehalte in Fließgewässern in Schleswig-Holstein	1997 - 2004	--	271	--	X

Tabelle 3-16: Umfang des Messprogramms im Kompartiment Wasser (Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder, Stand Februar 2006)

Im Kompartiment Wasser sind 271 Probendatensätze zu PCB aus dem Messprogramm „Schadstoffgehalte in Fließgewässern in Schleswig-Holstein“ gespeichert. Da die Messwerte der Einzelkongenere allerdings fast ausschließlich unter der Nachweisgrenze von 0,0005 µg/l lagen (lediglich 40 der 1.614 Einzelkongenere liegen über der Nachweisgrenze), wird von einer Auswertung der Daten abgesehen.

4 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde der in der Dioxin-Datenbank im März 2005 gespeicherte Datenbestand um aktuelle Datensätze erweitert und einer Qualitätssicherung unterzogen.

4.1 Zusammenfassung

Qualitätssicherung

Im Rahmen der Qualitätssicherung wurden alle Datensätze auf Auffälligkeiten und fehlende Angaben geprüft und diese soweit möglich durch Recherche in den Originaldaten ergänzt. Untersucht wurde in diesem Zusammenhang die Richtigkeit und Vollständigkeit von Angaben zu Ort, Datum, Quelle, Kompartiment, Wertebereichen (Informationen zu Probennahme, Probenaufbereitung, Analysemethode) und Bestimmungsgrenzen, sowie die Plausibilität und Konsistenz von Einheiten und Messwerten (Ausreißerprüfung). Als wesentliche Qualitätskriterien für die Nutzbarkeit von Datensätzen und für die Qualitätskennzeichnung der Datensätze, wurden dabei Ort, Datum, Quelle, Kompartiment, Bestimmungsgrenze und Messwert (einschließlich einer korrekten Einheitsangabe) identifiziert und festgelegt.

Durch Recherche in den Originaldaten konnten im Bereich Ort, Datum ,Quelle in einzelnen Kompartimenten bis über 50% der Datensätze soweit ergänzt werden, dass nur 110 Datensätze (0,7% aller Daten) aufgrund dieser Kriterien gekennzeichnet werden mussten. Fehlerhafte Zuordnungen von Kompartimentangaben konnten zu 100% geklärt und korrigiert werden. Im Bereich der Bestimmungsgrenzen konnten fehlerhafte Zuordnungen (Eintrag als Messwert) komplett bereinigt werden. Fehlende Bestimmungsgrenzen ließen sich soweit ergänzen, dass abschließend nur noch 119 Probendatensätze (~1% aller Daten) aufgrund dieses Kriteriums gekennzeichnet wurden. Auch im Bereich der Analysenergebniswerte (Bestimmungsgrenze, Messwert, Einheit) waren Korrekturen in erheblichem Umfang möglich. In einzelnen Kompartimenten wurden durch die Qualitätssicherung in bis zu 5% des Datenbestandes Korrekturen vorgenommen und die Wertespannen auf diese Weise deutlich reduziert werden. Abschließend war nur in 203 Probendatensätzen (~1,4% aller Daten) eine Kennzeichnung als Ausreißer und damit ein Ausschluss von der Nutzung in Auswertungen erforderlich.

Im Rahmen der Qualitätssicherung wurden außerdem zur Vereinheitlichung beziehungsweise zur Verbesserung der Darstellungs- und Auswertefunktionen der Dioxin-Datenbank einige Änderungen vorgeschlagen und nach Abstimmung mit dem UBA umgesetzt. Dies betrifft die Zuordnung von Ziel-Einheiten in Abhängigkeit von Schadstoff und Kompartiment, die Qualitätskennzeichnung von Proben- und Analysendatensätzen und die Ergänzung von Berechnungsformeln für PCB_3 und Gesamt-PCB.

Aktualisierung des Datenbestandes

Zur Aktualisierung des Datenbestandes wurden durch Recherche bei zuständigen Landesbehörden und bei wissenschaftlichen Institutionen zahlreiche Daten zu PCDD/PCDF und PCB gesammelt, die den Ausgangsdatenbestand erheblich erweitern. Der ergänzend eingearbeitete Datenbestand setzt sich zusammen aus 21 neuen Basisdatensätzen (neue Messprogramme) und neuen Daten aus 10 fortlaufenden Messprogrammen mit insgesamt 5.618 Probendatensätzen und 86.543 Analysenergebnisdatensätzen, die im Wesentlichen den Zeitraum 1995 bis 2004 abdecken.

Diese Ergänzungen betreffen vor allem die Kompartimente Innenraumluft, Wasser, Biota, Boden und Sedimente, wo der Datenbestand um 99% bis 38% erweitert werden konnte. Kleinere Ergänzungen 10-20% konnten im Bereich von Immissions- und Depositionsmessungen realisiert werden. Das Verhältnis von Dioxin- zu PCB-Datensätzen liegt dabei bei 30% zu 70%. D.h. vor allem der Bestand an PCB-Daten konnte wie vorgesehen deutlich erweitert werden.

Insgesamt stehen in der Dioxin-Datenbank nach der Aktualisierung des Datenbestandes 14.144 Probendatensätze mit 300.418 Probendatensätzen zu Dioxinen, Furanen und PCB für Auswertungen zu allen Umweltkompartimenten zur Verfügung. Darüber hinaus sind in den Kompartimenten Immission und Stäube bereits einige Datensätze zu anderen Stoffen wie Hexa- und Pentachlorbenzol, HCB, HCH, Moschusderivaten, Tri- , Tetra – und Pentachlorphenol und PBDE gespeichert. Bis auf PBDE stammen alle Datensätze aus dem hessischen „Dioxin-Referenzmeßprogramm Luft“. Sie umfassen die Jahre 1989 bis 2002.

Datenbestand und Auswertemöglichkeiten

Gemäß den Prioritäten der Auswertungen in diesem Bericht erfolgte eine Auswertung primär für PCDD/PCDF und PCB. Daten zu anderen Schadstoffen wurden nur kursorisch und übersichtsmäßig analysiert. Eine detailliertere Analyse dieser Stoffe bietet sich an, wenn im Rahmen der geplanten Erweiterung der Dioxin-Datenbank in eine POP-Datenbank weitere Daten zusammengetragen sein werden. Die Aussagen im folgenden Kapitel beziehen sich deshalb ausschließlich auf PCDD/PCDF und PCB.

Generell lässt sich sagen, dass bei den in der Dioxin-Datenbank gespeicherten Probendatensätzen das Kompartiment **Boden terrestrisch** (über 6.000 Probendatensätze aus zahlreichen Bundesländern für PCDD/PCDF; ~3.000 Proben für Indikator-PCB und ~300 Proben für dioxinähnliche PCB) am besten repräsentiert ist.

Auswertungen sind hier für PCDD/PCDF und Indikator-PCB möglich. Eine Auswertung des PCB-TEQ ist jedoch nicht möglich, da in den Datensätzen der überwiegende Teil der Einzelkongenere nicht analysiert worden ist. Für PCDD/PCDF konnten getrennte

Analysen für verschiedene Bodenhorizonte, Nutzungs- und Gebietstypen, eine Gegenüberstellung von belasteten und unbelasteten Proben, zeitliche Trends sowie eine Darstellung des Kongenerenmusters durchgeführt werden. Für PCB war diese Differenzierung nicht möglich. Die Zahl der Ausreißerwerte war gering. 14% der Datensätze mussten aus Qualitätsgründen von der Auswertung zu PCDD/PCDF-TEQ ausgeschlossen werden. Bei Indikator-PCB lagen viele Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze war die Auswertung erschwert.

Datensätze aus dem Bereich der **Luftüberwachung** (Immission ~2.000 Probendatensätze, Deposition ~1.400 Probendatensätze) folgen an zweiter Position. Allerdings ist hier keine gute Repräsentanz aller Bundesländer gegeben.

Für **Immissionen** waren Auswertungen für PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ möglich, auch wenn das Schwergewicht der Probenmenge auf PCDD/PCDF-Analysen liegt. Eine Gegenüberstellung von belasteten und unbelasteten Proben war durchgehend möglich. Für PCDD/PCDF konnten außerdem getrennte Analysen für verschiedene siedlungsstrukturelle Gebietstypen, eine Trendbestimmung sowie eine Darstellung des Kongenerenmusters und der Homologensummen durchgeführt werden. Viele Messwerte lagen unter der Bestimmungsgrenze. Die Zahl der Ausreißerwerte war hoch. Auch eine Auswertung für andere Schadstoffe konnten durchgeführt werden.

Für **Deposition** waren Auswertungen für PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ möglich. Das Schwergewicht der Probenmenge lag allerdings auch hier bei PCDD/PCDF. Eine Darstellung des Kongenerenmusters konnte für PCDD/PCDF und Indikator-PCB durchgeführt werden. Für PCDD/PCDF waren außerdem eine Trendbestimmung, eine Auswertung nach Gebietstyp und eine Gegenüberstellung von belasteten und unbelasteten Proben möglich. Viele Messwerte lagen unter der Bestimmungsgrenze. Die Zahl der Ausreißer lag bei 2%.

Sedimente bieten mit 300 Datensätzen einen ganz guten Bestand für Auswertungen zu PCDD/PCDF und Indikator-PCB, allerdings reichen die Daten nicht für ein vollständiges Bild zur Belastungssituation in deutschen Gewässern. Für PCDD/PCDF war eine Gegenüberstellung von belasteten und unbelasteten Proben und eine Darstellung des Kongenerenmusters möglich, allerdings scheint hier die Klassifizierung nicht immer konsistent gehandhabt zu sein. Die Zahl der Ausreißer lag bei 2%. 14% der Datensätze mussten aus Qualitätsgründen von der Auswertung ausgeschlossen werden. Weitere Daten und Beiträge aus dem Bereich der Gewässerüberwachung (Binnen- und Küstengewässer), die derzeit in getrennten Datenbanken gespeichert sind, wären für die Aussagefähigkeit und Repräsentanz der Ergebnisse hier sehr hilfreich. Eine geeignete Form der Aggregation und Übertragung der Originaldaten könnte durch eine interne Vereinbarung innerhalb des Umweltbundesamtes entwickelt werden.

Bei **Biota** ist für pflanzliche Indikatoren ein auswertbarer Datenbestand für Fichtennadeln (~400 Datensätze), Grünkohl und Weidelgras (je ~150 Datensätze) vorhanden, allerdings sind die Datensätze auf wenige Bundesländer beschränkt. Die in der Datenbank gespeicherten Datensätze zu tierischen Indikatoren beschränken sich weitgehend auf Fische. Trends für PCDD/PCDF und PCB waren immer möglich.

Für **Fichten** war eine Auswertung für PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ möglich. Das Schwergewicht der Probenmenge lag allerdings bei PCDD/PCDF. Für PCDD/PCDF konnte eine Darstellung des Kongenerenmusters durchgeführt werden. Eine vergleichende Darstellung von PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ anhand eines kleinen Datenkollektivs war möglich. Die Zahl der Ausreißer und der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering.

Für **Grünkohl** war eine Auswertung für PCDD/PCDF und Indikator-PCB möglich. Für beide Substanzgruppen konnte eine Darstellung des Kongenerenmusters durchgeführt werden. Die Zahl der Ausreißer und der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering.

Für **Weidelgras** war eine Auswertung für PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ möglich. Für PCDD/PCDF und Indikator-PCB konnte eine Darstellung der Kongenerenmusters durchgeführt werden. Eine vergleichende Darstellung von PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ anhand eines kleinen Datenkollektivs war möglich. Die Zahl der Ausreißer und der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering.

Für **Fische** war eine Auswertung für PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ möglich. Eine Darstellung der Kongenerenmuster konnte durchgeführt werden.

Eine vergleichende Darstellung von PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ war nur anhand eines kleineren Datenkollektivs möglich. Die Zahl der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering. Bei PCDD/PCDF war die Zahl der Ausreißer gering; für Indikator-PCB lag sie bei 3%. Der Datenbestand von 140 Probendatensätzen ist aber aufgrund der Variabilität der Konzentrationen in Abhängigkeit von Fischart, Alter und Gewässer nicht ausreichend für eine differenziert repräsentative Auswertung.

Auch für **Vogeleier** war eine vergleichende Auswertung von PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PCB-TEQ anhand ein kleines Datenkollektivs möglich.

Im Bereich **Emission** (nur PCDD/PCDF), **Innenraumluft** (nur PCB), **Stäube** (nur PCB), **Abfall** (nur Klärschlamm), **Abwasser** und **Produkte** ist der Datenbestand häufig sehr selektiv nur für einzelne Auswertungen geeignet und erscheint nicht ausreichend repräsentativ für verbindliche Schlussfolgerungen oder er ist direkt unzureichend.

Für **Emissionen** war eine Auswertung für PCDD/PCDF nach 4 Kategorien von Anlagentypen möglich. Dies beinhaltet auch eine Darstellung der Kongenerenmuster. Für Indikator-PCB und PCB-TEQ standen mit 11 und 23 geeigneten Datensätzen keine ausreichenden Probenmengen für eine Auswertung zur Verfügung. Die Zahl der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze betrug 20%. Aktuelle Messproben fehlen. Eine Erweiterung des Datenbestandes durch geeignete Daten aus dem Bereich der Emissionsüberwachung (Emissionskataster), die derzeit in getrennten Datenbanken gespeichert sind, wäre für die Aussagefähigkeit und Repräsentanz der Ergebnisse sehr hilfreich. Eine geeignete Form der Aggregation und Übertragung der Originaldaten könnte durch eine interne Vereinbarung innerhalb des Umweltbundesamtes entwickelt werden.

Für **Innenraumluft** war eine Auswertung für Indikator-PCB einschließlich der Darstellung des Kongenerenmusters möglich. Die Zahl der Ausreißer lag bei 2%. Die Zahl der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering. Über 50% der Analysenergebnisse lagen unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

Für **Stäube** war eine Auswertung für Indikator-PCB und für ein kleines Kollektiv „belasteter“ Proben auch für PCDD/PCDF möglich. Für Indikator-PCB konnte eine Darstellung des Kongenerenmusters durchgeführt werden. Die Zahl der Ausreißer und der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering.

Für **Abfall/Abwasser** war eine Auswertung lediglich für Abfall und hier primär für Klärschlamm möglich. Die Auswertungen wurden getrennt für PCDD/PCDF und Indikator-PCB durchgeführt und beinhalten eine Darstellung der Kongenerenmuster und Trendaussagen. Die Zahl der Ausreißer und der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war gering. Die Zahl der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze jedoch hoch.

Für **Produkte** ist in der Dioxin-Datenbank ein sehr inhomogener Probenbestand gespeichert. Von allen Daten war lediglich eine Auswertung für PCDD/PCDF Konzentrationen in Asche aus der Verbrennung von Kunststoffen möglich. Die Zahl der aus Qualitätsgründen auszuschließenden Datensätze war hoch.

Durchschnittliche Belastungswerte in Deutschland

Durchschnittliche PCDD/PCDF-Konzentrationen für pflanzliche **Biota** liegen im Bereich unter 0,2 ng I-TEQ/kg TS (Sommer, Beginn der Exposition) bis zu 0,4 ng I-TEQ/kg TS (Wintermonate, Ende der Exposition). Die durchschnittliche Konzentration von dl-PCB liegt unterhalb von 0,2 ng I-TEQ/kg TS und damit in gleicher Höhe oder niedriger als

die von PCDD/PCDF. Die Konzentrationen für Gesamt-PCB[44] liegen in der Größenordnung von 10-25 µg/kg TS und damit einen Faktor 10^5 höher.

Für Fische liegt die durchschnittliche PCDD/PCDF-Belastung in einem Bereich von 1.5 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht und damit deutlich unter dem Europäischen Grenzwert für Lebensmittel von 4 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht. Die vergleichbaren Werte für dl-PCB dagegen bei 7,19 ng WHO-TEQ/kg und damit einen Faktor 5 höher. Die Gefahr, dass einige Fische den ab September 2006 geltenden kombinierten Europäischen Grenzwert für dioxinähnliche Toxizität von 8 pg WHO-TEQ/g Frischgewicht überschreiten, ist damit real gegeben. Die Belastung in Relation zum Fettgehalt lässt sich nur für Proben aus Rhein und Elbe ableiten. Sie liegt für PCDD/PCDF bei 60-90 ng/kg Fett. Die vergleichbaren Werte für dl-PCB liegen bei 120-270 ng WHO-TEQ/kg Fett, d.h. bis zu einem Faktor 3 höher. Die Indikator-PCB liegen mit einer durchschnittlichen Gesamt-PCB-Belastung von 14.000 µg/kg Fett um mehr als einen Faktor 10^5 höher als der PCDD/PCDF-TEQ.

Raubvogeleier zeigen wie auch in anderen Europäischen Studien erhöhte Belastungen mit PCDD/PCDF und vor allem mit PCB. Die Werte für PCDD/PCDF-TEQ liegen bei 148 ng/kg Fett, die Werte für PCB-TEQ bei 1.330 ng/kg Fett und die Werte für Gesamt-PCB bei 189.000 µg/kg Fett. Die Relation von PCDD/PCDF zu dl-PCB liegt damit bei 1:9, die Differenz von dl-PCB zu Indikator-PCB bei 10^5.

Für **Böden** liegt die durchschnittliche PCDD/PCDF-Belastung etwas unter 3 ng I-TEQ/kg TS. Die Gesamt-PCB Konzentrationen liegen mit 34 µg/kg TS (PCB_6 = 6,7 µg/kg TS) wie in pflanzlichen Biota um einen Faktor 10^4 – 10^5 höher als der PCDD/PCDF-TEQ.

In **organischen Auflagen** liegen diese Werte um einen Faktor 5 höher zwischen 12-20 ng I-TEQ/kg TS was vermutlich auch mit der Dichte des Probenmaterials zusammenhängt. Dabei sind die Werte in Nadelwald höher als in anderen Nutzungstypen. Außerdem beobachtet man in ländlichen Bereichen höhere Mittelwerte als im städtischen Raum, während dort die 90. Perzentile deutlich höher liegt. Dies könnte zu einem auf wenig gestörte Auflagen im ländlichen Bereich zum anderen auf das stärkere Vorkommen lokalen Problempunkte im städtischen Bereich hinweisen.

In **Oberböden** variiert die durchschnittliche Belastung von 1,2 ng I-TEQ/kg TS in Ackerboden bis zu 2,8 ng I-TEQ/kg TS auf Grünflächen und von 0,8 ng I-TEQ/kg TS im ländlichen Raum bis zu 4,4 ng I-TEQ/kg TS in städtischen Ballungszentren. Die niedrigeren Konzentrationen in Ackerboden sind vermutlich zum Teil Folge eines „Verdünnungseffektes“ durch die verstärkte Durchmischung im Rahmen der landwirtschaftli-

[44] als Summe 6 Indikator PCB x 5

chen Bearbeitungsaktivitäten. Wesentliche Konzentrationsunterschiede zwischen belasteten und unbelasteten Böden findet man nur für Altlasten.

In dem kleinen Datensatz zu **Unterböden** wurden Konzentrationen von 0,24 ng I-TEQ/kg TS gemessen, was vor allem in Anbetracht der historisch höheren Immissionsbelastung sehr gering erscheint. Ob hier Abbauprozesse und extrem niedrige Wanderungsgeschwindigkeiten oder Dichteeffekte (gegenteiliger Effekt wie bei organischen Auflagen durch hoch verdichteten Unterboden) eine Rolle spielen, müsste durch zusätzliche Proben geklärt werden.

In **Sedimenten** schwanken die Belastungswerte sowohl für PCDD/PCDF als auch für PCB erheblich. Die durchschnittliche Belastung für PCDD/PCDF reicht von 7,5 ng I-TEQ/kg TS in einer Reihe mittlerer Flüsse über einen Durchschnittswert von ~35 ng I-TEQ/kg TS in größeren Flüssen wie Rhein oder Elbe bis zu über 100 ng I-TEQ/kg TS in der Nähe von historischen Belastungsbrennpunkten. Für PCB schwanken die Durchschnittwerte für Gesamt-PCB in den verschiedenen Messprogrammen von 29 µg/kg TS bis zu 1.450 µg/kg TS. Das Verhältnis zu PCDD/PCDF-TEQ liegt damit in der Größenordnung von $1:10^5$.

Aus den gespeicherten **Emissionsdaten** errechnet sich ein Medianwert für PCDD/PCDF von 0,03 ng I-TEQ/m³. Es muss jedoch einschränkend hinzugefügt werden, dass die Emissionen je nach Anlagentyp stark schwanken können. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass der Umfang des Datenbestandes begrenzt ist und die gespeicherten Werte zum Teil nicht mehr den aktuellen Stand der Abgasreinigungstechnik widerspiegeln. Deutlich mehr und aktuellere Daten, wären hier für eine aussagekräftige Auswertung von Durchschnittwerten und Schwankungsbreiten in verschiedenen Quellsektoren dringend erforderlich.

Bei **Immissionen** errechnet sich aus dem gesamten Datenkollektiv ein Durchschnittswert für PCDD/PCDF von 0,02 pg I-TEQ/m³ mit einer Schwankung von 0,01 pg/m³ (Sommer) bis zu 0,04 pg/m³ (Winterhalbjahr). Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Werte in den letzten Jahren niedriger liegen und z.b. für 2004 auch der Wintermedian bereits bei 0,03 pg I-TEQ/m³ berechnet wurde. Der durchschnittliche PCB-TEQ in Immissionsproben liegt demgegenüber einen Faktor 10 niedriger bei 0,001 pg/m³. Indikator-PCB liegen im Durchschnitt bei 0,23 ng/m³ (Σ6 PCB x 5) und damit einen Faktor 10^4 höher als der PCDD/PCDF-TEQ.

In **Depositionsproben** finden sich durchschnittliche PCDD/PCDF-Konzentrationen um die 5 pg/m²d. Die dioxinähnlichen PCB liegen dagegen deutlich tiefer bei 0,4 pg WHO-TEQ/m²d und für den Gesamt-PCB (Σ6 PCB x 5) wurde aus den gespeicherten Daten der verschiedenen Bundesländer ein durchschnittlicher Wert von ~40 ng/m²d berechnet. Damit liegen die Konzentrationen für Indikator-PCB einen Faktor 10^4 höher als der PCDD/PCDF-TEQ.

In **Staubproben** errechnen sich aus den gespeicherten Daten durchschnittliche Konzentrationen für Indikator-PCB von 340 µg/kg (Σ6 PCB x 5). Für PCDD/PCDF liegt die durchschnittliche Konzentration in als belastet eingestuften Proben bei 16 ng/kg TS. Damit liegen auch hier die Werte für Gesamt-PCB einen Faktor 10^4 höher.

Für **Innenraumluft** errechnet sich aus den gespeicherten Daten eine durchschnittliche Gesamt-PCB-Konzentrationen für Indikator-PCB um die 15 ng/m³ (Σ6 PCB x 5).

In **Klärschlamm** liegt die errechnete Durchschnittsbelastung für PCDD/PCDF (je nachdem ob mit oder ohne Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze ausgewertet wurde) zwischen 17, 3 und 27, 5 ng I-TEQ/kg TS. Die Konzentration für Indikator-PCB liegt bei 934 µg/kg und damit einen Faktor 10^4 bis 10^5 höher.

Bei **Produkten** lassen sich nur für Rußproben von verbranntem Kunststoff Durchschnittsbelastungen für PCDD(PCDF angeben. Der Median liegt erwartungsgemäß sehr hoch im Bereich von 6.665-7.105 ng I-TEQ/kg TS. Die Schwankungsbreite der Messwerte ist darüber hinaus sehr hoch.

Zeitliche Entwicklung der Belastung

Eine Auswertung zeitlicher Trends ist für Biota und Klärschlamm (PCDD/PCDF und PCB) sowie für Immission, Deposition und Oberböden möglich (PCDD/PCDF). Für die anderen Kompartimente, Emission, Sedimente, Stäube, Innenraumluft, Produkte und Vogeleier erlauben die in der Dioxin-Datenbank gespeicherten Datensätze keine Aussagen zu längerfristigen Entwicklungen.

Für die Luftdaten ist in der ersten Hälfte der Neunzigerjahre ein deutlicher Trend (Abnahme um bis zu 75%) zu einer geringeren Belastung zu erkennen, während die Werte seit 1997 weitgehend stabil sind.

Dies gilt in ähnlicher Form auch für Klärschlamm (stabil seit 1993) und für die meisten Biota und zwar gleichermaßen für PCDD/PCDF und PCB.

Bei Fischen zeigt sich eine deutliche Abnahme gegenüber 1993, aber seit 2000 sind die Belastungen weitgehend stabil. Dies zeigt sich auch für Grünkohl und Weidelgras, wo die ab 1997 beziehungsweise 2000 zur Verfügung stehenden Daten weitgehend konstante Belastungen zeigen.

In Fichtennadeln findet man dagegen eine deutliche Abnahme der Belastung vor allem ab 1997 und zwar für PCB in noch stärkerem Maße als für PCDD/PCDF.

In Bodenproben sind die Werte für PCDD/PCDF dagegen bereits seit 1987 weitgehend stabil. In Oberböden zeigt sich zwar zwischen 1985 und 2000 eine leichte Abnahme

der Durchschnittsbelastung, es fehlen aber vergleichbare Durchschnittswerte für die Jahre 2000-2005.

Vergleich belasteter und unbelasteter Proben

In der Gegenüberstellung von belasteten und unbelasteten Proben zeigen sich generell wenig klare Unterschiede, so dass eine Überprüfung der Zuordnungskategorien sinnvoll sein könnte. Nur bei Deposition und bei Böden bezüglich Altlasten, beobachtet man eindeutige Unterschiede im Konzentrationsniveau.

Verhältnisse zwischen PCDD/PCDF und PCB

In der Gegenüberstellung von PCDD/PCDF- und PCB- TEQ und Gesamt-PCB-Werten zeigen sich für die Luftdaten (Immission, Deposition) im Vergleich zu PCDD/PCDF-TEQ deutlich niedrige PCB-TEQs, was sich auch in pflanzlichen Biota in reduziertem Maß widerspiegelt. Bei tierischen Biota liegen die PCB-TEQ-Werte in der Regel deutlich höher als der PCDD/PCDF-TEQ. Für die Kompartimente Boden und Sediment war nur ein Vergleich zwischen Gesamt-PCB und PCDD/PCDF-TEQ möglich. Hier liegen die Verhältnisse relativ regelmäßig in einer Dimension von $1:10^5$. Nur in einigen Kompartimenten findet man auch ein Verhältnis von $1:10^4$.

Verteilung der Einzelkongenere und Homologenmuster

Hinsichtlich der PCDD/PCDF zeigen Fichtennadeln, Boden und Sedimente ein Kongenerenmuster, das große Ähnlichkeit mit demjenigen der atmosphärischen Belastung (Immission, Deposition) zeigt. So steigen die Konzentrationen zu den höher chlorierten Dioxinen und fallen dann zu den höher chlorierten Furanen wieder deutlich ab. Grünkohl und Weidelgras zeigen demgegenüber auch leicht erhöhte Werte für TCDF, was als Beitrag aus dem Verteilungsmuster industrieller Emissionsquellen gesehen werden könnte. Hinsichtlich des Kongenerenmusters für PCDD/PCDF in verschiedenen Bodenhorizonten lässt sich feststellen, dass die größte Ähnlichkeit mit dem atmosphärischen Belastungsmuster in organischen Auflagen zu finden ist. Über die Oberböden zu den Unterböden verringern sich dann die Konzentrationsunterschiede zu HpCDD, HpCDF und OCDF zunehmend.

Bei Fischen sticht hinsichtlich der PCDD/PCDF-Kongenere vor allem TCDF hervor. Bei den dl-PCB ist PCB 118 das dominierende Kongener. Daneben finden sich erhöhte Werte für PCB 105 und PCB 156. Eine Ähnlichkeit mit anderen Kompartimenten lässt sich hier nicht erkennen. Bei Indikator-PCB dominieren PCB 138, PCB 153 und PCB 180. Hier lässt sich eine Ähnlichkeit mit dem Verteilungsmuster in Klärschlamm erkennen.

Vergleich der Belastungen mit gesetzlichen Grenzwerten

Für einige Bereiche (Klärschlamm, Fische, Innenraumluft, Boden) sind vom Gesetzgeber Grenz- oder Zielwerte festgelegt worden, die nicht überschritten bzw. angestrebt werden sollten. Bei Klärschlamm lagen die untersuchten Proben sowohl für Dioxine wie für PCB in der Regel deutlich unterhalb der Grenzen. Für Fische lag die durchschnittliche Belastung mit PCDD/PCDF unterhalb des Grenzwertes, einige Werte lagen jedoch auch darüber. Unter Einbeziehung der dl-PCB Konzentrationen ist dagegen in Zukunft häufiger mit einer Überschreitung des neuen Europäischen Grenzwertes für Lebensmittel zu rechnen.

Für Proben aus Innenraumluft lag der Durchschnittswert bezüglich PCB unterhalb des Zielwertes. Der überwiegende Teil der Proben lag außerdem unterhalb der Auslöseschwelle. Bei den Grenzwerten für Bodennutzung wurde der strengste Grenzwert (Kinderspielplätze) in keinem Fall überschritten. Allerdings handelt es sich bei den untersuchten Proben auch nicht um spezielle Belastungsfälle.

4.2 Schlussfolgerungen

Qualitätssicherung, Aktualisierung und Auswertung des Gesamtdatenbestandes lassen eine reihe von Schlussfolgerungen und Empfehlungen zu, die im Folgenden aufgelistet werden:

- Die Konzentrationen von Dioxinen/Furanen und PCB sind in Relation zum Beginn der Neunzigerjahre in nahezu allen Kompartimenten bis auf Boden und Sedimente deutlich gefallen, wobei seit Mitte bis Ende der Neunzigerjahre eine Stabilisierung oder in einzelnen Fällen tendenziell sogar wieder ein kleiner Anstieg der Werte zu beobachten ist. Probenwerte liegen meist deutlich unterhalb gesetzlich fest gelegter Grenzwerte allerdings werden diese bei Fischen auch gelegentlich überschritten.
- Durch die Aktualisierung des Datenbestandes konnten vor allem in Hinblick auf PCB zusätzliche Auswertungen durchgeführt werden. Ein Vergleich mit PCDD/PCDF-Konzentrationen ist vielfach möglich. Zeitreihen können allerdings immer noch nur für einige Kompartimente in größerem Rahmen durchgeführt werden.
- Der Datenbestand für Bodendaten ist zufrieden stellend, allerdings scheint die Einteilung ganzer Messprogramme in belastet und unbelastet wenig aussagekräftig.
- Für organische Auflagen, Oberböden und Immissionsproben unterscheiden sich die durchschnittlichen Konzentrationswerte in Abhängigkeit von Bodennutzungs- und siedlungsstrukturellem Gebietstyp mit tendenziell geringeren Werten im ländlichen Bereich.

- In der kongenerspezifischen Auswertung lassen sich für PCDD/PCDF deutliche Ähnlichkeiten zwischen Umweltkompartimenten und der Verteilung in der Atmosphäre beobachten. Bei PCB sind solche Vergleiche schwieriger. Hier könnten eventuell andere Einflüsse eine größere Rolle spielen.

4.3 Empfehlungen

- Die gängige Klassifizierung von Messprogrammen und Proben als belastet oder unbelastet scheint mit gewissen Defiziten hinsichtlich ihrer Sensitivität belastet zu sein. Eine Überarbeitung des Klassifikationssystems könnte hier eventuell deutlichere Resultate ergeben.
- Hinsichtlich der Datenbestände zu Biota, Sedimenten, Emission, Innenraumluft, Abfall, Abwasser und Klärschlamm wäre eine deutliche Erweiterung des Datenbestandes in der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder und eine bessere Repräsentanz aller Bundesländer sehr wünschenswert, um die Aussagefähigkeit von Bewertungen zu verbessern. Möglichkeiten der Datenübertragung zwischen existierenden Datenbanken sollten hier verstärkt eruiert werden.
- Wichtig für die Zukunft wäre auch, bei Probennahmen Dioxine und PCB gleichzeitig zu analysieren und auf eine ausreichende Auswertung aller Kongenere zu achten, um so eine optimale Verwendung der Daten zu ermöglichen.
- Für eine aussagekräftigere Trendbeobachtung, sollte die langfristige Beprobung in einigen Kompartimenten verbessert werden
- Für eine fehlerfreie Dateneingabe sind eine sorgfältige Dokumentation von Ort, Datum und Einheit die wichtigsten Faktoren, um Übertragungsfehler zu vermeiden.

5 Literaturverzeichnis

1. AD-HOC-AG Boden (2005): Bodenkundliche Kartierungsanleitung, 5. verbesserte und erweiterte Auflage, Hannover 2005

2. BUND/LÄNDER-ARBEITSGRUPPE DIOXINE (2000); DIOXINE Daten aus Deutschland Daten zur Dioxinbelastung der Umwelt; 3. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe

3. Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, LABO (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden; 3. überarbeitete und ergänzte Auflage

4. debis Systemhaus GEI mbH Berlin (2002): Dioxindatenbanken des Bundes und der Länder Benutzerhandbuch Version 5.1

5. Europäische Kommission (2004): Dioxins and PCBs: Environmental Levels and Human Exposure in Candidate Countries

6. UAG DRMP (2000): 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE

7. Umweltbundesamt (1995-1999): Erfassungsbogen verschiedener Kompartimente für die Datenbank DIOXINE

8. Umweltbundesamt (2001): Aktualisierung der Datenbank DIOXINE anhand neuester Länderdaten

9. UNEP Chemicals (2002): Regionally based Assessment of Persistent toxic Substances; Europe Regional Report

10. Van den Berg Martin et al.; The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds; Toxicological Science Advance Access published July 7, 2006