TEXTE
163/2026

Abschlussbericht

Bestimmung von PAK und POP im Niederschlag und in der Außenluft im Luftmessnetz des Umweltbundesamtes

Bericht über Daten der Messjahre 2021 bis Juni 2024

von:
Annekatrin Dreyer
ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co., Hamburg

Herausgeber:
Umweltbundesamt

Für Mensch & Umwelt

Umwelt Bundesamt

TEXTE 163/2026

Projektnummer: 154979

Abschlussbericht

Bestimmung von PAK und POP im Niederschlag und in der Außenluft im Luftmessnetz des Umweltbundesamtes

Bericht über Daten der Messjahre 2021 bis Juni 2024

von

Annekatrin Dreyer
ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co, Hamburg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

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

Durchführung der Studie:
ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co.
Großmoorkehre 4
21079 Hamburg

Abschlussdatum:
Juni 2026

Redaktion:
Fachgebiet II 4.5 Luftmessnetz
Julian Rüdiger

DOI:
https://doi.org/10.60810/openumwelt-8286

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, November 2026

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen*Autoren.

Kurzbeschreibung: Bestimmung von PAK und POP im Niederschlag und in der Außenluft im Luftmessnetz des Umweltbundesamtes

Das Umweltbundesamt betreibt in relativ gering belasteten Gebieten der Bundesrepublik Deutschland ein Luftqualitätsmessnetz um atmosphärische Stoffeinträge weiträumig transportierter Luftverunreinigungen qualitativ und quantitativ zu ermitteln. Zu den Aufgaben dieses Luftmessnetzes gehört auch die Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und persistenten organischen Schadstoffen (POP) (ausgewählte polychlorierte Biphenyle (PCB) und Organochlorpestizide (OCP)) in der Außenluft und im Niederschlag. Dieser Bericht umfasst die Darstellung der Daten der Jahre 2021 bis 2024. Die Messwerte werden auch hinsichtlich der saisonalen Schwankungen und langfristiger Trends seit Messbeginn analysiert.

Abstract: Determination of PAHs and POPs in Precipitation and Ambient Air in the Air Monitoring Network of the German Environment Agency

The Federal Environment Agency operates an air quality monitoring network at several sites located in background regions of Germany in order to determine the quality and quantity of atmospheric transboundary air pollution. The objective of this air monitoring network also includes the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and persistent organic pollutants (POPs) (selected polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs)) in outdoor air and deposition. This report describes data from 2021 to 2024. Values are also analyzed with regard to seasonal fluctuations and long-term trends since the beginning of the monitoring.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 6
Abbildungsverzeichnis 8
Tabellenverzeichnis 13
Abkürzungsverzeichnis 14
Abkürzungsverzeichnis Analyte 14
Begriffe 16
Zusammenfassung 17
Summary 22
1 Hintergrund 27
2 Material und Methoden 28
2.1 Untersuchungsumfang 28
2.2 Probenahme 28
2.2.1 Standorte 28
2.2.2 Probenahme Außenluft 29
2.2.3 Probenahme Deposition 30
2.3 Analytik 32
2.3.1 Aufarbeitung der Außenluftproben 32
2.3.2 Aufarbeitung der Depositionsproben 33
2.3.3 Instrumentelle Bestimmung & Quantifizierung 36
2.3.4 Verfahrensnachweisgrenzen 37
2.4 Messwerteverarbeitung 39
2.5 Qualitätssicherung 39
3 Ergebnisse & Diskussion 41
3.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 41
3.1.1 PAK in der Außenluft 41
3.1.2 PAK in der Deposition 48
3.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB) 55
3.2.1 PCB in der Außenluft 55
3.2.2 PCB in der Deposition 61
3.3 Hexachlorcyclohexan (HCH) 67
3.3.1 HCH in der Außenluft 68
3.3.2 HCH in der Deposition 74
3.4 Hexachlorbenzol (HCB) 81

3.4.1 HCB in der Außenluft 81
3.4.2 HCB in der Deposition 86
3.5 Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) & Abbauprodukte 89
3.5.1 DDT, DDE, DDD in der Außenluft 90
3.5.2 DDT, DDE, DDD in der Deposition 97
3.6 Heptachlor 102
3.6.1 Heptachlor in der Außenluft 103
3.6.2 Heptachlor in der Deposition 107
3.7 Aldrin, Dieldrin, Endrin 108
3.7.1 Aldrin, Dieldrin, Endrin in der Außenluft 109
3.7.2 Aldrin, Dieldrin, Endrin in der Deposition 114
4 Quellenverzeichnis 120
A Anhang 123
A.1 Jahresmittelwerte 123
A.1.1 Außenluft 123
A.1.2 Deposition 128
B Anhang 133
B.1 Daten zur Qualitätssicherung - Außenluftproben 133
B.1.1 Wiederfindungsraten massenmarkierter Standards 133
B.1.2 Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben 138
B.1.3 Lösungsmittelblindwerte 143
B.1.4 Matrixlaborblindwerte 144
B.1.5 Feldblindwerte 145
B.2 Daten zur Qualitätssicherung - Depositionsproben 148
B.2.1 Wiederfindungsraten massenmarkierter Standards 148
B.2.2 Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben 153
B.2.3 Matrixlaborblindwerte 158
B.2.4 Feldblindwerte 159
B.3 Koelutionen 162

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Messstationen des UBA-Luftmessnetzes mit farblichen Markierungen für die Standorte, an denen PAK und POP bestimmt werden 28
Abbildung 2: Für die Außenluft-Probenahme verwendeter High Volume Sampler Digitel DHA 80 (links) mit modifizierter Beprobungskammer (mittig) und die kommerziell erhältliche ORBO 2000 PU-Schaumkartusche (rechts) 29
Abbildung 3: Für die Depositions-Probenahme verwendeter Niederschlagssammler NSA 181/KD (links) mit im Sammler installierter Probenahmeflasche (rechts) 31
Abbildung 4: Übersicht über den Analysenprozess der Außenluftproben 33
Abbildung 5: Übersicht über den Analysenprozess der Depositionsproben 34
Abbildung 6: Übersicht über die PAK-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte) 42
Abbildung 7: Übersicht über die PAK-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte) 42
Abbildung 8: Übersicht über die PAK-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte) 43
Abbildung 9: Übersicht über die PAK-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024) 43
Abbildung 10: Verlauf der BaP-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 44
Abbildung 11: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der BaP-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 45
Abbildung 12: Verlauf der Jahresmittelwerte der BaP-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen 46
Abbildung 13: PAK-Spektrum aller untersuchten PAK basierend auf Jahresmittelwerten von Außenluftproben im Jahr 2021 47
Abbildung 14: Spektrum der schwerflüchtigen PAK basierend auf Jahresmittelwerten von Außenluftproben im Jahr 2021 47
Abbildung 15: Übersicht über die PAK-Depositionen im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte) 49
Abbildung 16: Übersicht über die PAK-Depositionen im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte) 49
Abbildung 17: Übersicht über die PAK-Depositionen im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte) 50
Abbildung 18: Übersicht über die PAK-Depositionen im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024) 50
Abbildung 19: Verlauf der BaP-Depositionen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 51

Abbildung 20: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der PAK-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 52
Abbildung 21: Verlauf der Jahresmittelwerte der BaP-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen 53
Abbildung 22: PAK-Spektrum aller untersuchten PAK basierend auf Jahresmittelwerten von Depositionsproben im Jahr 2021 53
Abbildung 23: Spektrum der schwerflüchtigen PAK basierend auf Jahresmittelwerten von Depositionsproben im Jahr 2021 54
Abbildung 24: Übersicht über die PCB-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021) 56
Abbildung 25: Übersicht über die PCB-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte) 56
Abbildung 26: Übersicht über die PCB-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte) 57
Abbildung 27: Übersicht über die PCB-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024) 57
Abbildung 28: Verlauf der PCB 153-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 58
Abbildung 29: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der Σ7PCB-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 59
Abbildung 30: Verlauf der Jahresmittelwerte der PCB-Konzentrationen (Summe der 7 PCB) im UBA Messnetz seit 2007 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen 60
Abbildung 31: PCB-Spektrum basierend auf Jahresmittelwerten von Außenluftproben im Jahr 2023 61
Abbildung 32: Übersicht über die PCB-Depositionen im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021) 62
Abbildung 33: Übersicht über die PCB-Depositionen im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte) 62
Abbildung 34: Übersicht über die PCB-Depositionen im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte) 63
Abbildung 35: Übersicht über die PCB-Depositionen im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024) 63
Abbildung 36: Verlauf der PCB 153-Depositionen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 64
Abbildung 37: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der Σ7PCB-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 65
Abbildung 38: Verlauf der Jahresmittelwerte der Σ7PCB-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen 66
Abbildung 39: PCB-Spektrum basierend auf Jahresmittelwerten von Depositionsproben im Jahr 2021 67

Abbildung 40: Übersicht über die HCH-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021) 69
Abbildung 41: Übersicht über die HCH-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte) 69
Abbildung 42: Übersicht über die HCH-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte) 70
Abbildung 43: Übersicht über die HCH-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024) 70
Abbildung 44: Verlauf der γ-HCH-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 71
Abbildung 45: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der γ-HCH-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 72
Abbildung 46: Verlauf der Jahresmittelwerte der γ-HCH-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen 73
Abbildung 47: HCH-Spektrum basierend auf Jahresmittelwerten von Außenluftproben im Jahr 2022 74
Abbildung 48: Übersicht über die HCH-Depositionen im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021) 76
Abbildung 49: Übersicht über die HCH-Depositionen im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte) 76
Abbildung 50: Übersicht über die HCH-Depositionen im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte) 77
Abbildung 51: Übersicht über die HCH-Depositionen im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024) 77
Abbildung 52: Verlauf der γ-HCH-Depositionen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 78
Abbildung 53: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der γ-HCH-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 79
Abbildung 54: Verlauf der Jahresmittelwerte der γ-HCH-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen 80
Abbildung 55: HCH-Spektrum basierend auf Jahresmittelwerten von Depositionsproben im Jahr 2022 81
Abbildung 56: Übersicht über die HCB-Konzentrationen in Außenluft in Jahren 2021 bis 2024 82
Abbildung 57: Verlauf der HCB-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 83
Abbildung 58: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der HCB-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 84
Abbildung 59: Verlauf der Jahresmittelwerte der HCB-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen 85

Abbildung 60: Übersicht über die HCB-Depositionen in den Jahren 2021 bis 2024 86
Abbildung 61: Verlauf der HCB-Depositionen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 87
Abbildung 62: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der HCB-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 88
Abbildung 63: Verlauf der Jahresmittelwerte der HCB-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen 89
Abbildung 64: Übersicht über die DDT, DDE, DDD-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021) 91
Abbildung 65: Übersicht über die DDT, DDE, DDD-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte) 91
Abbildung 66: Übersicht über die DDT, DDE, DDD-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte) 92
Abbildung 67: Übersicht über die DDT, DDE, DDD-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024) 92
Abbildung 68: Verlauf der p,p‘DDE-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 93
Abbildung 69: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der p,p‘DDE-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 95
Abbildung 70: Verlauf der Jahresmittelwerte der p,p‘-DDE-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen 96
Abbildung 71: DDT, DDE, DDD-Spektrum basierend auf Jahresmittelwerten von Außenluftproben im Jahr 2022 97
Abbildung 72: Übersicht über die DDT-, DDE-,DDD-Depositionen im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021) 98
Abbildung 73: Übersicht über die DDT-, DDE-,DDD-Depositionen im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte) 98
Abbildung 74: Übersicht über die DDT-, DDE-,DDD-Depositionen im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte) 99
Abbildung 75: Übersicht über die DDT-, DDE-,DDD-Depositionen im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024) 99
Abbildung 76: Verlauf der p,p‘-DDE-Depositionen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 100
Abbildung 77: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der p,p-DDE-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 101
Abbildung 78: Verlauf der Jahresmittelwerte der p,p‘-DDE-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen 102

Abbildung 79: Übersicht über die Heptachlor-Konzentrationen in Außenluft in Jahren 2021 bis 2024 104
Abbildung 80: Verlauf der Heptachlor-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 105
Abbildung 81: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der Heptachlor-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 106
Abbildung 82: Verlauf der Jahresmittelwerte der Heptachlor-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 107
Abbildung 83: Übersicht über die Heptachlor-Depositionen in den Jahren 2021 bis 2024 108
Abbildung 84: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021) 110
Abbildung 85: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte) 110
Abbildung 86: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte) 111
Abbildung 87: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024) 111
Abbildung 88: Verlauf der Dieldrin-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte) 112
Abbildung 89: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der Dieldrin-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 113
Abbildung 90: Verlauf der Jahresmittelwerte der Dieldrin-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 114
Abbildung 91: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Depositionen im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021) 115
Abbildung 92: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Depositionen im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte) 115
Abbildung 93: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Depositionen im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte) 116
Abbildung 94: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Depositionen im Jahr 2024 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024) 116
Abbildung 95: Verlauf der Dieldrin-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 (Monatswerte) 117
Abbildung 96: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der Dieldrin-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 118

Abbildung 97: Verlauf der Jahresmittelwerte der Dieldrin-Depositionsraten im UBA Messnetz seit 1996 119

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zielanalyten 36
Tabelle 2: Verfahrensnachweisgrenzen (ng/Probe) 38
Tabelle 3: Verwendete massenmarkierte Standards 40

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
CLRTAP	Übereinkommens über die weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution)
DIN	Deutsches Institut für Normung
EMEP	European Monitoring and Evaluation Program
GC	Gaschromatographie
GFF	Glasfaserfilter
HELCOM	Konvention zum Schutz der marinen Umwelt der Ostsee-Region (Helsinki Commission)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
HVS	High-Volume-Sammler
MDL	Verfahrensnachweisgrenze (method detection limit)
OCP	Organochlorpestizide
OSPAR	Konvention zum Schutz der marinen Umwelt des Nordostatlantiks (Oslo-Paris-Convention)
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PM10	Pratikel der Größenfraktion kleiner gleich 10 µm
POP	Persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants)
PU	Polyurethan
UBA	Umweltbundesamt, Dessau
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe
VDI	Verein Deutscher Ingenieure

Abkürzungsverzeichnis Analyte

Abkürzung	Erläuterung
PAK	
Phe	Phenanthren
Ant	Anthracen
Flu	Fluoranthen
Pyr	Pyren
BaA	Benzo[a]anthracen
Chry+TCP	Chrysen - Triphenylen

Abkürzung	Erläuterung
BbjkF	Benzo[b+j+k]fluoranthen
BaP	Benzo[a]pyren
IcdP	Indeno[1,2,3-cd]pyren
BghiP	Benzo[ghi]perylen
DahA	Dibenz[ah]anthracen
OCP	
α-HCH	α-Cyclochlorhexan
γ-HCH	γ-Cyclochlorhexan
o,p'-DDT	o,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan
p,p'-DDT	p,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan
o,p'-DDD	o,p'-Dichlordiphenyldichlorethan
p,p'-DDD	p,p'-Dichlordiphenyldichlorethan
o,p'-DDE	o,p'-Dichlordiphenyldichlorethen
p,p'-DDE	p,p'-Dichlordiphenyldichlorethen
HCB	Hexachlorbenzol
Heptachlor	Heptachlor
Aldrin	Aldrin
Dieldrin	Dieldrin
Endrin	Endrin
PCB	
PCB28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
PCB118	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl
PCB153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
PCB138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl

Begriffe

Begriff	Erläuterung
Bestimmungsgrenze (hier methodische Bestimmungsgrenze; MQL)	Geringste Masse eines Analyten, die quantitativ mit einer bestimmten statistischen Sicherheit ermittelt werden kann.
Coelution	Prozess, bei dem zwei oder mehr Substanzen zur selben Zeit von einer Chromatographiesäule eluieren, was die Separierung und Identifizierung der Substanzen erschwert.
Isomer	Chemische Verbindungen mit gleicher Summenformel, die sich in der Verknüpfung oder räumlichen Anordnung der Atome unterscheiden.
Kongener	Chemische Verbindungen, die eine gleiche Grundstruktur aufweisen. Die Summenformeln zweier Kongenere können sich unterscheiden.
Wiederfindungsrate	Anteil der in einer Probe vorhandenen Substanz (z.B. massenmarkierte Standards), der nach der Analytik der Probe quantifiziert wird.

Zusammenfassung

Der Eintrag von Stoffen aus der Atmosphäre in terrestrische und aquatische Ökosysteme ist ein wichtiger Teil der Stoffbilanz. In den vergangenen Jahrzehnten wurden Ökosysteme durch erhöhte atmosphärische Stoffeinträge, u.a. durch persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP), belastet. Mit dem Ziel der Ermittlung qualitativer und quantitativer atmosphärischer Stoffeinträge betreibt das Umweltbundesamt (UBA) zur Untersuchung weiträumig transportierter Luftverunreinigungen in relativ gering belasteten Gebieten der Bundesrepublik Deutschland ein Luftqualitätsmessnetz. Entsprechend der europäischen Richtlinie 2004/107/EC und in Abstimmung mit dem UNECE-Programm zur Messung und Bewertung der weiträumigen Verfrachtung von Luftverunreinigungen in Europa gehört zu den Aufgaben dieses Luftmessnetzes auch die Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und POP in der Außenluft und im Niederschlag. Das Messprogramm des Umweltbundesamtes zielt derzeit auf die Bestimmung von dreizehn PAK, sieben polychlorierten Biphenylen (PCB) und zwölf Organochlorpestiziden (OCP) im Niederschlag und in der Außenluft an den UBA-Messstellen Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Westerland und Zingst wie folgt ab.

- PAK: Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Chrysen, Benzo[a]anthracen (BaA), Benzo[b]fluoranthen (BbF), Benzo[j]fluoranthen (BjF), Benzo[k]fluoranthen (BkF), Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-c,d]pyren (IcdP), Dibenz[a,h]anthracen (DahA) und Benzo(g,h,i)perylen, wobei aufgrund von unzureichender chromatographischer Auftrennung die drei verwandten Stoffe BbF, BjF und BkF als Summe Benzo[b+j+k]fluoranthen (BbjkF) ausgewiesen wurden.
- PCB: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180.
- OCP: a-Hexachlorcyclohexan (a-HCH), g-Hexachlorcyclohexan (g-HCH), Hexachlorbenzol (HCB), Heptachlor, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Dichlorodiphenyltrichloroethan (DDT) mit den Isomeren p,p‘-DDT und o,p‘-DDT sowie dessen Abbauprodukte Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) und Dichlordiphenyldichlorethan (DDD) mit den Isomeren p,p‘-DDE, o,p‘-DDE, p,p‘-DDD, o,p‘-DDD.

Die Außenluftprobenahme erfolgte in Anlehnung an die DIN ISO 12884 (2000) mit einem sogenannten High-Volume-Sammler (HVS), der mit einem vorgereinigtem Glasfaserfilter Partikel der Fraktion kleiner gleich 10 µm und mit einem vorgereinigtem PU-Schaum gasförmige Analyte sammelt. Aufgrund der Anforderungen der Richtlinie 2004/107/EC und der 39. BImSchV an die Mindestdatenerfassung (90 %) und die Mindestzeiterfassung (14 %) wurden monatlich fünf Proben über je 24 Stunden gesammelt und als Monatsmischprobe analysiert. Um Einflüsse von Regelmäßigkeiten in der Emissionsstruktur zu minimieren, wurden die Proben an jeweils unterschiedlichen Tagen der Woche gesammelt. Die Probenahmetermine waren messnetzweit gültig.

Die Depositionsprobenahme erfolgte in Anlehnung an die DIN EN 15980 (2011) mit einem automatischen Niederschlagssammelgerät, welches nur während der Niederschlagsereignisse beprobt (wet-only-Sammler). Das bedeutet, dass nur die nasse Deposition der Schadstoffe bestimmt wurde. Zur Bestimmung der Zielanalyte im Niederschlag wurde ein vorgereinigtes Trichter-Flasche-System verwendet. Die Bestimmung von PAK und POP in der Deposition erfolgte auf der Basis von Monatsproben. Pro Monat und Messstation wurde kontinuierlich eine Niederschlagsprobe genommen. Die Probenahmetermine waren messnetzweit gültig.

Im Labor wurden die Außenluft-Teilproben eines Monats zu Monatsproben vereinigt, extrahiert und hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffe analysiert. Die Depositions-Teilproben eines Monats bestehend aus einer oder mehr Niederschlagsproben, der Trichterspülung und dem Wischmaterial wurden extrahiert, vereinigt und hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffe analysiert. Die instrumentelle Bestimmung erfolgte mittels Gaschromatographie und hochauflösender Massenspektrometrie (GC-HRMS). Die Zielanalyte wurden mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert.

Im Folgenden werden die Ergebnisse des aktuellen Montiroings kurz zusammengefasst. Messwerte oberhalb der Verfahrensnachweisgrenzen wurden weiterverarbeitet. Messwerte unterhalb der Verfahrensnachweisgrenzen wurden mit dem halben Betrag der jeweiligen Verfahrensnachweisgrenze Datenaggregierungen einbezogen. Messausfälle, Ausreißer oder als unplausibel eingeschätzte Daten wurden als Datenlücken gewertet.

PAK

Die Außenluftkonzentrationen von BaP als Leitsubstanz der PAK lagen im Jahresmittel im Jahr 2021 zwischen 0,02 ng/m^3 (Schauinsland) und 0,16 ng/m^3 (Waldhof), im Jahr 2022 zwischen 0,03 ng/m^3 (Schauinsland) und 0,14 ng/m^3 (Waldhof), im Jahr 2023 zwischen 0,01 ng/m^3 (Schauinsland) und 0,06 ng/m^3 (Zingst) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,01 ng/m^3 (Schauinsland) und 0,09 ng/m^3 (Waldhof) und damit immer unterhalb des Immissionsgrenzwertes von 1 ng/m^3.

Die Depositionsraten von BaP als Leitsubstanz der PAK lagen im Jahresmittel im Jahr 2021 zwischen 2,4 ng/m^{2}d (Westerland) und 15,7 ng/m^{2}d (Schmücke), im Jahr 2022 zwischen 2,7 ng/m^{2}d (Westerland, Zingst) und 15,5 ng/m^{2}d (Schmücke), im Jahr 2023 zwischen 2,7 ng/m^{2}d (Westerland) und 14,4 ng/m^{2}d (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 2,0 ng/m^{2}d (Westerland) und 13,4 ng/m^{2}d (Schauinsland) und damit immer deutlich unterhalb des Immissionswertes von 0,5 µg/ m^{2}d.

Der Verlauf der BaP-Außenluftkonzentrationen und -Depositionsraten zeigt die für PAK typischen jahreszeitlichen Schwankungen mit höheren Werten in den Wintermonaten und geringeren Werten in den Sommermonaten wenn auch dieses bei den Depositionen weniger prägnant ausgebildet ist als bei den Außenluftkonzentrationen.

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn zeigt überwiegend signifikant sinkende BaP-Außenluftkonzentrationen. Die BaP-Depositionsraten sinken ebenfalls, jedoch statistisch nicht signifikant.

PCB

Die Summenkonzentrationen der untersuchten PCB in der Außenluft im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 4,1 pg/m^3 (Zingst) und 8,1 pg/m^3 (Schauinsland), im Jahr 2022 zwischen 3,4 pg/m^3 (Zingst) und 8,9 pg/m^3 (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 4,0 pg/m^3 (Zingst) und 7,4 pg/m^3 (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 3,3 pg/m^3 (Zingst) und 6,0 pg/m^3 (Waldhof).

Die Depositionsraten der Summe der untersuchten PCB im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,19 ng/m^{2}d (Westerland) und 0,35ng/m^{2}d (Zingst), im Jahr 2022 zwischen 0,15 ng/m^{2}d (Westerland) und 0,56 ng/m^{2}d (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 0,22 ng/m^{2}d (Zingst) und 0,41 ng/m^{2}d (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,19 ng/m^{2}d (Zingst) und 0,77 ng/m^{2}d (Schauinsland).

Der Verlauf der PCB-Außenluftkonzentrationen zeigt die für PCB typischen jahreszeitlichen Schwankungen mit höheren Konzentrationen in den Sommermonaten und geringeren

Konzentrationen in den Wintermonaten. Die PCB-Depositionsraten liegen meist nahe der Bestimmungsgrenzen. Hier treten eher jahreszeitlich unabhängige Einzelereignissen mit höheren PCB-Depositionen auf.

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn zeigt signifikant sinkende PCB-Außenluftkonzentrationen für die Messstation Westerland, Zingst und Waldhof. Die PCB-Depositionsraten sinken ebenfalls überwiegend statistisch signifikant. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Depositionsraten geringer als in der Vergangenheit.

HCH

Die Außenluftkonzentrationen von α-HCH im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 2,3 pg/m³ (Zingst) und 11,7 pg/m³ (Schmücke), im Jahr 2022 zwischen 2,1 pg/m³ (Zingst) und 6,3 pg/m³ (Schmücke), im Jahr 2023 zwischen 2,1 pg/m³ (Zingst) und 21,5 pg/m³ (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 2,2 pg/m³ (Westerland) und 19,5 pg/m³ (Schmücke). Die Außenluftkonzentrationen von γ-HCH im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 6,9 pg/m³ (Westerland) und 25,1 pg/m³ (Schauinsland), im Jahr 2022 zwischen 7,0 pg/m³ (Westerland, Zingst) und 20,1 pg/m³ (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 4,9 pg/m³ (Westerland) und 14,8 pg/m³ (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 4,6 pg/m³ (Westerland) und 15,6 pg/m³ (Schauinsland).

Die Depositionsraten von α-HCH im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,1 ng/m²d (Zingst) und 0,4 ng/m²d (Schmücke), im Jahr 2022 zwischen 0,1 ng/m²d (Zingst) und 0,3 ng/m²d (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 0,1 ng/m²d (Zingst) und 1,4 ng/m²d (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,1 ng/m²d (Zingst, Westerland) und 0,7 ng/m²d (Schmücke). Die Depositionsraten von γ-HCH im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,5 ng/m²d (Zingst, Westerland) und 2,9 ng/m²d (Schauinsland), im Jahr 2022 zwischen 0,4 ng/m²d (Westerland) und 2,2 ng/m²d (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 0,4 ng/m²d (Westerland) und 2,6 ng/m²d (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,8 ng/m²d (Zingst, Westerland) und 2,1 ng/m²d (Schauinsland).

Der Verlauf der HCH-Außenluftkonzentrationen zeigt die für HCH typischen jahreszeitlichen Schwankungen mit hohen Konzentrationen in den Sommermonaten und geringeren Konzentrationen in den Wintermonaten. Dies ist in der Deposition nicht klar ausgeprägt.

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit überwiegend signifikant sinkende HCH-Außenluftkonzentrationen und -Depositionsraten. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Werte geringer als in der Vergangenheit.

HCB

Die Außenluftkonzentrationen von HCB im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 17,4 pg/m³ (Zingst) und 21,8 pg/m³ (Waldhof), im Jahr 2022 zwischen 14,6 pg/m³ (Zingst) und 19,6 pg/m³ (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 14,9 pg/m³ (Zingst) und 18,1 pg/m³ (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 14,7 pg/m³ (Zingst) und 20,3 pg/m³ (Schmücke).

Die Depositionsraten von HCB im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,1 ng/m²d (Westerland, Zingst) und 0,2 ng/m²d (Waldhof), im Jahr 2022 an allen Messstationen bei ca. 0,1 ng/m²d, im Jahr 2023 zwischen 0,1 ng/m²d (Westerland, Zingst)

und 0,2 ng/m²d (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,15 ng/m²d (Westerland, Zingst) und 0,3 ng/m²d (Schmücke). Auffallend sind die deutlich höheren Werte an der Messstation Schmücke.

Der Verlauf der HCB-Außenluftkonzentrationen zeigt jahreszeitliche Schwankungen mit hohen Konzentrationen in den Wintermonaten und geringeren Konzentrationen in den Sommermonaten. Die HCB-Depositionsraten liegen meist nahe der Bestimmungsgrenzen. Hier treten eher jahreszeitlich unabhängige Einzelereignissen mit höheren HCB-Depositionen auf.

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn zeigt signifikant sinkende HCB-Außenluftkonzentrationen für die Messstation Westerland, Zingst und Waldhof. Die HCB-Depositionsraten zeigen keine statistisch signifikanten Änderungen. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend.

DDT und Abbauprodukte

Die Summenkonzentrationen der sechs untersuchten Verbindungen in der Außenluft im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 2,4 pg/m³ (Schauinsland) und 19,9 pg/m³ (Zingst), im Jahr 2022 zwischen 2,4 pg/m³ (Schauinsland) und 17,1 pg/m³ (Zingst), im Jahr 2023 zwischen 2,6 pg/m³ (Westerland) und 17,9 pg/m³ (Zingst) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 2,3 pg/m³ (Schauinsland) und 16,6 pg/m³ (Zingst). Die Außenluftkonzentrationen von p,p'DDE als Hauptabbauprodukt im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 1,5 pg/m³ (Schauinsland) und 10,1 pg/m³ (Zingst), im Jahr 2022 zwischen 1,3 pg/m³ (Schauinsland) und 6,8 pg/m³ (Zingst), im Jahr 2023 zwischen 1,5 pg/m³ (Schauinsland) und 7,8 pg/m³ (Zingst) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 1,3 pg/m³ (Schauinsland) und 7,3 pg/m³ (Zingst).

Die Depositionsraten der Summe der sechs untersuchten Verbindungen im Jahresmittel lagen im Messzeitraum 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) bis 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,1 ng/m²d und 1,1 ng/m²d, wobei die höchsten Summenwerte immer für die Messstation Zingst gefunden wurden. Die Summen der Depositionsraten sind durch Werte unterhalb der methodischen Nachweisgrenzen der Einzelverbindungen (Ausnahme: p,p'-DDE und Einzelbefunde für p,p'-DDT) geprägt. Die Depositionsraten von p,p'-DDE als Hauptabbauprodukt und Komponente mit Werte oberhalb der methodischen Nachweisgrenzen lagen im Jahresmittel im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,04 ng/m²d (Schauinsland) und 0,16 ng/m²d (Zingst), im Jahr 2022 zwischen 0,09 ng/m²d (Westerland) und 0,17 ng/m²d (Zingst), im Jahr 2023 zwischen 0,03 ng/m²d (Schauinsland) und 0,11 ng/m²d (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,03 ng/m²d (Schauinsland) und 0,08 ng/m²d (Waldhof).

Der Verlauf der Außenluftkonzentrationen von DDT und untersuchten Abbauprodukten zeigt jahreszeitliche Schwankungen mit überwiegend hohen Konzentrationen in den Sommermonaten und geringeren Konzentrationen in den Wintermonaten. Dies ist auch für p,p'-DDE in der Deposition erkennbar.

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn wurde für p,p'-DDE durchgeführt und zeigt signifikant sinkende p,p'-DDE-Außenluftkonzentrationen für die Messstationen Zingst und Waldhof. In Westerland sind die p,p'-DDE-Konzentrationen auf geringem Niveau stagnierend. In der Deposition konnten für die Messstationen Waldhof, Westerland und Zingst keine signifikanten Trendverläufe ermittelt werden. Für die

Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend.

Heptachlor

Die Außenluftkonzentrationen von Heptachlor im Jahresmittel lagen in den Jahren 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) bis 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) in einem sehr geringen Bereich zwischen 0,01 pg/m^3 und 0,11 pg/m^3. In Depositionsproben lagen die Werte fast ausnahmslos unterhalb der methodischen Bestimmungsgrenze. Die ausgewiesenen Jahresmittelwerte liegen bei ca. 0,015 ng/m^{2}d.

Im Verlauf der Heptachlor-Außenluftkonzentrationen deuten sich jahreszeitliche Schwankungen an mit eher höheren Konzentrationen in den Wintermonaten und geringeren Konzentrationen in den Sommermonaten an. Depositionswerte wurden nicht ausgewertet.

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit zeigt signifikant sinkende Heptachlor-Außenluftkonzentrationen für die Messstationen Westerland, Zingst und Waldhof. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Konzentrationen etwas geringer als in der Vergangenheit. Depositionswerte wurden nicht ausgewertet.

Aldrin, Dieldrin, Endrin

Im Gegensatz zu Dieldrin wurden an den UBA-Messstationen Aldrin und Endrin nur vereinzelt in der Außenluft oder der Deposition oberhalb der methodischen detektiert. Nachfolgend wird daher ausschließlich auf Dieldrin eingegangen.

Die Außenluftkonzentrationen von Dieldrin im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 1,4 pg/m^3 (Schmücke) und 3,9 pg/m^3 (Waldhof), im Jahr 2022 zwischen 1,1 pg/m^3 (Zingst) und 2,5 pg/m^3 (Wadhof), im Jahr 2023 zwischen 1,2 pg/m^3 (Zingst) und 2,8 pg/m^3 (Waldhof) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,8 pg/m^3 (Zingst) und 2,5 pg/m^3 (Waldhof).

Die Depositionsraten von Dieldrin im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,05 ng/m^{2}d (Zingst) und 0,17 ng/m^{2}d (Schauinsland), im Jahr 2022 zwischen 0,04 ng/m^{2}d (Zingst) und 0,12 ng/m^{2}d (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 0,05 ng/m^{2}d (Zingst) und 0,15 ng/m^{2}d (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,04 ng/m^{2}d (Zingst) und 0,16 ng/m^{2}d (Schauinsland).

Der Verlauf der Dieldrin-Außenluftkonzentrationen zeigt jahreszeitliche Schwankungen mit höheren Konzentrationen in den Sommermonaten und geringeren Konzentrationen in den Wintermonaten. Der Verlauf der Dieldrin-Depositionsraten zeigt keine einheitlichen saisonalen Schwankungen. Auch die Spitzenwerte treten nicht einheitlich zu einem bestimmten Temperaturregime auf.

Eine trendstatistische Auswertung der Dieldrin-Jahresmittelwerte seit Messbeginn zeigt signifikant sinkende Dieldrin-Außenluftkonzentrationen und Depositionsraten für die Messstation Zingst und Westerland mit. An der Messstation Waldhof sind die Verläufe statistisch nicht signifikant. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Außenluftkonzentrationen und Depositionen geringer als in der Vergangenheit.

Summary

Atmospheric deposition of pollutants into terrestrial and aquatic ecosystems is an important part of the chemical mass balance in the environment. In recent decades, ecosystems have been increasingly polluted by various contaminants, including persistent organic pollutants (POPs). With the aim of determining qualitative and quantitative atmospheric substance inputs, the German Federal Environment Agency (UBA) runs an air quality monitoring network to investigate transboundary air pollution at several sites located in background regions of Germany. In accordance with European Directive 2004/107/EC and in coordination with the UNECE program for measuring and assessing the long-range transport of air pollutants in Europe, the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and POPs in outdoor air and precipitation is also part of the monitoring efforts. The Federal Environment Agency's monitoring program currently aims to determine the following thirteen PAHs, seven polychlorinated biphenyls (PCBs), and twelve organochlorine pesticides (OCPs) in precipitation and outdoor air at the UBA sites Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Westerland, and Zingst.

- PAHs: phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo[a]anthracene (BaA), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[j]fluoranthene (BjF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-c,d]pyrene (IcdP), dibenzo[a,h]anthracene (DahA), and benzo(g,h,i)perylene, whereby, due to insufficient chromatographic separation, the three related substances BbF, BjF, and BkF were reported as the sum benzo[b+j+k]fluoranthene (BbjkF).
- PCBs: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180.
- OCPs: α-Hexachlorocyclohexane (α-HCH), g-Hexachlorocyclohexane (γ-HCH), Hexachlorobenzene (HCB), Heptachlor, Aldrin, Dieldrin, endrin, dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) with the isomers p,p'-DDT and o,p'-DDT, as well as its degradation products dichlorodiphenyldichloroethane (DDE) and dichlorodiphenyldichloroethane (DDD) with the isomers p,p'-DDE, o,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDD.

Outdoor air sampling was performed in accordance with DIN ISO 12884 (2000) using a high-volume sampler (HVS). This sampler collects particles smaller than or equal to 10 µm using a pre-cleaned glass fiber filter and gaseous analytes using a pre-cleaned PU foam. Due to the requirements of Directive 2004/107/EC and the 39th BImSchV (Federal Immission Control Act) regarding minimum data collection (90%) and minimum time recording (14%), five samples per month were collected over 24 hours each and analyzed as monthly sample lateron. In order to minimize the influences of periodically occurring emissions, samples were collected on different days of the week. The sampling dates were the same across all sites.

Deposition sampling was performed in accordance with DIN EN 15980 (2011) using an automatic precipitation collector that only samples during precipitation events (wet-only sampler). This means that only the wet deposition of pollutants was determined in this monitoring program. A pre-cleaned funnel-bottle system was used to determine the target analytes in the precipitation. The determination of PAHs and POPs in deposition samples was based on monthly samples. One precipitation sample was taken continuously per month and site. The sampling dates were the same across all sites.

In the laboratory, outdoor air subsamples of one month were pooled to monthly samples, extracted, and analyzed for the target analytes. Deposition subsamples from one month (consisting of one or more precipitation samples, funnel rinses, and wipe material) were

extracted, combined, and analyzed for the target analytes. Instrumental determination was performed using gas chromatography and high-resolution mass spectrometry (GC-HRMS). Target analytes were quantified using the isotope dilution method.

The results of the current monitoring are briefly summarized below. Values above the method detection limits were processed as they are. Values below the method detection limits were included in the data aggregations with half of the respective detection limit. Measurement failures, outliers, or data interpreted as implausible were assessed as data gaps.

PAHs

Annual average outdoor air concentrations of BaP, the lead substance of PAHs, ranged from 0.02 ng/m^3 (Schauinsland) to 0.16 ng/m^3 (Waldhof) in 2021, from 0.03 ng/m^3 (Schauinsland) to 0.14 ng/m^3 (Waldhof) in 2022, from 0.01 ng/m^3 (Schauinsland) to 0.06 ng/m^3 (Zingst) in 2023, and from 0.01 ng/m^3 (Schauinsland) to 0.09 ng/m^3 (Waldhof) in 2024 (here only half-yearly average) and were thus always below the limit value of 1 ng/m^3.

Deposition rates of BaP ranged from 2.4 ng/m^{2}d (Westerland) to 15.7 ng/m^{2}d (Schmücke) in 2021, from 2.7 ng/m^{2}d (Westerland, Zingst) to 15.5 ng/m^{2}d (Schmücke) in 2022, from 2.7 ng/m^{2}d (Westerland) to 14.4 ng/m^{2}d (Schmücke) in 2023, and from 2.0 ng/m^{2}d (Westerland) to 13.4 ng/m^{2}d (Schauinsland) in 2024 (here only half-yearly average) and were thus always well below the limit value of 0.5 µg/m^{2}d.

BaP outdoor air concentrations and deposition rates showed typical seasonal fluctuations with higher values in the winter months and lower values in the summer months, although this is less pronounced for deposition than for outdoor air concentrations.

A statistical trend analysis on annual average values since the beginning of the monitoring depict a significant decline in BaP outdoor air concentrations a most sites. BaP deposition rates were also decreasing, but not to a statistically significant extent.

PCBs

The total annual average concentrations of the PCBs investigated in the outdoor air ranged from 4.1 pg/m^3 (Zingst) to 8.1 pg/m^3 (Schauinsland) in 2021 (here only the average value over 9 months), from 3.4 pg/m^3 (Zingst) to 8.9 pg/m^3 (Schauinsland) in 2022, from 4.0 pg/m^3 (Zingst) to 7.4 pg/m^3 (Schauinsland) in 2023, and from 3.3 pg/m^3 (Zingst) to 6.0 pg/m^3 (Waldhof) in 2024 (here only half-year average).

Total annual average deposition rates of the PCBs investigated ranged from 0.19 ng/m^{2}d (Westerland) to 0.35 ng/m^{2}d (Zingst) in 2021 (here only the average value over 9 months), from 0.15 ng/m^{2}d (Westerland) to 0.56 ng/m^{2}d (Schauinsland) in 2022, from 0.22 ng/m^{2}d (Zingst) to 0.41 ng/m^{2}d (Schauinsland) in 2023, and from 0.19 ng/m^{2}d (Zingst) to 0.77 ng/m^{2}d (Schauinsland) in 2024 (here only half-yearly average).

PCB outdoor air concentrations showed typical seasonal fluctuations with higher concentrations in the summer months and lower concentrations in the winter months. PCB deposition rates were mostly close to the detection limits. Here, individual events with higher PCB depositions tend to occur independently of the season.

A statistical trend analysis on annual average values since the beginning of the monitoring depict a significant decline in outdoor PCB concentrations at Westerland, Zingst, and Waldhof. PCB deposition rates were also declining, in most cases to a statistically significant extent. The data availability for the sites Schauinsland and Schmücke was insufficient for statistical analysis, but current deposition rates were also lower than in the past.

HCH

Annual average outdoor α-HCH air concentrations ranged from 2.3 pg/m³ (Zingst) to 11.7 pg/m³ (Schmücke) in 2021 (here only the average value over 9 months), from 2.1 pg/m³ (Zingst) to 6.3 pg/m³ (Schmücke) in 2022, from 2.1 pg/m³ (Zingst) to 21.5 pg/m³ (Schmücke) in 2023, and from 2.2 pg/m³ (Westerland) to 19.5 pg/m³ (Schmücke) in 2024 (here only half-year average). Annual average γ-HCH outdoor air concentrations ranged from 6.9 pg/m³ (Westerland) to 25.1 pg/m³ (Schauinsland) in 2021 (here only the average over 9 months), from 7.0 pg/m³ (Westerland, Zingst) to 20.1 pg/m³ (Schauinsland) in 2022, from 4.9 pg/m³ (Westerland) to 14.8 pg/m³ (Schauinsland) in 2023, and from 4.6 pg/m³ (Westerland) to 15.6 pg/m³ (Schauinsland) in 2024 (here only half-year average).

Annual average α-HCH deposition rates ranged from 0.1 ng/m²d (Zingst) to 0.4 ng/m²d (Schmücke) in 2021 (here only the average value over 9 months), from 0.1 ng/m²d (Zingst) to 0.3 ng/m²d (Schauinsland) in 2022, from 0.1 ng/m²d (Zingst) to 1.4 ng/m²d (Schmücke) in 2023, and from 0.1 ng/m²d (Zingst, Westerland) to 0.7 ng/m²d (Schmücke) in 2024 (here only half-year average). Annual average γ-HCH deposition rates ranged from 0.5 ng/m²d (Zingst, Westerland) to 2.9 ng/m²d (Schauinsland) in 2021 (here only average over 9 months), from 0.4 ng/m²d (Westerland) to 2.2 ng/m²d (Schauinsland) in 2022, from 0.4 ng/m²d (Westerland) to 2.6 ng/m²d (Schauinsland) in 2023, and from 0.8 ng/m²d (Zingst, Westerland) to 2.1 ng/m²d (Schauinsland) in 2024 (here only half-year average).

HCH outdoor air concentrations showed seasonal fluctuations with high concentrations in the summer months and lower concentrations in the winter months. This is not clearly evident in deposition samples.

A statistical trend analysis on annual average values since the beginning of the monitoring depict predominantly significant decreases in HCH outdoor air concentrations and deposition rates. The data availability for the sites Schauinsland and Schmücke was insufficient for statistical analysis, but current deposition rates were also lower than in the past.

HCB

Annual average HCB outdoor air concentrations ranged from 17.4 pg/m³ (Zingst) to 21.8 pg/m³ (Waldhof) in 2021 (here only the average values over 9 months), from 14.6 pg/m³ (Zingst) to 19.6 pg/m³ (Schauinsland) in 2022, from 14.9 pg/m³ (Zingst) to 18.1 pg/m³ (Schmücke) in 2023, and from 14.7 pg/m³ (Zingst) to 20.3 pg/m³ (Schmücke) in 2024 (here only half-year average).

Annual average HCB deposition rates ranged from 0.1 ng/m²d (Westerland, Zingst) to 0.2 ng/m²d (Waldhof) in 2021 (here only the averages over 9 months), were at approx. 0.1 ng/m²d at all sites in 2022, ranged from 0.1 ng/m²d (Westerland, Zingst) to 0.2 ng/m²d (Schauinsland) in 2023, and from 0.15 ng/m²d (Westerland, Zingst) to 0.3 ng/m²d (Schmücke) in 2024 (here only half-yearly average). Elevated values at Schmücke are evident.

HCB outdoor air concentrations showed seasonal fluctuations with high concentrations in the winter months and lower concentrations in the summer months. HCB deposition rates were mostly close to the detection limits. Here, individual events with higher HCB depositions tend to occur independently of the season.

A statistical trend analysis on annual average values since the beginning of the monitoring depict a significant decrease in outdoor HCB concentrations for Westerland, Zingst, and Waldhof. The HCB deposition rates did not statistically change significantly. The data availability for the sites Schauinsland and Schmücke was insufficient for statistical analysis.

DDT and degradation products

Annual averages of total concentrations of the six compounds investigated in outdoor air ranged from 2.4 pg/m^3 (Schauinsland) to 19.9 pg/m^3 (Zingst) in 2021 (here only the average value over 9 months), from 2.4 pg/m^3 (Schauinsland) to 17.1 pg/m^3 (Zingst) in 2022, from 2.6 pg/m^3 (Westerland) to 17.9 pg/m^3 (Zingst) in 2023, and from 2.3 pg/m^3 (Schauinsland) to 16.6 pg/m^3 (Zingst) in 2024 (here only half-year average). The annual average outdoor air concentrations of p,p'DDE as main degradation product ranged from 1.5 pg/m^3 (Schauinsland) to 10.1 pg/m^3 (Zingst) in 2021 (here only the average over 9 months), from 1.3 pg/m^3 (Schauinsland) to 6.8 pg/m^3 (Zingst) in 2022, from 1.5 pg/m^3 (Schauinsland) to 7.8 pg/m^3 (Zingst) in 2023, and from 1.3 pg/m^3 (Schauinsland) to 7.3 pg/m^3 (Zingst) in 2024 (here only half-year average).

Annual average total deposition rates for the sum of the six compounds investigated were between 0.1 ng/m^{2}d and 1.1 ng/m^{2}d from 2021 (here only the average value over 9 months) to 2024 (here only the half-year average value) with the highest values always found at Zingst. Total deposition rates were characterized by values below the method detection limits for the individual compounds (exception: p,p'-DDE and selected findings for p,p'-DDT). Average annual deposition rates of p,p'-DDE ranged from 0.04 ng/m^{2}d (Schauinsland) to 0.16 ng/m^{2}d (Zingst) in 2021 (here only the average value over 9 months), from 0.09 ng/m^{2}d (Westerland) to 0.17 ng/m^{2}d (Zingst) in 2022, from 0.03 ng/m^{2}d (Schauinsland) to 0.11 ng/m^{2}d (Schmücke) in 2023, and from 0.03 ng/m^{2}d (Schauinsland) to 0.08 ng/m^{2}d (Waldhof) in 2024 (here only half-yearly average).

DDT outdoor air concentrations showed seasonal fluctuations with mostly higher concentrations in the summer months and lower concentrations in the winter months. This is also evident for p,p'-DDE in deposition.

A statistical trend analysis on annual average values since the beginning of the monitoring was carried out for p,p'-DDE and depict a significant decline in p,p'-DDE outdoor air concentrations at Zingst and Waldhof. At Westerland, p,p'-DDE concentrations were stagnating at a low level. Significant trends were not observed in deposition at Waldhof, Westerland, and Zingst. The data availability for the sites Schauinsland and Schmücke was insufficient for statistical analysis.

Heptachlor

Annual average heptachlor outdoor air concentrations were in a very low range between 0.01 pg/m^3 and 0.11 pg/m^3 from 2021 (here only the average value over 9 months) to 2024 (here only the half-year average). In deposition samples, values were below the method detection limit almost without exception. Annual averages were approximately 0.015 ng/m^{2}d.

Heptachlor outdoor air concentrations showed seasonal fluctuations with higher concentrations in the winter months and lower concentrations in the summer months. Deposition values were not evaluated.

A statistical trend analysis on annual average values since the beginning of the monitoring depict a significant decrease in heptachlor outdoor air concentrations at Westerland, Zingst, and Waldhof. The data availability for the sites Schauinsland and Schmücke was insufficient for statistical analysis, but current concentrations were somewhat lower than in the past. Deposition values were not evaluated.

Aldrin, Dieldrin, Endrin

In contrast to dieldrin, aldrin and endrin were only sporadically detected above the method detection limits in outdoor air or deposition. Therefore, only dieldrin is discussed below.

Annual average outdoor air concentrations of dieldrin ranged from 1.4 pg/m^3 (Schmücke) to 3.9 pg/m^3 (Waldhof) in 2021 (here only the average over 9 months), from 1.1 pg/m^3 (Zingst) to 2.5 pg/m^3 (Wadhof) in 2022, from 1.2 pg/m^3 (Zingst) to 2.8 pg/m^3 (Waldhof) in 2023, and from 0.8 g/m^3 (Zingst) to 2.5 pg/m^3 (Waldhof) in 2024 (here only half-year average).

Annual average deposition rates of dieldrin ranged from 0.05 ng/m^2d (Zingst) to 0.17 ng/m^2d (Schauinsland) in 2021 (here only average over 9 months), from 0.04 ng/m^2d (Zingst) to 0.12 ng/m^2d (Schauinsland) in 2022, from 0.05 ng/m^2d (Zingst) to 0.15 ng/m^2d (Schauinsland) in 2023, and from 0.04 ng/m^2d (Zingst) to 0.16 ng/m^2d (Schauinsland) in 2024 (here only half-year average)

Dieldrin outdoor air concentrations showed seasonal fluctuations with higher concentrations in the summer months and lower concentrations in the winter months. Dieldrin deposition rates did not indicate consistent seasonal fluctuations or peak values occurring consistently at specific temperature regimes.

A statistical trend analysis on annual average values since the beginning of the monitoring depict a significant decline in dieldrin outdoor air concentrations and deposition rates at Zingst and Westerland. At the Waldhof, trends were not statistically significant. The data availability for the sites Schauinsland and Schmücke was insufficient for statistical analysis, but current deposition rates were also lower than in the past.

1 Hintergrund

Der Eintrag von Stoffen aus der Atmosphäre in terrestrische und aquatische Ökosysteme ist ein wichtiger Teil der Stoffbilanz (VDI 4320 Blatt 1, 2010). In den vergangenen Jahrzehnten wurden Ökosysteme durch erhöhte atmosphärische Stoffeinträge, u.a. durch persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP), belastet. Mit dem Ziel der Ermittlung qualitativer und quantitativer atmosphärischer Stoffeinträge betreibt das Umweltbundesamt (UBA) zur Untersuchung weiträumig transportierter Luftverunreinigungen in relativ gering belasteten Gebieten der Bundesrepublik Deutschland ein Luftqualitätsmessnetz. Entsprechend der europäischen Richtlinie 2004/107/EC (Europäische Union, 2004) und in Abstimmung mit dem UNECE-Programm zur Messung und Bewertung der weiträumigen Verfrachtung von Luftverunreinigungen in Europa (inoffiziell European Monitoring and Evaluation Program, EMEP, genannt) (EMEP, 2024) gehört zu den Aufgaben dieses Luftmessnetzes auch die Bestimmung von POP in der Außenluft und im Niederschlag. Das Messprogramm des Umweltbundesamtes umfasst derzeit die Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), polychlorierten Biphenylen (PCB) und Organochlorpestiziden (OCP) im Niederschlag und in der Außenluft an den UBA-Messstellen Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Westerland und Zingst. PCB and OCP wurden in der Vergangenheit nicht durchgängig an allen Messstationen untersucht.

In Bezug auf die PAK wird typischerweise dem Benzo[a]pyren (BaP) als Leitsubstanz eine besondere Bedeutung beigemessen. Mit der Richtlinie 2004/107/EC (Europäische Union, 2004) über Arsen, Kadmium, Quecksilber, Nickel und PAK wurde im Dezember 2004 ein Zielwert für BaP in der Luft (angegeben als Gesamtgehalt in der PM10-Fraktion) von 1 ng/m^3 festgelegt. Weitere relevante PAK müssen zusammen mit BaP überwacht werden. Diese Verbindungen umfassen laut Richtlinie 2004/107/EC (Europäische Union, 2004) mindestens: Benzo[a]anthracen (BaA), Benzo[b]fluoranthen (BbF), Benzo[j]fluoranthen (BjF), Benzo[k]fluoranthen (BkF), Indeno[1,2,3-c,d]pyren (IcdP) und Dibenz[a,h]anthracen (DahA), wobei die drei verwandten Stoffe BbF, BjF und BkF als Summe Benzo[b+j+k]fluoranthen (BbjkF) gemessen werden können. Neben diesen Verbindungen werden im Messprogramm des Umweltbundesamtes zusätzlich die PAK Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Chrysen-Triphenylen und Benzo(g,h,i)perylen bestimmt.

Das EMEP-Programm zur Überwachung und Bewertung der weiträumigen Verfrachtung von Luftschadstoffen in Europa ist ein wissenschaftlich fundiertes und politisch gesteuertes Programm im Rahmen des Übereinkommens über die weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, CLRTAP) zur internationalen Zusammenarbeit bei der Lösung grenzüberschreitender Luftverschmutzungsprobleme (EMEP, 2024). Die EMEP-Monitoring-Strategie sieht vor, dass Luftschadstoffe entsprechend verschiedener Überwachungslevel untersucht werden. Das Monitoring von POP in ist Level 2 angesiedelt und umfasst Messungen, vorzugsweise isomer- und kongenerspezifisch, von PAK, PCB, Hexachlorbenzol (HCB), Chlordan, Hexachlorcyclohexan (HCH), Dichlorodiphenyltrichloroethan (DDT) sowie dessen Abbauprodukte in der Außenluft und Deposition (UNECE, 2019). Neben Vertretern der oben genannten Substanzen bzw. Substanzklassen umfasst das Messprogramm des UBA einige weitere OCP (Heptachlor, Aldrin, Dieldrin, Endrin).

2 Material und Methoden

2.1 Untersuchungsumfang

Im Auftrag des UBA sollten Monatsproben der Deposition und Außenluft des Probenahmezeitraumes April 2021 bis Juni 2024 auf organische Kontaminanten untersucht werden. Die Zielsubstanzen sind in Tabelle 1 (Abschnitt 2.3.3) aufgeführt.

2.2 Probenahme

2.2.1 Standorte

Das Luftmessnetz des Umweltbundesamt betreibt an sieben Standorten Messstationen abseits von lokalen Schadstoffquellen, Ballungsgebieten und/oder Städten mit dem Ziel, den weiträumigen und grenzüberschreitenden Transport von Schadstoffen zu erfassen (UBA, 2024b). An fünf dieser Hintergrundmessstationen, Schauinsland (1205 m üNN), Schmücke (973 m üNN), Waldhof (74 m üNN), Westerland (10 m üNN) und Zingst (1 m üNN) werden auch PAK, PCB und OCP in der Außenluft und im Niederschlag erfasst (Abbildung 1).

Abbildung 1: Messstationen des UBA-Luftmessnetzes mit farblichen Markierungen für die Standorte, an denen PAK und POP bestimmt werden



Quelle: Umweltbundesamt (UBA, 2024b).

2.2.2 Probenahme Außenluft

Die Außenluftprobenahme erfolgte in Anlehnung an die DIN ISO 12884 (2000) mit einem sogenannten High-Volume-Sammler (HVS) vom Typ Digitel DHA 80, der für die Probenahme von PAK und POP modifiziert wurde (Abbildung 2). Die Modifikation besteht in einer Vorrichtung zur Durchströmung einer Glaskartusche zum Sammeln gasförmiger Stoffe an Polyurethan (PU)-Schäumen. Über eine Turbine wird mit einem Volumenstrom von ca. 30 m^3/h Außenluft angesaugt, die zuerst die Düsen im Probenahmekopf passiert. Entsprechend der Düsengröße, des Volumenstroms und der geometrischen Bauweise wird vom Gesamtstaub die Größenfraktion bis 10 µm (PM10) abgetrennt, indem Partikel der Fraktion größer 10 µm am Boden der Impaktorplatte abgeschieden werden. Gasförmige Bestandteile der Luft sowie die PM10-Fraktion passieren die mit einem Filter bestückte Filtereinheit. Die Partikel und damit die an die Partikel anhaftenden Schadstoffe werden mit einem bindemittelfreien Glasfaserfilter (MN 85/90 BF, 150 mm, Macherey-Nagel) abgeschieden. Anschließend wird die Luft durch ein Adsorptionsmedium gesaugt, in welchem sich die gasförmigen Zielsubstanzen abscheiden. Als Adsorptionsmedium wurden kommerziell erhältliche Glaskartuschen mit vorgereinigten PU-Schäumen (ORBO 2000 Large PUF Cartridge, Außendurchmesser PU-Schaum: 6 cm, Länge PU-Schaum: 7,6 cm, Sigma-Aldrich) verwendet.

Abbildung 2: Für die Außenluft-Probenahme verwendeter High Volume Sampler Digitel DHA 80 (links) mit modifizierter Beprobungskammer (mittig) und die kommerziell erhältliche ORBO 2000 PU-Schaumkartusche (rechts)



Quelle der Abbildung: ANECO

Um Kontaminationen zu vermeiden und möglichst blindwertfrei zu arbeiten wurden die Probenahmemedien durch das Labor des Auftragnehmers vorbereitet und den Messstationen vorgereinigt zur Verfügung gestellt. Dafür wurden die Glasfaserfilter über Nacht im Trockenschrank bei 250 °C ausgeheizt und einzeln in Aluminiumfolie eingewickelt. Je fünf Filter (entspricht der benötigten Anzahl für einen Monat Probenahme, s.u.) wurden in eine verschließbare PE-Tüte verpackt. Die PU-Schäume wurden vor der Bereitstellung mittels Soxhlet-Extraktion mit Toluol:Hexan 2:1 über ca. 24 Stunden gereinigt. Die Trocknung erfolgte in einem Vakuumtrockenschrank. Je ein gereinigter PU-Schaum wurde dicht an die Glaswandung anliegend in eine ebenfalls gereinigte Glaskartusche platziert, die danach mit Aluminiumfolie

eingewickelt und einzeln in PE-Tüten verpackt wurde. Transport und Lagerung der vorbereiteten Probenahmemedien erfolgte in fest verschließbaren Aluminiumboxen.

Die Bestimmung von PAK und POP in der Außenluft erfolgte auf der Basis von Monatsproben. Aufgrund der Anforderungen an die Mindestdatenerfassung (90 %) und die Mindestzeiterfassung (14 %) gemäß der Richtlinie 2004/107/EC (Europäische Union, 2004) und der 39. BImSchV (2010) wurden monatlich fünf Proben über je 24 Stunden (von 00:00 Uhr bis 24:00 Uhr) gesammelt. Um Einflüsse von Regelmäßigkeiten in der Emissionsstruktur zu minimieren, wurden die Proben an jeweils unterschiedlichen Tagen der Woche gesammelt. Die Probenahmetermine wurden am Jahresanfang durch Mitarbeiter des Umweltbundesamtes festgelegt und waren messnetzweit gültig.

Die Probenahme wurde durch das UBA-Messstationspersonal durchgeführt. Dafür mussten für je eine Teilprobe die bereitgestellten Probenahmemedien ausgepackt und in die dafür vorgesehenen Halterungen platziert werden. Dies bedeutet, dass der Filter mit einer Pinzette in den Filterhalter gelegt und mit Teflon- und Spannring fixiert werden musste. Der bestückte Filterhalter wurde daraufhin per Hand an die für die Wechslergabel benötigte Position im Probenahmegerät geführt. Die PU-Schaumkartusche musste in den Kartuschenadapter gestellt werden. Die so bestückte Sammeleinheit wurde daraufhin in die Durchströmungskammer eingestellt.

Nach Beendigung der Probenahme erfolgte die Entnahme und der Ausbau von Filter und PU-Schaumkartuschen aus den jeweiligen Einheiten. PU-Schaumkartuschen wurden in Aluminiumfolie und verschließbaren PE-Tüten verpackt und etikettiert. Beprobte Filter wurden in eine Petrischale gelegt, wobei die 5 Filter eines Monats in einer Petrischale gesammelt wurden. Nachdem der letzte Filter eines Monats in der Petrischale abgelegt worden ist, wurde diese mit Parafilm umwickelt und eindeutig etikettiert. Die Proben wurden an den Messstationen bis zur Abholung durch den Auftragnehmer dunkel und gekühlt (ca. 4°C) gelagert. Die Probenahmezeiten und -bedingungen wurden durch das UBA-Messstationspersonal in einer Excel Datei dokumentiert.

Einmal im Quartal wurde ein Feldblindwert genommen. Der Feldblindwert bestand hier wie eine Realprobe aus fünf Glasfaserfitern und 5 PU-Schaumkartuschen, die genauso behandelt wurden, wie die Realproben (ohne Aktivieren des HVS).

Die Abholung der Proben erfolgte in Abständen von ca. 3 Monaten. Der Transport und die nachfolgende Lagerung bis zur Analyse erfolgten gekühlt.

2.2.3 Probenahme Deposition

Die Probenahme zur Bestimmung der nassen Deposition von persistenten organischen Schadstoffen erfolgte in Anlehnung an die DIN EN 15980 (2011) mit dem automatischen Niederschlagssammelgerät Eigenbrodt NSA 181/KD (Abbildung 3). Dieser Sammler ist mit einem feuchteempfindlichen Sensor (z.B. RS 85) ausgestattet und beprobt nur während der Niederschlagsereignisse (wet-only). Durch den Niederschlag wird dabei automatisch über eine sensorgesteuerte Abdeckung das Öffnen des Sammlers veranlasst. Ist das Niederschlagsereignis beendet, schließt der Sammler automatisch. Das bedeutet, dass nur die nasse Deposition der Schadstoffe bestimmt wurde. Zur Bestimmung der POP im Niederschlag wurde ein Trichter-Flasche-System verwendet. Der zylindrische Glassammeltrichter (Auffangfläche: 450 cm) war mit der jeweiligen Probenahmeflasche (Volumen 5 L) über einen Ablaufschlauch (PTFE) verbunden. Eine geregelte Trichter- und Flaschenheizung verhinderte das Einfrieren der Probe im Winter. Das Gerät NSA 181/KD besteht aus einem isolierten Gehäuse mit konstanter Kühlung

(4°C) des Innenraumes, welches die Proben im Sammler in der warmen Jahreszeit kühlte. Trichterheizung und Flaschenheizung waren dann ausgeschaltet.

Abbildung 3: Für die Depositions-Probenahme verwendeter Niederschlagssammler NSA 181/KD (links) mit im Sammler installierter Probenahmeflasche (rechts)



Quelle der Abbildung: ANECO

Um Kontaminationen zu vermeiden und möglichst blindwertfrei zu arbeiten wurden die für die Probenahme notwendigen Probenahmematerialien und Chemikalien durch das Labor des Auftragnehmers vorbereitet und den Messstationen vorgereinigt (Glasgeräte, Wischmaterial) bzw. proportioniert (Lösungsmittel) zur Verfügung gestellt. Dafür wurden die Glasgeräte (z.B. Probenahmeflaschen) spülmaschinengereinigt, mit Aceton gespült und bei 250°C über Nacht ausgeheizt. Das Wischmaterial wurde vor der Bereitstellung mittels Soxhlet-Extraktion mit Toluol:Hexan 2:1 über ca. 24 Stunden gereinigt.

Die Probenahme wurde durch das UBA-Messstationspersonal durchgeführt. Die Bestimmung von PAK und POP in der Deposition erfolgte auf der Basis von Monatsproben. Pro Monat und Messstation wurde kontinuierlich eine Niederschlagsprobe genommen. Die Probenahmetermine wurden jeweils am Jahresanfang durch Mitarbeiter des Umweltbundesamtes festgelegt und waren messnetzweit gültig. Vor der Probenahme wurde der Trichter auf grobe Verschmutzungen überprüft und diese ggf. nach Entnahme des Trichters mit Wischtüchern, Wasser und/oder Aceton entfernt. Für die Probenahme wurde eine gereinigte 5 L Braunglasflasche in den Sammler eingebaut und nach ca. einem Monat wieder ausgebaut. Um ein Überlaufen der Flasche zu vermeiden, wurde der Füllstand in der Flasche visuell jede Woche kontrolliert. Ggf. wurde die erste Probeflasche rechtzeitig gegen eine zweite gewechselt und am nächsten regulären Termin erneut ein Wechsel der Probenahmeflasche vollzogen. Nach der Probenahme wurde die Niederschlagsprobe zur Vorextraktion mit 20 mL n-Hexan (z.B. SupraSolv®) versetzt, verschlossen und geschüttelt.

An den regulären Probewechselterminen (ca. zum Monatswechsel) wurde eine Trichterspülung durchgeführt. Dazu wurde nach der Entnahme der 5L-Flasche grobe Verunreinigungen durch Blätter u.ä. entfernt und danach eine separate gereinigte 1 L Braunglasflasche in den Sammler

installiert. Der Trichter wurde mit vorab durch den Auftragnehmer proportionierten 200 mL Aceton (z.B. CHEMSOLUTE, für die Rückstandsanalyse) unter Benetzung der gesamten Trichteroberfläche gespült. Starke Verunreinigungen (z.B. Vogelkot) wurden dabei ausgelassen, d.h. nicht mit Aceton gespült. Nach der Trichterspülung wurde der Trichter mit einem gereinigten Baumwollpad flächendeckend nachgewischt. Das Baumwollpad wurde dazu nur mit einer Pinzette und ggf. frischen Handschuhen berührt. Nach dem Wischen wurde das Baumwollpad in ein gereinigtes Schraubdeckelglas gelegt und fest verschlossen.

Nach der Probenahme bzw. der Trichterspülung wurden alle Glasgefäße mit Parafilm umwickelt und eindeutig etikettiert. Die Proben wurden an den Messstationen bis zur Abholung dunkel und gekühlt (ca. 4°C) gelagert. Die Probenahmezeiten und -bedingungen wurden durch das UBA-Messstationspersonal in einer Excel Datei dokumentiert.

Einmal im Quartal wurde ein Feldblindwert genommen. Der Feldblindwert bestand hier aus einer simulierten Niederschlagsprobe (500 mL Reinstwasser der Messstation), welches in einer 5L Probenflasche aufgefangen wurde sowie aus einer nachfolgenden Trichterspülung mit Aceton und dem Auswischen des Trichters mit einem gereinigten Baumwollpad. Der Feldblindwert wurde genauso behandelt, wie die Realproben.

Die Abholung der Proben durch den Auftragnehmer erfolgte in Abständen von ca. 3 Monaten. Der Transport und die nachfolgende Lagerung bis zur Analyse erfolgten gekühlt.

2.3 Analytik

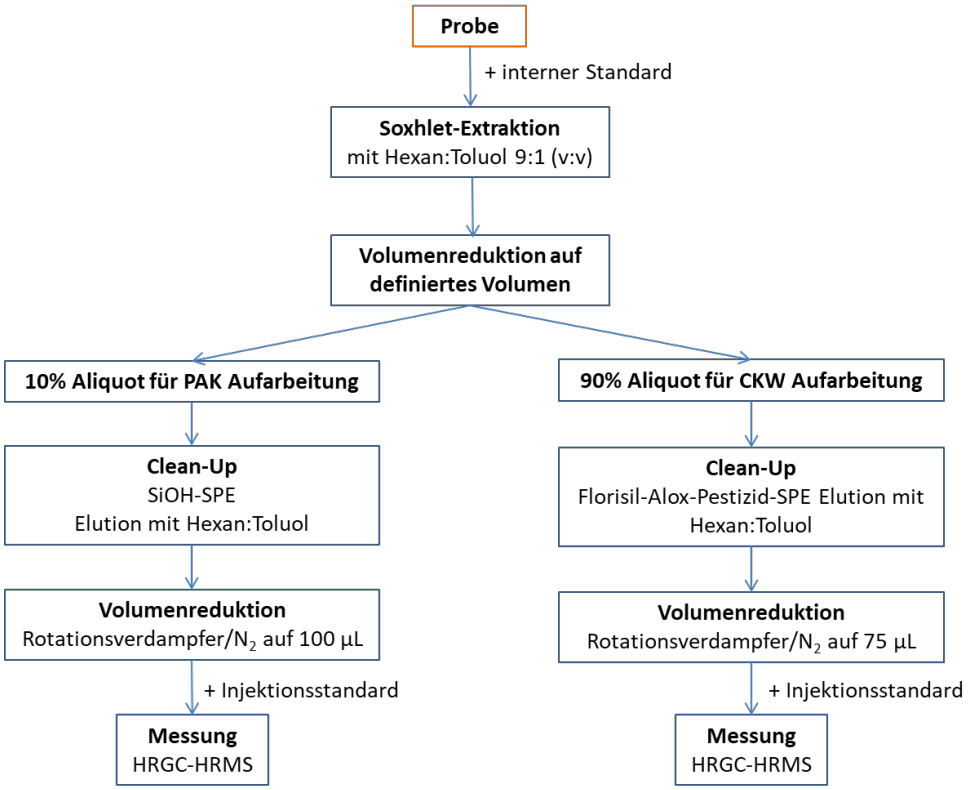
2.3.1 Aufarbeitung der Außenluftproben

Im Labor wurden die Teilproben eines Monats, je fünf Gasfaserfilter und 5 PU-Schäume, zu Monatsproben vereinigt, extrahiert und hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffe gemäß Abbildung 4 analysiert. Mit jeder Probenserie wurde gleichzeitig mindestens ein Matrixlaborblindwert (auch Laborserienblindwert genannt) bestehend aus 5 PUF-Schäumen und 5 Glasfaserfiltern sowie mindestens eine Matrixreferenzprobe bestehend aus 5 PUF-Schäumen und 5 Glasfaserfiltern, die mit 25 µL einer Lösung der nativen Zielanalyte dotiert wurde, aufgearbeitet.

Außenluftmonatsproben, Feldblindwerte und die Proben zur internen Qualitätssicherung wurden mittels Soxhletextraktion mit ca. 700 mL Hexan:Toluol 9:1 (v:v) für ca. 8 Stunden extrahiert. Die verwendeten Soxhletapparaturen bestehend aus je einem Glasrundkolben, Soxhletaufsatz und Rückflusskühler wurden vor der Extraktion gereinigt, indem eine zweistündige Vorextraktion durchgeführt wurde gefolgt von einem Ausheizen der Glasgeräte bei 300°C und erneutem Vorspülen mit Lösungsmittel. Vor der Extraktion wurde jeder Probe ein interner Standard bestehend aus deuterierten PAK (V: 25 µL, c: 1 µg/mL) sowie ^{13}C-markierten Organochlorverbindungen (V: 10 µL, c: 1 µg/mL) zugegeben. Die ordnungsgemäße Funktion der Apparatur bezüglich Dichtigkeit, Überhebern, Kühlung und Extraktionszyklen wurde überwacht. Nach Abschluss der Extraktion im Soxhlet verbliebenes Lösungsmittel wurde dem entsprechenden Extrakt im Rundkolben durch Nachspülen der Apparatur zugeführt. Die PU-Schäume wurden nach der Extraktion und erneuter Reinigung wiederverwendet, um weitere Ressourcen zu sparen.

Der Probenextrakt wurde am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 300 mbar bis 180 mbar auf den Toluolanteil von ca. 75 mL eingeengt. Das eingeengte Extrakt wurde in einen Messkolben überführt und mit Toluol auf 100 mL aufgefüllt. Daraus wurde ein Aliquot von 10 % für die PAK-Analytik und von 90 % für CKW-Analytik abgenommen.

Abbildung 4: Übersicht über den Analysenprozess der Außenluftproben



Quelle der Abbildung: ANECO

Das Aliquote zur Bestimmung von PAK wurde weiter auf 3 bis 5 mL eingeengt und über eine Chromatographiesäule (Länge 240 mm, Durchmesser 22 mm) bestehend aus 2 g feinem wasserfreien Na_2SO_4 über 5 g Kieselgel (60 mesch) über 2 g feinem wasserfreien Na_2SO_4 unter Elution mit 40 mL Hexan:Toluol 7:3 (v:v) aufgereinigt. Das Eluat wurden am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 100 mbar bis 60 mbar auf ca. 2 mL, dann unter Stickstoff bis auf ca. 0,5 mL eingeengt, in ein Vial überführt und unter Nachspülen mit Hexan ein Volumen von ca. 100 µL hergestellt. Vor der Messung (Abschnitt 2.3.3) wurden 5 µL Injektionsstandard (Benzo(e)pyren d_{12}) hinzugegeben. Die Messlösungen zur Bestimmung von PAK wurden bis zur Analyse im Kühlschrank gelagert.

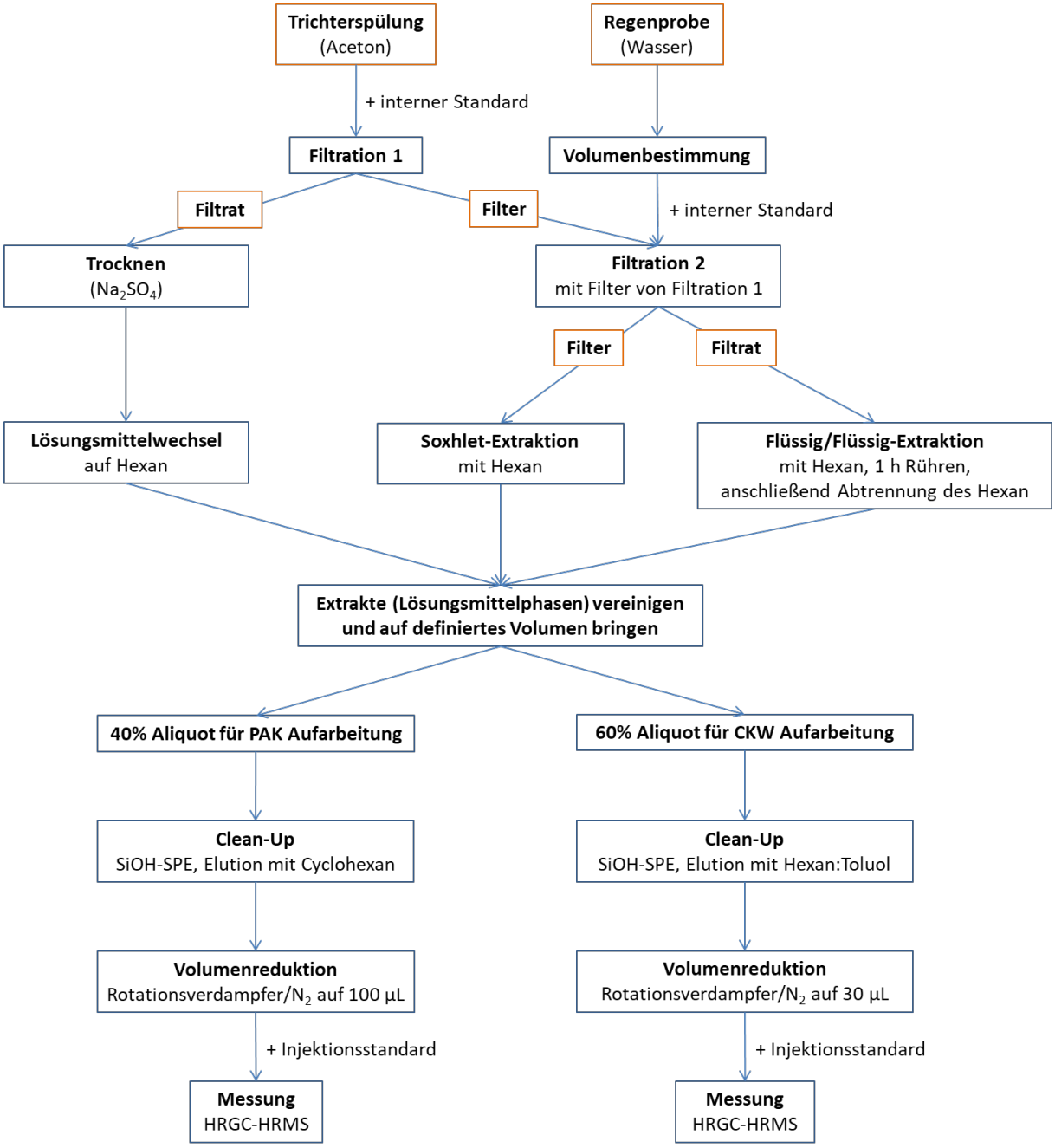
Das Aliquot zur Bestimmung von Organochlorverbindungen (PCB, OCP) wurden weiter auf ca. 3 mL, dann unter Stickstoff auf ca. 0,5 mL eingeengt. Das eingeengte Aliquot wurde mit einer Chromatographiesäule (Länge 400 mm, Durchmesser 15 mm) bestehend aus 1 Spatel feinem wasserfreien Na_2SO_4 über 5 g Florisil (6 % deaktiviert mit H_2O; 100-200 mesh) über 5 g Aluminiumoxid (5 % deaktiviert mit H_2O) über 1 Spatel groben wasserfreien Na_2SO_4 unter Elution mit 300 mL Hexan und 60 mL Hexan:Toluol 7:3 (v:v) weiter aufgereinigt. Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 300 mbar in mehreren Schritten bis auf ca. 2 mL, in ein Vial überführt und dann unter Stickstoff weiter auf ca. 75 µL eingeengt. Vor der Messung (Abschnitt 2.3.3) wurden 25 µL Injektionsstandards (^{13}C PCB 105) hinzugegeben. Die Messlösungen zur Bestimmung von Organochlorverbindungen wurden bis zur Analyse im Kühlschrank gelagert.

2.3.2 Aufarbeitung der Depositionsproben

Im Labor wurden die Teilproben eines Monats bestehend aus einer oder mehr Niederschlagsproben, der Trichterspülung und dem Wischmaterial gemäß Abbildung 5

vereinigt, aufgeschlossen und hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffe analysiert. Mit jeder Probenserie wurde gleichzeitig mindestens ein Matrixlaborblindwert (auch Laborserienblindwert genannt) bestehend aus 1 L Leitungswasser sowie mindestens eine Matrixreferenzprobe bestehend 1 L Leitungswasser, welches mit 25 µL einer Lösung der nativen Zielanalyte bekannter Konzentration dotiert wurde, aufgearbeitet.

Abbildung 5: Übersicht über den Analysenprozess der Depositionsproben



Quelle der Abbildung: ANECO

Vor der Analytik wurden alle Flaschen von Niederschlagsproben für die Volumenbestimmung der Niederschlagsmenge ausgewogen.

Niederschlagsproben, Feldblindwertproben und die Proben zur internen Qualitätssicherung wurden bei Raumtemperatur mit je 1 Spatellöffel NaCl und internem Standard bestehend aus

deuterierten PAK (V: 25 µL, c: 1 µg/mL) sowie ^{13}C-markierten Organochlorverbindungen (V: 10 µL, c: 1 µg/mL) versetzt. Bestand eine Regenwasserprobe aus zwei Flaschen, wurde das dotierte Volumen auf beide Falschen aufgeteilt. Im Fall einer Monatsprobe bestehend aus mehr als zwei vollen Regenwasserflaschen wurde das zudotierte Gesamtvolumen erhöht, z.B. bei drei Flaschen auf 30 µL (je 10 µL pro Flasche) und 15 µL (je 5 µL pro Flasche) für PAK und Organochlorverbindungen. Die Trichterspülungen aus Aceton wurden ebenfalls mit internem Standard bestehend aus deuterierten PAH sowie ^{13}C-markierten Organochlorverbindungen versetzt.

Die Teilproben einer Niederschlagsprobe (Trichterspülung aus Aceton und Niederschlagsprobe aus Wasser) wurden filtriert. Der Filter wurde danach bei 40 °C getrocknet und dann mittels Soxhletextraktion mit Hexan extrahiert. Das Trichterspülungsfiltrat (Aceton) wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter Lösungsmitteltausch von Aceton zu Hexan eingeengt und im weiteren Prozess mit dem Extrakt des dazugehörigen Filters und des dazugehörigen Niederschlagswassers zusammengeführt (s.u.).

Das Filtrat des Niederschlagwassers (ggf. der Inhalt jeder Flasche getrennt) wurde mit 20 mL n-Hexan für 60 min bei 1000 Umdrehungen/min ausgerührt, so dass sich eine trübe Phasenmischung ergibt. Das Phasengemisch wurde in einen Scheidetrichter zur Phasentrennung überführt und ca. 5 min stehen gelassen. War eine Emulsionsbildung erkennbar, wurde durch Zugabe von 1-2 Pasteurpipettenfüllungen gesättigter Natriumchloridlösung die Phasentrennung verbessert. Nach der Phasentrennung wurde die untere wässrige Phase vorsichtig in die 5 L Braunglasflasche abgelassen. Die verbliebene Hexan-Phase wurde über 2 g Na_2SO_4 getrocknet und in einen Messkolben überführt. Die wässrige Phase wurde ein zweites Mal mit 20 mL n-Hexan versetzt und der Phasentrennung unterzogen. Die Hexan-Phase wurde ebenfalls über die Na_2SO_4 Säule getrocknet. Anschließend wurde der Scheidetrichter mit etwas n-Hexan nachgespült, welches ebenfalls über Na_2SO_4 in den Messkolben überführt wurde. Bestand die Niederschlagsprobe aus mehr als einer Flasche, wurden die getrennt extrahierten und eingeengten Extrakte ebenfalls in denselben Messkolben überführt und dort mit dem Soxhletextrakt des Filters sowie dem eingeengten Filtrat der Trichterspülung vereinigt. Der Messkolben wurde auf 100 mL aufgefüllt. Daraus wurde ein Aliquot von 40 % für die PAK und je ein Aliquot von 60 % für die Analytik der Organochlorverbindungen abgenommen.

Das Aliquot zur Bestimmung von PAK wurde mit 10 mL Toluol versetzt, am Rotationsverdampfer auf ca. 0,5 bis 1 mL eingeengt und einer Aufreinigung über eine Silica-SPE-Säule unterzogen. Dazu wurde eine 500 mg-Silica-Säule (Reservoirgröße 3 mL, z.B. Bakerbond™ spe column) nach Vorkonditionierung mit Cyclohexan mit dem eingeengten Aliquot eines PAK-Extraktes beaufschlagt nach einem Spülschritt mit 2 mL Cyclohexan mit 6 mL Cyclohexan eluiert. Das Eluat wurde unter Stickstoff auf ca. 100 µL eingeengt. Vor der Messung (Abschnitt 2.3.3) wurden 5 µL Injektionsstandard (Benzo(e)pyren d_{12}) hinzugegeben. Die Messlösungen der Aliquote zur Bestimmung von PAK wurden bis zur Analyse im Kühlschrank gelagert.

Das Aliquote zur Bestimmung der Organochlorverbindungen wurde mit 10 mL Toluol versetzt und am Rotationsverdampfer auf ca. 3 mL und danach unter Stickstoff weiter auf 0,5 mL eingeengt. Das eingeengte Aliquot wurde mit einer zuvor konditionierten SPE-Säule (Chromabond®SiOH, Macherey-Nagel) unter Elution mit 14 mL Hexan:Toluol 65:35 (v:v) aufgereinigt. Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer bei40 °C und 300 mbar zunächst auf ca. 2 mL, dann mit Stickstoff weiter auf ca. 0,5 mL eingeengt, in mehreren Schritten in ein Vial überführt und dann unter Stickstoff weiter auf ca. 30 µL eingeengt. Vor der Messung (Abschnitt 2.3.3) wurden 25 µL Injektionsstandards (^{13}C PCB 105) hinzugegeben. Die Messlösungen der

Aliquote zur Bestimmung der Organochlorverbindungen wurden bis zur Analyse im Kühlschrank gelagert.

Die leeren 5L-Probenflaschen wurden für die Volumenbestimmung der Niederschlagsmenge rückgewogen. Die Volumenbestimmung erfolgte aus der Differenz von Vor- und Rückwaage unter der näherungsweisen Annahme einer Dichte für das Niederschlagswasser von 1 g/cm^3 bei 20°C, d.h. die Differenz von 1 kg entspricht 1 L Niederschlagswasser.

2.3.3 Instrumentelle Bestimmung & Quantifizierung

Die instrumentelle Bestimmung von PAK und Organochlorverbindungen (Tabelle 1) erfolgte mittels Gaschromatographie und hochauflösender Massenspektrometrie (GC-HRMS; GC: Thermo Trace GC Ultra; HRMS: Thermo DFS HRMS) bei einer Massenauflösung von R ≥ 10.000 unter Verwendung von splitless-Injektionsbedingungen, einer DB5ms-Säule (60 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm FT) zur Auftrennung und einer Detektion im MID (Multiple Ion Detektion)-Modus. Bis auf wenige Ausnahmen (Coelutionen: BbF-BjF-BkF, DahA-DacA, Chrysen-Triphenylen, Antrennungen: PCB28, PCB101, PCB138; Anhang B.3) konnten die Zielverbindungen bis zur Basislinie getrennt werden. Die Zuordnung der Messsignale erfolgte über die Retentionszeiten und über die Verhältnisse der aufgenommenen Massenspuren einer Komponente. Von den nativen und ^{13}C–markierten bzw. deuterierten Messsignalen wurden die Peakflächen bestimmt und diese in ein Kalibrierprotokoll übertragen. Für die Quantifizierung wurde eine als Mehrpunktkalibrierung mit mindestens 9 Kalibrierlösungen im Konzentrationsbereich für PAK von <0,25 ng/Probe bis 250 ng/Probe und für Organochlorverbindungen von 0,1 ng/Probe bis 1500 ng/Probe verwendet. Die Gesamtkalibrierung wurde in drei sich überschneidende Messbereiche aufgeteilt, die jeweils eine lineare Kalibrierfunktion ermöglichten. Für alle Messsequenzen erfolgten parallel dazu Tageskalibriermessungen zur Errechnung von relativen Responsefaktoren und Kontrollmessungen von unabhängigen Zweit-Standardlösungen der Analyten. Die Tageskalibriermessungen ermöglichen eine Berechnung der Analyt-Konzentrationen über relative Responsefaktoren von zeitnahen Kalibriermessungen, die die Berechnung über und Gültigkeit der Mehrpunktkalibrierung überwachen und alternativ, z.B. bei Abweichungen > 25 % im Vergleich Sollwert angewendet werden können. Die Quantifizierung der Zielanalyte erfolgte mit der Isotopenverdünnungsmethode.

Tabelle 1: Zielanalyten

Substanzname	Abkürzung
Phenanthren	Phe
Anthracen	Ant
Fluoranthen	Flu
Pyren	Pyr
Benzo[a]anthracen	BaA
Chrysen - Triphenylen	Chry+TCP
Benzo[b+j+k]fluoranthen	BbjkF
Benzo[a]pyren	BaP
Indeno[1,2,3-cd]pyren	IcdP

Substanzname	Abkürzung
Benzo[ghi]perylen	BghiP
Dibenz[ah]anthracen	DahA
a-Cyclochlorhexan	α-HCH
g-Cyclochlorhexan	γ-HCH
o,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan	o,p'-DDT
p,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan	p,p'-DDT
o,p'-Dichlordiphenyldichlorethan	o,p'-DDD
p,p'-Dichlordiphenyldichlorethan	p,p'-DDD
o,p'-Dichlordiphenyldichlorethen	o,p'-DDE
p,p'-Dichlordiphenyldichlorethen	p,p'-DDE
Hexachlorbenzol	HCB
Heptachlor	-
Aldrin	-
Dieldrin	-
Endrin	-
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	PCB28
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	PCB52
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	PCB101
2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB118
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB153
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	PCB138
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	PCB180

2.3.4 Verfahrensnachweisgrenzen

Zur Bestimmung der Verfahrensnachweisgrenzen (MDL) der Zielsubstanzen in Außenluft- und Depositionsproben wurde der mittlere Blindwert zuzüglich des dreifachen Blindwertrauschens aus 10 Einzelbestimmungen von Matrixlaborblindwerten herangezogen. Die mit dieser Methode ermittelten Verfahrensnachweisgrenzen sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Verfahrensnachweisgrenzen wurden einmal jährlich überprüft. Im Verlauf des Projekts ergaben sich für wenige Komponenten aufgrund sinkender Chemikalienqualität einige Verschlechterungen, die aufgrund der Höhe der Befunde in den Realproben jedoch keine bedeutsamen Auswirkungen auf die Ergebnisse hatten.

Tabelle 2: Verfahrensnachweisgrenzen (ng/Probe)

Abkürzung	MDL für Außenluftproben (ng/Probe)	MDL für Depositionsproben (ng/Probe)
Phe	61	14
Ant	2,9	7,8
Flu	13	2,7
Pyr	13	3,0
BaA	0,9	0,5
Chry+TCP	4,6	1,0
BbjkF	2,1	0,7
BaP	0,3	0,1
IcdP	0,6	0,2
BghiP	0,7	0,2
DahA	0,5	0,2
α-HCH	0,06	0,06
γ-HCH	0,30	0,36
o,p'-DDT	0,04	0,08
p,p'-DDT	0,05	0,08
o,p'-DDD	0,01	0,03
p,p'-DDD	0,02	0,03
o,p'-DDE	0,01	0,04
p,p'-DDE	0,12	0,09
HCB	0,90	0,21
Heptachlor	0,01	0,04
Aldrin	0,01	0,05
Dieldrin	0,09	0,10
Endrin	0,01	0,10
PCB28	0,12	0,11
PCB52	0,17	0,06
PCB101	0,14	0,05
PCB118	0,08	0,01
PCB153	0,28	0,05

Abkürzung	MDL für Außenluftproben (ng/Probe)	MDL für Depositionsproben (ng/Probe)
PCB138	0,32	0,05
PCB180	0,09	0,01

Verfahrensnachweisgrenzen aus dem Jahr 2021.

2.4 Messwerteverarbeitung

Messwerte oberhalb der Verfahrensnachweisgrenzen wurden weiterverarbeitet. Messwerte unterhalb der Verfahrensnachweisgrenzen wurden mit dem halben Betrag der jeweiligen Verfahrensnachweisgrenze in die Berechnung von Jahresmittelwerten mit einbezogen. Messausfälle, Ausreißer oder als unplausibel eingeschätzte Daten wurden als Datenlücken gewertet und nicht mit Schätzwerten ersetzt.

2.5 Qualitätssicherung

Der Auftragnehmer und das Analysenlabor waren nach DIN EN 17025 IEC (2018) für die hier zur Anwendung kommenden Verfahren akkreditiert und nach §29b BImSchG (2022) als Messstelle notifiziert. Als solche Institutionen unterliegen sie einem intensiven Qualitätssicherungs- und Qualitätsmanagementregime und nehmen regelmäßig an Ringversuchen, auch zu den hier untersuchten Komponenten, teil. Darüber hinaus kommen innerhalb dieses Projekts eine Vielzahl von projektspezifischen Qualitätssicherungsmaßnahmen zur Anwendung:

- Intensive Reinigung der verwendeten Probenahmemedien und eingesetzten Materialien inkl. Überprüfung der Reinigung
- Gekühlter Transport und gekühlte Lagerung der Proben inkl. Überwachung der Kühlung
- Intensive Begleitung der Probenahme mit Feldblindwertproben
- Überprüfung der Reinheit von Reagenzien, Lösemitteln und Laborgeräten durch Aufarbeitung von Laborblindwerten für Außenluft- und Depositionsproben mit jeder Aufarbeitungsserie
- Überprüfung der Reinigungsqualität der PU-Schäume durch Analyse von einem Rückstellmuster der für das jeweilige Quartal verwendeten vorgereinigten PU-Schäume
- Regelmäßige Untersuchung von Matrixreferenzproben bekannter Konzentration zur Überprüfung der Analysenqualität (vgl. Abschnitte 2.3.1 und 2.3.2; Anhang B.1.2)
- Verwendung von massenmarkierten internen Standards (Tabelle 3) zur Bestimmung und Berücksichtigung der Wiederfindungsraten in jeder Probe (Anhang B.1.1)
- Regelmäßige Überprüfung des gaschromatographischen Systems hinsichtlich der erforderlichen Trennleistung
- Regelmäßige Überprüfung des Massenspektrometers hinsichtlich der erforderlichen Auflösung und Empfindlichkeit
- Verwendung einer Mehrpunktkalibrierung bestehend aus mindestens 9 Kalibrierlösungen

- Regelmäßige Vermessung unabhängiger zertifizierter Standardlösungen, die nicht zur Kalibrierung herangezogen werden
- Regelmäßige Feststellung der Responsefaktoren zur Quantifizierung der Zielanalyten anhand von Vergleichslösungen
- Führen von Qualitätsregelkarten
- Jährliche Überprüfung der Verfahrensnachweisgrenzen
- Mehrfachbestimmung (Zweitmessungen) ausgewählter Proben (nur instrumentelle Messung, komplette Aufarbeitung bei gegebener Aliquotierung nicht möglich)
- Plausibilitätsprüfung der Analysendaten anhand von vergleichenden Betrachtungen von Konzentrationen, Depositionen und Substanzmustern

Tabelle 3: Verwendete massenmarkierte Standards

Massenmarkierte Standards für die Analytik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen	Massenmarkierte Standards für die Analytik Organochlorverbindungen
Phenanthren d_{10}	γ-HCH $^{13}C_6$
Anthracen d_{10}	p,p'-DDT $^{13}C_{12}$
Fluoranthen d_{10}	p,p'-DDE $^{13}C_{12}$
Pyren d_{10}	Hexachlorbenzol $^{13}C_6$
Benzo(a)anthracen d_{12}	Dieldrin $^{13}C_{12}$
Chrysen d_{12} + Triphenylen d_{12}	2,4,4'-Trichlorbiphenyl (PCB-28) $^{13}C_{12}$
Benzo(b)fluoranthen d_{12}	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (PCB-52) $^{13}C_{12}$
Benzo(a)pyren d_{12}	2,2'4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (PCB-101) $^{13}C_{12}$
Indeno(1,2,3,c,d)pyren d_{12}	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (PCB-118) $^{13}C_{12}$
Benzo(g,h,i)perylen d_{12}	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-138) $^{13}C_{12}$
Dibenz(a,h)anthracen d_{14}	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-153) $^{13}C_{12}$
	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (PCB-180) $^{13}C_{12}$

3 Ergebnisse & Diskussion

3.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK sind im POP-Protokoll unter der United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP) sowie in der EU POP-Verordnung Anhang III (Liste der Stoffe, die Bestimmungen zur Verringerung der Freisetzung unterliegen) Teil B angeführt (UBA, 2024a).

PAK entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material bei natürlichen, häuslichen und industriellen Prozessen (pyrogene Quellen). Darüber sind sie auch in fossilen Brennstoffen enthalten (petrogene Quellen). Für die quellenferne Außenluft und Deposition sind v.a. pyrogene Quellen, insbesondere saisonale Verbrennungsprozesse, relevant.

In der Umwelt kommen PAK immer als Stoffgemisch vor, aus dem selektive einzelne Verbindungen untersucht werden. BaP dient hierbei als Leitparameter.

BaP ist in der Außenluft mit einem Immissionsgrenzwert von 1 ng/m^3 im Jahresmittel belegt (Europäische Union, 2004; 39. BImSchV, 2010). Zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen ist in der TA Luft ein Immissionswert für Schadstoffdepositionen von BaP im Jahresmittel von 0,5 µg/m^{2}d aufgeführt (TA-Luft, 2021).

3.1.1 PAK in der Außenluft

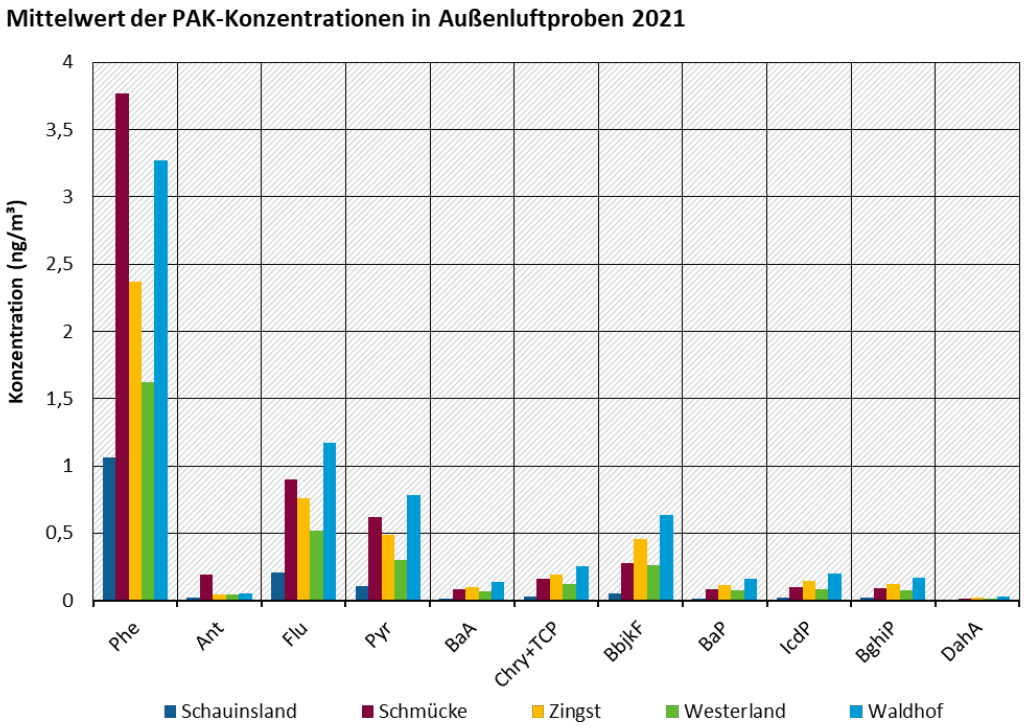
Abbildung 6 bis Abbildung 9 zeigen die Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen der PAK in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 1 bis Tabelle A 4 zu finden.

Die Summenkonzentrationen der untersuchten PAK in der Außenluft im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 zwischen 1,6 ng/m^3 (Schauinsland) und 6,9 ng/m^3 (Waldhof), im Jahr 2022 zwischen 2,0 ng/m^3 (Schauinsland) und 5,6 ng/m^3 (Waldhof), im Jahr 2023 zwischen 1,1 ng/m^3 (Schauinsland) und 3,3 ng/m^3 (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,4 ng/m^3 (Schauinsland) und 1,9 ng/m^3 (Schmücke).

Die Außenluftkonzentrationen von BaP als Leitsubstanz lagen im Jahresmittel im Jahr 2021 zwischen 0,02 ng/m^3 (Schauinsland) und 0,16 ng/m^3 (Waldhof), im Jahr 2022 zwischen 0,03 ng/m^3 (Schauinsland) und 0,14 ng/m^3 (Waldhof), im Jahr 2023 zwischen 0,01 ng/m^3 (Schauinsland) und 0,06 ng/m^3 (Zingst) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,01 ng/m^3 (Schauinsland) und 0,09 ng/m^3 (Waldhof) und damit immer unterhalb des Immissionsgrenzwertes von 1 ng/m^3.

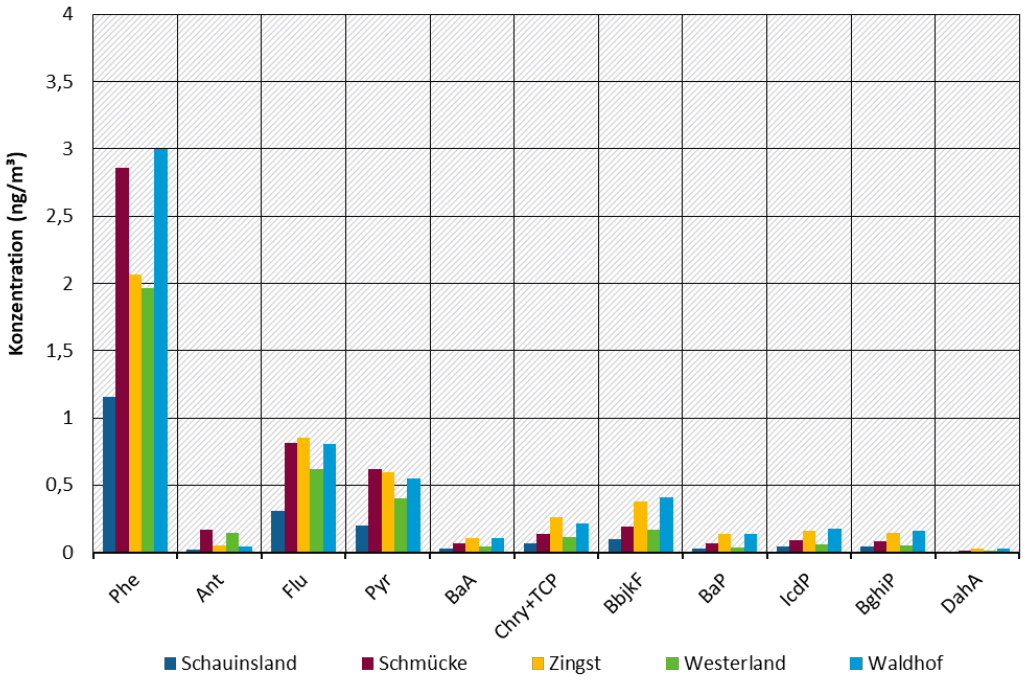
Der Verlauf der PAK-Außenluftkonzentrationen zeigt wie für BaP exemplarisch für die letzten 10 Jahre in Abbildung 10 dargestellt die für PAK typischen jahreszeitlichen Schwankungen mit hohen Konzentrationen in den Wintermonaten und geringeren Konzentrationen in den Sommermonaten (Milukaite, 2006). Dies ist vor allem auf die erhöhten primären Emissionen in der kalten Jahreszeit, z.B. aufgrund vermehrter Heizaktivitäten, zurückzuführen. Eine niedrigere Grenzschicht und langanhaltende austauscharme Wetterlagen haben darauf ebenfalls einen begünstigenden Einfluss.

Abbildung 6: Übersicht über die PAK-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte)



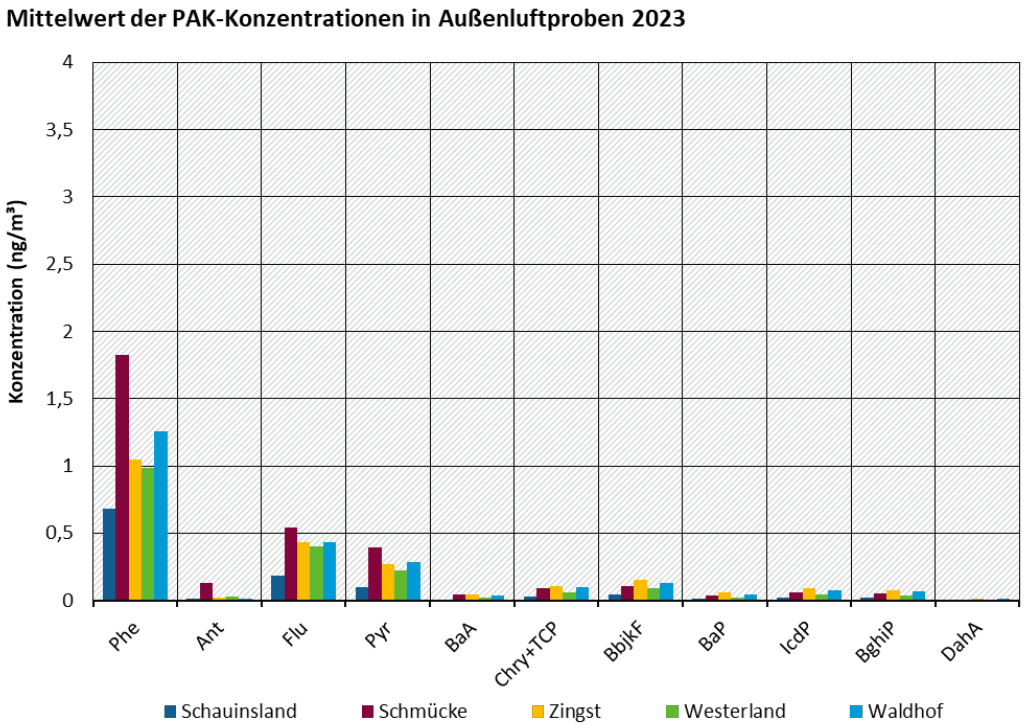
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 7: Übersicht über die PAK-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte)



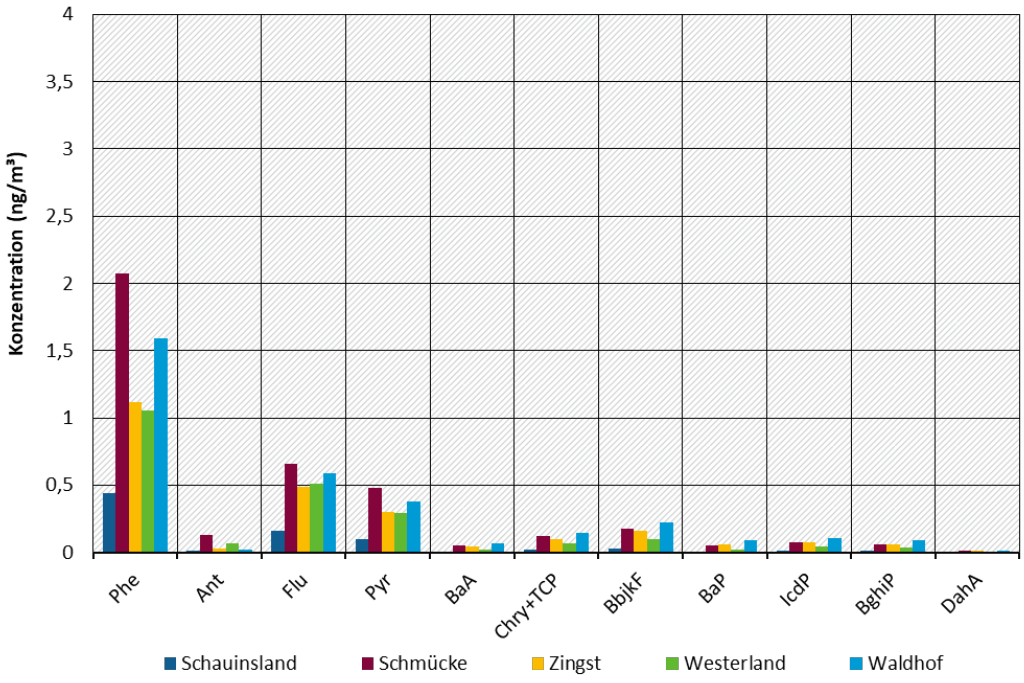
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 8: Übersicht über die PAK-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte)



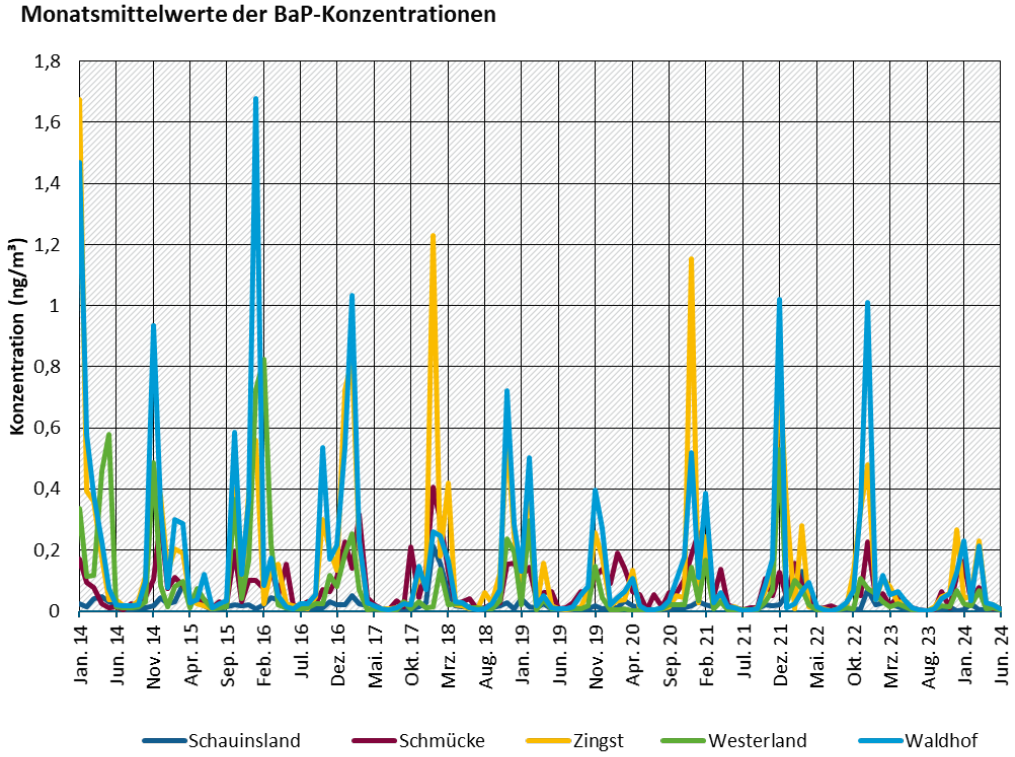
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 9: Übersicht über die PAK-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024)



Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 10: Verlauf der BaP-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



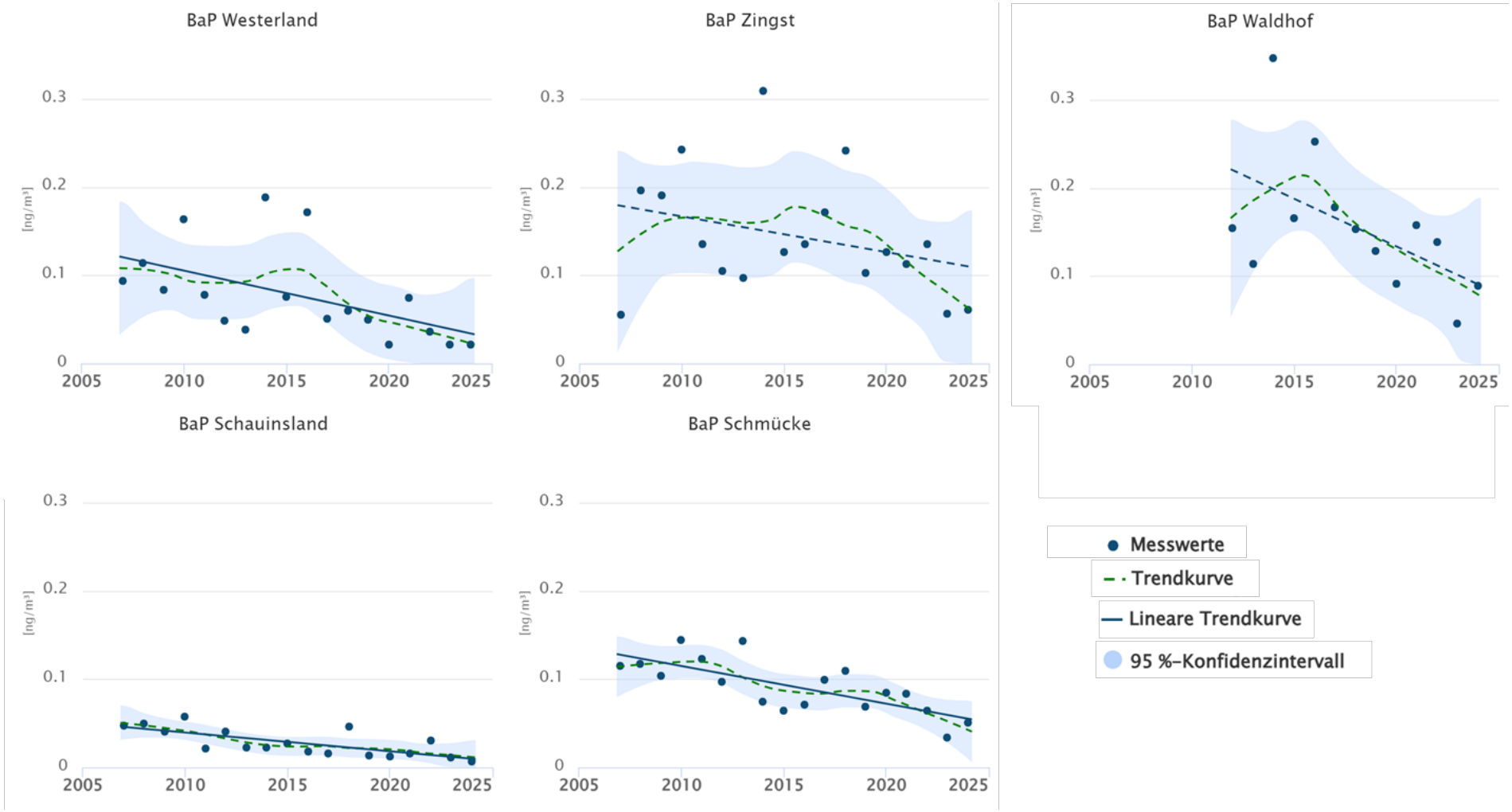
Quelle der Abbildung: ANECO

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 2007 ist exemplarisch für BaP in Abbildung 11 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet sinken die BaP-Konzentrationen signifikant für die Messstation Schauinsland, Schmücke, Westerland und Waldhof ($p<0,05$), nicht signifikant für die Messstation Zingst. Die Messstation Waldhof, wo erst seit 2013 im PAK untersucht werden, weist insbesondere bedingt durch einen hohen Jahresmittelwert im Jahr 2014 den stärksten Abfall der Konzentrationen auf.

In Abbildung 12 werden Jahresmittel von BaP-Konzentrationen der UBA-Messstationen verglichen mit BaP-Jahresmittelwerten ausgewählter EMEP-Stationen aus Nachbarstaaten. Dabei fällt auf, dass insbesondere östlich gelegene Stationen höhere Konzentrationen aufweisen. BaP-Konzentrationen nördlich oder westlich gelegener Stationen sind ähnlich hoch oder geringer als die in Deutschland bestimmten Jahresmittelwerte.

Bei den PAK-Konzentrationen, im Jahresmittel wie im saisonalen Verlauf, werden die geographischen Unterschiede der Messstationen deutlich. Dies ist v.a. für die Mittelgebirgs-Messstation Schauinsland erkennbar, an der in der Regel die geringsten PAK-Konzentrationen gefunden werden. Im hier beschriebenen Messzeitraum 2021 bis 2024 weniger als in den Vorjahren ausgeprägt ist dies ebenfalls an der Mittelgebirgs-Messstation Schmücke. Als höchst gelegene Messstationen im Projekt liegen die Mittelgebirgs-Messstationen im Winter, der Zeit höchster PAK-Konzentrationen, mitunter oberhalb der atmosphärischen Mischungsschicht und können damit im Gegensatz zu den Flachland-Messstationen von bodennahen Schadstoffquellen entkoppelt sein. Gerade die Messstation Schauinsland liegt aber auch am westlichsten und damit deutlich entfernter zu den östlich gelegenen PAK-Quellenregionen, wie der Vergleich zu östlich gelegenen EMEP-Stationen, die deutlich höhere PAK-Werte aufweisen, zeigt.

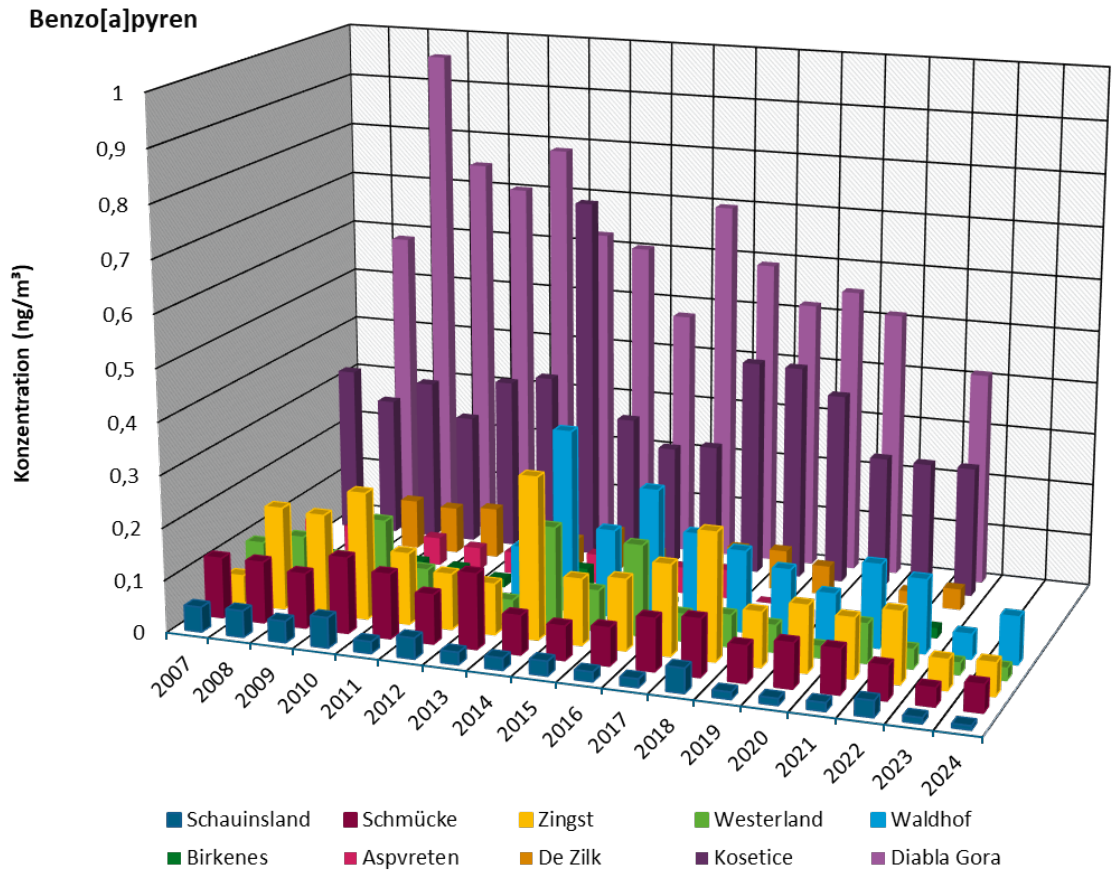
Abbildung 11: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der BaP-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007



Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Blaue Linie: Lineare Trendanalyse. Grüne Linie: Nichtlineare Trendanalyse.

Quelle der Abbildung: ANECO

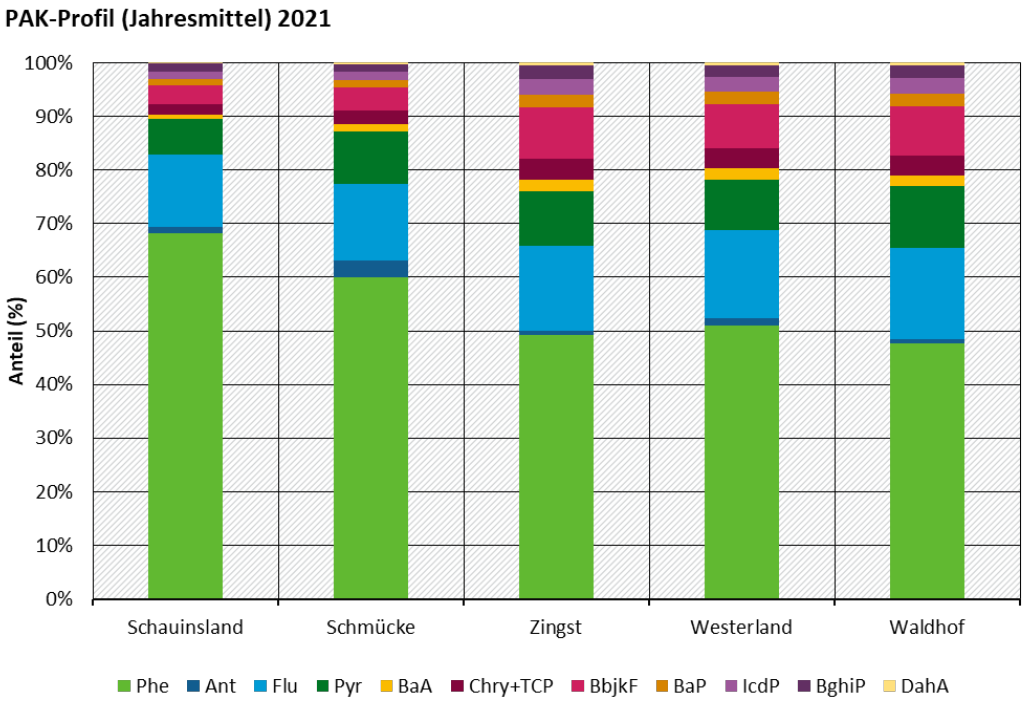
Abbildung 12: Verlauf der Jahresmittelwerte der BaP-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen



EMEP-Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas *et al.*, 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024)
Quelle der Abbildung: ANECO

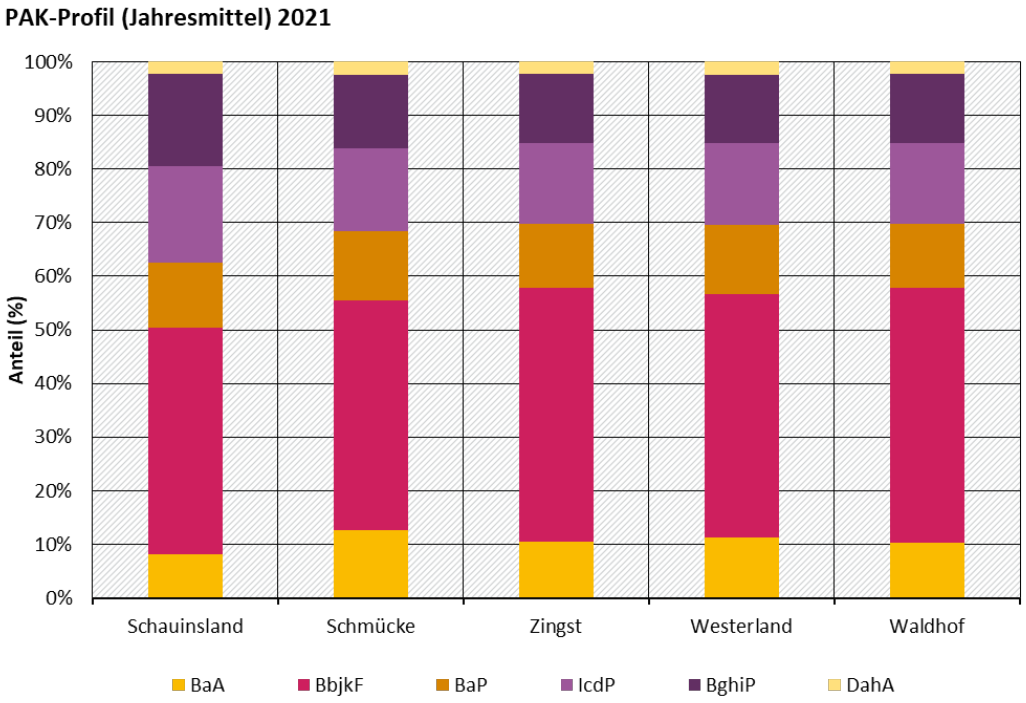
Das Spektrum der hier untersuchten PAK ist deutlich durch hohe Anteile von Phenanthren mit ca. 45 % bis 70 % im Jahresmittel gekennzeichnet (exemplarisch dargestellt für 2021 in Abbildung 13). Dabei fällt auf, dass der Anteil von Phenanthren an den Mittelgebirgs-Messstationen höher ist als an den Flachland-Messstationen. Auffällig ist auch, dass an der Messstation Schmücke sowohl die Konzentrationen als auch Anteile von Anthracen in den Jahresmittel- und Monatswerten in der Regel höher ausfallen als an anderen Messstationen. Schwerflüchtige PAK tragen zu weniger als 20 % an der Gesamtsumme der untersuchten PAK bei. Werden nur die Anteile der schwerflüchtigen PAK-Einzelverbindungen an der Summe der schwerflüchtigen PAK betrachtet, ist kein ausgeprägter Unterschied zwischen den Stationstypen erkennbar (exemplarisch dargestellt für 2021 in Abbildung 14).

Abbildung 13: PAK-Spektrum aller untersuchten PAK basierend auf Jahresmittelwerten von Außenluftproben im Jahr 2021



Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 14: Spektrum der schwerflüchtigen PAK basierend auf Jahresmittelwerten von Außenluftproben im Jahr 2021



Quelle der Abbildung: ANECO

3.1.2 PAK in der Deposition

Abbildung 15 bis Abbildung 18 zeigen die Jahresmittelwerte der Depositionsraten der PAK in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 5 bis Tabelle A 8 zu finden.

Die Depositionsraten der Summe der untersuchten PAK im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 zwischen 102 ng/m²d (Westerland) und 409 ng/m²d (Schmücke), im Jahr 2022 zwischen 94 ng/m²d (Westerland) und 438 ng/m²d (Schmücke), im Jahr 2023 zwischen 100 ng/m²d (Westerland) und 449 ng/m²d (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 49 ng/m²d (Westerland) und 147 ng/m²d (Schmücke).

Die Depositionsraten von BaP als Leitsubstanz lagen im Jahresmittel im Jahr 2021 zwischen 2,4 ng/m²d (Westerland) und 15,7 ng/m²d (Schmücke), im Jahr 2022 zwischen 2,7 ng/m²d (Westerland, Zingst) und 15,5 ng/m²d (Schmücke), im Jahr 2023 zwischen 2,7 ng/m²d (Westerland) und 14,4 ng/m²d (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 2,0 ng/m²d (Westerland) und 13,4 ng/m²d (Schauinsland) und damit immer deutlich unterhalb des Immissionswertes von 0,5 µg/ m²d.

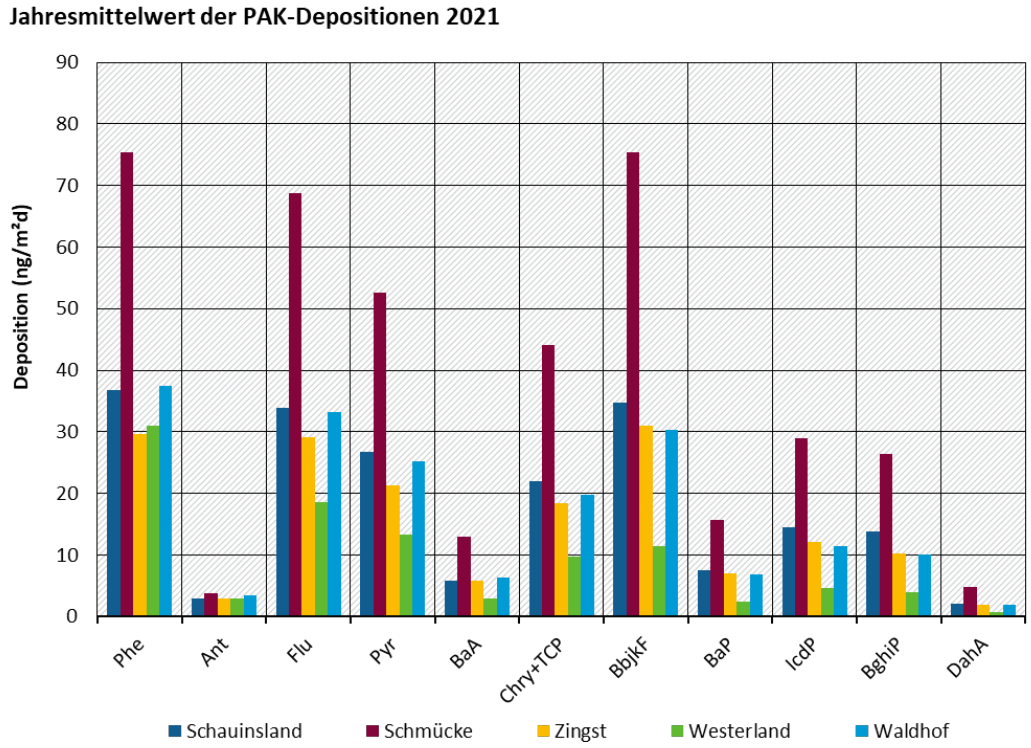
Der Verlauf der PAK-Depositionsraten zeigt wie für BaP exemplarisch für die letzten 10 Jahre in Abbildung 19 dargestellt die für PAK typischen jahreszeitlichen Schwankungen mit höheren Depositionsraten in den Wintermonaten und geringeren Depositionsraten in den Sommermonaten (Milukaite, 2006), wenn auch dieser weniger prägnant ausgebildet ist als bei den Außenluftkonzentrationen. Diese Saisonalität ist wie bei den Befunden in der Außenluft vor allem auf die erhöhten primären Emissionen in der kalten Jahreszeit, z.B. aufgrund vermehrter Heizaktivitäten, zurückzuführen. Eine niedrigere Grenzschicht und langanhaltende austauscharme Wetterlagen haben darauf ebenfalls einen begünstigenden Einfluss.

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 1996 ist exemplarisch für BaP in Abbildung 20 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet sinken die BaP-Depositionen an allen untersuchten UBA-Messstationen nicht signifikant.

In Abbildung 21 werden Jahresmittel von BaP-Depositionsraten der UBA-Messstationen verglichen mit BaP-Jahresmittelwerten ausgewählter EMEP-Stationen aus Nachbarstaaten. Dabei fällt auf, dass insbesondere die östlich gelegene Station Diabla Gora (Polen) höhere Depositionsraten aufweist. BaP-Depositionsraten weiterer in Abbildung 12 aufgeführten EMEP-Stationen sind ähnlich hoch wie an den UBA-Messstationen.

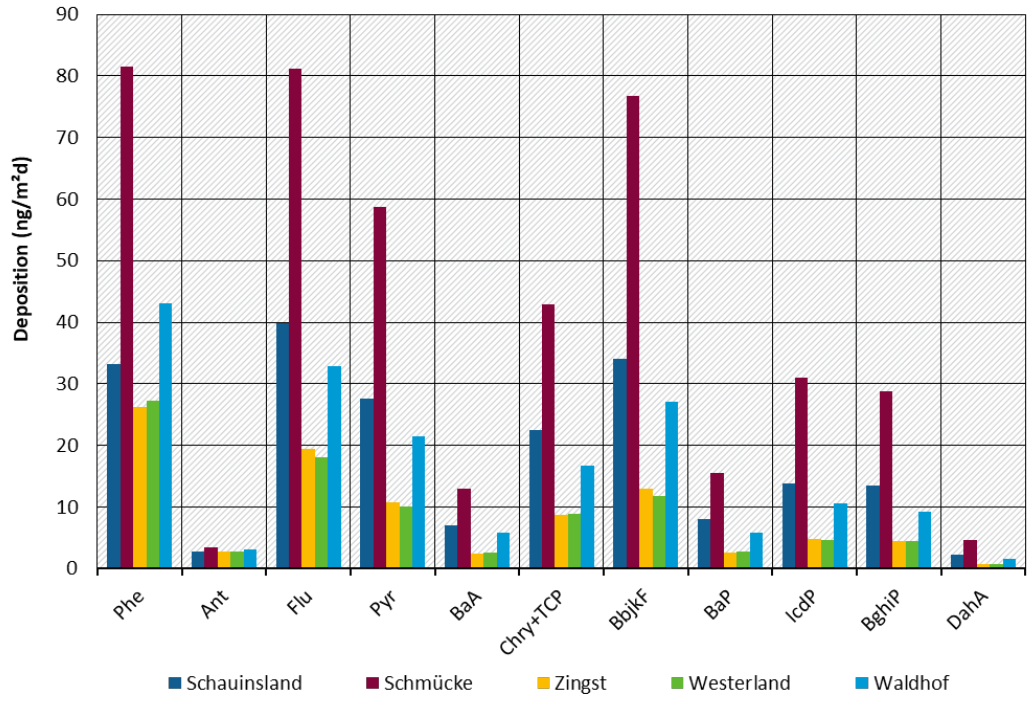
Bei den PAK-Depositionsraten werden die geringsten Werte in der Regel bei den Flachland-Messstationen gefunden und die höchsten Werte bei den Mittelgebirgs-Messstationen Schauinsland und Schmücke. Dies steht im Kontrast zu Ergebnissen in der Außenluft, wo die geringsten Konzentrationen an der Messstation Schauinsland gefunden wurden. Im Vergleich zu den anderen UBA-Messstationen weisen Schauinsland und Schmücke die höchsten Niederschlagsmengen auf, was zu den vergleichsweise hohen Depositionsraten beiträgt. Eine Korrelation zwischen den Niederschlagsmengen und BaP-Depositionsraten ist jedoch statistisch nicht signifikant. Ein Ost-West-Unterschied wie für PAK-Befunde in der Außenluft erkennbar, tritt nicht deutlich hervor.

Abbildung 15: Übersicht über die PAK-Depositionen im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte)



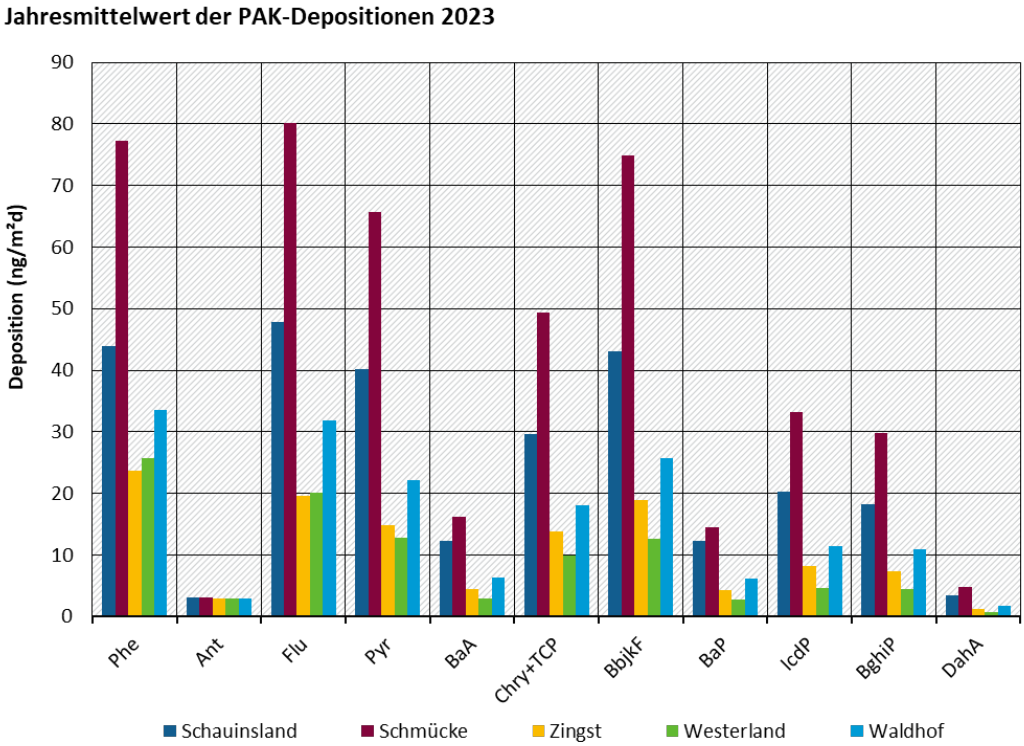
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 16: Übersicht über die PAK-Depositionen im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte)



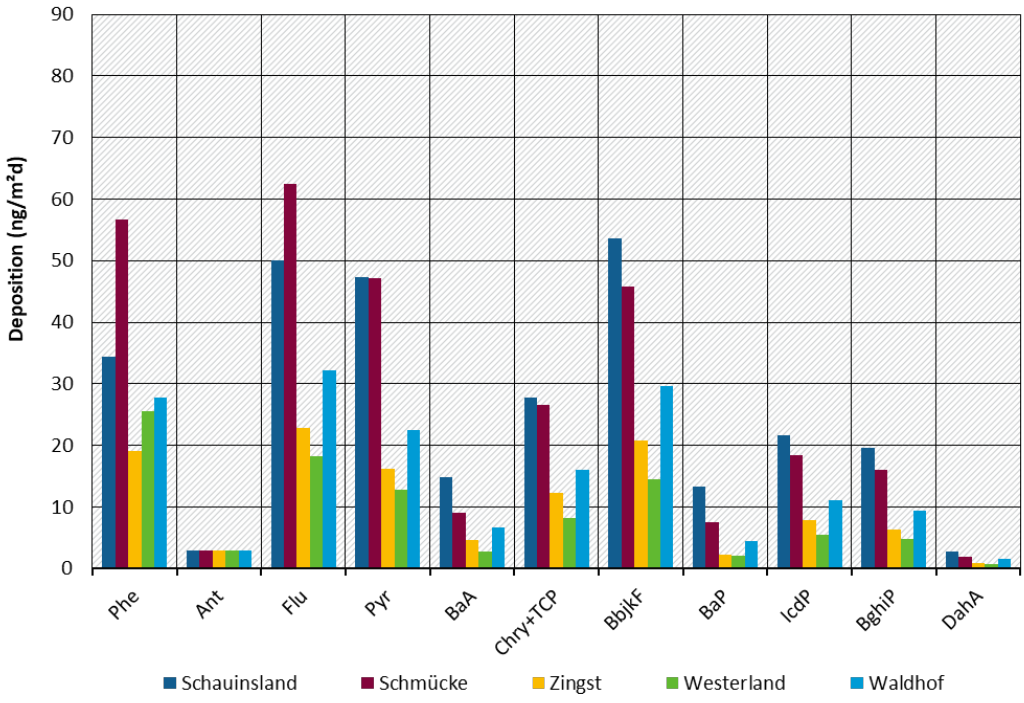
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 17: Übersicht über die PAK-Depositionen im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte)



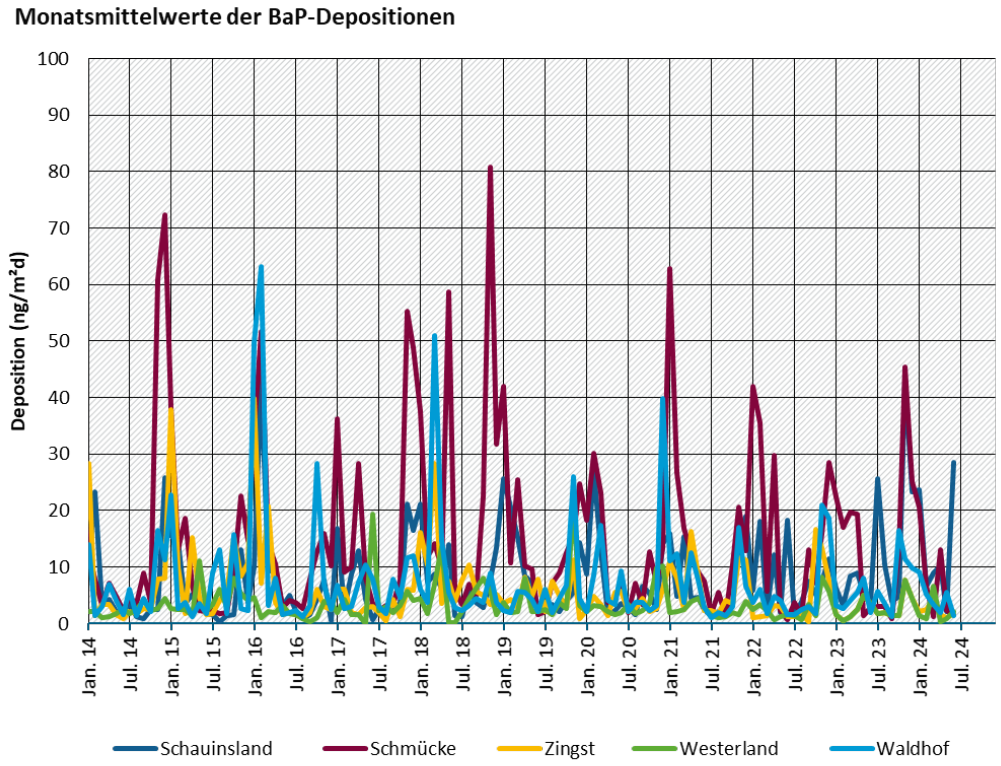
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 18: Übersicht über die PAK-Depositionen im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024)



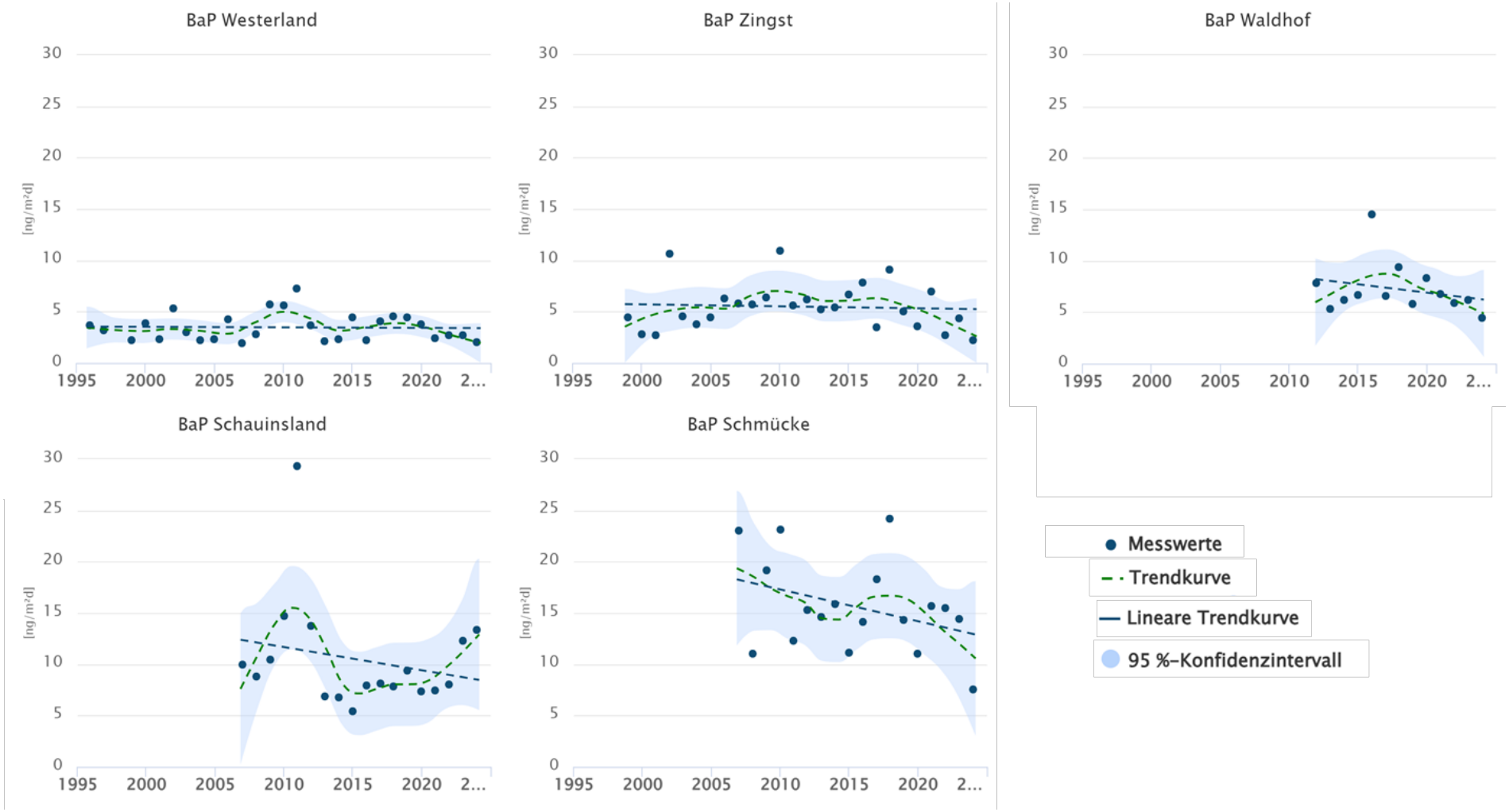
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 19: Verlauf der BaP-Depositionen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



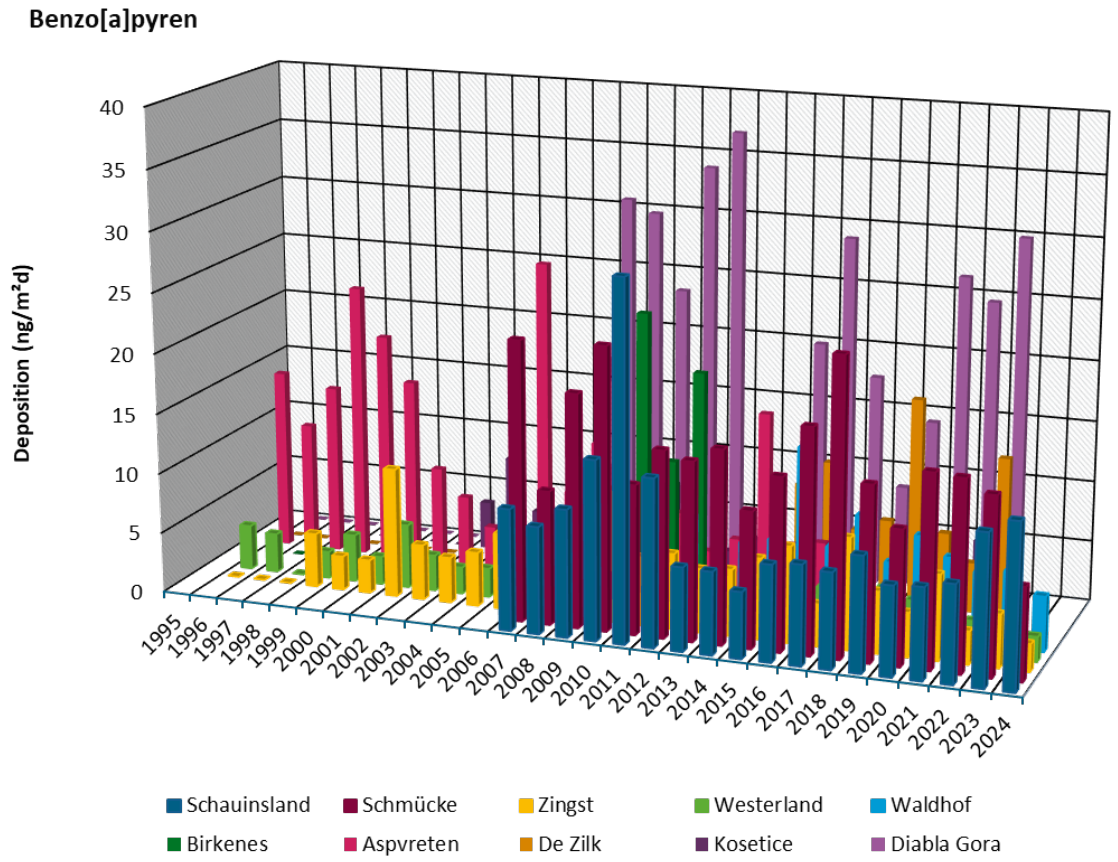
Daten bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 20: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der PAK-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996



Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Daten vor 2007 aus (EMEP, 2018). Daten von 1996 bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

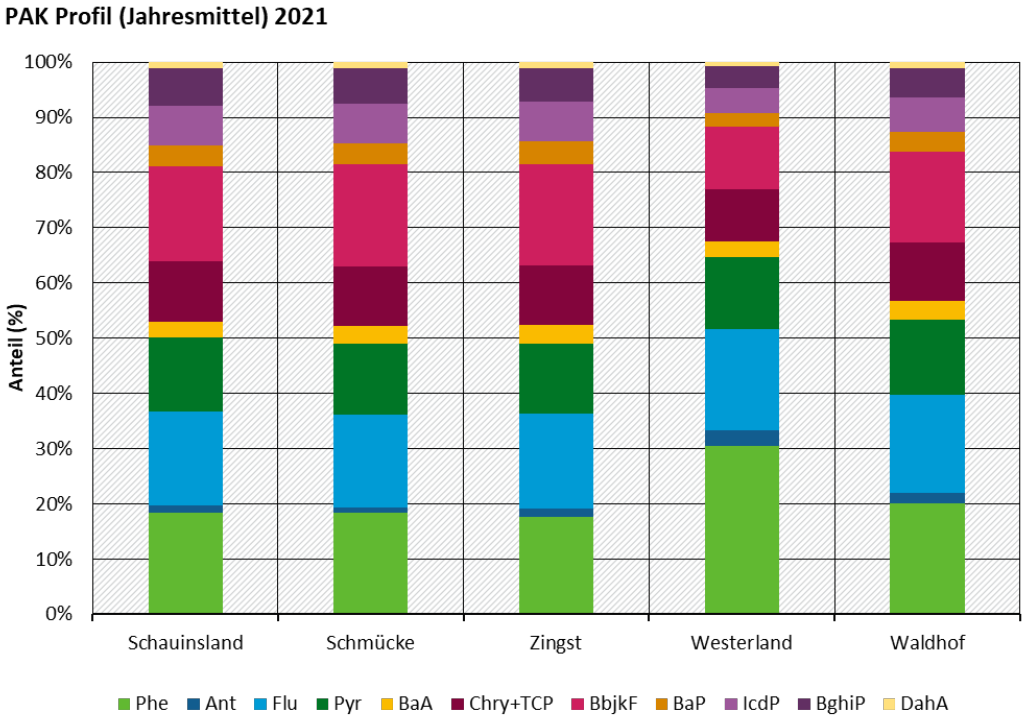
Abbildung 21: Verlauf der Jahresmittelwerte der BaP-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen



UBA-Daten vor 2007 und EMEP-Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas et al., 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024). UBA-Daten von 1996 bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

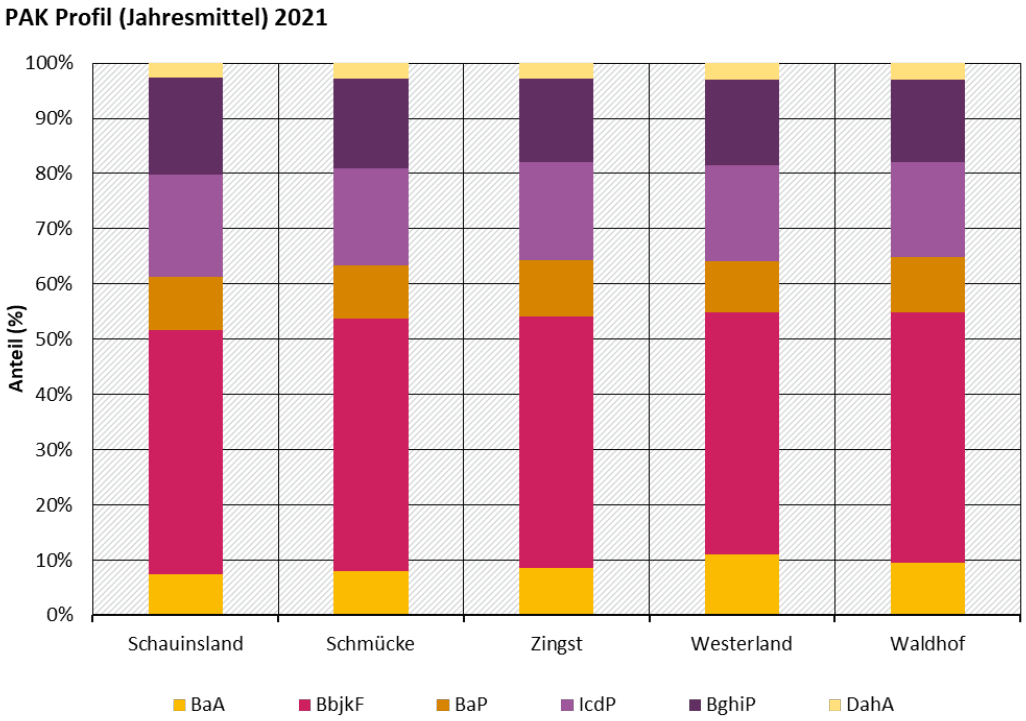
Auch wenn Phenanthren in der Deposition einen nicht unerheblichen Anteil von ca. 20% (Westerland bis ca. 30 %) aufweist, ist das Spektrum der hier untersuchten PAK im Vergleich zur Außenluft nicht Phenanthren-dominiert (exemplarisch dargestellt für 2021 in **Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.**). Anteile von 15% bis 20% werden auch für Fluoranthen und Benzo[b+j+k]fluorathen gefunden. Insgesamt tragen schwerflüchtige PAK in der Deposition zu deutlich höheren Anteilen (ca. 50 %) an der Gesamtsumme bei als in der Außenluft (<20%). Werden nur die Anteile der schwerflüchtigen PAK an der Summe der schwerflüchtigen PAK betrachtet, ist kein ausgeprägter Unterschied zwischen Deposition und Außenluft erkennbar (exemplarisch dargestellt für 2021 in Abbildung 23).

Abbildung 22: PAK-Spektrum aller untersuchten PAK basierend auf Jahresmittelwerten von Depositionsproben im Jahr 2021



Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 23: Spektrum der schwerflüchtigen PAK basierend auf Jahresmittelwerten von Depositionsproben im Jahr 2021



Quelle der Abbildung: ANECO

3.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

PCB sind in der Stockholm Konvention über persistente organische Schadstoffe als POP im Anhang A (Eliminierung) sowie Anhang C (unbeabsichtigte Produktion) aufgeführt (UNEP, 2024). Sie sind Bestandteile des POP Protokolls der UNECE CLRTAP (UNECE, 1998) und werden als schädliche Substanzen sowohl in der Konvention zum Schutz der marinen Umwelt der Ostsee-Region (Helsinki Commission, HELCOM) als auch in der Konvention zum Schutz der marinen Umwelt des Nordostatlantiks (OSPAR Convention) überwacht bzw. sind dort als prioritäre Schadstoffe aufgeführt (HELCOM, 2024; OSPAR, 2024a, 2024b).

PCB wurden von den 1930er bis in die 1980er Jahre als technische Gemische unterschiedlicher Chlorierungsgrade gezielt hergestellt und vermarktet. Aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften wurden PCB weltweit für eine breite Palette von Anwendungen eingesetzt, vor allem als Isoliermaterial und flammhemmende Wärmeaustauschflüssigkeit in Transformatoren, elektrischen Kondensatoren und anderen elektrischen Geräten, als Hydraulikflüssigkeit oder in offenen Anwendungen z. B. als Zusatzstoffe in Farben, Durchschreibepapier und Kunststoffen (UNEP, 2024). Studien zeigen, dass es auch unabsichtlich produzierte PCB-Kongenere aus Quellen ohne Einfluss technischer Gemische gibt. Diese Quellen sind beispielsweise Farbpigmente, Silikonkautschuk, Löschschäumen, Asphalt-Haft- und Trennmitteln oder Herbiziden (UBA, 2021).

PCB kommen in der Umwelt immer als Mischung verschiedener Kongenere vor. Von den 209 möglichen PCB-Kongeneren werden im Luftmessnetz des UBA die sechs wichtigen Verbindungen der technischen Gemische (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180) sowie zusätzlich PCB 118 untersucht.

Ein Bewertungsmaßstab dieser PCB für Außenluft oder Deposition ist nicht bekannt.

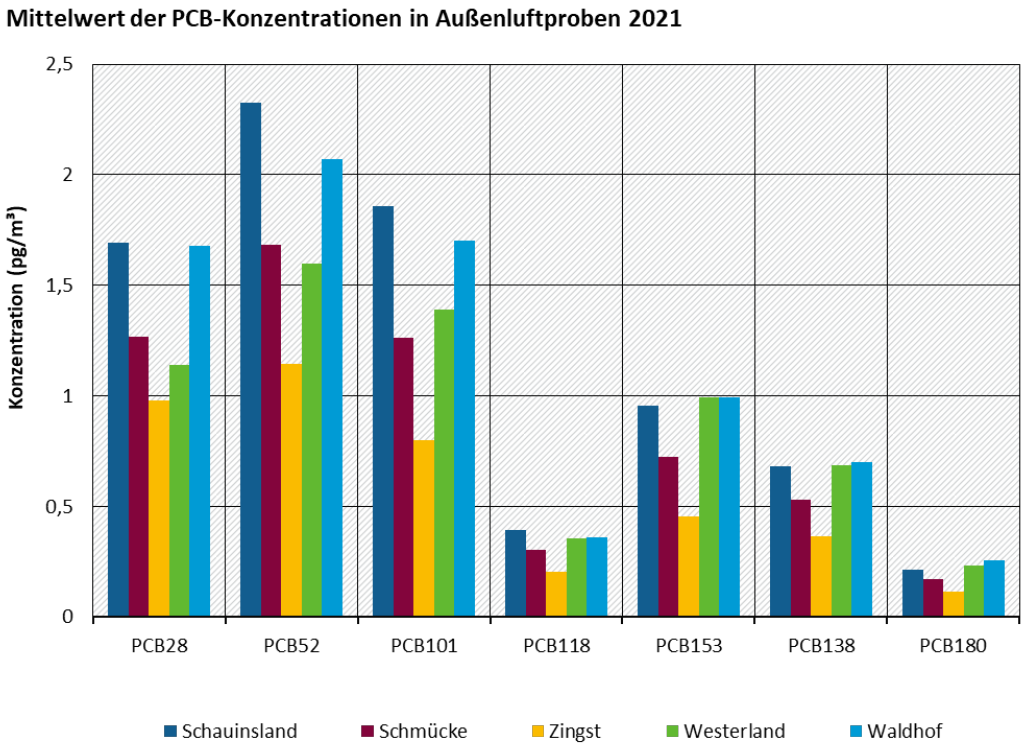
3.2.1 PCB in der Außenluft

Abbildung 24 bis Abbildung 27 zeigen die Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen der PCB in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 1 bis Tabelle A 4 zu finden.

Die Summenkonzentrationen der untersuchten PCB in der Außenluft im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 4,1 pg/m^3 (Zingst) und 8,1 pg/m^3 (Schauinsland), im Jahr 2022 zwischen 3,4 pg/m^3 (Zingst) und 8,9 pg/m^3 (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 4,0 pg/m^3 (Zingst) und 7,4 pg/m^3 (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 3,3 pg/m^3 (Zingst) und 6,0 pg/m^3 (Waldhof).

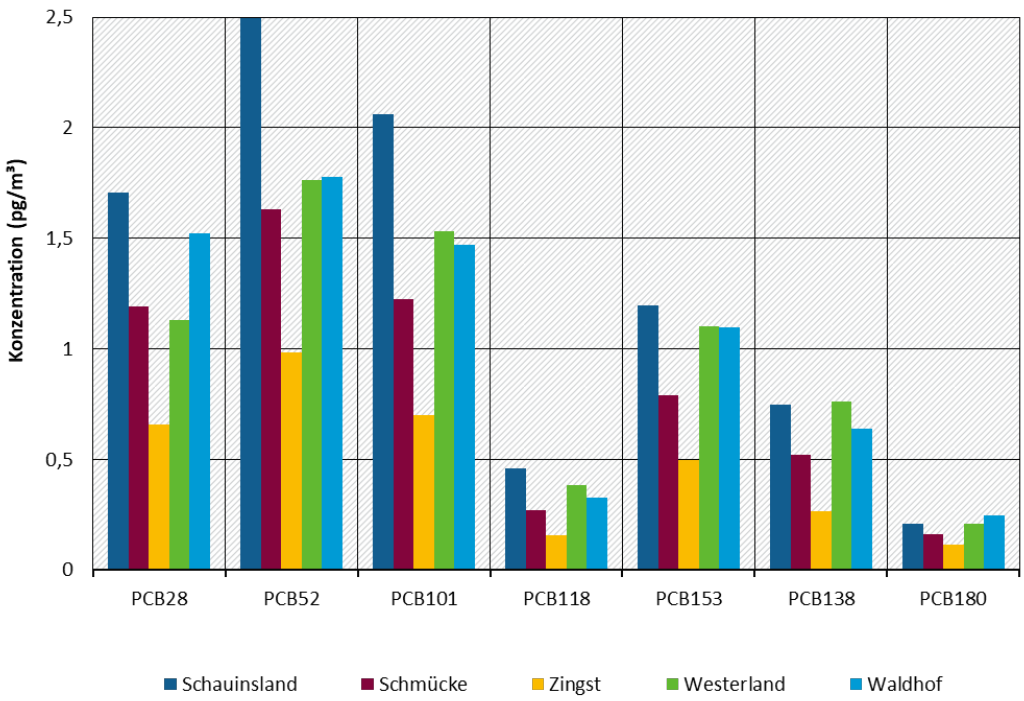
Der Verlauf der PCB-Außenluftkonzentrationen zeigt wie für PCB 153 exemplarisch für die letzten 10 Jahre in Abbildung 28 dargestellt die für PCB typischen jahreszeitlichen Schwankungen mit hohen Konzentrationen in den Sommermonaten und geringeren Konzentrationen in den Wintermonaten (Dreyer and Minkos, 2023). Dies ist vor allem auf die erhöhten Revolatilisierung der Verbindungen in der warmen Jahreszeit zurückzuführen.

Abbildung 24: Übersicht über die PCB-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021)



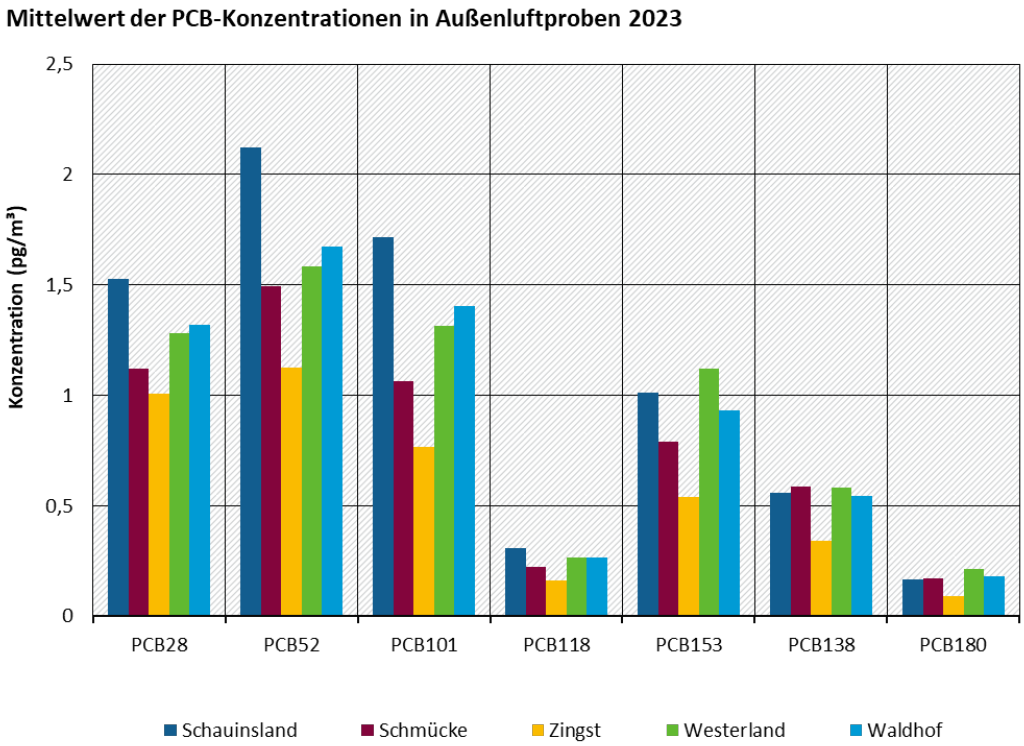
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 25: Übersicht über die PCB-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte)



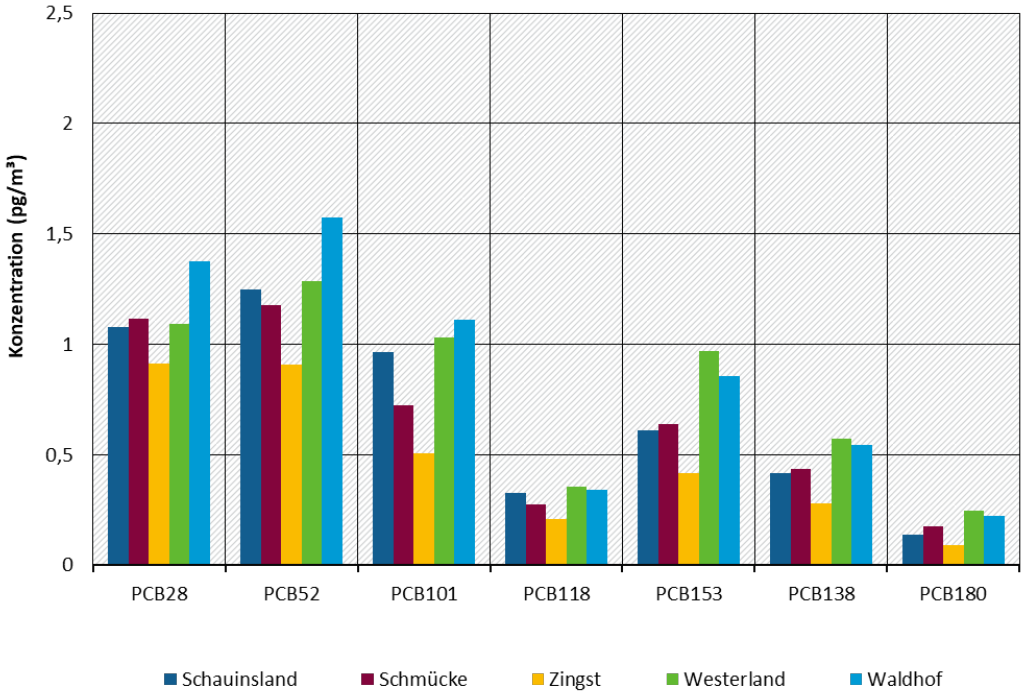
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 26: Übersicht über die PCB-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte)



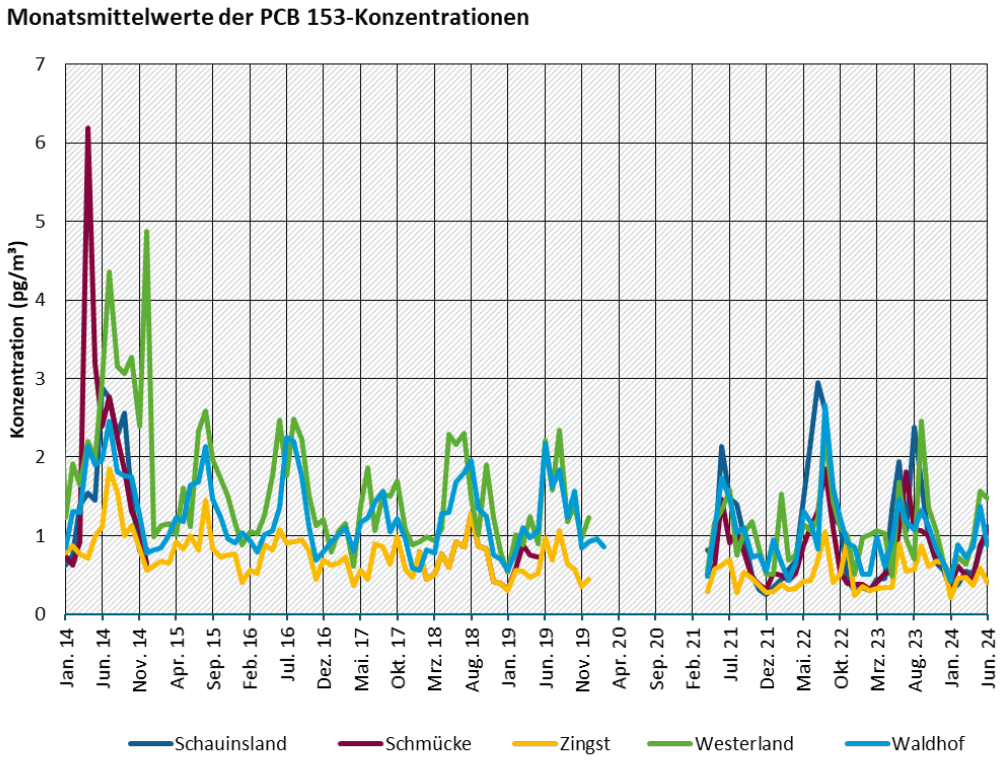
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 27: Übersicht über die PCB-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024)



Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 28: Verlauf der PCB 153-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



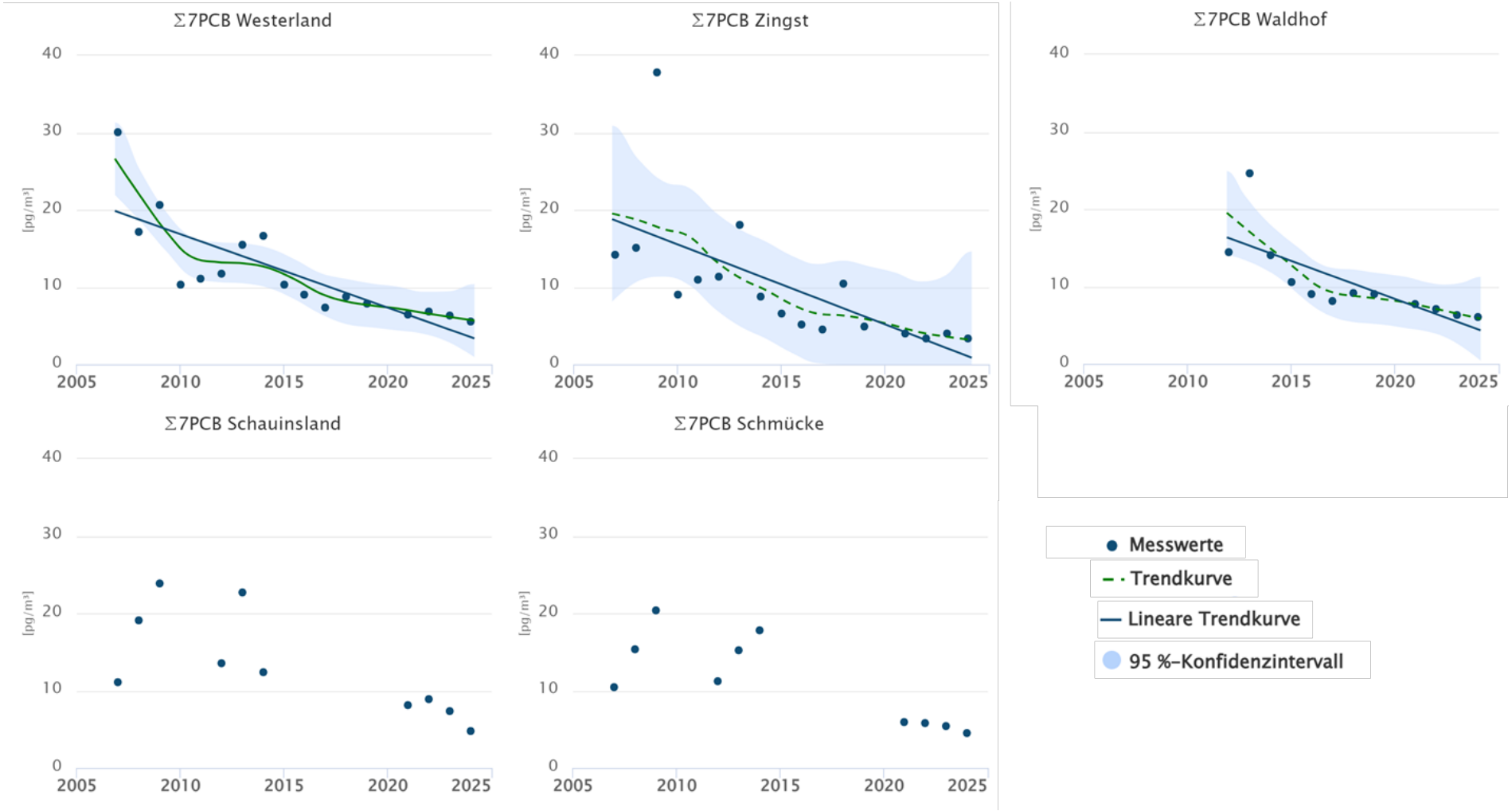
Quelle der Abbildung: ANECO

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 2007 ist exemplarisch für die sieben untersuchten PCB in Abbildung 29 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet sinken die PCB-Konzentrationen signifikant für die Messstation Westerland, Zingst und Waldhof mit jeweils ca. -1 pg/m^3 pro Jahr ($p<0,01$, linearer Ansatz). Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Konzentrationen geringer als in der Vergangenheit. Dies deckt sich mit Befunden weiterer europäischer Messstationen, an denen seit den 1990er Jahren PCB-Konzentrationen sinken, wenn auch mit geringeren Raten in der jüngeren Vergangenheit (UNEP, 2021).

In Abbildung 30 werden Jahresmittel von PCB-Konzentrationen der UBA-Messstationen verglichen mit PCB-Jahresmittelwerten ausgewählter EMEP-Stationen aus Nachbarstaaten. Es zeigt sich, dass Jahresmittelwerte deutscher Messstationen in einem ähnlichen Bereich liegen wie die der tschechischen Messstation Kosetice während nördlich gelegene EMEP-Messstationen geringere Werte aufweisen.

Geographisch bedingte PCB-Konzentrationsunterschiede zwischen den UBA-Messstationen treten nicht deutlich hervor. Lediglich die Messstation Zingst weist sowohl für Monatswerte als auch für Jahreswerte oft die geringsten Außenluftkonzentrationen auf. Die winterliche Entkopplung der Mittelgebirgs-Stationen Schmücke und Schauinsland von bodennahen Quellen hat keinen deutlichen Einfluss auf die Außenluftkonzentrationen, da Maximalwerte von PCB im Gegensatz zu PAK in der warmen Jahreszeit auftreten.

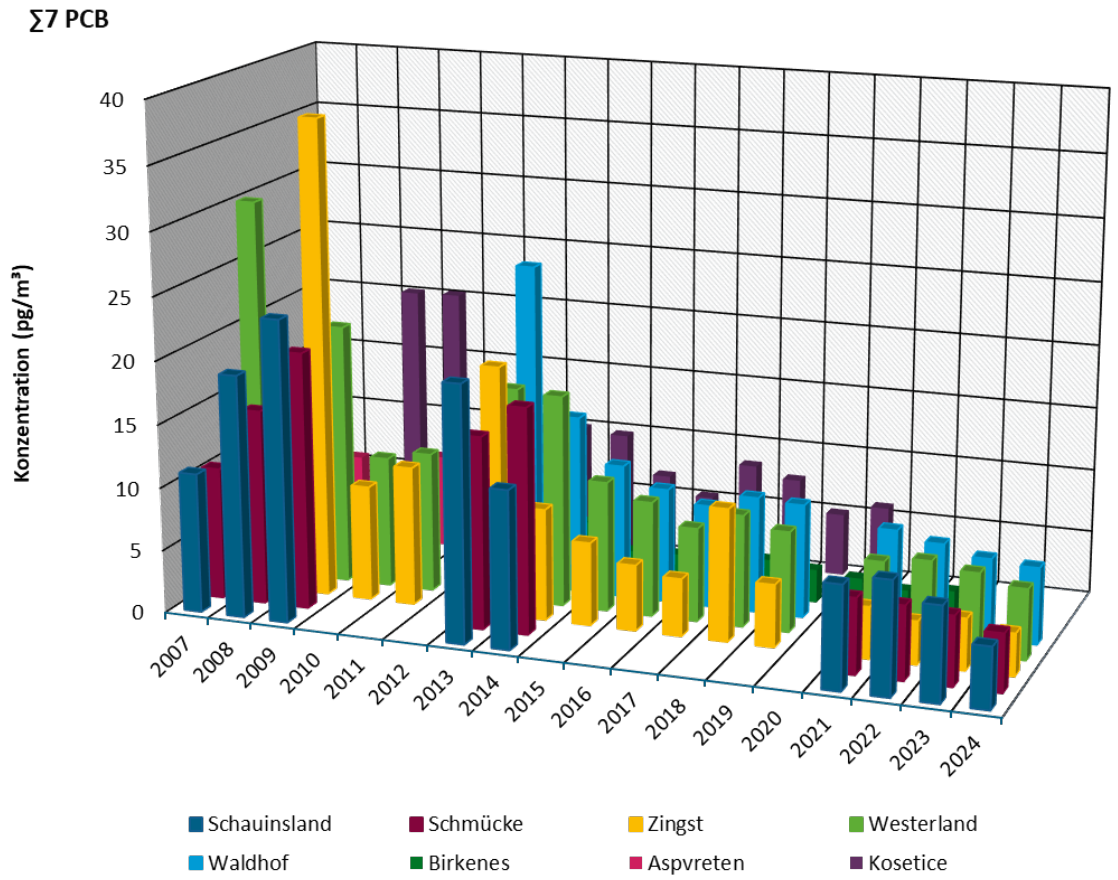
Abbildung 29: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der Σ7PCB-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007



Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Keine Linie: Trendanalyse nicht möglich. Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Grüne Linie: Nichtlineare Trendanalyse. Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024

Quelle der Abbildung: ANECO

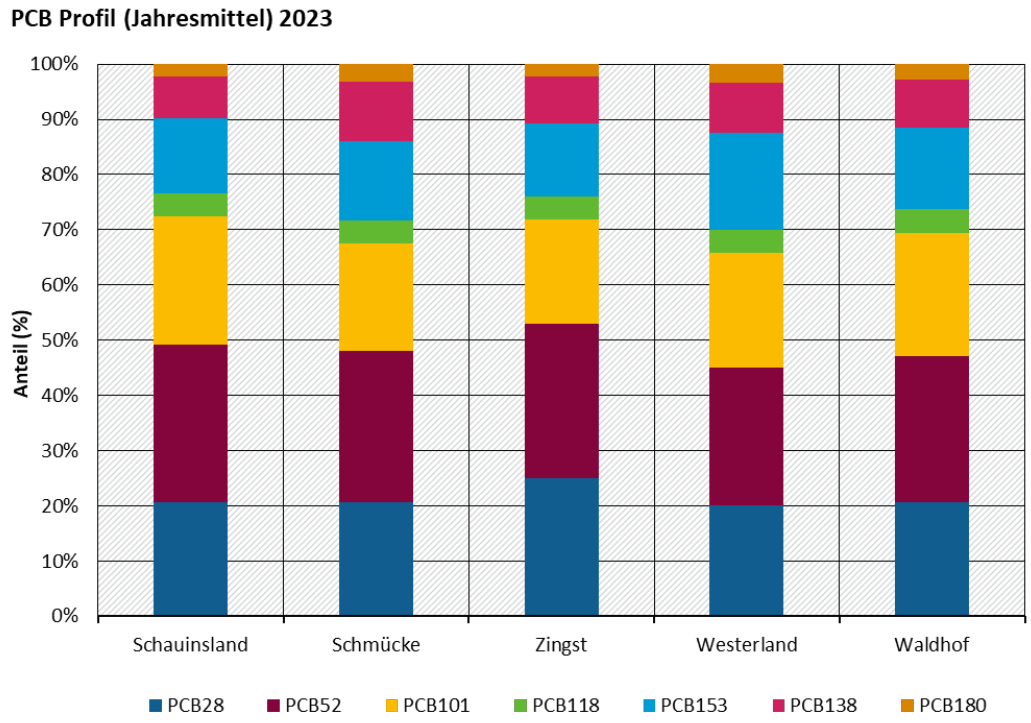
Abbildung 30: Verlauf der Jahresmittelwerte der PCB-Konzentrationen (Summe der 7 PCB) im UBA Messnetz seit 2007 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen



EMEP-Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas *et al.*, 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024)
Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

Das Substanzspektrum der hier untersuchten PCB ist exemplarisch für das Jahr 2023 in Abbildung 31 dargestellt und ist an allen Messstationen ähnlich, wobei in Westerland etwas geringere Anteile von PCB 28 und PCB 52 auftreten.

Abbildung 31: PCB-Spektrum basierend auf Jahresmittelwerten von Außenluftproben im Jahr 2023



Quelle der Abbildung: ANECO

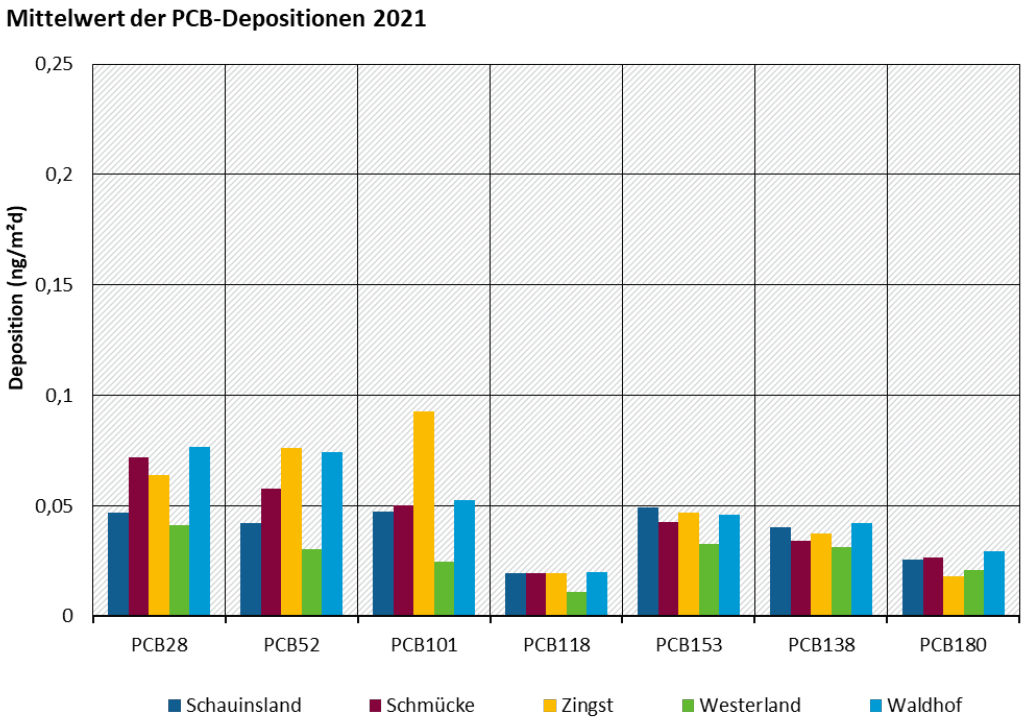
3.2.2 PCB in der Deposition

Abbildung 32 bis Abbildung 35 zeigen die Jahresmittelwerte der PCB Depositionsraten in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist Tabelle A 5 bis Tabelle A 8 zu finden.

Die Depositionsraten der Summe der untersuchten PCB im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,19 ng/m²d (Westerland) und 0,35ng/m²d (Zingst), im Jahr 2022 zwischen 0,15 ng/m²d (Westerland) und 0,56 ng/m²d (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 0,22 ng/m²d (Zingst) und 0,41 ng/m²d (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,19 ng/m²d (Zingst) und 0,77 ng/m²d (Schauinsland).

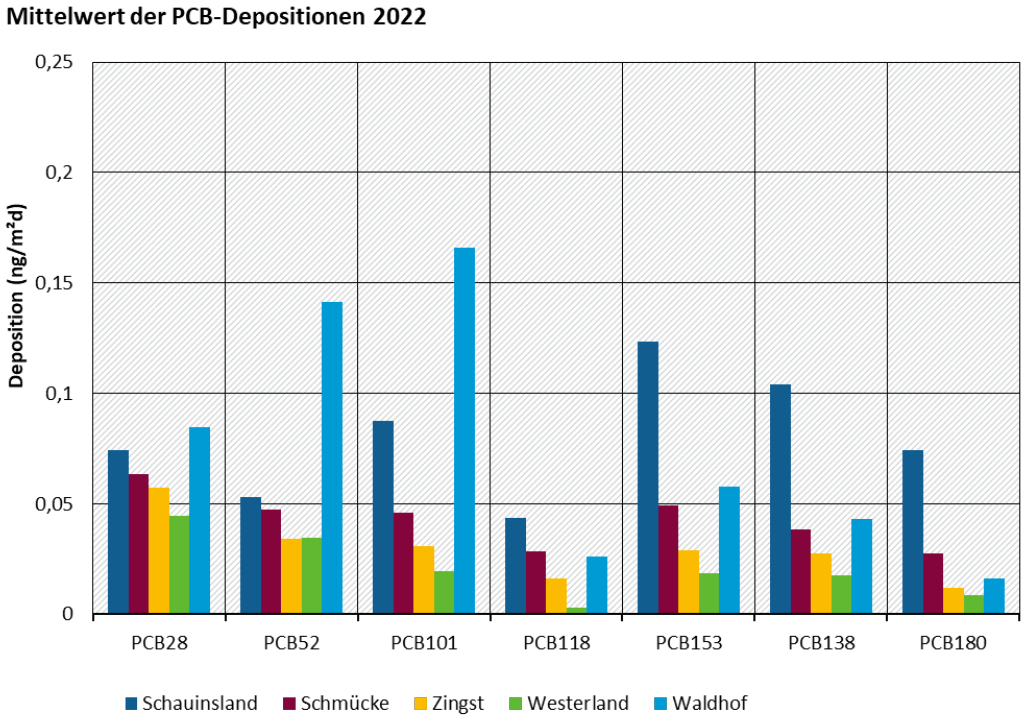
Der Verlauf der PCB-Depositionsraten zeigt wie für PCB 153 exemplarisch für die letzten 10 Jahre in Abbildung 36 dargestellt keinen einheitlichen saisonalen Verlauf. Zum Teil sind, ähnlich wie zu den PCB-Außenluftkonzentrationen, höhere Werte in den Sommermonaten erkennbar. Es überwiegen jedoch Depositionsraten nahe der Bestimmungsgrenze, welche von jahreszeitlich unabhängigen Einzelereignissen mit höheren PCB-Depositionen unterbrochen werden.

Abbildung 32: Übersicht über die PCB-Depositionen im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021)



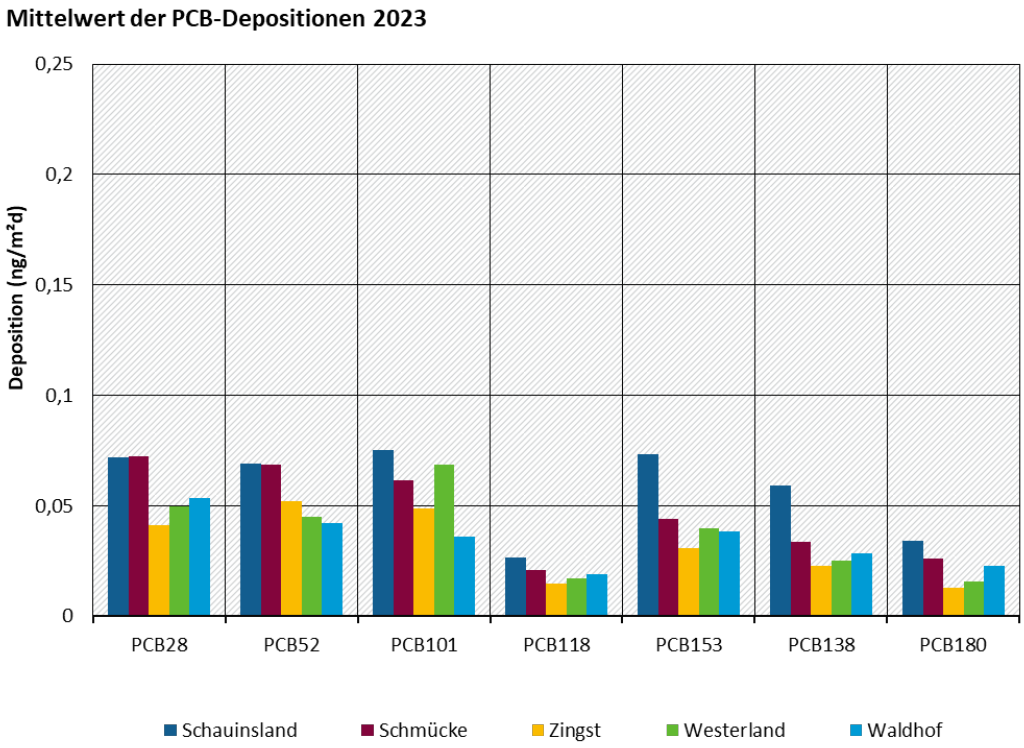
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 33: Übersicht über die PCB-Depositionen im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte)



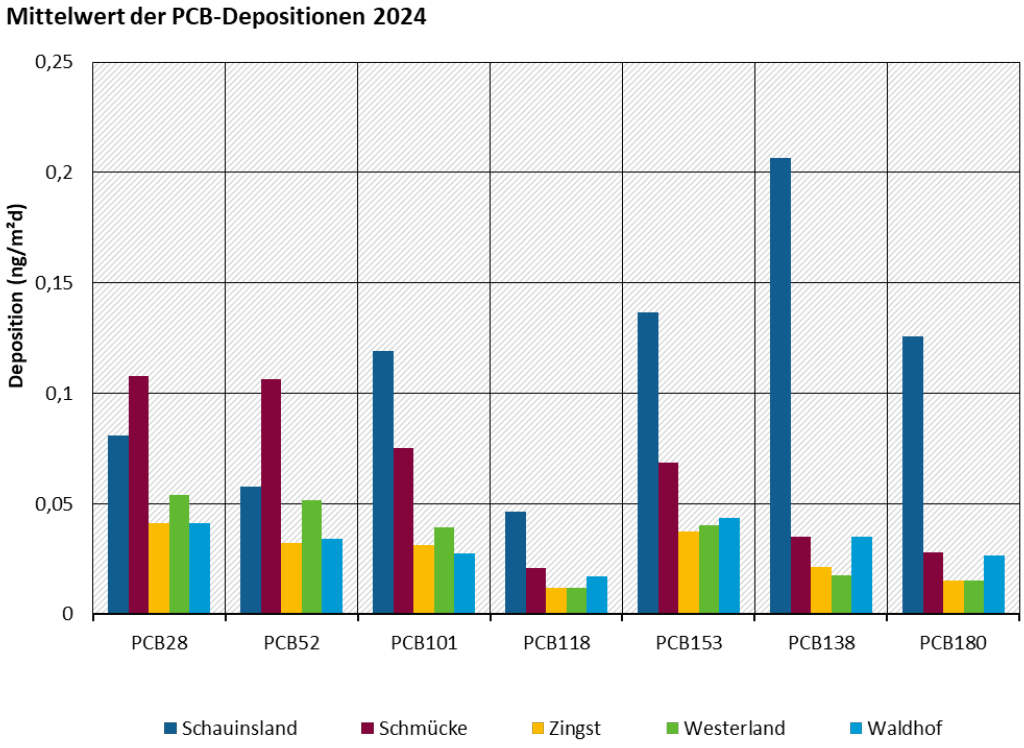
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 34: Übersicht über die PCB-Depositionen im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte)



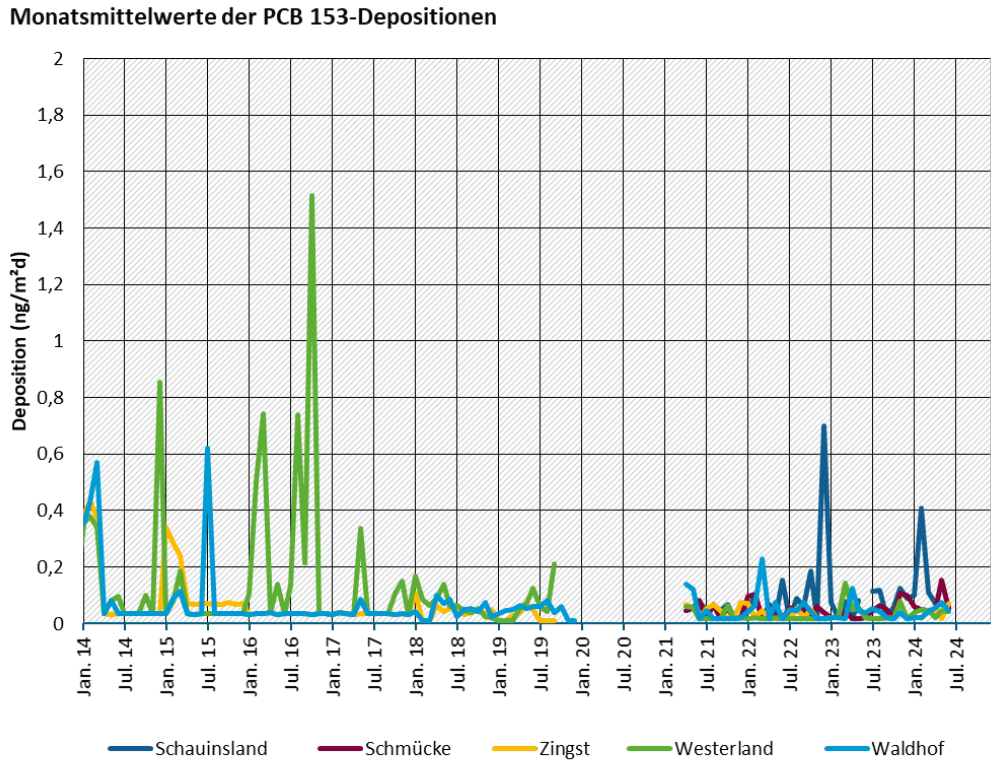
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 35: Übersicht über die PCB-Depositionen im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024)



Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 36: Verlauf der PCB 153-Depositionen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



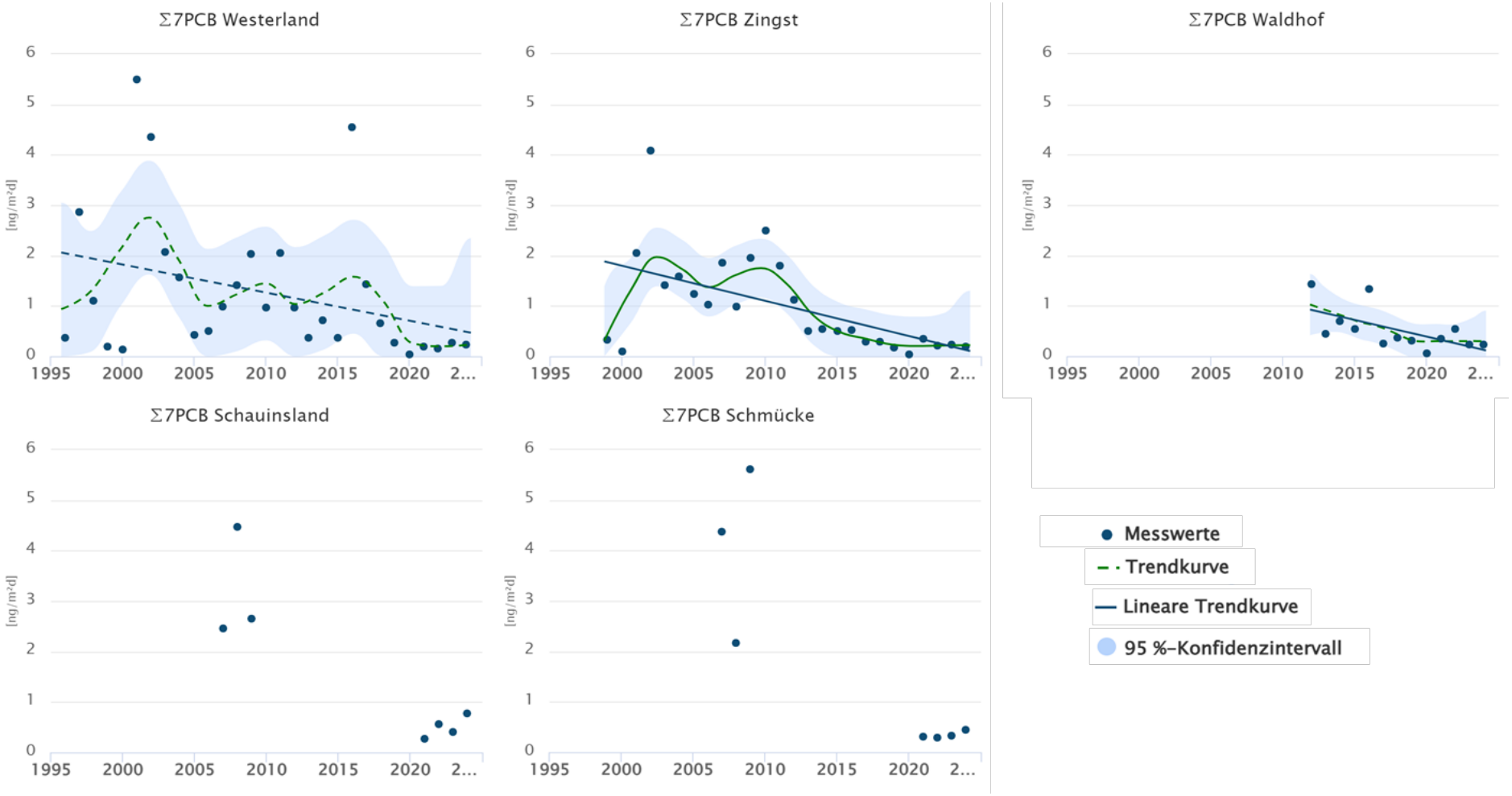
Daten bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 1996 ist exemplarisch für sieben untersuchten PCB in Abbildung 37 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet sinken die PCB-Depositionsraten. Signifikant ist die Reduktion der Depositionsraten jedoch nur für die Messstationen Zingst und Waldhof mit jeweils ca. -0,07 ng/m^{3}d pro Jahr ($p<0,05$, linearer Ansatz) über den jeweiligen gesamten Messzeitraum. An der Messstation Westerland schwanken die Depositionsraten stark und der sinkende Trend ist statistisch nicht signifikant. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Depositionsraten geringer als in der Vergangenheit. Sinkende PCB-Depositionsraten wurden auch an weiteren europäischen Messstationen gefunden (Abbildung 38).

In Abbildung 38 werden Jahresmittel von PCB-Depositionsraten der UBA-Messstationen verglichen mit PCB-Jahresmittelwerten ausgewählter EMEP-Stationen aus Nachbarstaaten Deutschlands. Jahresmittelwerte der hier betrachteten EMEP-Stationen liegen in der gleichen Größenordnung wie die der UBA-Messstationen. Sofern an den Messstationen Schmücke und Schauinsland PCB untersucht wurden, fallen vergleichsweise höhere Belastungen an diesen Messstationen auf. In der jüngeren Vergangenheit gleichen sich die Jahresmittelwerte der deutschen Messstationen und der hier betrachteten EMEP-Stationen zunehmend an.

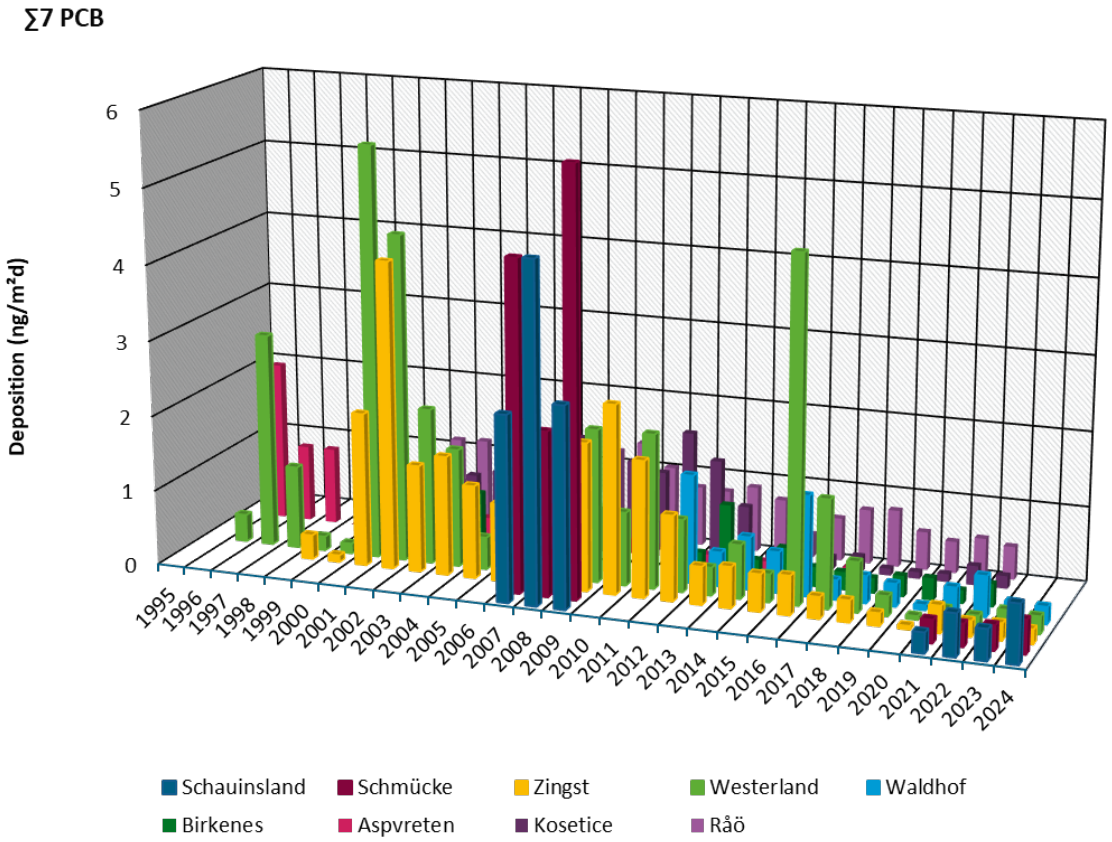
Geographische Unterschiede zwischen den UBA-Messstationen treten für PCB-Depositionen vor allem in der Vergangenheit auf, wobei insbesondere an den Mittelgebirgsstationen Schauinsland und Schmücke höhere Werte ermittelt wurden. In den letzten vier Jahren (aktuell betrachteter Messzeitraum) ist dies weniger deutlich und nicht in jedem Jahr erkennbar. Ein statistischer Zusammenhang zwischen Niederschlagsmengen und Depositionsraten ist nicht erkennbar.

Abbildung 37: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der Σ7PCB-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996



Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Daten vor 2007 aus (EMEP, 2018). Daten von 1996 bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 38: Verlauf der Jahresmittelwerte der Σ7PCB-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen



UBA-Daten vor 2007 und EMEP-Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas et al., 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024). UBA-Daten von 1996 bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Das Substanzspektrum der hier untersuchten PCB ist exemplarisch für das Jahr 2023 in Abbildung 39 dargestellt und ist an allen Messstationen ähnlich. Im Vergleich zur Außenluft kann ein höherer Anteil von PCB 180 beobachtet werden.

Abbildung 39: PCB-Spektrum basierend auf Jahresmittelwerten von Depositionsproben im Jahr 2021



Quelle der Abbildung: ANECO

3.3 Hexachlorcyclohexan (HCH)

Hexachlorcyclohexan wurde global als Insektizid verwendet, wobei zwei Formulierungen verfügbar waren: (1) Technisches HCH als Mischung aus verschiedenen Isomeren, überwiegend alpha (α)-HCH (60-70%), beta (β)-HCH (5-12%)-, gamma (γ)-HCH (10-15%), delta (δ)-HCH and epsilon (ε)-HCH und (2) Lindan mit fast 100 % γ-HCH als aktive Substanz (UNEP, 2021, 2024). HCH ist mit den Isomeren α-HCH, β-HCH und γ-HCH in der Stockholm Konvention über persistente organische Schadstoffe als POP im Annex A (Eliminierung; im Fall von Lindan mit spezifischen Ausnahmen) aufgeführt (UNEP, 2024). HCH ist ebenfalls Bestandteil des POP Protokolls der UNECE CLRTAP (UNECE, 1998) und wird in der OSPAR Konvention in der Liste prioritärer Schadstoffe geführt (OSPAR, 2024b).

Lindan wurde als Breitbandinsektizid zur Saatgut- und Bodenbehandlung, für Blattanwendungen, zur Behandlung von Bäumen und Holz sowie gegen Ektoparasiten in der Veterinär- und Humanmedizin eingesetzt. Die Produktion von Lindan ist in den letzten Jahren stark zurückgegangen und es sind nur noch wenige Länder bekannt, in denen Lindan produziert wird (UNEP, 2024). Bei der Herstellung von Lindan fallen große Mengen von anderen HCH-Isomeren als Nebenprodukte an (für jede produzierte Tonne Lindan etwa 6-10 Tonnen), darunter auch α- und β- HCH (UBA, 2024a; UNEP, 2024). Die absichtliche Verwendung von α-HCH und β-HCH als Insektizid wurde vor Jahren eingestellt (UNEP, 2024). In Deutschland

wurden Lindan-haltige Mittel insbesondere auf dem Gebiet der ehemaligen DDR bis 1989 in baulichen Holzkonstruktionen verbreitet eingesetzt (UBA, 2024a).

HCH kommt in der Umwelt immer als Gemisch verschiedener Isomere vor, wobei in der Außenluft überwiegend α-HCH und γ-HCH gefunden werden und β-HCH meist unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt (UNEP, 2021). Im Luftmessnetz des UBA werden α-HCH und γ-HCH untersucht.

Ein Bewertungsmaßstab für HCH in der Außenluft oder Deposition ist nicht bekannt.

3.3.1 HCH in der Außenluft

Abbildung 40 bis Abbildung 43 zeigen die Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen von α-HCH und γ-HCH in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 1 bis Tabelle A 4 zu finden.

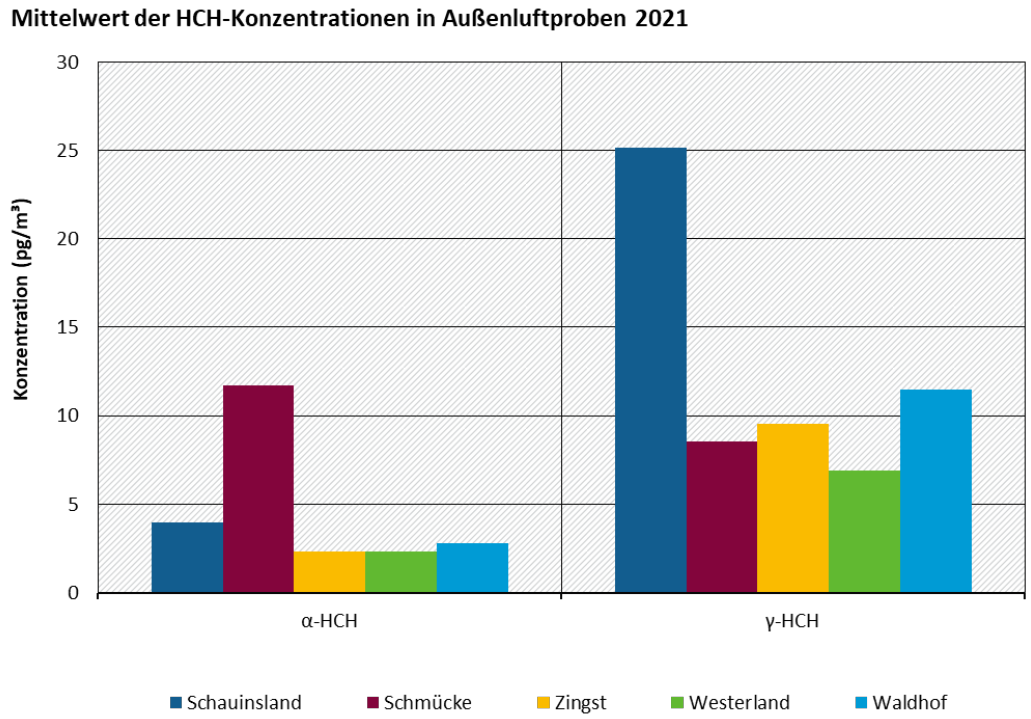
Die Außenluftkonzentrationen von α-HCH im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 2,3 pg/m^3 (Zingst) und 11,7 pg/m^3 (Schmücke), im Jahr 2022 zwischen 2,1 pg/m^3 (Zingst) und 6,3 pg/m^3 (Schmücke), im Jahr 2023 zwischen 2,1 pg/m^3 (Zingst) und 21,5 pg/m^3 (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 2,2 pg/m^3 (Westerland) und 19,5 pg/m^3 (Schmücke). Auffallend sind die deutlich höheren Werte an der Messstation Schmücke.

Die Außenluftkonzentrationen von γ-HCH im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 6,9 pg/m^3 (Westerland) und 25,1 pg/m^3 (Schauinsland), im Jahr 2022 zwischen 7,0 pg/m^3 (Westerland, Zingst) und 20,1 pg/m^3 (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 4,9 pg/m^3 (Westerland) und 14,8 pg/m^3 (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 4,6 pg/m^3 (Westerland) und 15,6 pg/m^3 (Schauinsland). Auffallend sind die deutlich höheren Werte an der Messstation Schauinsland, die vermutlich aus der räumlichen Nähe der Messstation zu potentiellen γ-HCH Quellen in Südwesteuropa resultieren (Eckhardt *et al.*, 2009; UNECE, 2010).

Das Verhältnis von α-HCH zu γ-HCH kann verwendet werden, um die Quelle des HCH (technisches HCH vs. Lindan) abzugrenzen. Ein Verhältnis von 4 bis 7 kann dabei als Ergebnis des unfraktionierten Lufttransports von technischem HCH erwartet werden (UNECE, 2010). An den Messstationen Schauinsland, Zingst, Westerland und Waldhof liegt das Verhältnis von α-HCH zu γ-HCH bei <0,5 und deutet daher auf einen hohen Lindan-Anteil als Quelle. An der Messstation Schmücke liegt das Verhältnis von α-HCH zu γ-HCH im aktuell betrachteten Messzeitraum zwischen 1 (2022) und 3,6 (2023) und deutet auf vermehrte Anteile von technischem HCH als Quelle hin. Höhere Verhältnisse in Luft können auch aus einer präferierten Volatilisierung von α-HCH, des verringerten OH-Radikal initiierten Abbaus von α-HCH, oder der selektiven Auswaschung von γ-HCH durch Regen resultieren (UNECE, 2010), erklären jedoch nicht den Unterschied zwischen Ergebnissen an der Messstation Schmücke im Vergleich zu den anderen UBA-Messstationen.

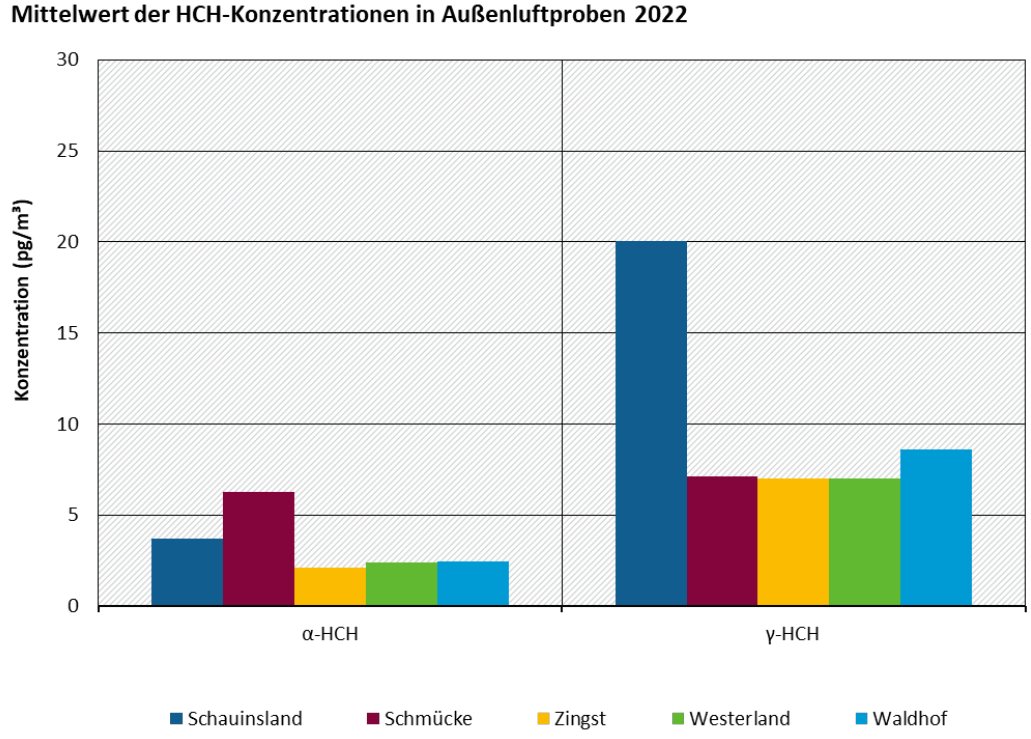
Der Verlauf der HCH-Außenluftkonzentrationen zeigt, wie für γ-HCH exemplarisch für die letzten 10 Jahre in Abbildung 44 dargestellt, die für HCH typischen jahreszeitlichen Schwankungen mit hohen Konzentrationen in den Sommermonaten und geringeren Konzentrationen in den Wintermonaten (UNECE, 2010). Dies ist vor allem auf die erhöhten Revolatilisierung der Verbindungen in der warmen Jahreszeit zurückzuführen.

Abbildung 40: Übersicht über die HCH-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021)



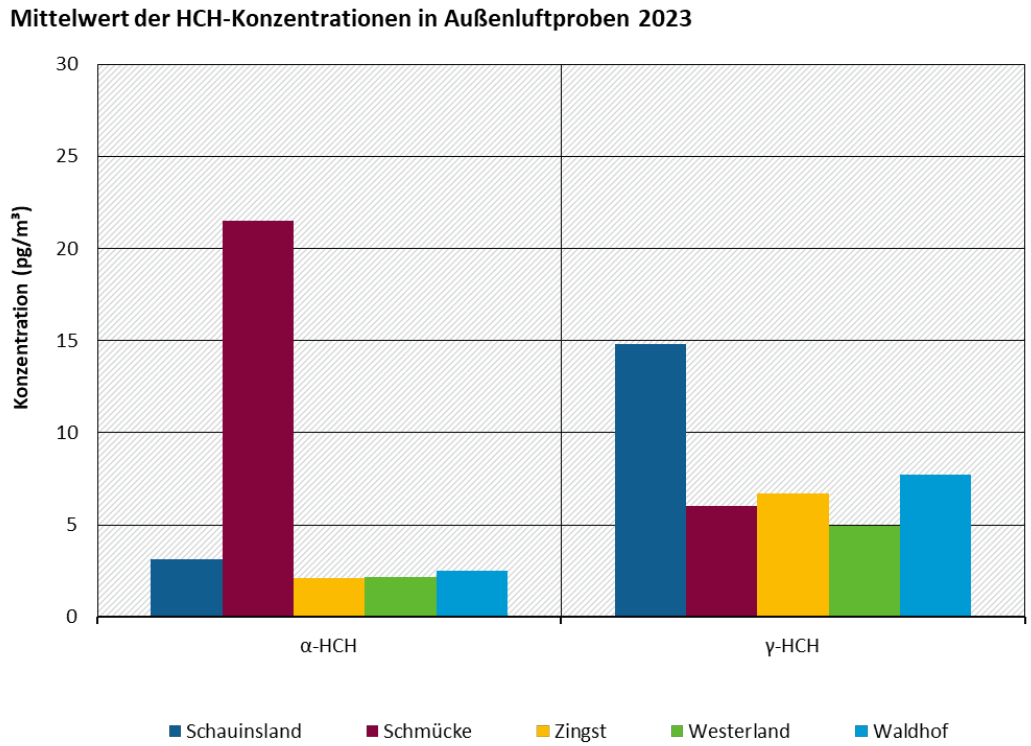
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 41: Übersicht über die HCH-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte)



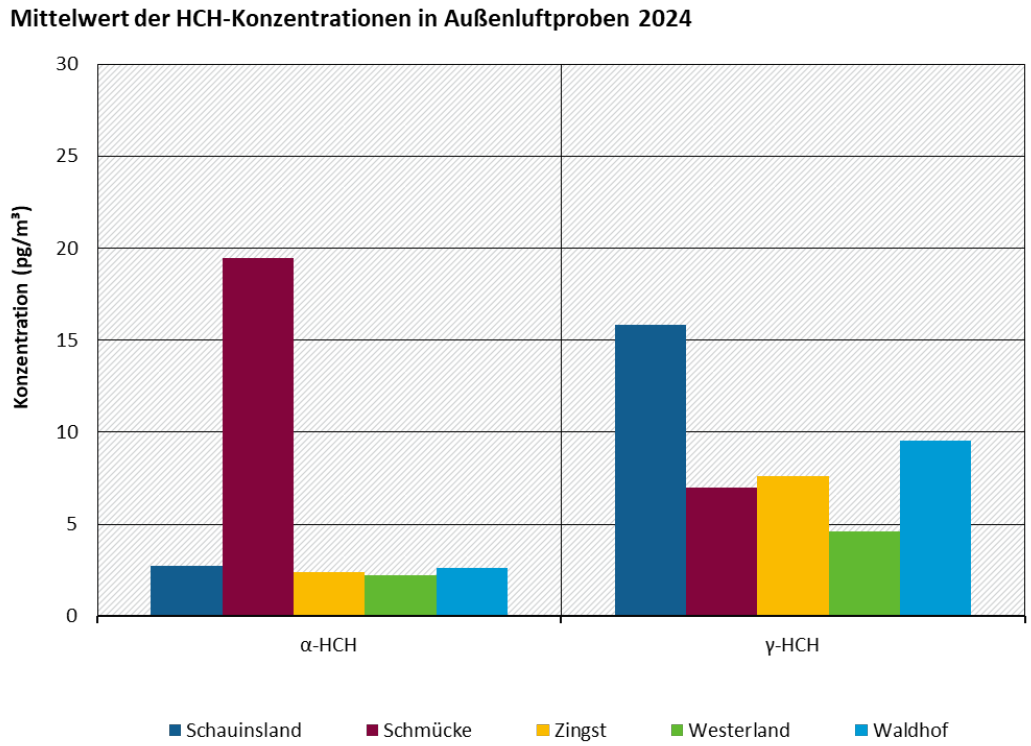
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 42: Übersicht über die HCH-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte)



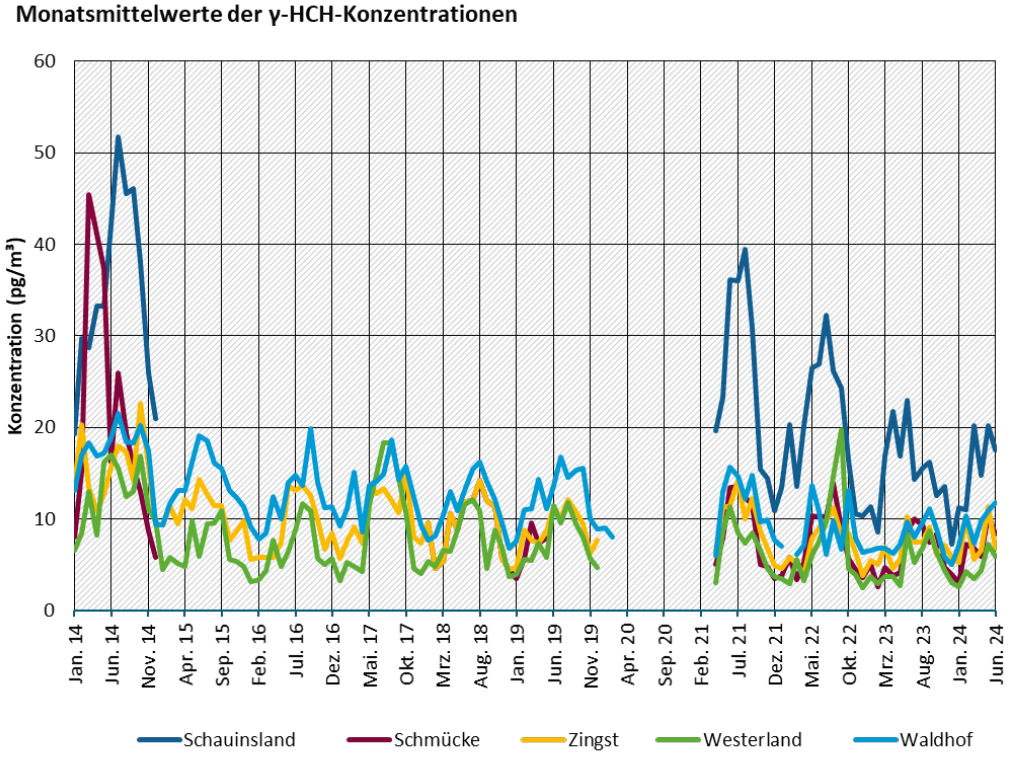
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 43: Übersicht über die HCH-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024)



Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 44: Verlauf der γ-HCH-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



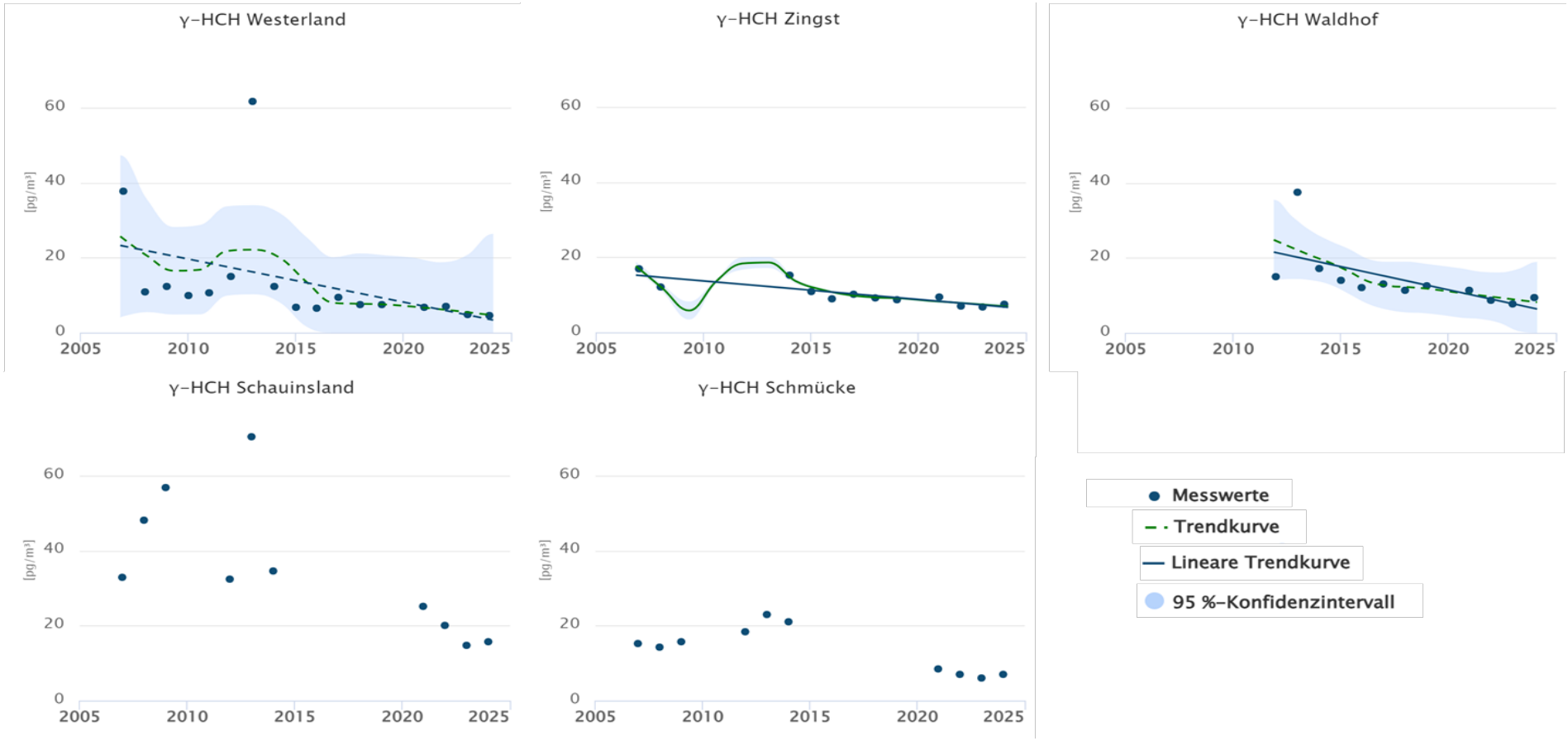
Quelle der Abbildung: ANECO

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 2007 ist exemplarisch für γ-HCH in Abbildung 45 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet sinken die γ-HCH-Konzentrationen signifikant für die Messstation Zingst und Waldhof mit ca. -0,5 pg/m^3 pro Jahr (Zingst) bis ca. -1,2 pg/m^3 pro Jahr (Waldhof) ($p<0,03$, linearer Ansatz). Für die Messstation Westerland ist die Konzentrationsreduktion statistisch nicht signifikant. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Konzentrationen geringer als in der Vergangenheit. Die Ergebnisse der Trendanalyse für die UBA-Messstationen denken sich mit Befunden weiterer europäischer Messstationen, an denen α-HCH- und γ-HCH-Konzentrationen meist sinken (UNEP, 2021).

In Abbildung 46 werden Jahresmittel von γ-HCH-Konzentrationen der UBA-Messstationen verglichen mit γ-HCH-Jahresmittelwerten ausgewählter EMEP-Stationen aus Nachbarstaaten. Hierbei fallen die Werte an den UBA-Messstationen im Vergleich etwas höher aus.

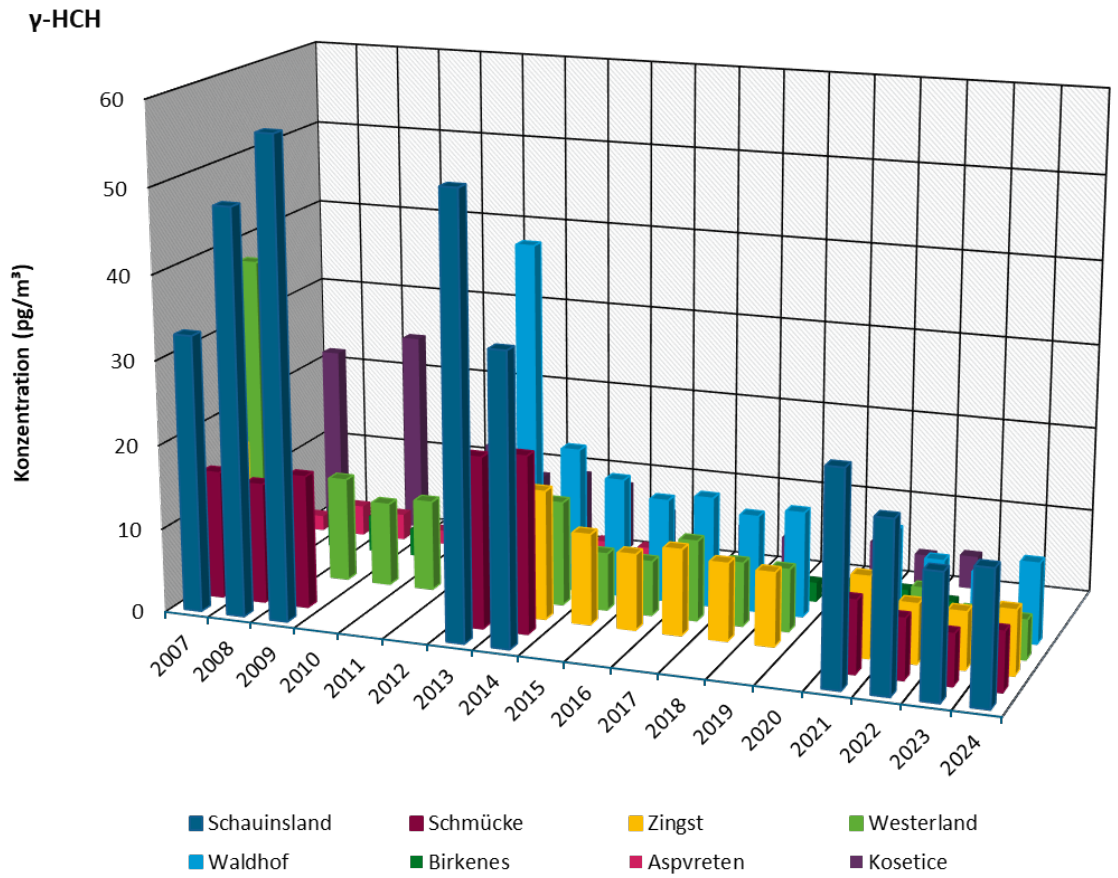
Geographisch bedingte Konzentrationsunterschiede zwischen den UBA-Messstationen betreffen wie oben beschrieben die Messtationen Schmücke (höhere α-HCH-Werte) und Schauinsland (höhere γ-HCH-Werte), letzteres vermutlich bedingt durch die vergleichsweise räumliche Nähe zu γ-HCH-Quellenregionen in Südwesteuropa (Eckhardt *et al.*, 2009; UNECE, 2010).

Abbildung 45: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der γ-HCH-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007



Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Keine Linie: Trendanalyse nicht möglich. Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Grüne Linie: Nichtlineare Trendanalyse. Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

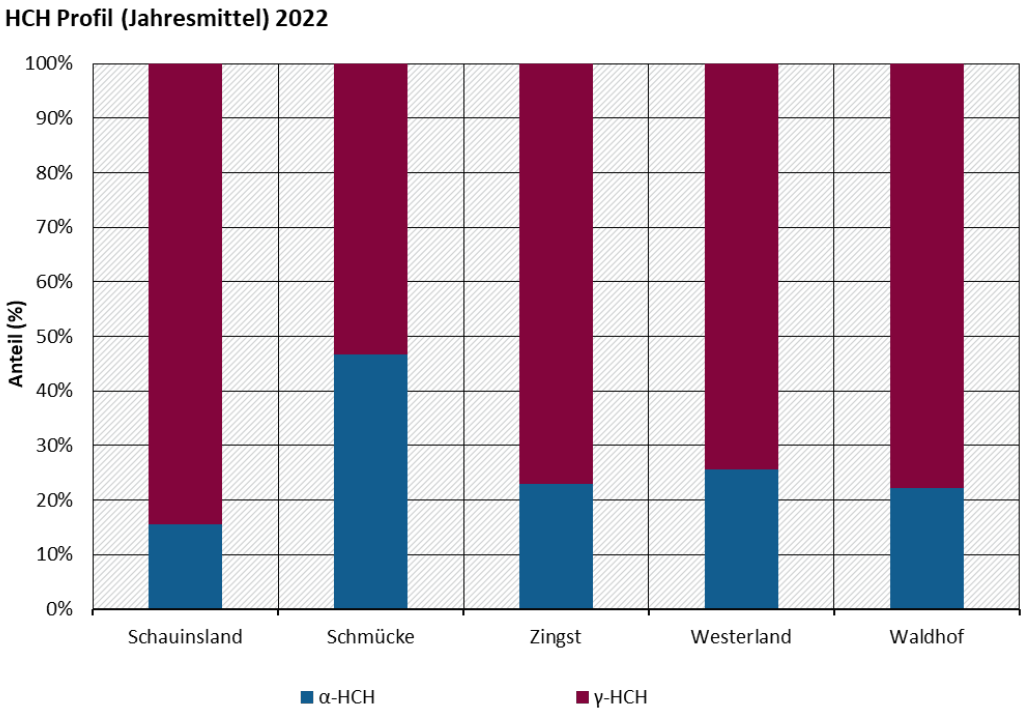
Abbildung 46: Verlauf der Jahresmittelwerte der γ-HCH-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen



Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas *et al.*, 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024)
Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

Das Substanzspektrum der hier untersuchten HCH ist exemplarisch für das Jahr 2022 in Abbildung 47 dargestellt. Auffälligkeiten ergeben sich an der Messstation Schmücke mit deutlich geringeren γ-HCH-Anteilen (22 % bis 53 %) im Vergleich zu den anderen UBA-Messstationen (67 % bis 86 %).

Abbildung 47: HCH-Spektrum basierend auf Jahresmittelwerten von Außenluftproben im Jahr 2022



Quelle der Abbildung: ANECO

3.3.2 HCH in der Deposition

Abbildung 48 bis Abbildung 52 zeigen die Jahresmittelwerte der Depositionsraten von α-HCH und γ-HCH in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 5 bis Tabelle A 8 zu finden.

Die Depositionsraten von α-HCH im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,1 ng/m²d (Zingst) und 0,4 ng/m²d (Schmücke), im Jahr 2022 zwischen 0,1 ng/m²d (Zingst) und 0,3 ng/m²d (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 0,1 ng/m²d (Zingst) und 1,4 ng/m²d (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,1 ng/m²d (Zingst, Westerland) und 0,7 ng/m²d (Schmücke). Auffallend sind die deutlich höheren Depositionsraten an der Messstation Schmücke (vor allem 2023 und 2024) sowie, wenn auch weniger stark ausgeprägt an der Messstation Schauinsland.

Die Depositionsraten von γ-HCH im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,5 ng/m²d (Zingst, Westerland) und 2,9 ng/m²d (Schauinsland), im Jahr 2022 zwischen 0,4 ng/m²d (Westerland) und 2,2 ng/m²d (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 0,4 ng/m²d (Westerland) und 2,6 ng/m²d (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,8 ng/m²d (Zingst, Westerland) und 2,1 ng/m²d (Schauinsland). In Analogie zu den γ-HCH-Außenluftkonzentrationen sind die deutlich höheren Depositionsraten an der Messstation Schauinsland auffallend, die vermutlich aus der räumlichen

Nähe der Messstation zu potentiellen γ-HCH Quellen in Südwesteuropa resultieren (Eckhardt *et al.*, 2009; UNECE, 2010).

Das Verhältnis von α-HCH zu γ-HCH kann verwendet werden, um die Quelle des HCH (technisches HCH vs. Lindan) abzugrenzen (s.o.). An allen UBA-Messstationen liegt das Verhältnis von α-HCH zu γ-HCH in der Deposition bei <0,5 und scheint auf einen hohen Lindan-Anteil als Quelle in der Deposition zu deuten. Erhöhte Werte für die Verhältnisse von α-HCH zu γ-HCH an der Messstation Schmücke (vgl. Außenluftbefunde) treten in der Deposition nicht bzw. nur wenig auffällig (2023) auf, was auch als Ergebnis der selektiven Auswaschung von γ-HCH durch Regen (UNECE, 2010) gewertet werden kann.

Der Verlauf der HCH-Depositionsraten zeigt wie für γ-HCH exemplarisch für die letzten 10 Jahre in Abbildung 52 dargestellt keine einheitlichen jahreszeitlichen Schwankungen mit hohen Werten in den Sommermonaten und geringeren Werten in den Wintermonaten. Dies steht im Gegensatz zu Befunden in Außenluftproben.

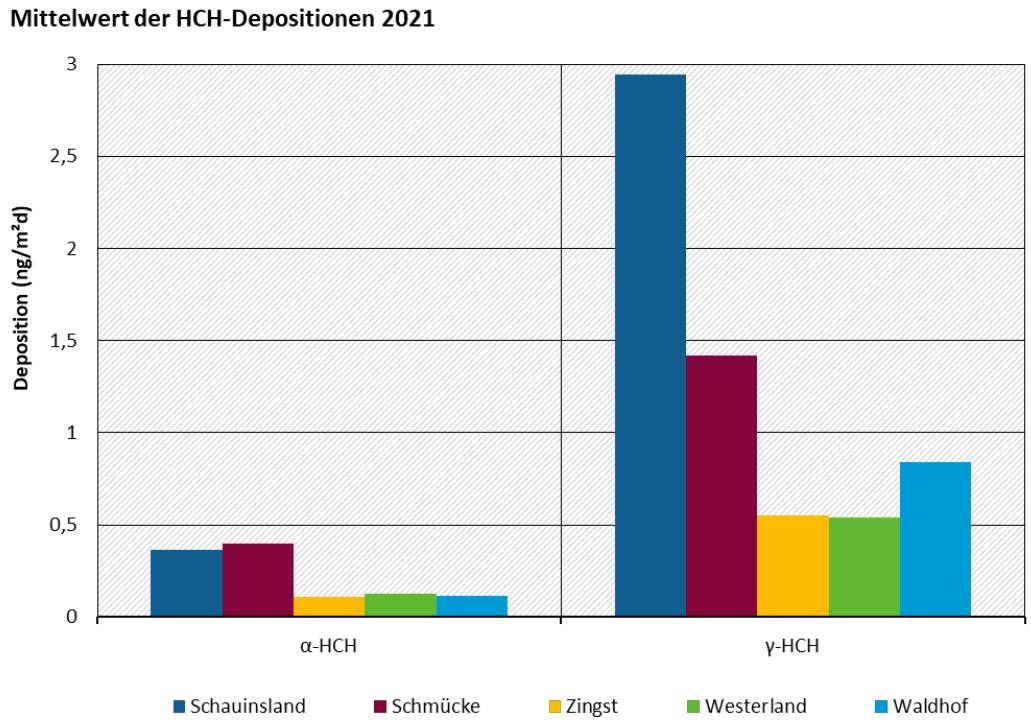
Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 1996 ist exemplarisch für γ-HCH in Abbildung 53 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet sinken die γ-HCH-Depositionsraten signifikant ($p<0,01$, linearer Ansatz) für die Messstationen Zingst (-0,2 ng/m^{3}d pro Jahr) und Westerland (ca. -0,3 ng/m^{3}d pro Jahr). Die Verringerung der Depositionsraten ist vor allem bis 2005 sehr stark und in den letzten 10 Jahren nicht mehr deutlich ausgeprägt. Da an der Messtation Waldhof erst 2012 mit den HCH Messungen begonnen wurde, ist hier keine signifikante Verringerung der Depositionsraten feststellbar. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Konzentrationen deutlich geringer als in der Vergangenheit. Sinkende γ-HCH-Depositionen wurden auch an weiteren europäischen Messstationen gefunden (Abbildung 38).

In Abbildung 46 werden Jahresmittel von γ-HCH-Depositionsraten der UBA-Messstationen verglichen mit γ-HCH-Jahresmittelwerten ausgewählter EMEP-Stationen aus Nachbarstaaten Deutschlands. Hierbei sind die Jahresmittelwerte der UBA-Messstationen meist etwas höher. Die niederländische Messstation De Zilk weist vor allem vor 2005 durch deutlich höhere Depositionsraten auf. Aktuelle Depositionsraten der EMEP-Station sind in einem ähnlichen Bereich wie Werte der Küsten-Messtationen im UBA-Messnetz.

Geographisch bedingte Unterschiede zwischen den UBA-Messstationen in Bezug auf HCH in der Deposition betreffen vor allem die Messstation Schauinsland mit höheren mittleren Depositionsraten für γ-HCH und im Jahr 2023 die Messstation Schmücke mit einer erhöhten mittleren Depositionsrate für α-HCH. Ein statistischer Zusammenhang zwischen Niederschlagsmengen und Depositionsraten ist bei Betrachtung des gesamten Messzeitraums nicht erkennbar. Bei Betrachtung des aktuellen Messzeitraums seit 2021 zeigen die beiden Mittelgebirgsmessstationen mit vergleichsweise hohen Niederschlagsmengen höhere α-HCH- und γ-HCH-Depositionsraten als die Flachlandstationen mit vergleichsweise niedrigen Niederschlagsmengen. Aber auch hier ist der der Zusammenhang statistisch nicht signifikant. Die unterschiedliche Dominanz der HCH-Isomere bei den Messstationen Schauinsland und Schmücke kann durch die Niederschlagsmenge nicht erklärt werden.

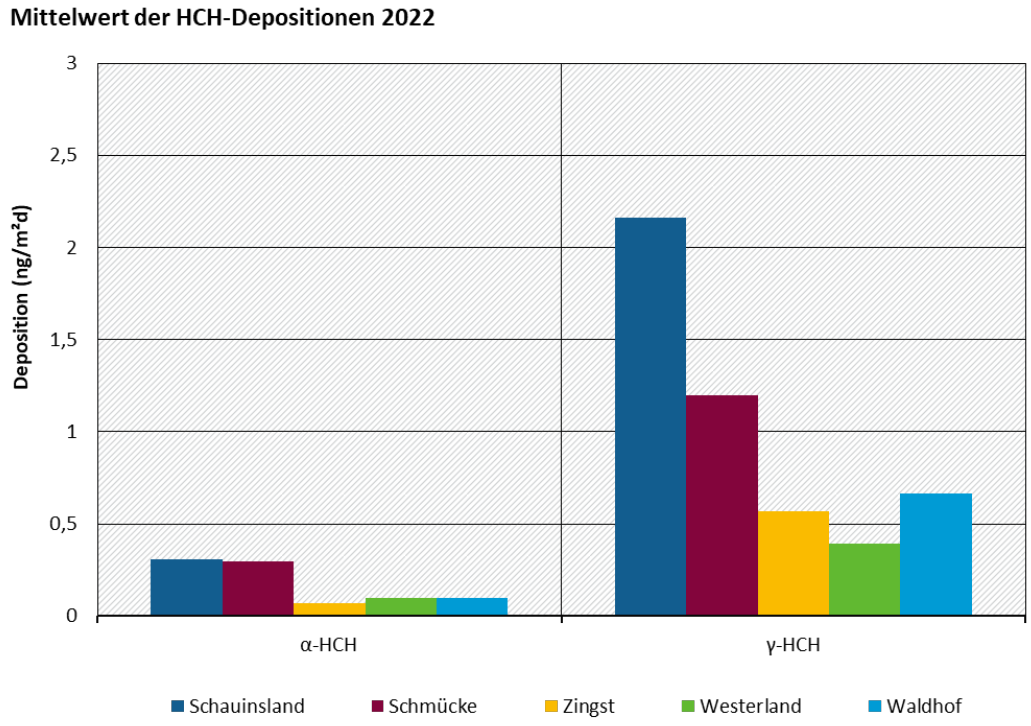
Das Substanzspektrum der hier untersuchten HCH in der Deposition ist exemplarisch für das Jahr 2022 in Abbildung 55 dargestellt. Unterschiede zwischen den Messstationen sind in der Regel gering mit α-HCH-Anteilen von ca. 10 % bis 20 %. Damit sind die Anteile von α-HCH in der Deposition an allen Messstationen geringer als in der Außenluft.

Abbildung 48: Übersicht über die HCH-Depositionen im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021)



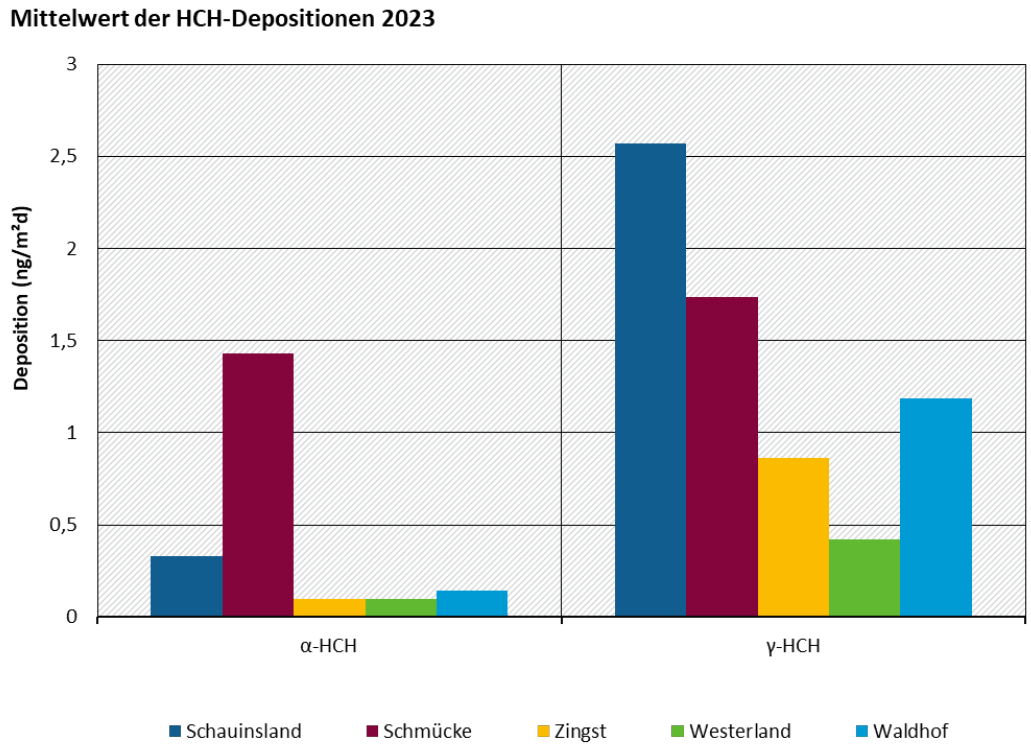
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 49: Übersicht über die HCH-Depositionen im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte)



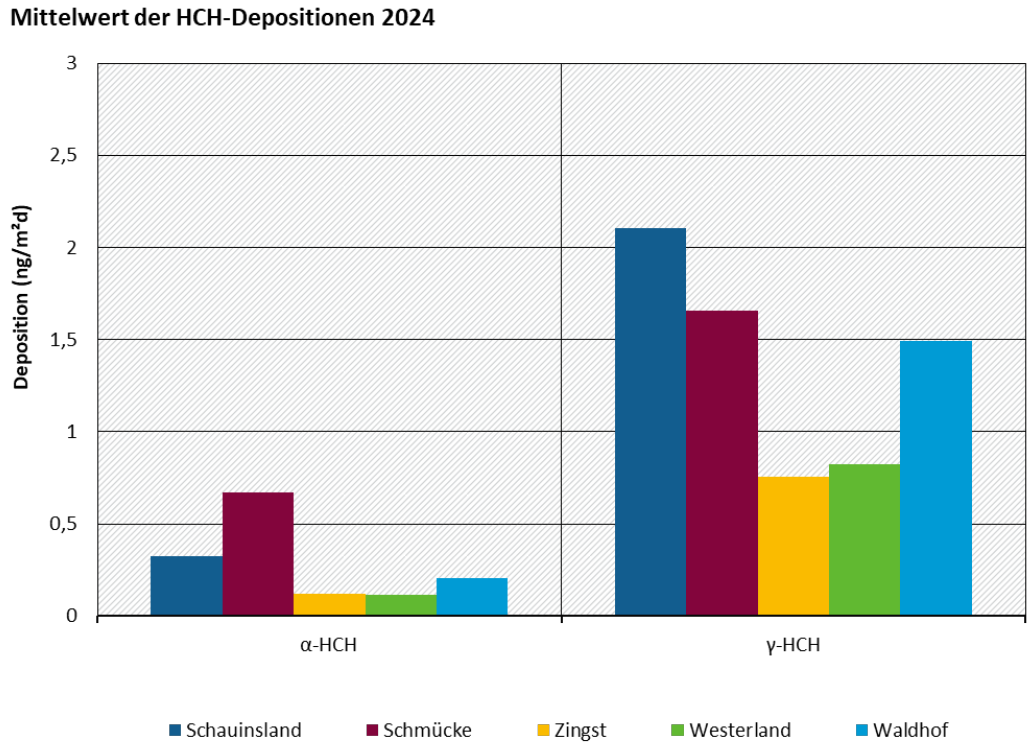
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 50: Übersicht über die HCH-Depositionen im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte)



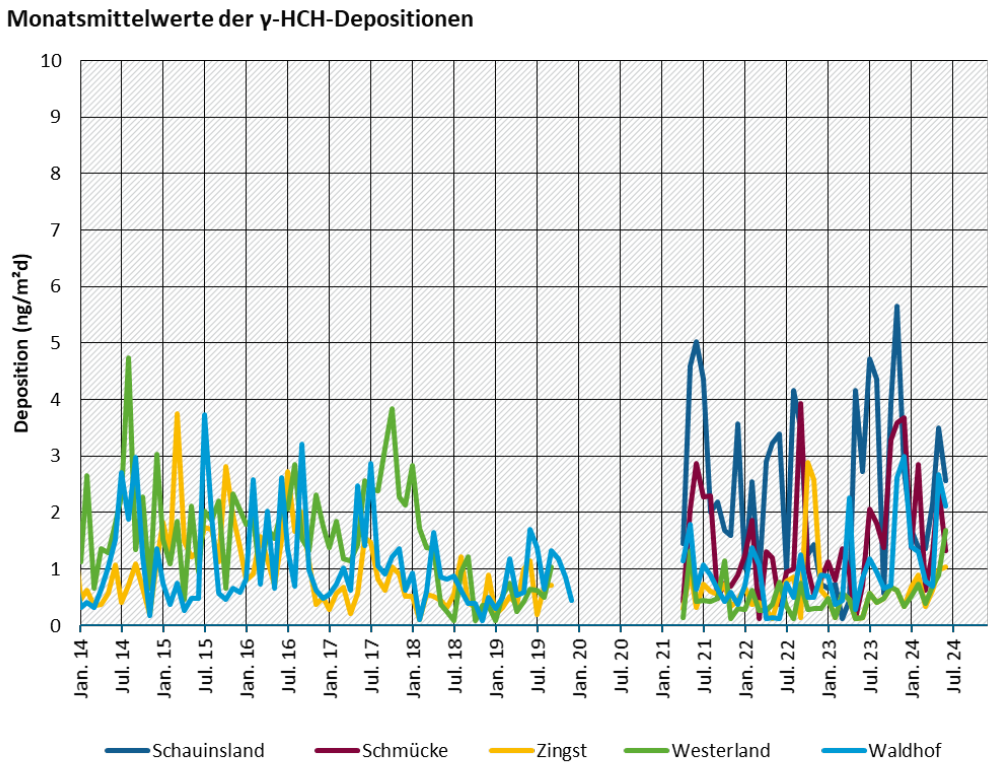
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 51: Übersicht über die HCH-Depositionen im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024)



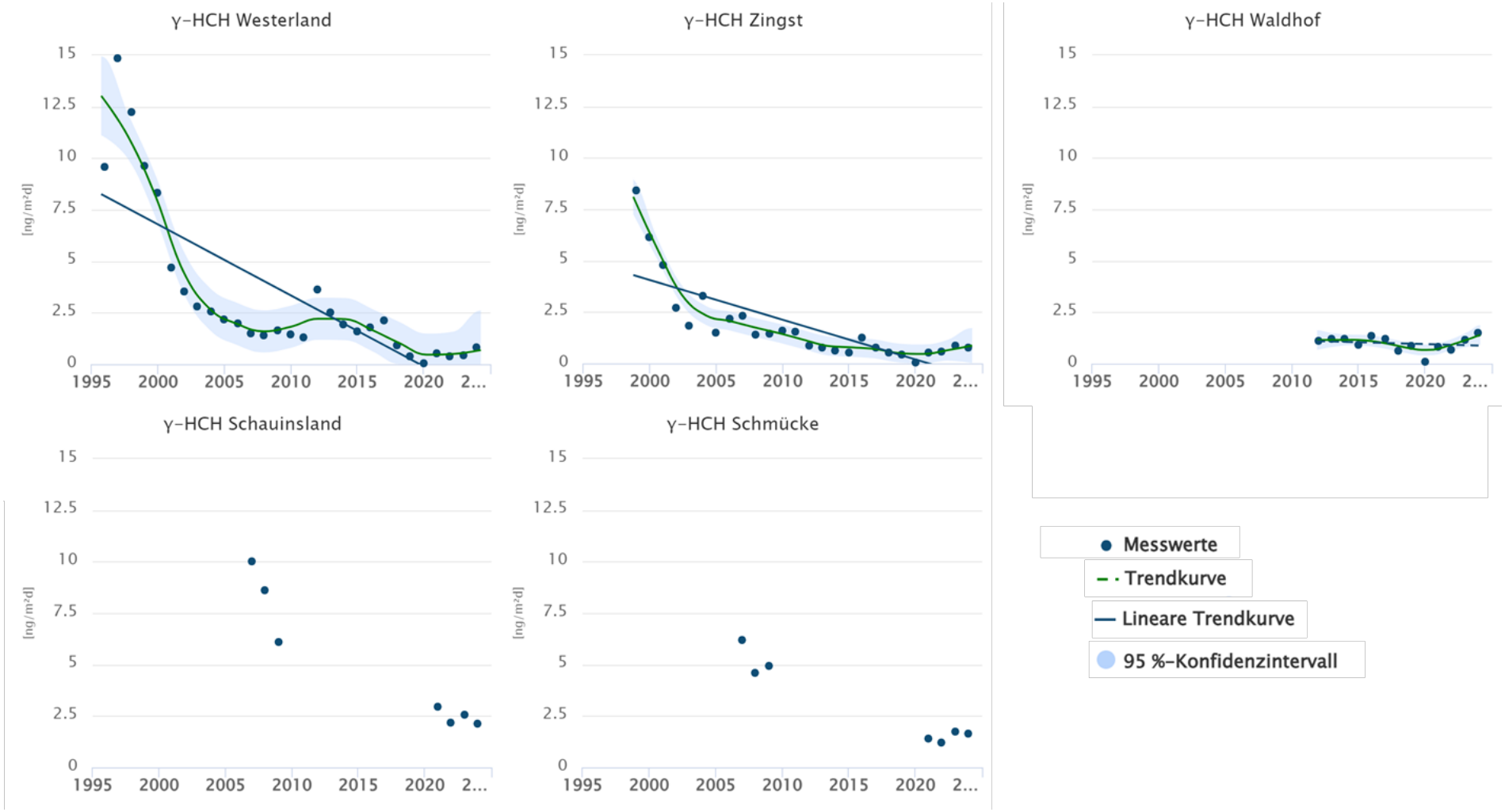
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 52: Verlauf der γ-HCH-Depositionen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



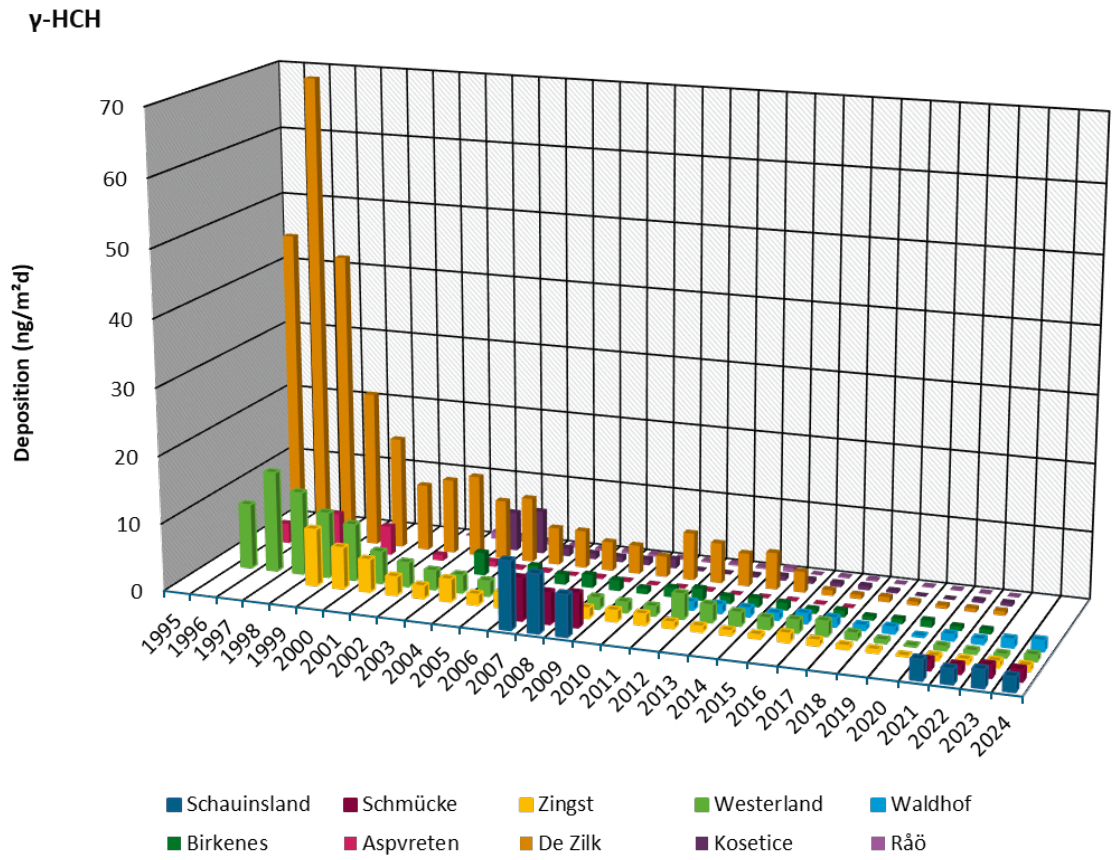
Daten bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 53: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der γ-HCH-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996



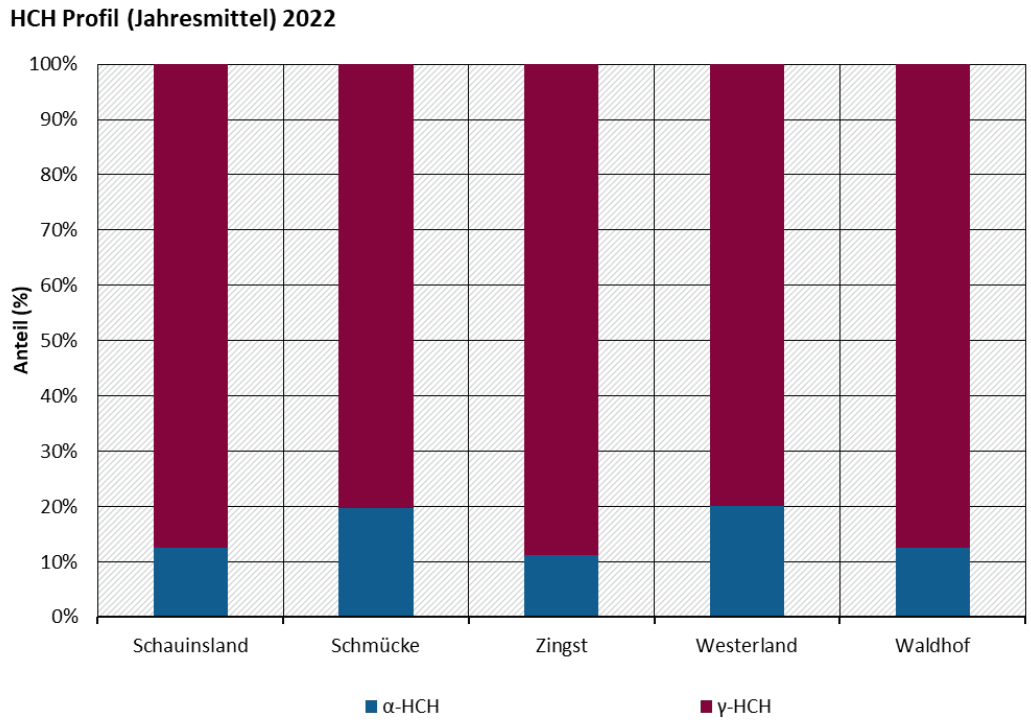
Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Daten vor 2007 aus (EMEP, 2018). Daten von 1996 bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 54: Verlauf der Jahresmittelwerte der γ-HCH-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen



UBA-Daten vor 2007 und EMEP-Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas et al., 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024). UBA-Daten von 1996 bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 55: HCH-Spektrum basierend auf Jahresmittelwerten von Depositionsproben im Jahr 2022



Quelle der Abbildung: ANECO

3.4 Hexachlorbenzol (HCB)

Hexachlorbenzol ist als Pestizid in der Stockholm Konvention über persistente organische Schadstoffe als POP im Anhang A (Eliminierung) sowie im Anhang C (unbeabsichtigte Produktion) aufgeführt (UNEP, 2024). HCB ist ebenfalls Bestandteil des POP Protokolls der UNECE CLRTAP (UNECE, 1998).

HCB wurde als Fungizid zur Saatgutbehandlung und als Pestizid eingesetzt (UNEP, 2024). Seit 1981 ist die Verwendung von HCB als Pflanzenschutzmittel verboten und die Produktion wurde weltweit eingestellt (UBA, 2024a). Darüber hinaus entsteht HCB aber auch unbeabsichtigt als Zwischenprodukt bei Verbrennungsprozessen sowie als Nebenprodukt bei der Synthese von Industriechemikalien (Barber *et al.*, 2005; UBA, 2024a; UNEP, 2024).

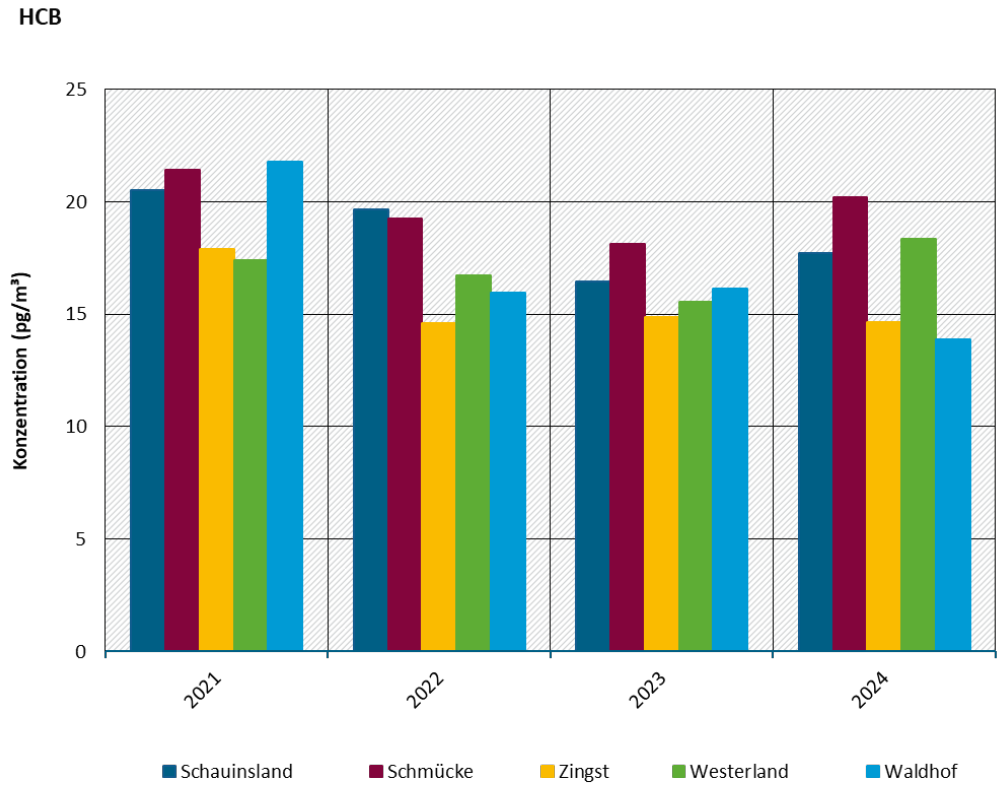
Ein Bewertungsmaßstab für diese HCB in der Außenluft oder Deposition ist nicht bekannt.

3.4.1 HCB in der Außenluft

Abbildung 56 zeigt die Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen von HCB in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 1 bis Tabelle A 4 zu finden.

Die Außenluftkonzentrationen von HCB im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 17,4 pg/m^3 (Zingst) und 21,8 pg/m^3 (Waldhof), im Jahr 2022 zwischen 14,6 pg/m^3 (Zingst) und 19,6 pg/m^3 (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 14,9 pg/m^3 (Zingst) und 18,1 pg/m^3 (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 14,7 pg/m^3 (Zingst) und 20,3 pg/m^3 (Schmücke).

Abbildung 56: Übersicht über die HCB-Konzentrationen in Außenluft in Jahren 2021 bis 2024

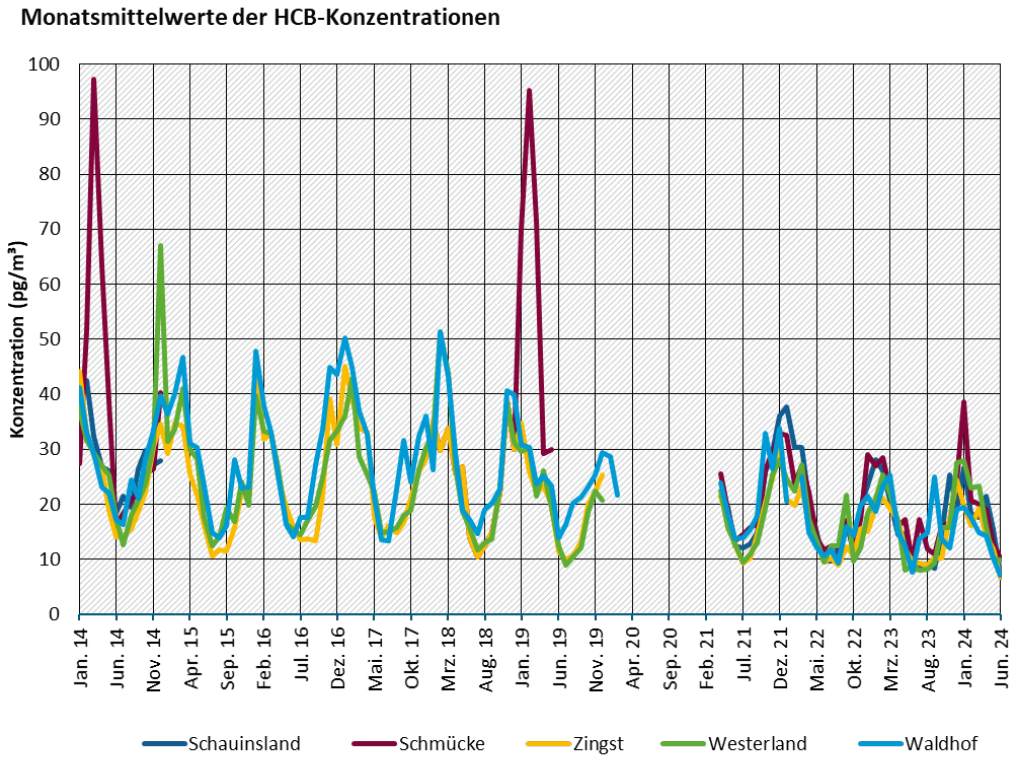


Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

Der Verlauf der HCB-Außenluftkonzentrationen zeigt wie exemplarisch für die letzten 10 Jahre in Abbildung 57 dargestellt jahreszeitliche Schwankungen mit hohen Konzentrationen in den Wintermonaten und geringeren Konzentrationen in den Sommermonaten. Dies erscheint zunächst ungewöhnlich, da als in der Vergangenheit landwirtschaftlich eingesetzte Chemikalie eher ein Verlauf mit erhöhten Werten im Sommer aufgrund von Revolatilisierung erwartbar wäre. Höhere Konzentrationen in den Wintermonaten könnten hingegen auf eine aktuelle Dominanz von Quellen aus intensivierten Heizaktivitäten in der kalten Jahreszeit schließen lassen, da HCB auch unbeabsichtigt als Zwischenprodukt bei Verbrennungsprozessen entstehen kann (Barber *et al.*, 2005; UNEP, 2021; UBA, 2024a). Inwieweit temperaturabhängige Sammelverluste (Barber *et al.*, 2005; UNEP, 2021) diese Ergebnisse beeinflusst haben könnten, ist nicht bekannt.

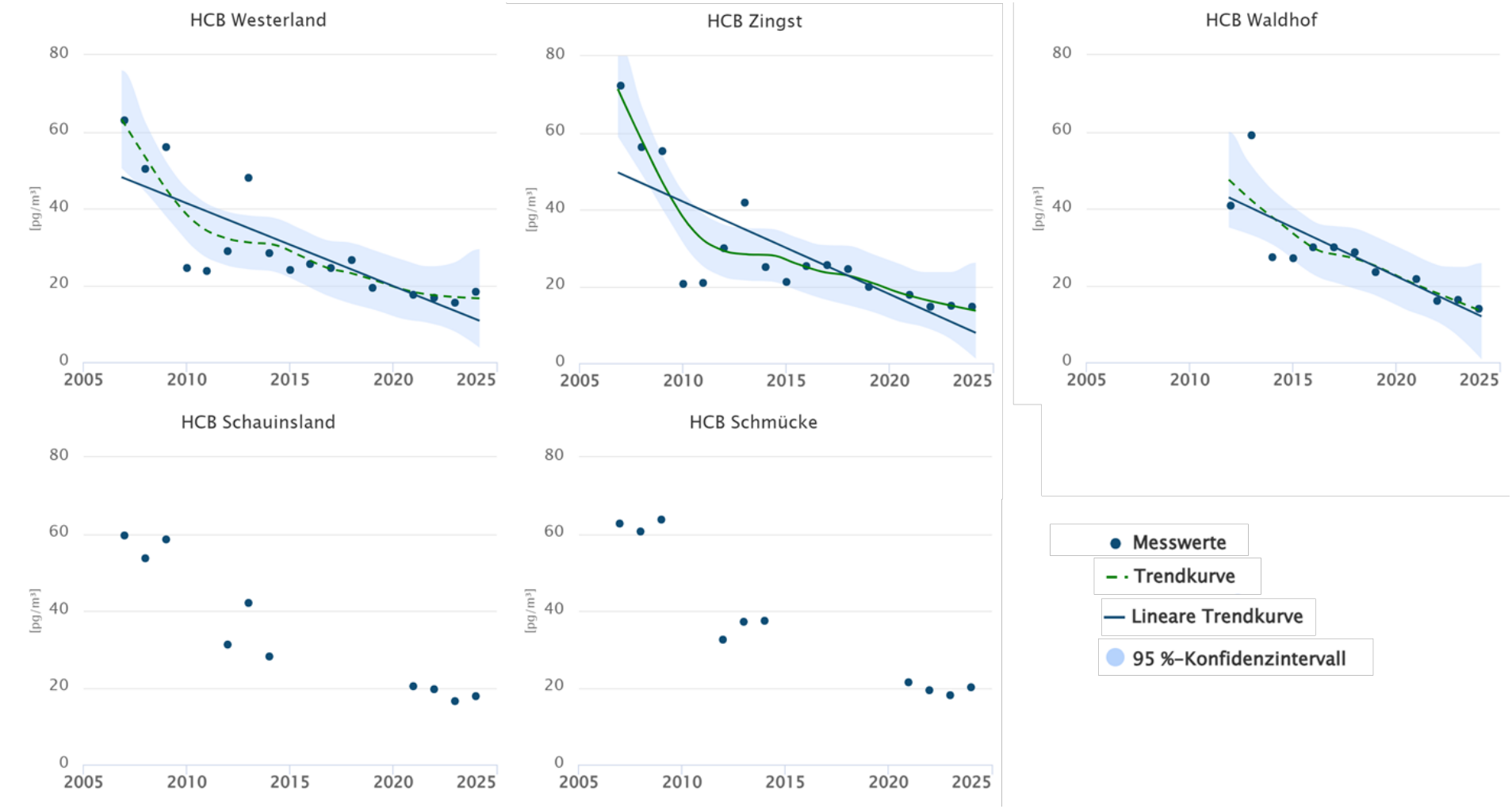
Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 2007 ist in Abbildung 58 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet sinken die HCB-Konzentrationen signifikant für die Messstation Westerland, Zingst und Waldhof mit ca. -2,2 pg/m^3 pro Jahr (Westerland) bis ca. -2,4 pg/m^3 pro Jahr (Zingst) ($p<0,01$, linearer Ansatz). Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Konzentrationen geringer als in der Vergangenheit. Der Vergleich mit ausgewählten EMEP-Stationen in Abbildung 59 zeigt in ähnlicher Weise überwiegend sinkende Werte. Die UNEP beschreibt HCB-Konzentrationen anderer europäischer Messstationen in der jüngeren Vergangenheit jedoch als stagnierend oder leicht steigend, was mit Emissionen sekundärer Quellen oder Auswirkungen des Klimawandels begründet wurde (UNEP, 2021).

Abbildung 57: Verlauf der HCB-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 58: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der HCB-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007

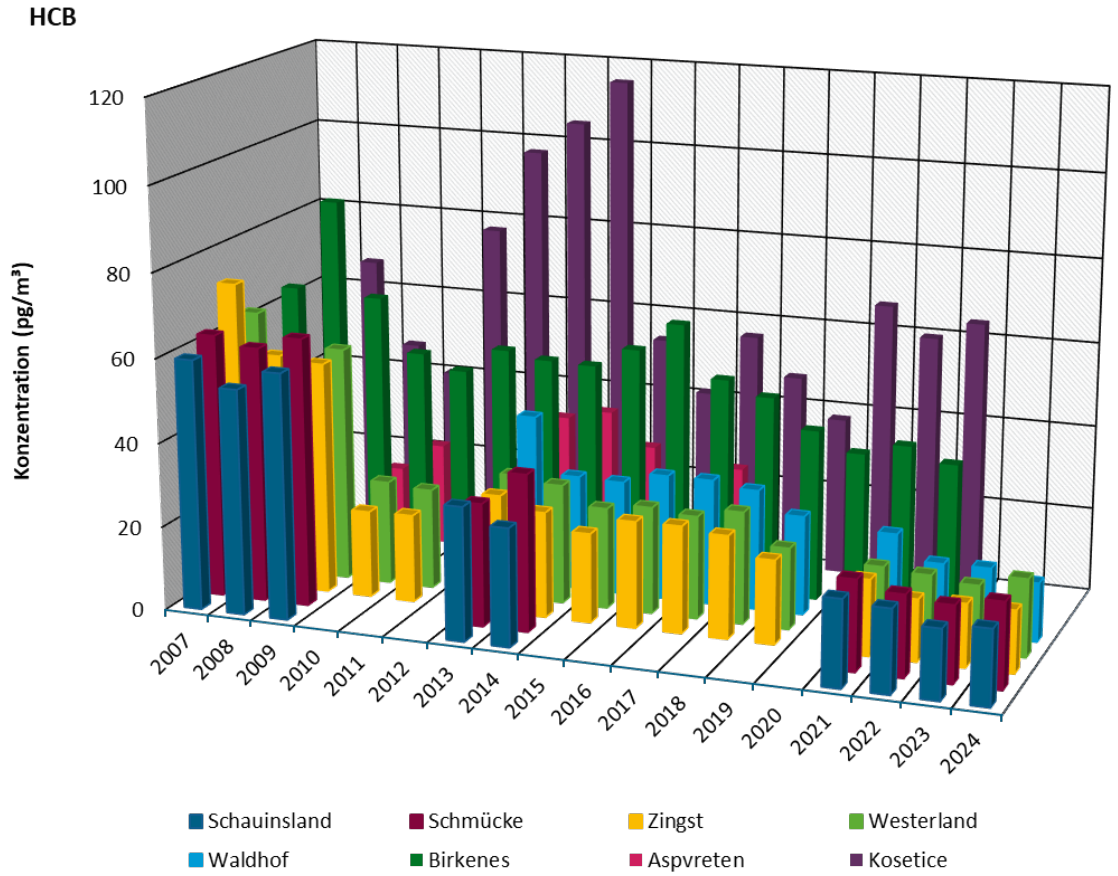


Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Keine Linie: Trendanalyse nicht möglich. Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Grüne Linie: Nichtlineare Trendanalyse. Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

In Abbildung 59 werden Jahresmittel von HCB-Konzentrationen der UBA-Messstationen verglichen mit HCB-Jahresmittelwerten ausgewählter EMEP-Stationen aus Nachbarstaaten. Hierbei sind die Jahresmittelwerte der UBA-Messstationen etwas geringer. Die EMEP-Stationen Kosetice und Birkenes fallen besonders durch höhere Konzentrationen auf.

Deutliche geographisch bedingte Konzentrationsunterschiede zwischen den UBA-Messstationen sind nicht erkennbar.

Abbildung 59: Verlauf der Jahresmittelwerte der HCB-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen



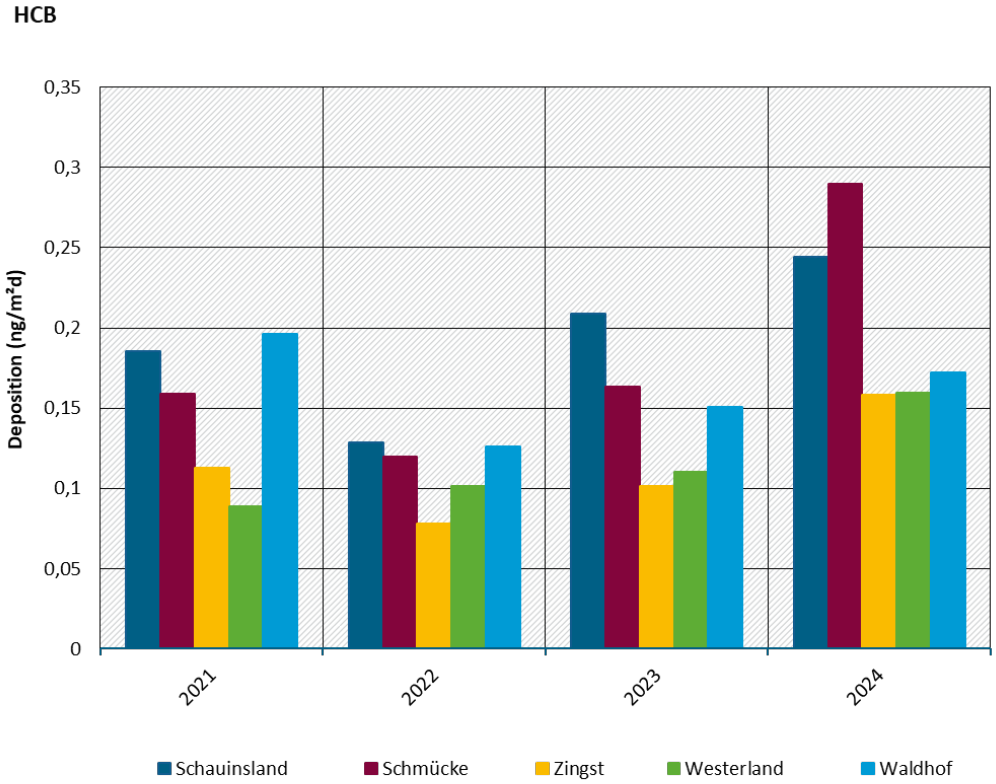
Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas *et al.*, 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024)
Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

3.4.2 HCB in der Deposition

Abbildung 60 zeigt die Jahresmittelwerte der HCB-Depositionsraten in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 5 bis Tabelle A 8 zu finden.

Die Depositionsraten von HCB im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,1 ng/m²d (Westerland, Zingst) und 0,2 ng/m²d (Waldhof), im Jahr 2022 an allen Messstationen bei ca. 0,1 ng/m²d, im Jahr 2023 zwischen 0,1 ng/m²d (Westerland, Zingst) und 0,2 ng/m²d (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,15 ng/m²d (Westerland, Zingst) und 0,3 ng/m²d (Schmücke). Auffallend sind die deutlich höheren Werte an der Messstation Schmücke.

Abbildung 60: Übersicht über die HCB-Depositionen in den Jahren 2021 bis 2024



Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

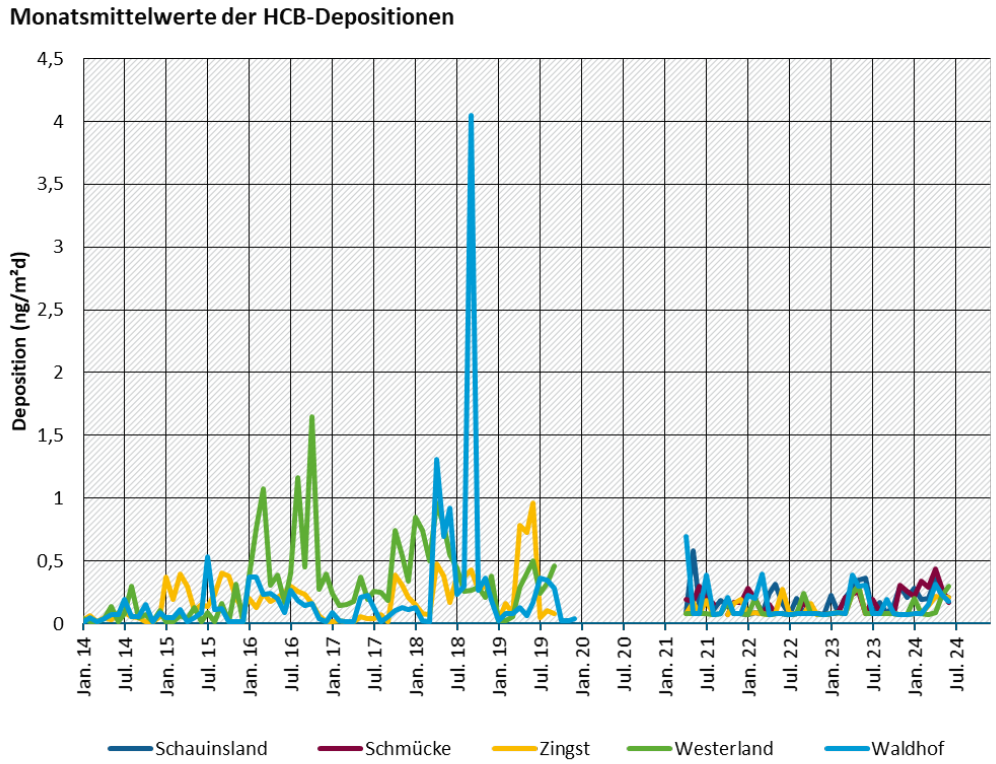
Der Verlauf der HCB-Depositionen zeigt wie in Abbildung 61 für die letzten 10 Jahre dargestellt keine einheitlichen jahreszeitlichen Schwankungen. Es überwiegen Depositionsraten nahe der Bestimmungsgrenze bzw. der Höhe der Feldblindwerte, welche von jahreszeitlich unabhängigen Einzelereignissen mit höheren HCB-Depositionen unterbrochen werden.

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 1996 ist in Abbildung 62 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet stagnieren die HCB-Depositionsraten an den Messstationen Westerland und Zingst. An der Messstation Waldhof deutet sich ein steigender Trend an. Dieser ist jedoch statistisch nicht signifikant und wird im folgenden Projektzeitraum (2024 bis 2028) weiter untersucht. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aktuelle Depositionsraten sind jedoch ähnlich hoch wie in der Vergangenheit.

In Abbildung 63 werden Jahresmittel von HCB-Depositionsraten der UBA-Messstationen verglichen mit HCB-Jahresmittelwerten ausgewählter EMEP-Stationen aus Nachbarstaaten Deutschlands. Hierbei fallen vor allem die höheren Werte an der Station Birkenes auf. Ein eindeutiger Trend für HCB in der Deposition ist nicht erkennbar.

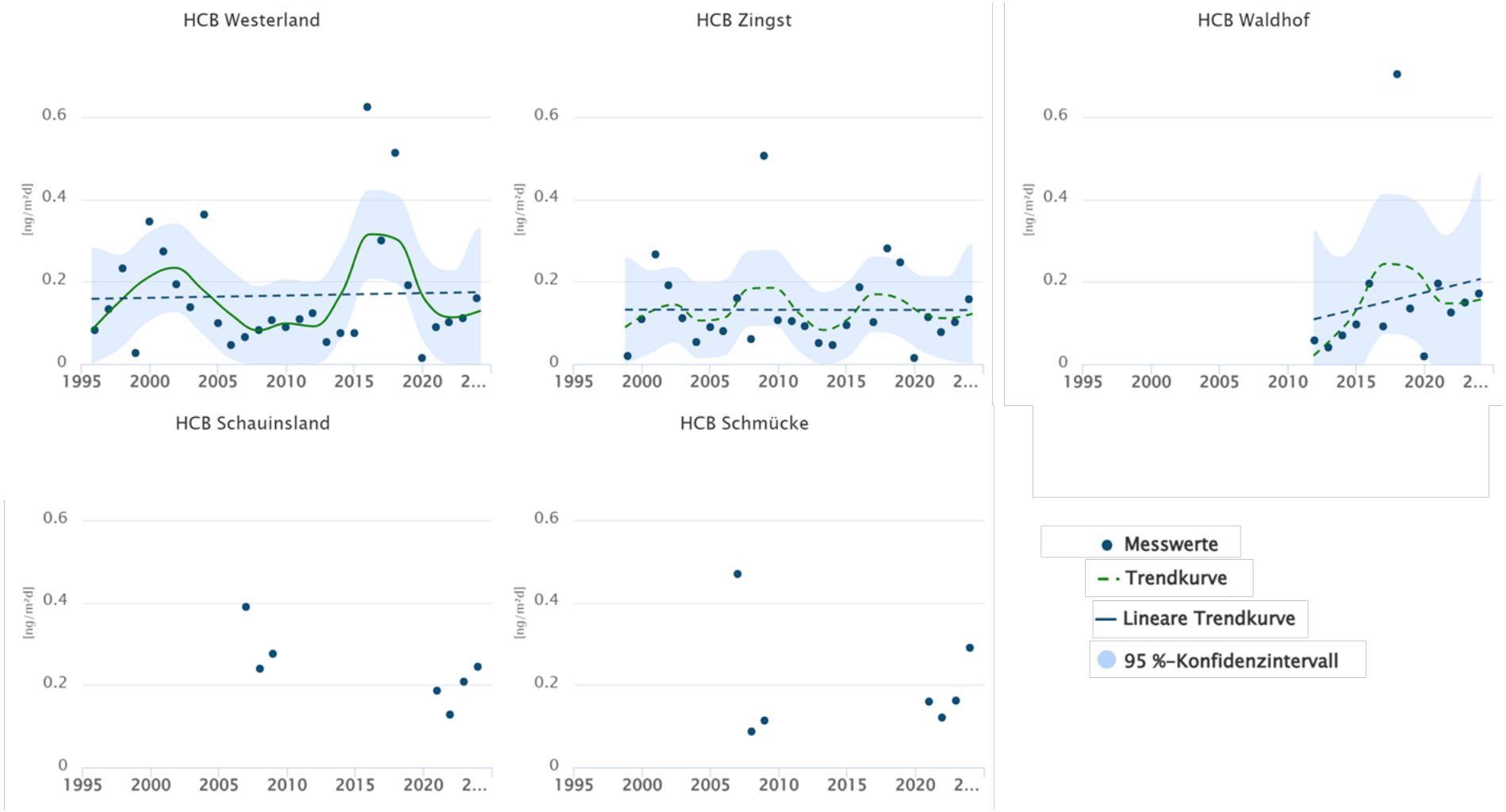
Deutliche geographisch bedingte Konzentrationsunterschiede zwischen den UBA-Messstationen sind nicht erkennbar. Es deuten sich jedoch leicht höhere Werte an den Mittelgebirgsstationen an. Ein Zusammenhang zwischen Depositionsraten und Niederschlagsmengen ist sowohl über den gesamten Messzeitraum als auch im aktuell betrachteten Messzeitraum seit 2021 nicht erkennbar und auch statistisch nicht signifikant.

Abbildung 61: Verlauf der HCB-Depositionen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



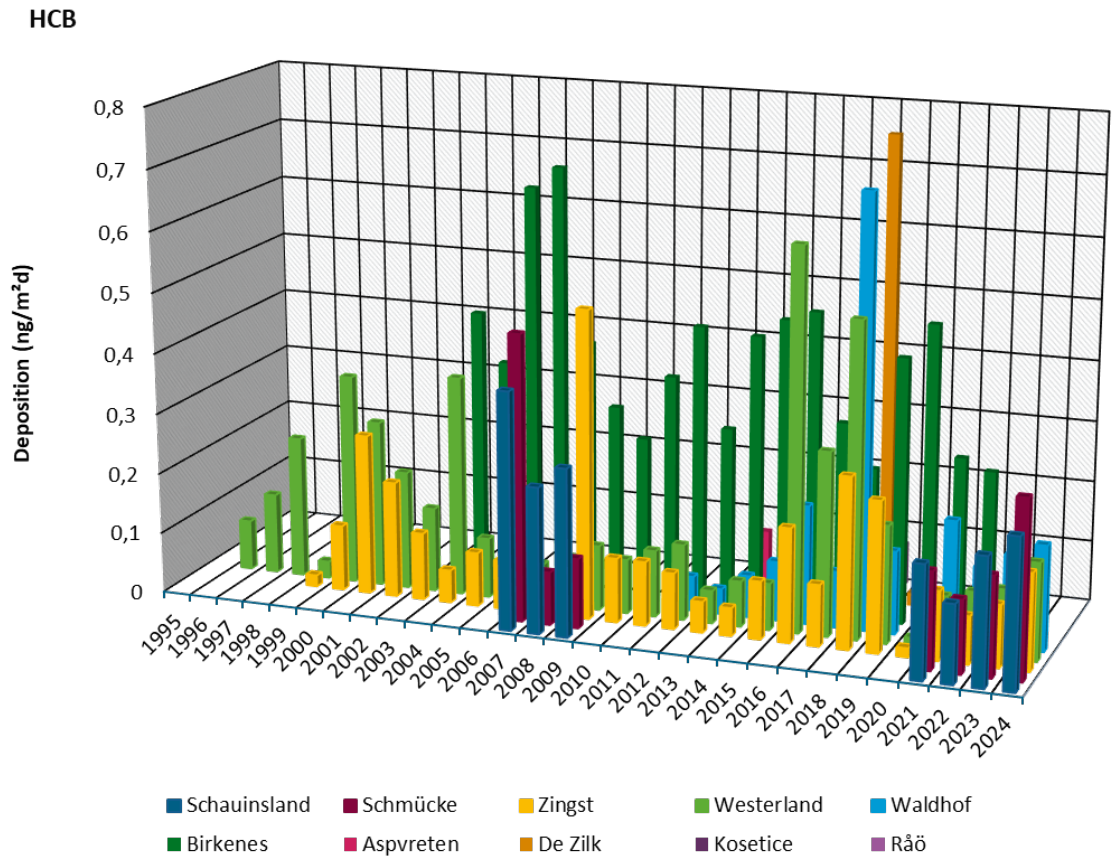
Daten bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 62: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der HCB-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996



Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Daten vor 2007 aus (EMEP, 2018). Daten von 1996 bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 63: Verlauf der Jahresmittelwerte der HCB-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen



UBA-Daten vor 2007 und EMEP-Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas et al., 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024). UBA-Daten von 1996 bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

3.5 Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) & Abbauprodukte

DDT wurde global als Insektizid verwendet. Technisches DDT besteht aus verschiedenen Isomeren (ortho- und para) und Nebenprodukten. Die insektizide Wirkung geht vom p,p'-DDT aus, welches in technischem DDT zu 65-80% enthalten ist während sich der Anteil von o,p'-DDT auf 15-21% beläuft (UBA, 1993). DDT ist in der Stockholm Konvention über persistente organische Schadstoffe als POP im Anhang B (Beschränkung) aufgeführt und ist in Anhang I der EU POP-Verordnung ohne Ausnahmen aufgeführt (UBA, 2024a; UNEP, 2024). DDT ist Teil des POP Protokolls der UNECE CLRTAP (UNECE, 1998) und ist als verbotene Substanz unter HELCOM aufgeführt (HELCOM, 2024). Die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von DDT sind in Deutschland seit 1972 durch das Gesetz über den Verkehr mit DDT (DDT-Gesetz; Bundesgesetzblatt Nr. 82 vom 10.08.1972) verboten (UBA, 2024a).

DDT wurde im zweiten Weltkrieg zum Schutz vor von Insekten übertragenen Krankheiten eingesetzt (UNEP, 2024). Nach dem Krieg wurde DDT weltweit zur Bekämpfung von Krankheiten eingesetzt und auf verschiedene Nutzpflanzen, insbesondere Baumwolle, gesprüht. In mehreren Ländern wird DDT weiterhin zur Bekämpfung von Malaria gegen Mücken

eingesetzt (UNEP, 2024). In der Bundesrepublik Deutschland wurde mit dem Gesetz über den Verkehr mit DDT verboten, DDT sowie DDT-Zubereitungen anzuwenden. In der DDR wurde die Anwendung von 1971 bis 1988 sukzessiv verboten, allerdings hatte DDT in der Land- und Forstwirtschaft der DDR eine viel größere Bedeutung als in der BRD und wurde noch 1983 und 1984 in großen Mengen zur Bekämpfung des Borkenkäfers ausgebracht (UBA, 2024c). DDT-Kontaminationen in Deutschland sind auch in baulichen Holzkonstruktionen auf dem Gebiet der ehemaligen DDR zu erwarten, wo DDT-haltige Mittel bis 1989 in Innenräumen und zur Behandlung von Dachbalken eingesetzt wurden (UBA, 2024a).

In der Umwelt kommt DDT als Mischung verschiedener Isomere und Abbauprodukte vor, v.a. o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE und p,p'-DDE. Vorgenannte Verbindungen werden im Luftmessnetz des UBA untersucht. Hauptabbauprodukt ist p,p‘-DDE (UBA, 2024c).

Ein Bewertungsmaßstab für diese DDT bzw. Abbauprodukte von DDT in der Außenluft oder Deposition ist nicht bekannt.

3.5.1 DDT, DDE, DDD in der Außenluft

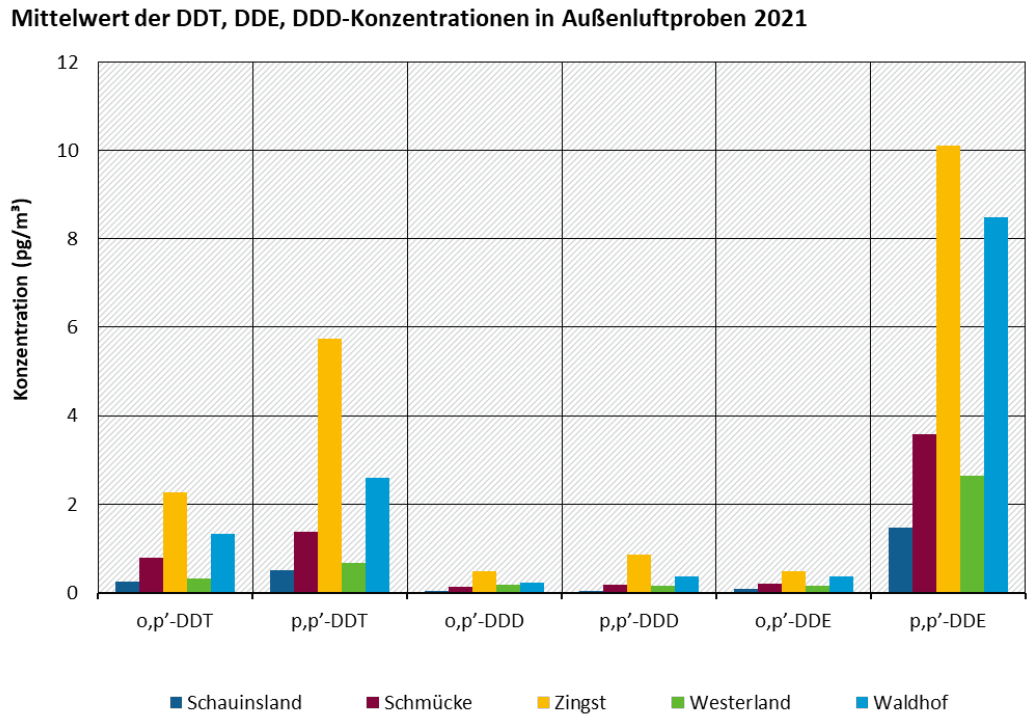
Abbildung 64 bis Abbildung 67 zeigen die Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen von DDT, DDE und DDD in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 1 bis Tabelle A 4 zu finden.

Die Summenkonzentrationen der sechs untersuchten Verbindungen in der Außenluft im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 2,4 pg/m^3 (Schauinsland) und 19,9 pg/m^3 (Zingst), im Jahr 2022 zwischen 2,4 pg/m^3 (Schauinsland) und 17,1 pg/m^3 (Zingst), im Jahr 2023 zwischen 2,6 pg/m^3 (Westerland) und 17,9 pg/m^3 (Zingst) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 2,3 pg/m^3 (Schauinsland) und 16,6 pg/m^3 (Zingst).

Die Außenluftkonzentrationen von p,p'DDE als Hauptabbauprodukt im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 1,5 pg/m^3 (Schauinsland) und 10,1 pg/m^3 (Zingst), im Jahr 2022 zwischen 1,3 pg/m^3 (Schauinsland) und 6,8 pg/m^3 (Zingst), im Jahr 2023 zwischen 1,5 pg/m^3 (Schauinsland) und 7,8 pg/m^3 (Zingst) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 1,3 pg/m^3 (Schauinsland) und 7,3 pg/m^3 (Zingst).

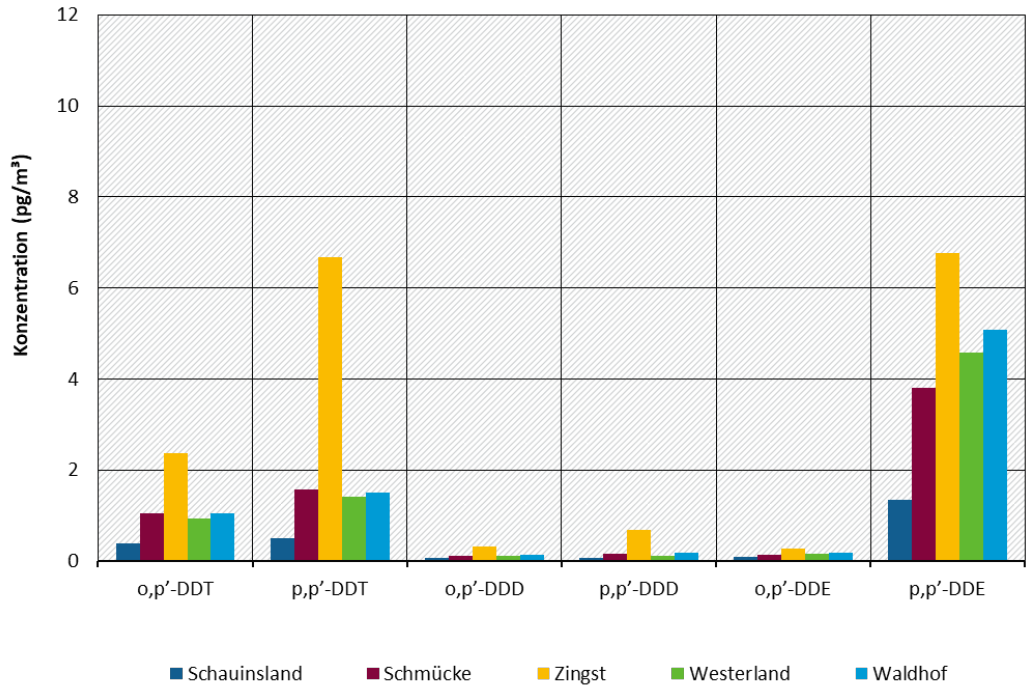
Auffallend sind die deutlich höheren Konzentrationen an der Messstation Zingst. Auf dem Gebiet der BRD ist die Applikation von DDT seit 1972 verboten. In der DDR wurde DDT bis in die 80er Jahre eingesetzt und in der Region um Zingst breitflächig 1983/84 ausgebracht, um die Nonne (ein Nachtfalter) in den Waldbeständen zu bekämpfen (Knoth *et al.*, 2014), was die vergleichsweise erhöhten Werte von DDT, DDE und DDD an der Messstation Zingst erklärt. Erhöhte Konzentrationen von vor allem p,p‘-DDT und p,p‘-DDE sind in einzelnen Jahren auch an der Messstation Waldhof erkennbar. Dass Waldhof hier bei geringeren p,p‘-DDT-Konzentrationen vergleichbare p,p‘-DDE-Jahresmittelwerte aufweist wie Zingst, liegt an dem höheren Abbaugrad von DDT in dieser Region und damit dem verschobenen Verhältnis von p,p‘-DDT zu p,p‘-DDE (Abbildung 71).

Abbildung 64: Übersicht über die DDT, DDE, DDD-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021)



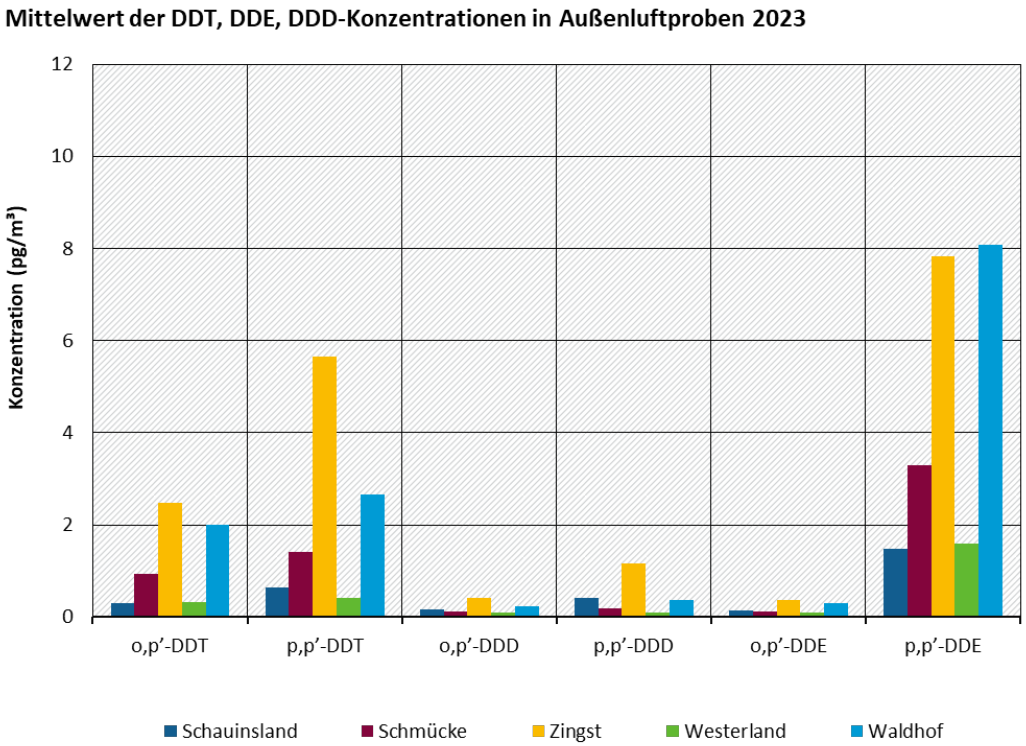
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 65: Übersicht über die DDT, DDE, DDD-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte)



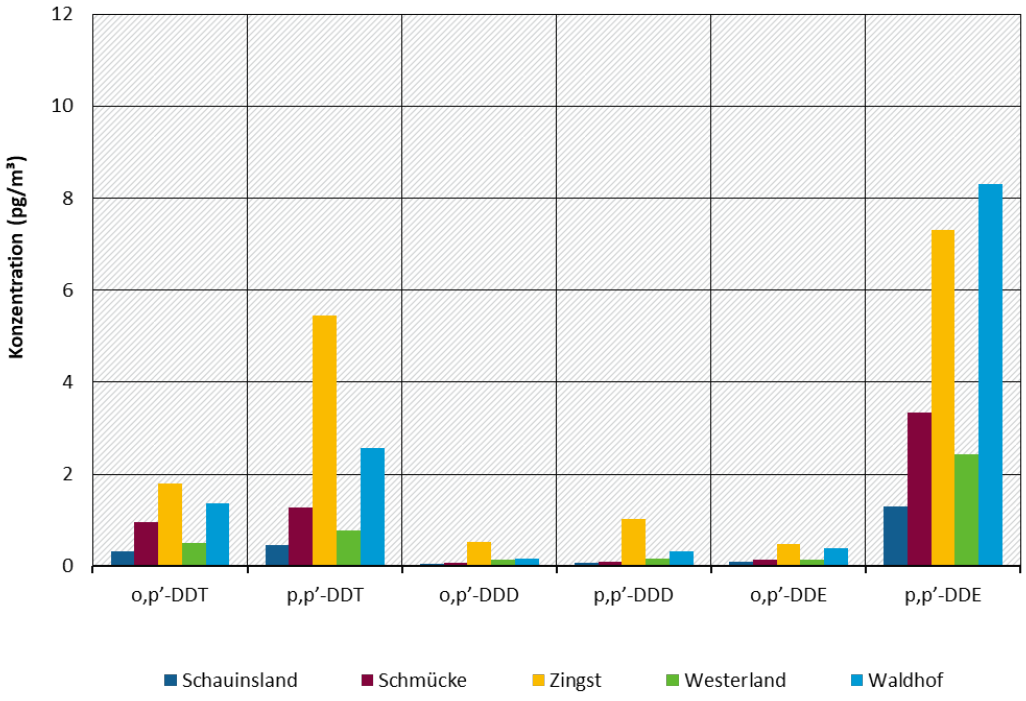
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 66: Übersicht über die DDT, DDE, DDD-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte)



Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 67: Übersicht über die DDT, DDE, DDD-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024)

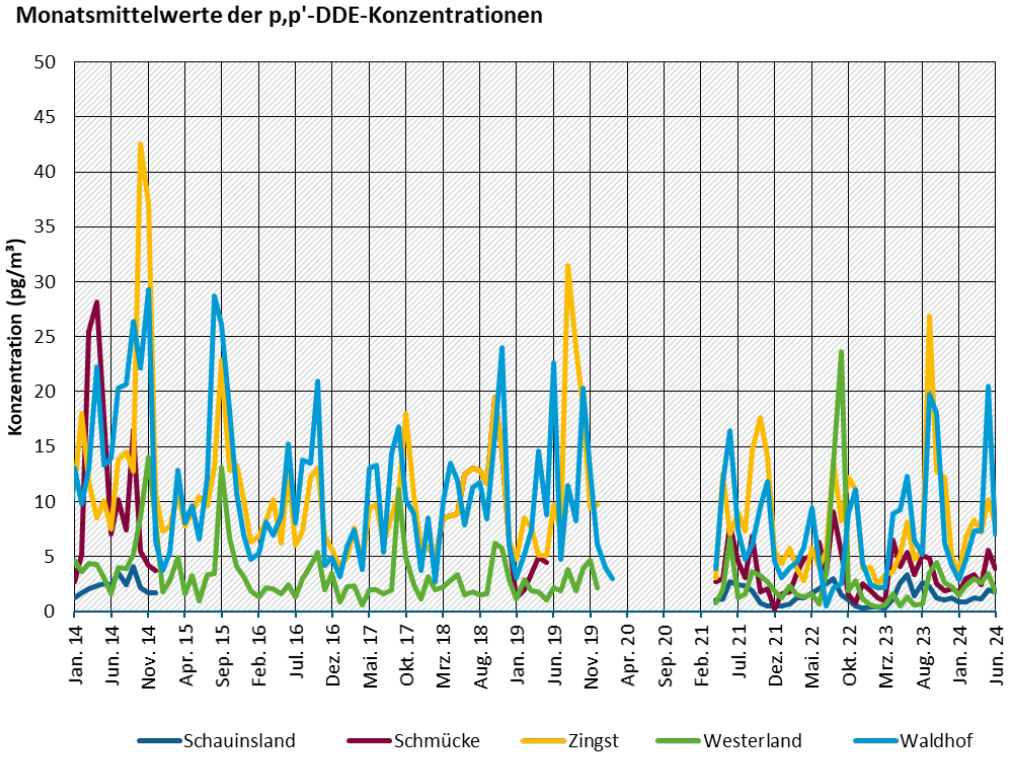


Quelle der Abbildung: ANECO

Das Verhältnis von p,p'DDT zu p,p'DDE kann verwendet werden, um eine DDT-Quelle zeitlich einzuordnen. Ein p,p'DDT/p,p'DDE-Verhältnis von <1 deutet auf gealterte Quellen, ein p,p'DDT/p,p'DDE-Verhältnis von >1 auf frische Quellen hin, wobei diese Grenzen nicht scharf definiert sind und bei ihrer Interpretation auch Fraktionierungsprozesse aufgrund verschiedener physikalisch-chemischer Eigenschaften Berücksichtigung finden sollten (UNECE, 2010). An allen UBA-Messstationen ist das p,p'DDT/p,p'DDE-Verhältnis kleiner als 1, d.h. die Befunde stammen aus gealterten und nicht aus frischen Quellen. Das p,p'DDT/p,p'DDE-Verhältnis an der Messstation Zingst ist mit im Mittel 0,8 deutlich höher als an den anderen Messstationen mit im Mittel 0,3 bis 0,4, was die oben angeführte Diskussion plausibilisiert.

Der Verlauf der Außenluftkonzentrationen von DDT, DDE und DDD zeigt wie für p,p'-DDE exemplarisch für die letzten 10 Jahre in Abbildung 68 dargestellt jahreszeitliche Schwankungen mit überwiegend hohen Konzentrationen in den Sommermonaten und geringeren Konzentrationen in den Wintermonaten. Dies ist vor allem auf die erhöhten Revolatilisierung der Verbindungen in der warmen Jahreszeit zurückzuführen.

Abbildung 68: Verlauf der p,p'DDE-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



Quelle der Abbildung: ANECO

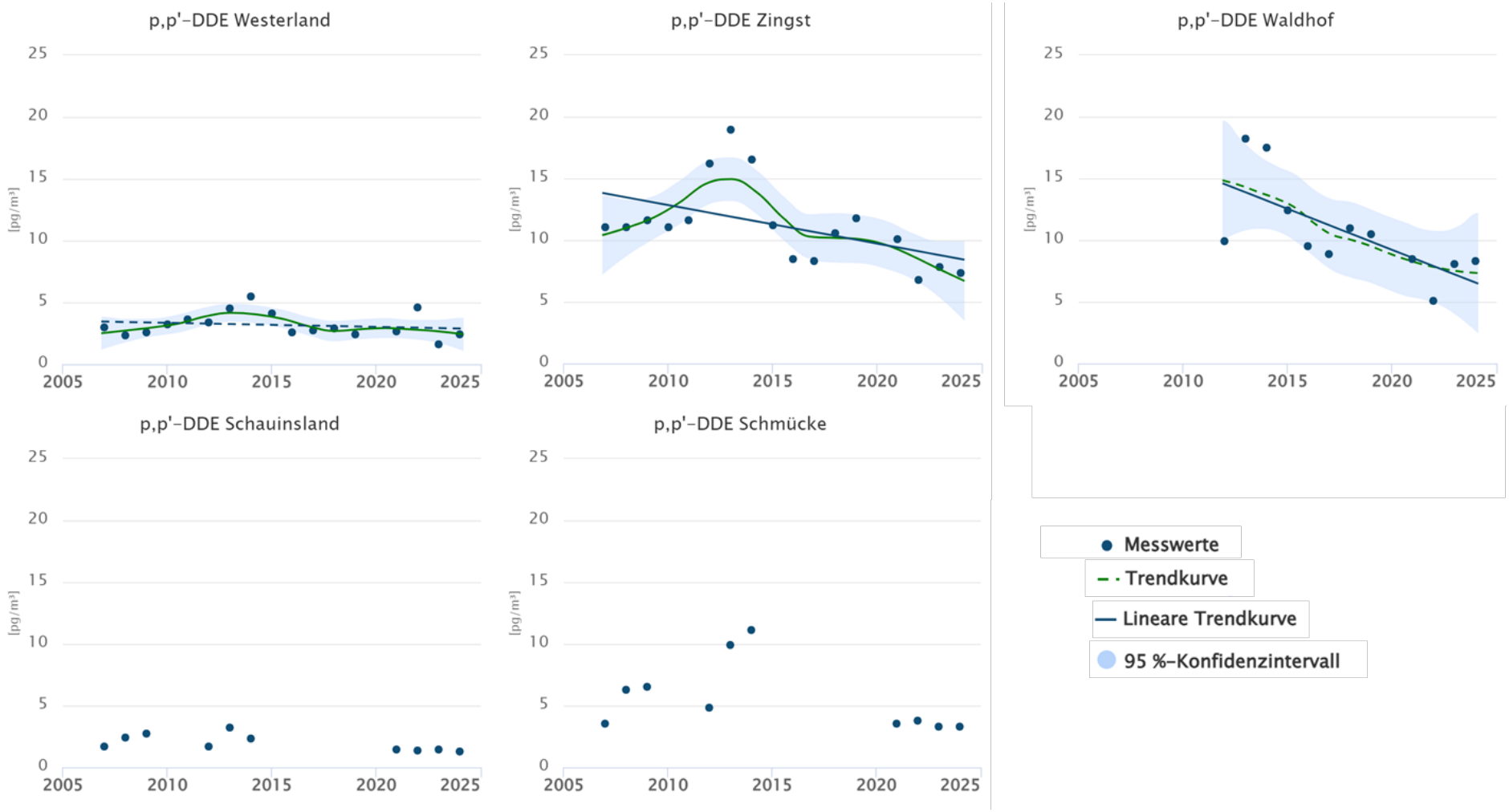
Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 2007 ist exemplarisch für p,p‘-DDE in Abbildung 69 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet sinken die p,p‘-DDE-Konzentrationen signifikant für die Messstationen Zingst und Waldhof mit ca. -0,3 pg/m^3 pro Jahr ($p<0,02$) bzw. -0,7 pg/m^3 pro Jahr ($p<0,01$, linearer Ansatz). In Westerland sind die p,p‘-DDE-Konzentrationen auf geringem Niveau stagnierend. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend. Aktuelle Konzentrationen an der Messstation Schmücke sind etwas geringer als in der Vergangenheit, an der Messstation Schauinsland ist keine Tendenz erkennbar. Die Ergebnisse der Trendanalysen an den UBA-Messstationen decken sich mit Befunden weiterer europäischer Messstationen, an denen Konzentrationen von DDT und Abbauprodukten sinken oder stagnierend sind (UNEP, 2021).

In Abbildung 70 werden Jahresmittel von p,p‘-DDE-Konzentrationen der UBA-Messstationen verglichen mit p,p‘-DDE-Jahresmittelwerten ausgewählter EMEP-Stationen aus Nachbarstaaten Deutschlands. Hierbei fällt auf, dass die Jahresmittelwerte der Messstationen Zingst und Waldhof in einem ähnlichen Bereich liegen wie die der tschechischen Messstation Kosetice während nördlich gelegene EMEP-Messstationen geringere Werte als die deutschen Messstationen aufweisen.

Geographisch bedingte Konzentrationsunterschiede zwischen den UBA-Messstationen betreffen wie oben beschrieben die Messtationen Zingst und Waldhof. Ein genereller Unterschied zwischen Flachland- und Mittelgebirgsstationen oder östlich und westlich gelegenen Stationen ist nicht erkennbar.

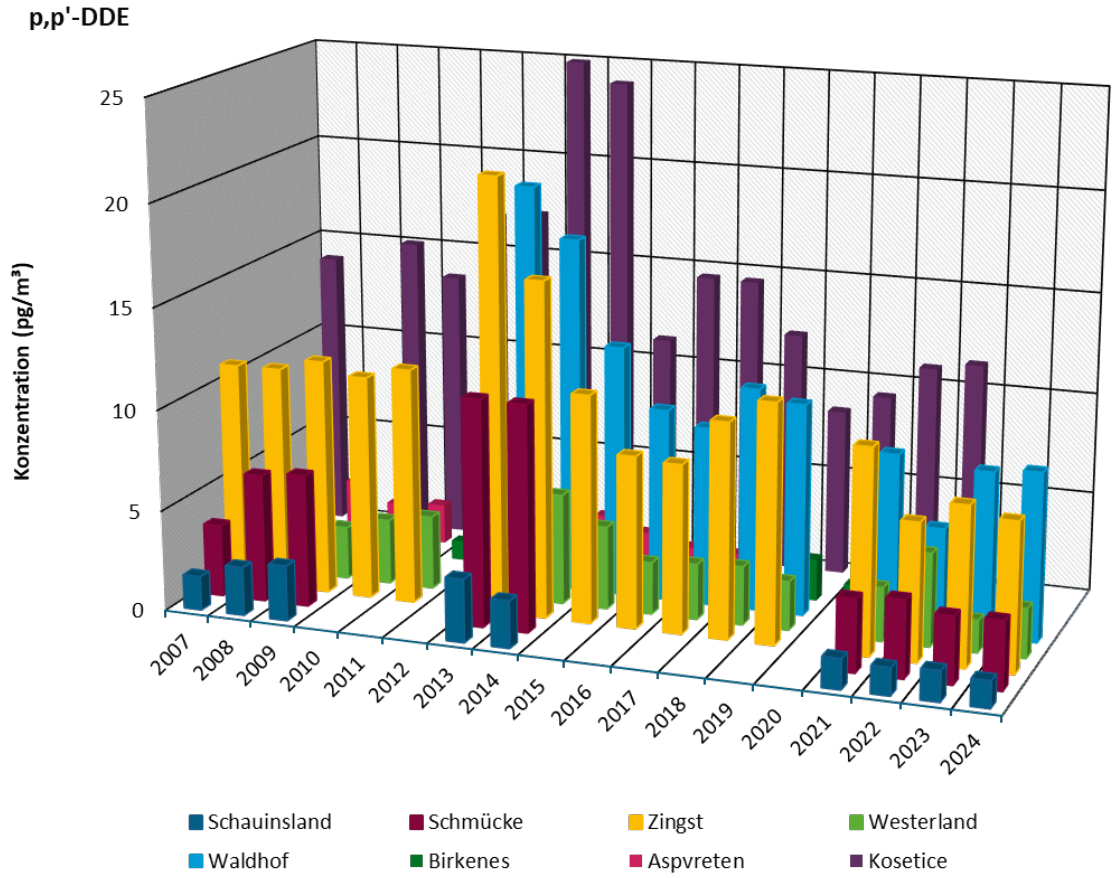
Das Substanzspektrum der hier untersuchten PCB ist exemplarisch für das Jahr 2022 in Abbildung 71 dargestellt. Auffälligkeiten ergeben sich nur für Messstation Zingst mit einem deutlich höheren p,p‘-DDT-Anteil und einem geringeren p,p‘-DDE-Anteil als an den anderen UBA-Messstationen.

Abbildung 69: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der p,p‘DDE-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007



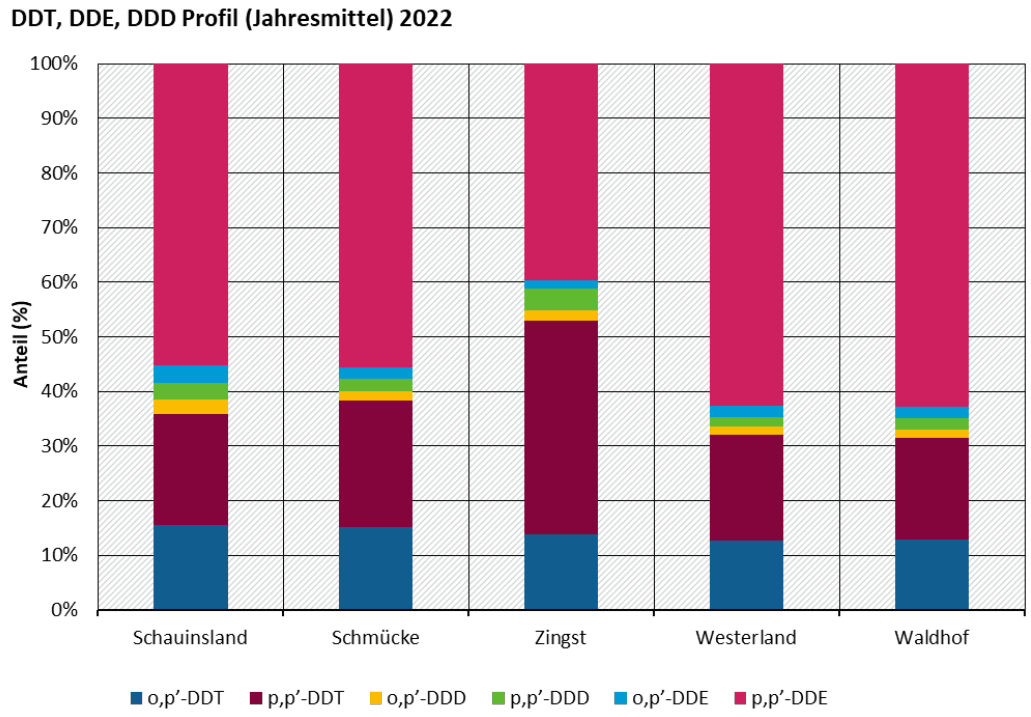
Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Keine Linie: Trendanalyse nicht möglich. Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Grüne Linie: Nichtlineare Trendanalyse. Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 70: Verlauf der Jahresmittelwerte der p,p‘-DDE-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen



Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas *et al.*, 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024)
Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 71: DDT, DDE, DDD-Spektrum basierend auf Jahresmittelwerten von Außenluftproben im Jahr 2022



Quelle der Abbildung: ANECO

3.5.2 DDT, DDE, DDD in der Deposition

Abbildung 64 bis Abbildung 67 zeigen die Jahresmittelwerte der Depositionsraten von DDT, DDE und DDD in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 5 bis Tabelle A 8 zu finden.

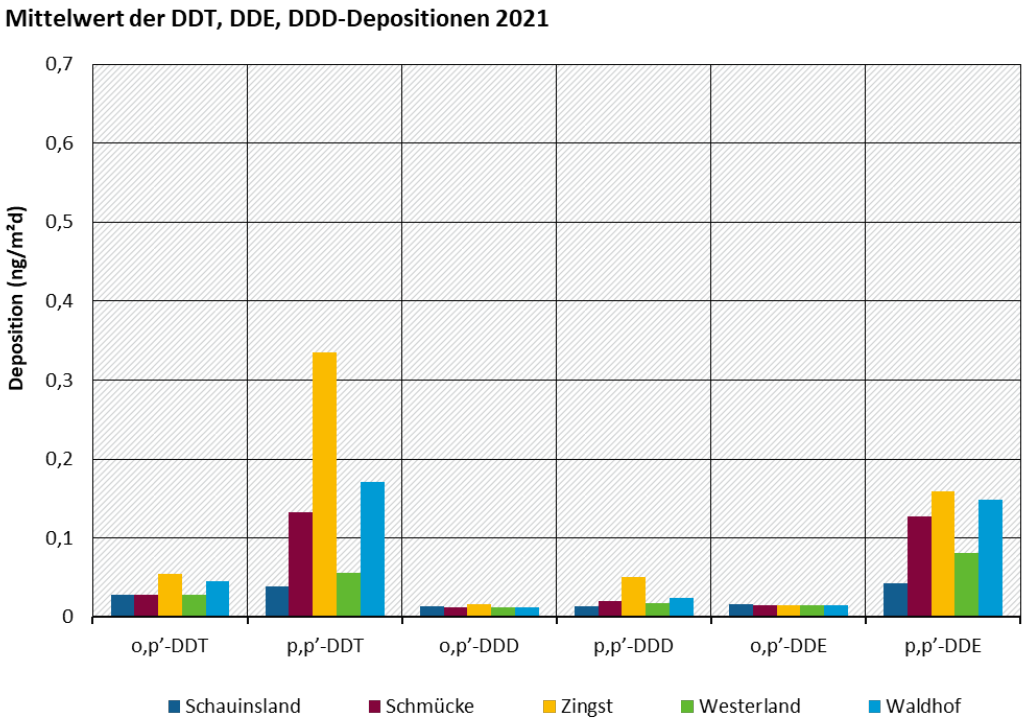
Die Depositionsraten der Summe der sechs untersuchten Verbindungen im Jahresmittel lagen im Messzeitraum 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) bis 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,1 ng/m²d und 1,1 ng/m²d, wobei die höchsten Summenwerte immer für die Messstation Zingst gefunden wurden. Die Summen der Depositionsraten sind durch Werte unterhalb der methodischen Bestimmungsgrenzen der Einzelverbindungen (Ausnahme: p,p‘-DDE und Einzelbefunde für p,p‘-DDT) geprägt.

Die Depositionsraten von p,p’-DDE als Hauptabbauprodukt und Komponente mit Werte oberhalb der methodischen Bestimmungsgrenzen lagen im Jahresmittel im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,04 ng/m²d (Schauinsland) und 0,16 ng/m²d (Zingst), im Jahr 2022 zwischen 0,09 ng/m²d (Westerland) und 0,17 ng/m²d (Zingst), im Jahr 2023 zwischen 0,03 ng/m²d (Schauinsland) und 0,11 ng/m²d (Schmücke) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,03 ng/m²d (Schauinsland) und 0,08 ng/m²d (Waldhof).

Aufgrund der Befunde unterhalb bzw. im Bereich der Bestimmungsgrenzen in den Depositionsproben wird auf eine Quellenbeschreibung durch Bildung von Verhältnissen der Einzelkomponenten (vgl. Außenluftkonzentrationen) verzichtet.

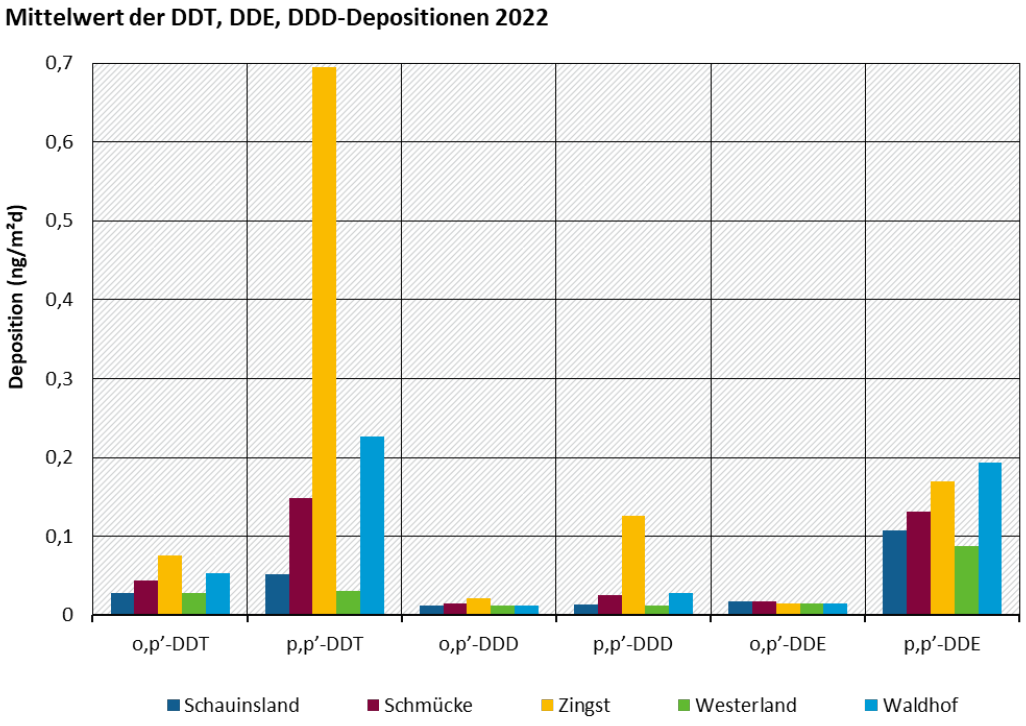
Der Verlauf der Depositionsraten in den letzten 10 Jahren wird ausschließlich für p,p’-DDE in Abbildung 68 dargestellt und zeigt ähnlich zu dem Verlauf in der Außenluft überwiegend jahreszeitliche Schwankungen mit höheren Werten in den Sommermonaten.

Abbildung 72: Übersicht über die DDT-, DDE-,DDD-Depositionen im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021)



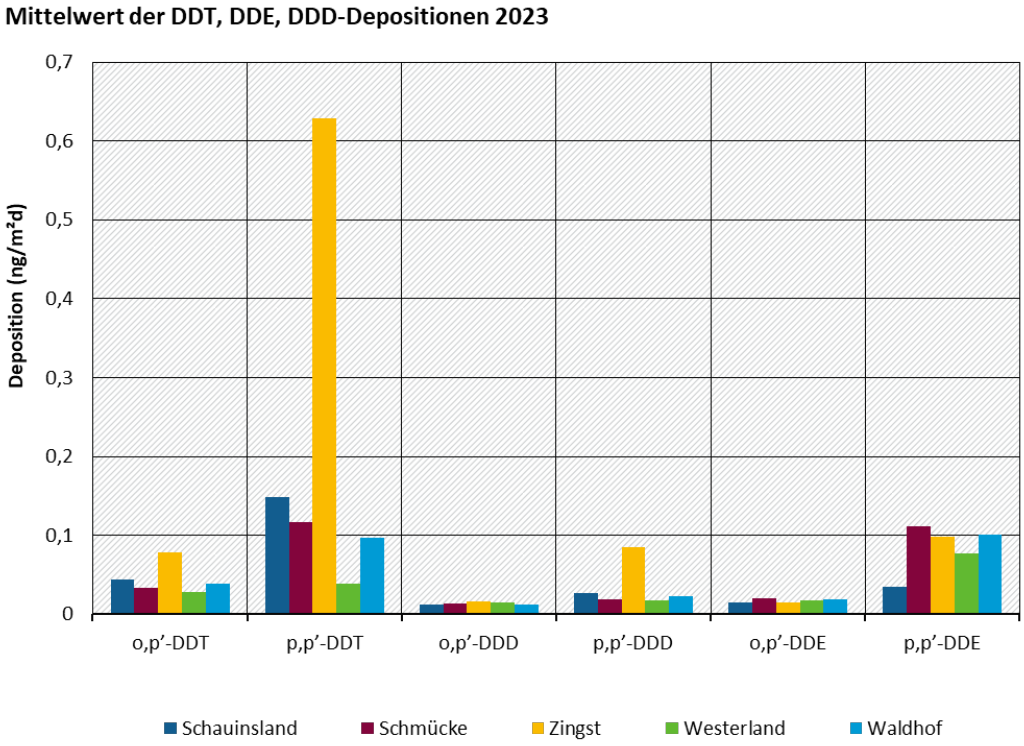
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 73: Übersicht über die DDT-, DDE-,DDD-Depositionen im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte)



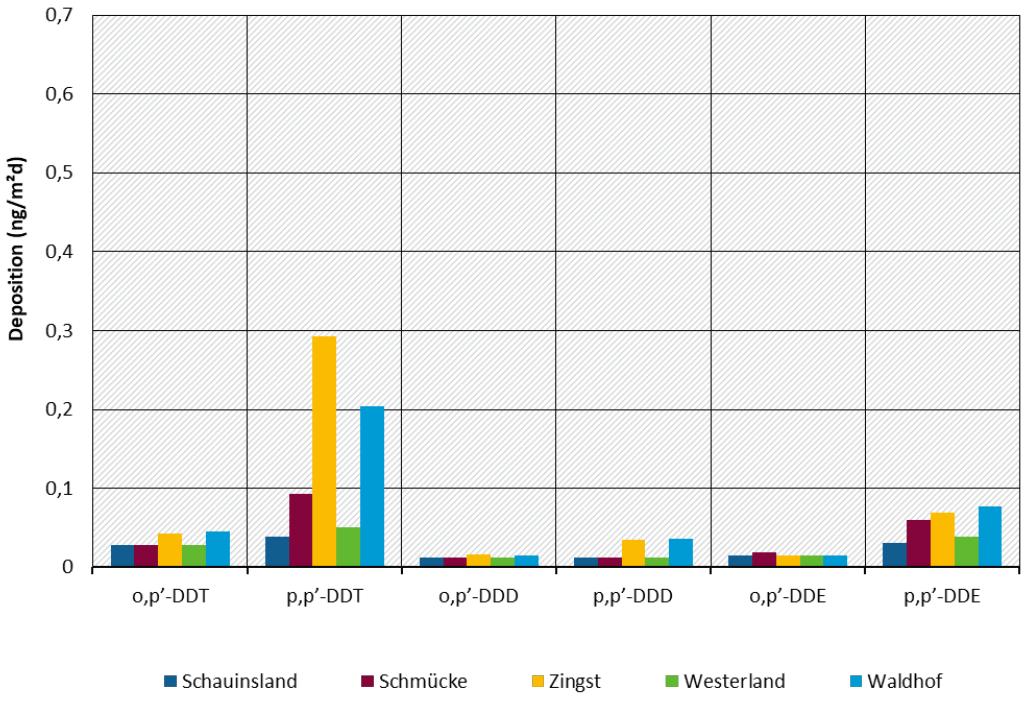
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 74: Übersicht über die DDT-, DDE-,DDD-Depositionen im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte)



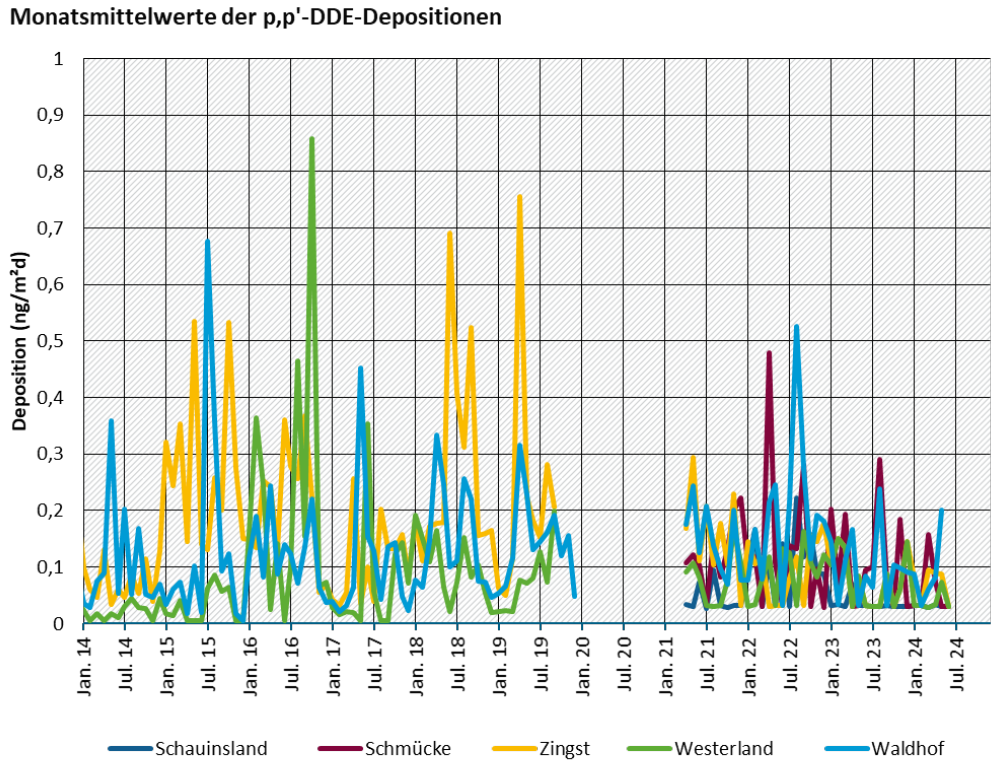
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 75: Übersicht über die DDT-, DDE-,DDD-Depositionen im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024)



Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 76: Verlauf der p,p‘-DDE-Depositionen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



Daten bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

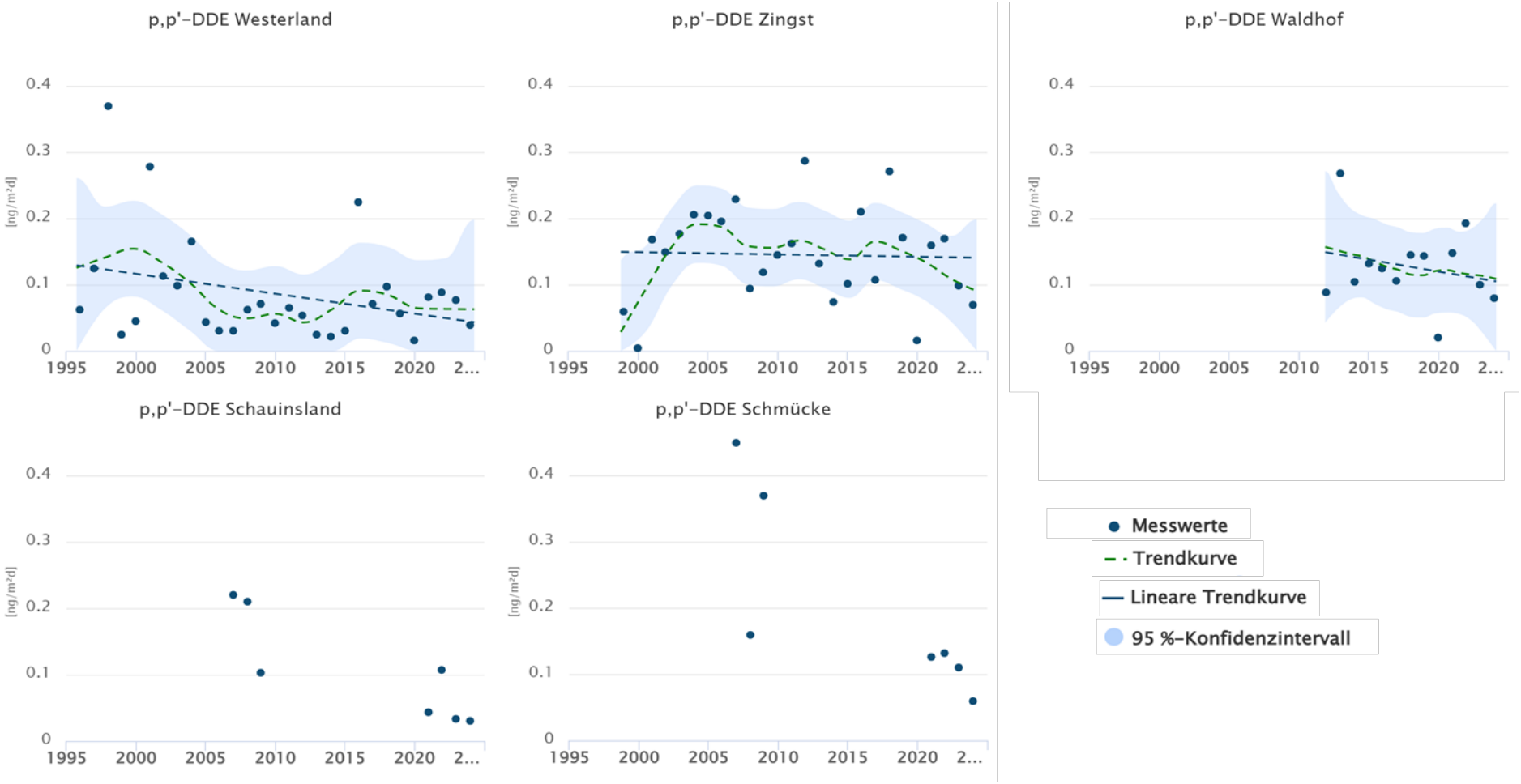
Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 1996 ist exemplarisch für p,p‘-DDE in Abbildung 77 dargestellt. Für die Messstationen Waldhof, Westerland und Zingst konnten keine signifikanten Trendverläufe ermittelt werden. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend.

In Abbildung 78 werden Jahresmittel von p,p‘-DDE-Depositionsraten der UBA-Messstationen verglichen mit p,p‘-DDE-Jahresmittelwerten ausgewählter EMEP-Stationen aus Nachbarstaaten Deutschlands. Im Vergleich den Werten der EMEP-Stationen liegen die Depositionsraten der UBA-Messtationen in einem ähnlichen Bereich.

Geographisch bedingte Konzentrationsunterschiede zwischen den UBA-Messstationen betreffen mit erhöhten Depositionsraten für p,p‘-DDT und p,p‘-DDE die Messtation Zingst und z.T. die Messstation Waldhof. Ein genereller Unterschied zwischen Flachland- und Mittelgebirgsstationen oder östlich und westlich gelegenen Stationen ist nicht erkennbar.

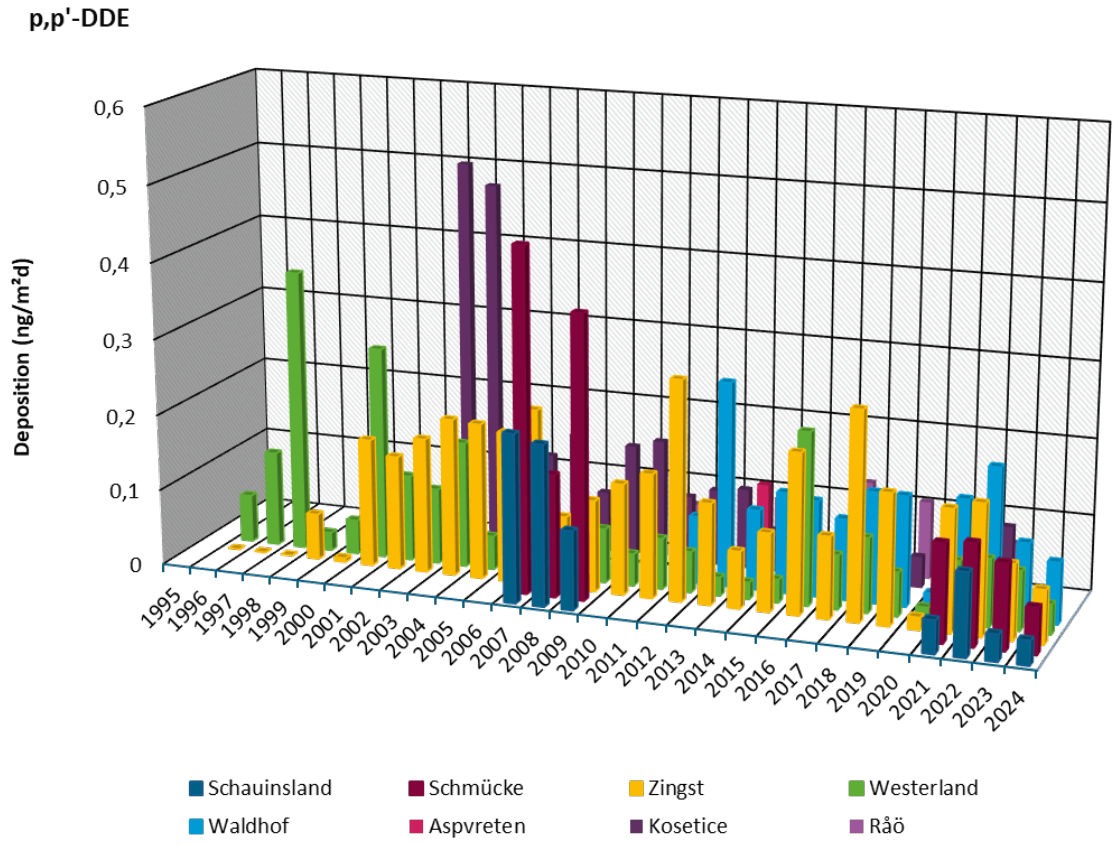
Eine Auswertung des Substanz-Spektrums wurde nicht durchgeführt, da Einzelverbindungen vielfach unterhalb der Bestimmungsgrenzen lagen.

Abbildung 77: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der p,p-DDE-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996



Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Daten vor 2007 aus (EMEP, 2018). Daten von 1996 bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 78: Verlauf der Jahresmittelwerte der p,p‘-DDE-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 im Vergleich zu ausgewählten EMEP-Stationen



UBA-Daten vor 2007 und EMEP-Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas et al., 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024). UBA-Daten von 1996 bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

3.6 Heptachlor

Das Insektizid Heptachlor ist in der Stockholm Konvention über persistente organische Schadstoffe als POP im Anhang A (Eliminierung) aufgeführt (UNEP, 2024). Heptachlor ist Bestandteile des POP Protokolls der UNECE CLRTAP (UNECE, 1998) und ist als schädliche Substanz unter HELCOM aufgeführt (HELCOM, 2024).

Heptachlor wurde als Insektizid zur Bekämpfung von z.B. Bodeninsekten, Termiten, Ernteschädlingen und krankheitsübertragenden Mücken eingesetzt (UBA, 2024a; UNEP, 2024) und in Deutschland bis 1981 angewendet (LAGA, 2024). Heptachlor ist Abbauprodukt und Bestandteil des Insektizids Chlordan (UNECE, 2010).

In der Umwelt kommt neben Heptachlor auch das Abbauprodukt Heptachlorepoxid vor, welches stabiler als die Ausgangssubstanz ist. Im Luftmessnetz des UBA wurde bis 2024 ausschließlich Heptachlor bestimmt. Ab Juli 2024 soll auch Heptachlorepoxid in das Substanzspektrum mit aufgenommen werden.

Ein Bewertungsmaßstab für Heptachlor oder Heptachlorepoxid in der Außenluft oder Deposition ist nicht bekannt.

3.6.1 Heptachlor in der Außenluft

Abbildung 79 zeigt die Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen von Heptachlor in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 1 bis Tabelle A 4 zu finden.

Die Außenluftkonzentrationen von Heptachlor im Jahresmittel lagen in den Jahren 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) bis 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) in einem sehr geringen Bereich zwischen 0,01 pg/m^3 und 0,11 pg/m^{3}ohne Tendenzen oder Auffälligkeiten bei einzelnen Messstationen.

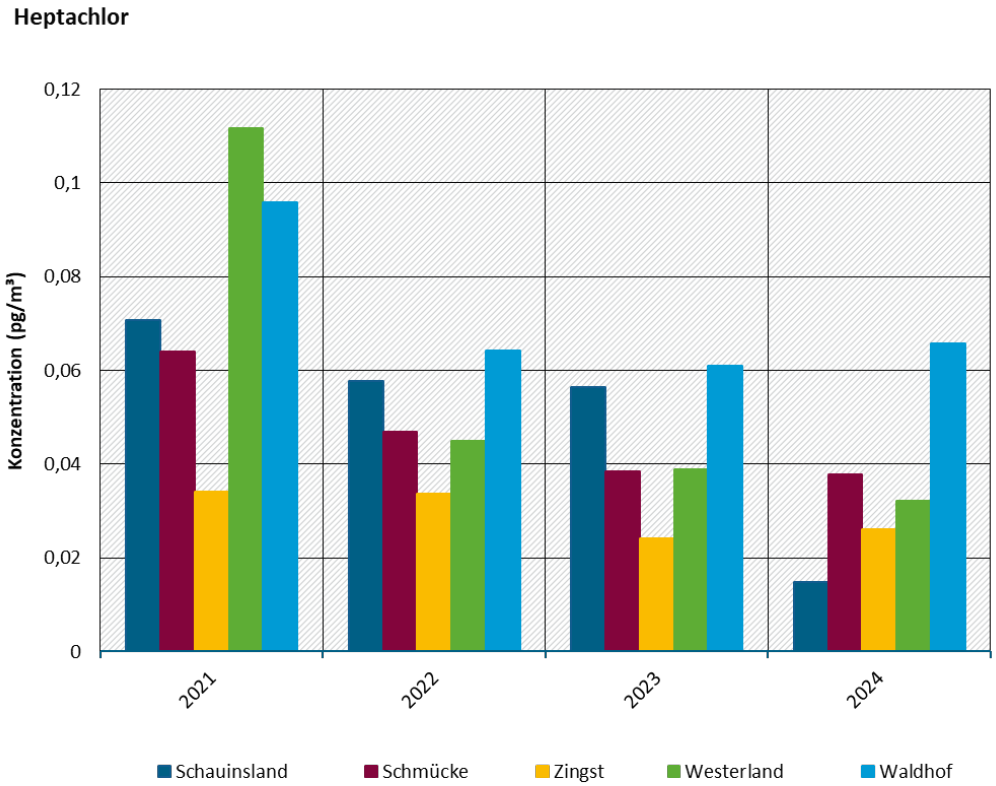
Im Verlauf der Heptachlor-Außenluftkonzentrationen deuten sich jahreszeitliche Schwankungen an mit eher höheren Konzentrationen in den Wintermonaten und geringeren Konzentrationen in den Sommermonaten an. Dies erscheint zunächst ungewöhnlich, da eher ein Verlauf mit erhöhten Werten im Sommer aufgrund von Revolatilisierung erwartbar wäre. Neben dem potentiellen Einfluss verschiedener Luftmassenherkünfte könnten geringere Heptachlor-Konzentrationen in den Sommermonaten auch auf einen jahreszeitlich bedingten Abbau von Heptachlor zu Heptachlorepoxid hinweisen. Inwieweit temperaturabhängige Sammelverluste die Ergebnisse beeinflusst haben könnten, ist nicht bekannt.

Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 2007 ist in Abbildung 81 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet sinken die Heptachlor-Konzentrationen signifikant für die Messstationen Westerland, Zingst und Waldhof ($p<0,01$, linearer Ansatz) mit einer Rate von ca. -0,01 pg/m^3 pro Jahr. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Konzentrationen etwas geringer als in der Vergangenheit. Die UNEP beschreibt Heptachlor als Substanz, die in geringen Konzentrationen vorkommt bzw. vielfach nicht quantifizierbar ist und stagnierende bis sinkende Trends aufweist (UNEP, 2021).

Heptachlor in der Außenluft wird international weniger intensiv überwacht als andere Organochlorpestizide. Ein Vergleich mit EMEP-Stationen aus Nachbarstaaten Deutschlands entfällt. Die Jahresmittelwerte der Heptachlor-Konzentrationen an den UBA-Messstationen sind in Abbildung 82 vergleichend zusammengefasst.

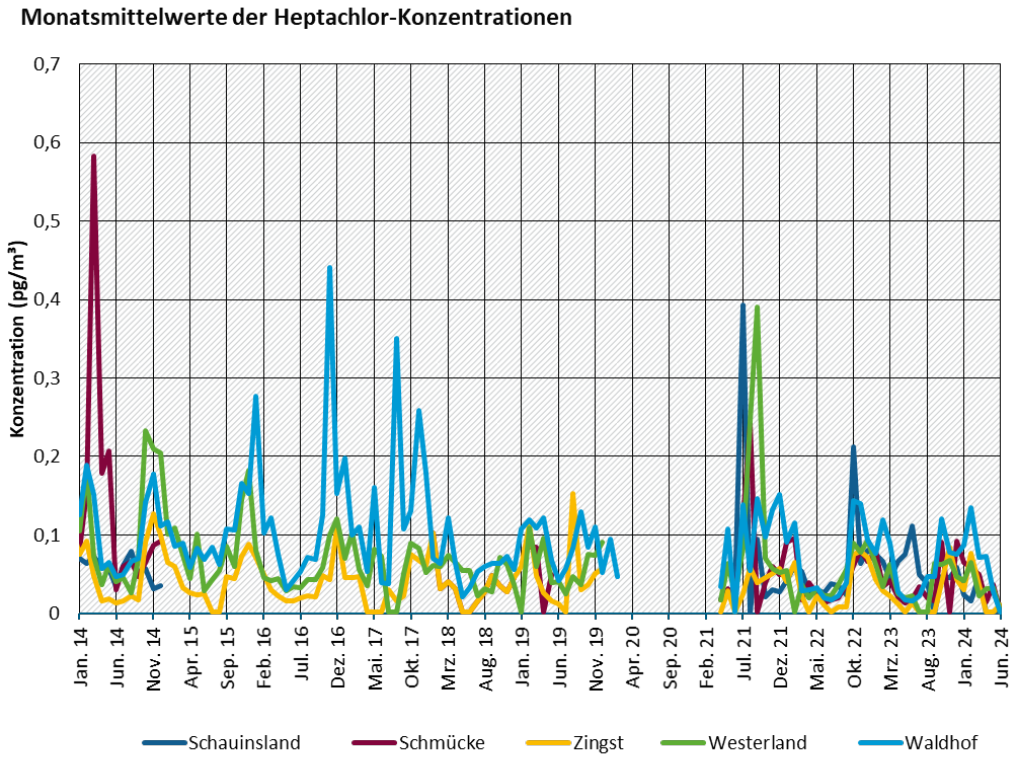
Deutliche geographisch bedingte Konzentrationsunterschiede zwischen den UBA-Messstationen sind nicht erkennbar.

Abbildung 79: Übersicht über die Heptachlor-Konzentrationen in Außenluft in Jahren 2021 bis 2024



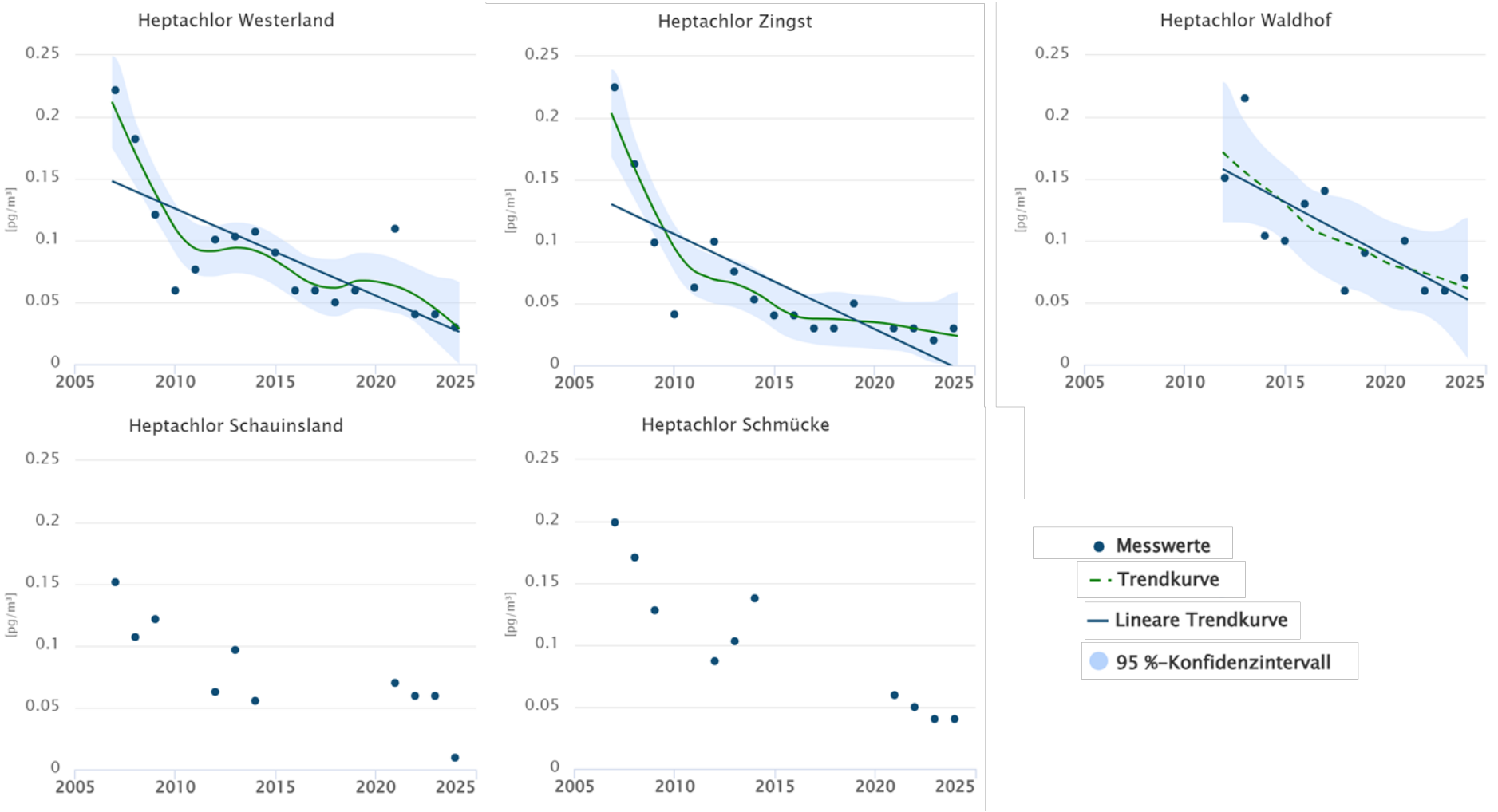
Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 80: Verlauf der Heptachlor-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



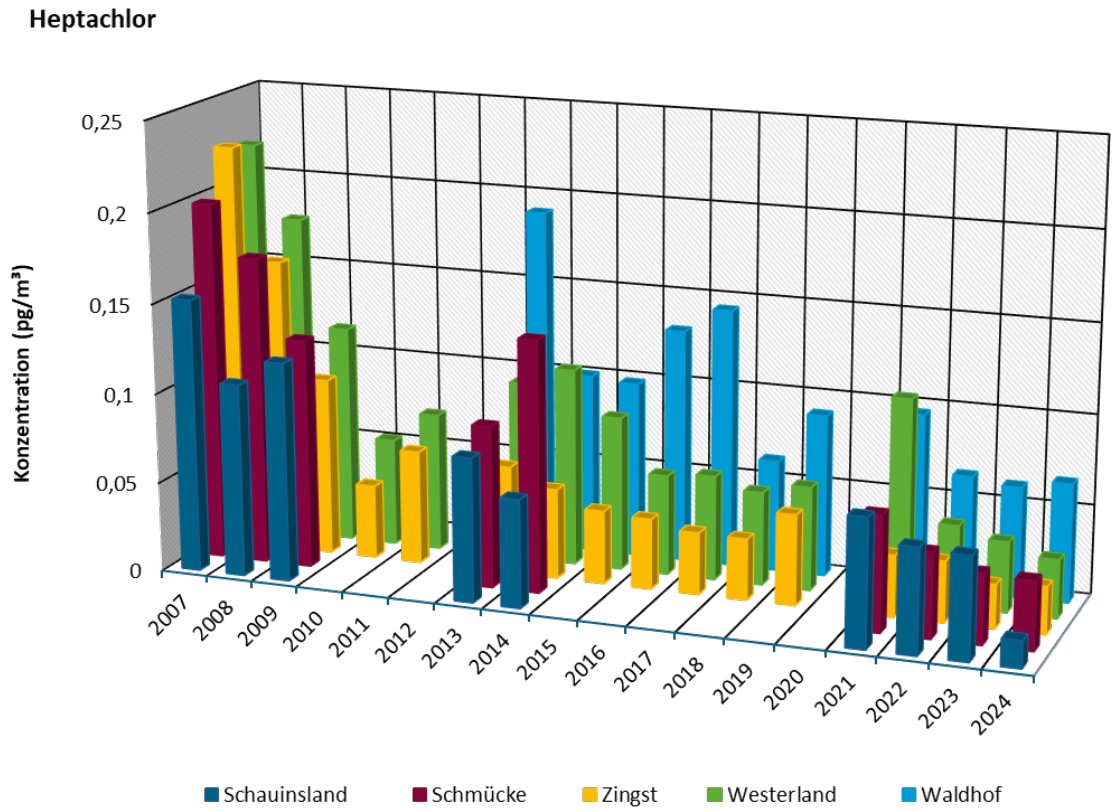
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 81: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der Heptachlor-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007



Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Keine Linie: Trendanalyse nicht möglich. Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Grüne Linie: Nichtlineare Trendanalyse. Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 82: Verlauf der Jahresmittelwerte der Heptachlor-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007

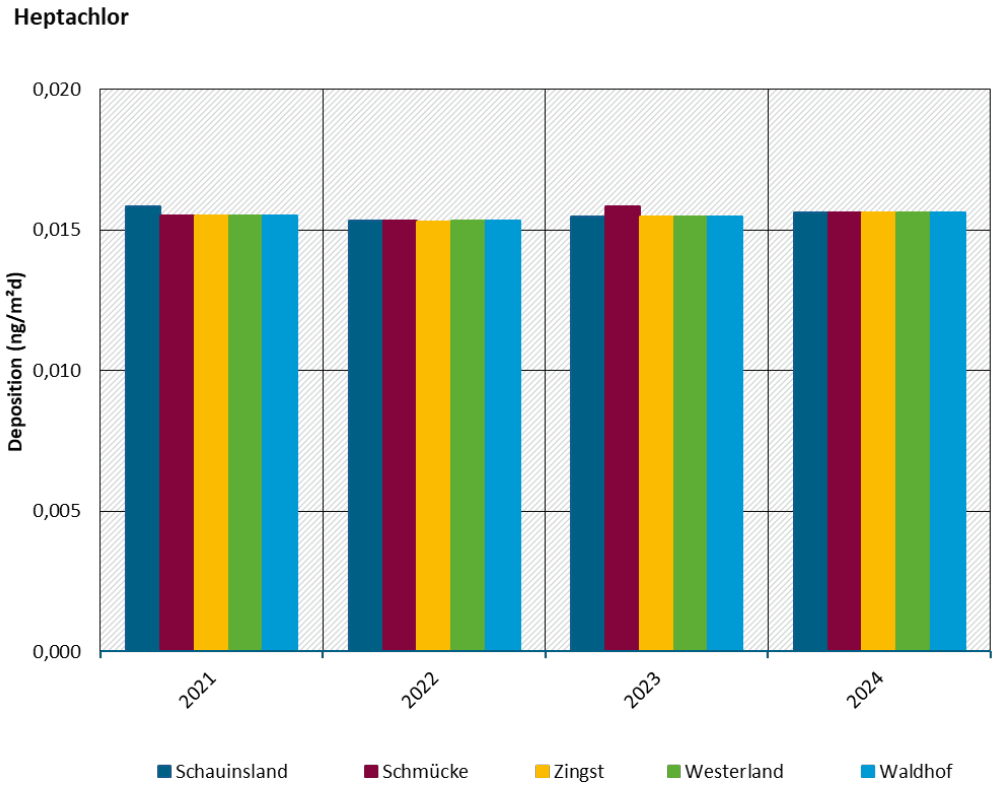


Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas *et al.*, 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024)
Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

3.6.2 Heptachlor in der Deposition

Abbildung 83 zeigt die Jahresmittelwerte der Depositionsraten von Heptachlor in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 5 bis Tabelle A 8 zu finden. Da die Monatswerte fast ausnahmslos unterhalb der methodischen Bestimmungsgrenze lagen und Heptachlor in der Deposition auch international weniger intensiv überwacht wird als andere Organochlorpestizide, wird auf weitere Auswertungen verzichtet.

Abbildung 83: Übersicht über die Heptachlor-Depositionen in den Jahren 2021 bis 2024



Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

3.7 Aldrin, Dieldrin, Endrin

Aldrin, Dieldrin und Endrin sind Pestizide. Aldrin, Dieldrin und Endrin sind in der Stockholm Konvention über persistente organische Schadstoffe als POP im Anhang A (Eliminierung) aufgeführt (UNEP, 2024). Sie sind Bestandteile des POP Protokolls der UNECE CLRTAP (UNECE, 1998) und sind als schädliche Substanzen unter HELCOM aufgeführt (HELCOM, 2024).

Aldrin wurde über die Ausbringung auf Böden v.a. gegen Termiten, Heuschrecken, Drahtwürmer und andere Insektenschädlinge eingesetzt (UBA, 2024a; UNEP, 2024). In der EU wurde die Verwendung von Aldrin 1981 eingeschränkt und 1991 verboten (EFSA, 2005a). Aldrin wird in der Umwelt zu Dieldrin umgewandelt (EFSA, 2005a; UBA, 2024a). Dieldrin wurde gegen Termiten und Textilschädlinge eingesetzt sowie gegen landwirtschaftliche Bodenschädlinge (UBA, 2024a; UNEP, 2024). Die Verwendung von Dieldrin wurde in der EU 1981 verboten (EFSA, 2005a). Endrin wurde vor allem gegen Blattschädlinge von Nutzpflanze, aber auch als Rodentizid eingesetzt (EFSA, 2005b; UBA, 2024a). In der EU wurde die Verwendung von Endrin 1981 eingeschränkt und 1991 verboten (EFSA, 2005b).

Ein Bewertungsmaßstab für Aldrin, Dieldrin und Endrin in der Außenluft oder Deposition ist nicht bekannt.

3.7.1 Aldrin, Dieldrin, Endrin in der Außenluft

Abbildung 84 bis Abbildung 87 zeigen die Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen von Aldrin, Dieldrin und Endrin in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 1 bis Tabelle A 4 zu finden. Im Gegensatz zu Dieldrin wurden an den UBA-Messstationen Aldrin und Endrin nur vereinzelt in der Außenluft oberhalb der methodischen Bestimmungsgrenzen von < 0,01 µg/m^{3}detektiert. Nachfolgend wird daher ausschließlich auf Dieldrin eingegangen.

Die Außenluftkonzentrationen von Dieldrin im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 1,4 pg/m^3 (Schmücke) und 3,9 pg/m^3 (Waldhof), im Jahr 2022 zwischen 1,1 pg/m^3 (Zingst) und 2,5 pg/m^3 (Wadhof), im Jahr 2023 zwischen 1,2 pg/m^3 (Zingst) und 2,8 pg/m^3 (Waldhof) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,8 pg/m^3 (Zingst) und 2,5 pg/m^3 (Waldhof). Konzentrationen an der UBA Messstation Waldhof sind meist etwas höher als an den anderen Messstationen.

Der Verlauf der Dieldrin-Außenluftkonzentrationen zeigt wie in Abbildung 88 exemplarisch für die letzten 10 Jahre dargestellt jahreszeitliche Schwankungen mit höheren Konzentrationen in den Sommermonaten und geringeren Konzentrationen in den Wintermonaten. Dies ist vor allem auf die erhöhten Revolatilisierung der Verbindungen in der warmen Jahreszeit zurückzuführen.

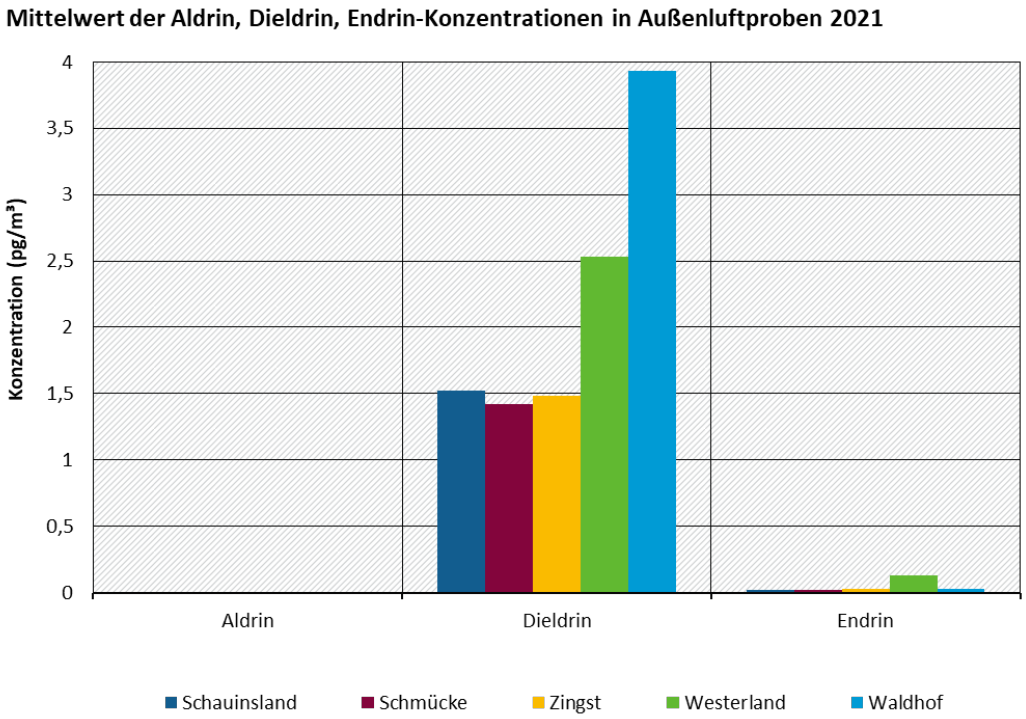
Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 2007 ist für Dieldrin in Abbildung 89 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet sinken die Dieldrin-Konzentrationen signifikant für die Messstation Zingst und Westerland mit ca. -0,1 pg/m^3 pro Jahr ($p<0,01$, linearer Ansatz). An der Messstation Waldhof ist die Konzentrationsreduktion statistisch nicht signifikant. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Konzentrationen geringer als in der Vergangenheit. Die Langzeitverläufe der Dieldrin-Außenluftkonzentrationen decken sich mit Befunden außereuropäischer Messstationen, an denen Konzentrationen von Dieldrin sinken (UNEP, 2021).

Dieldrin in der Außenluft wird international weniger intensiv überwacht als andere Organochorpestizide. Ein Vergleich mit EMEP-Stationen entfällt. Die Jahresmittelwerte der Dieldrin-Konzentrationen an den UBA-Messstationen sind in Abbildung 90 vergleichend zusammengefasst.

Deutliche geographisch bedingte Konzentrationsunterschiede zwischen den UBA-Messstationen sind nicht erkennbar. Die Konzentrationen von Dieldrin im Jahresmittel sind an den UBA-Messstationen ähnlich mit leicht höheren Befunden für die Messstation Waldhof.

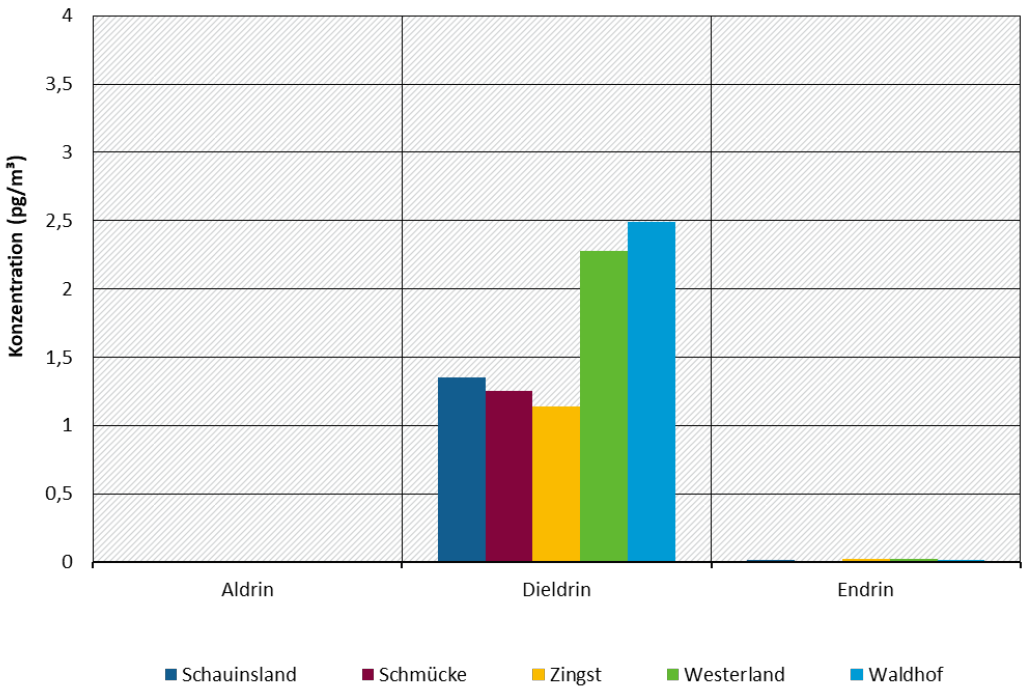
Eine Auswertung des Substanz-Spektrums wurde nicht durchgeführt, da Werte für Aldrin und Endrin vielfach unterhalb der Bestimmungsgrenzen lagen.

Abbildung 84: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021)



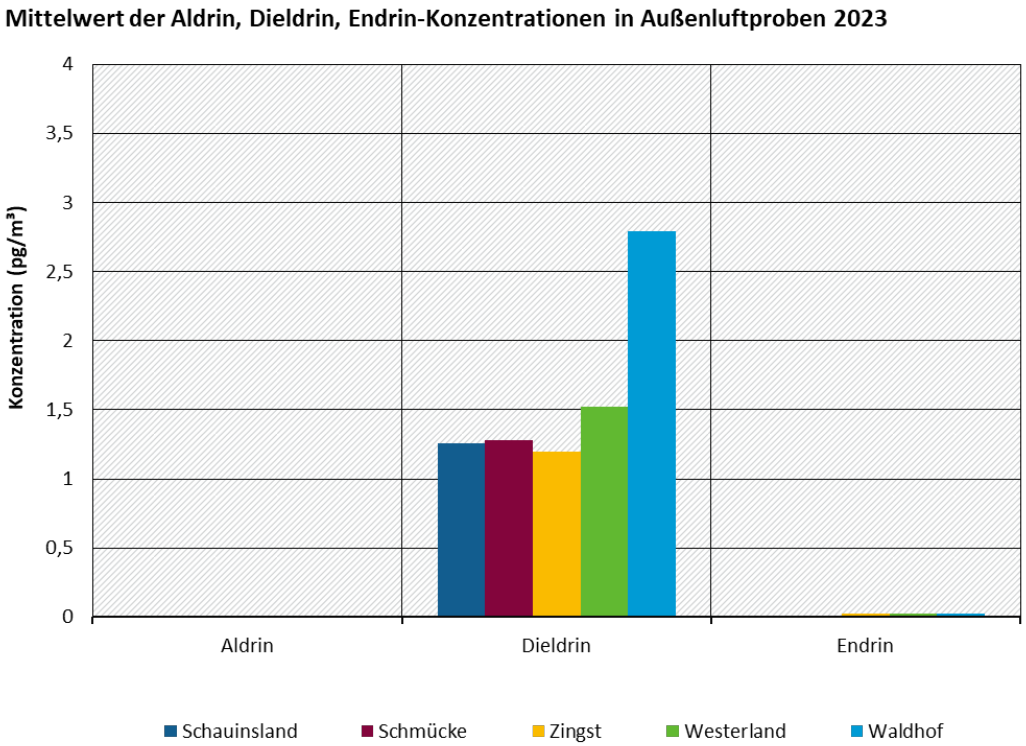
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 85: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte)



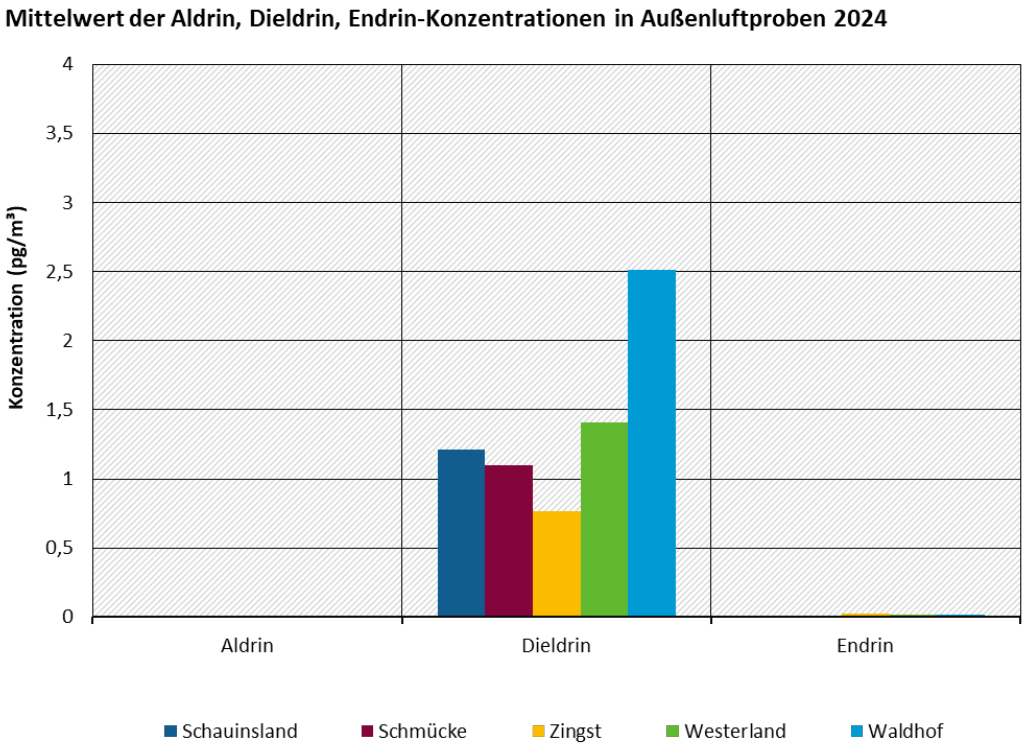
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 86: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte)



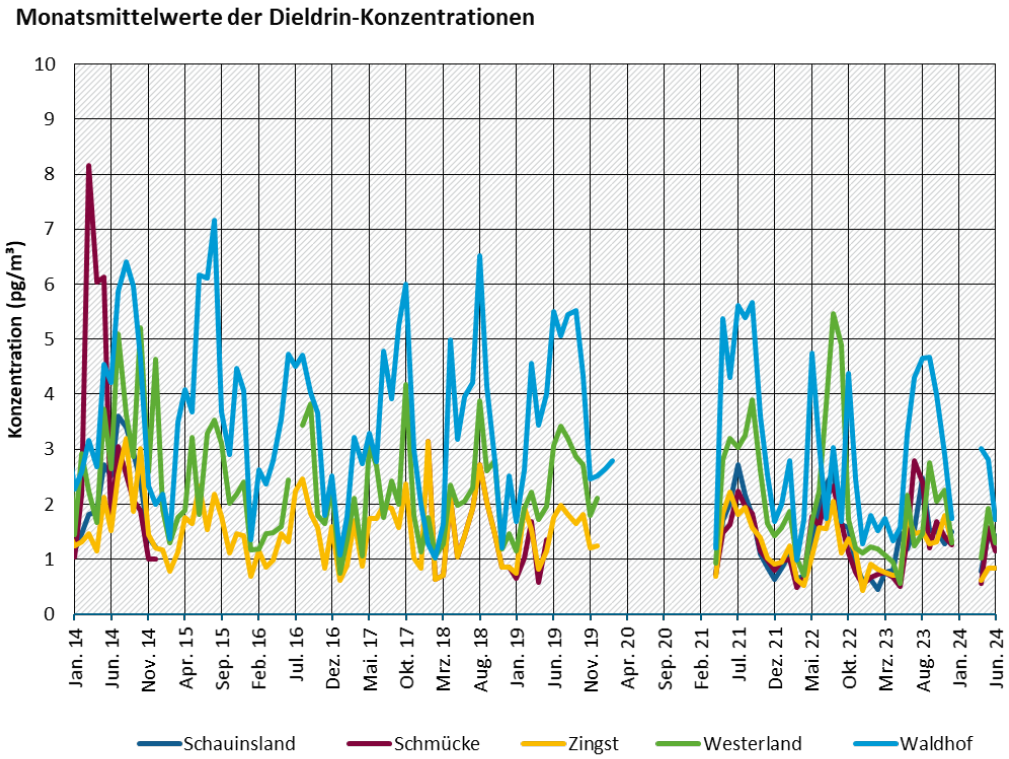
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 87: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Konzentrationen in Außenluft im Jahr 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024)



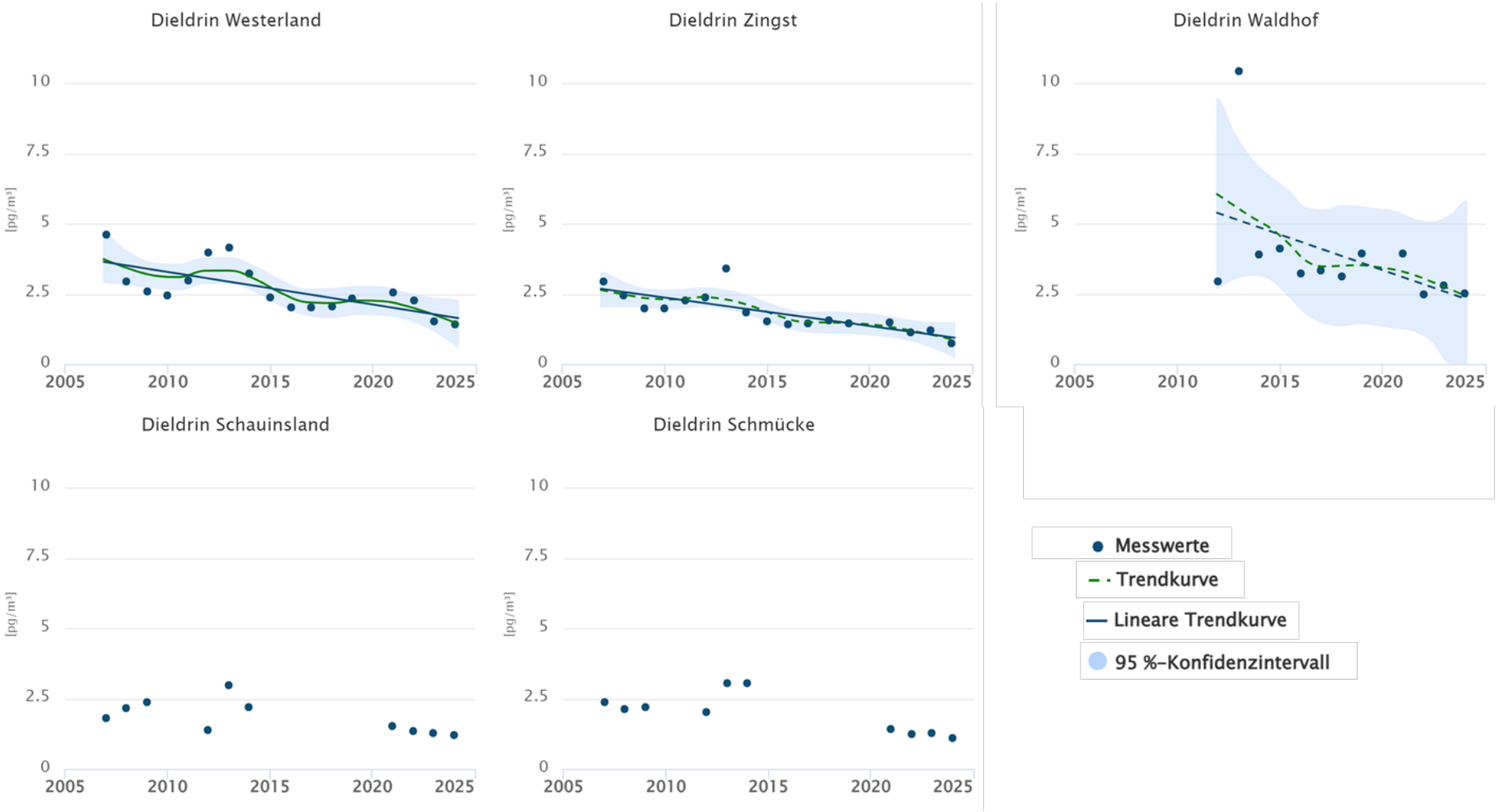
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 88: Verlauf der Dieldrin-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2014 (Monatswerte)



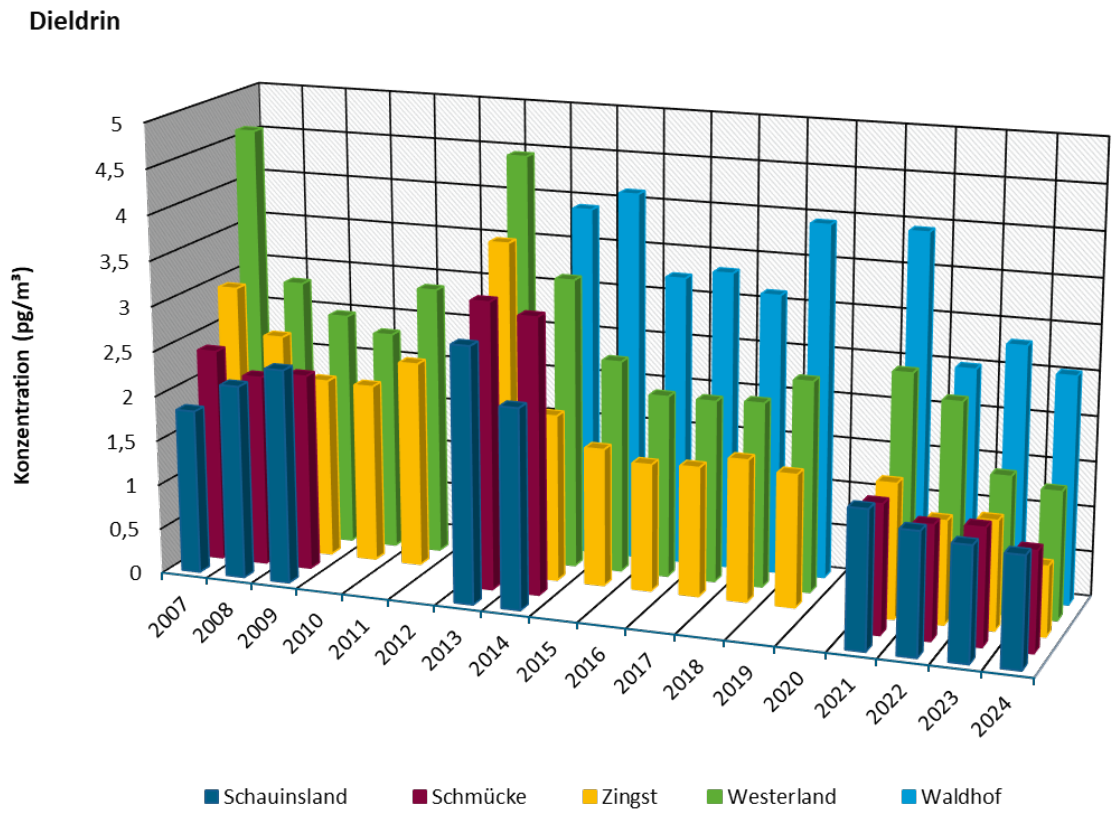
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 89: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der Dieldrin-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007



Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Keine Linie: Trendanalyse nicht möglich. Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Grüne Linie: Nichtlineare Trendanalyse. Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 90: Verlauf der Jahresmittelwerte der Dieldrin-Konzentrationen im UBA Messnetz seit 2007



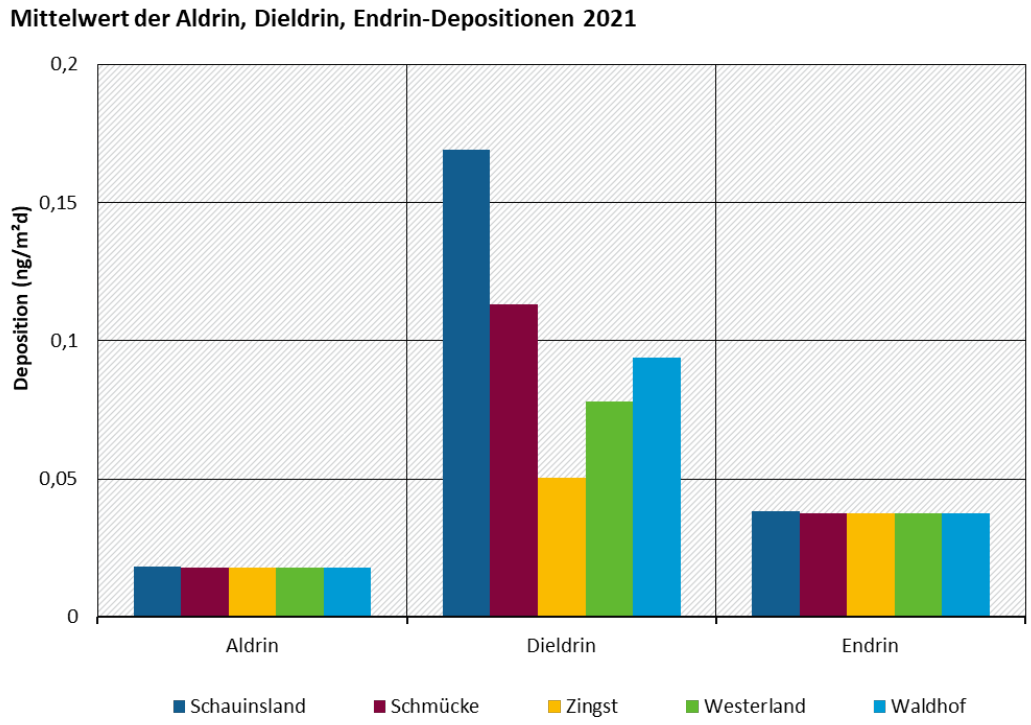
Daten vor 2014 aus (EMEP, 2018), EMEP-Daten ab 2014 aus (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022; Aas, Pfaffhuber and Bohlin-Nizzetto, 2016; Aas *et al.*, 2023; Aas, Halvorsen and Pfaffhuber, 2024)
Jahresmittelwerte 2021 ab einschließlich April 2021, Jahresmittelwerte 2024 bis einschließlich Juni 2024
Quelle der Abbildung: ANECO

3.7.2 Aldrin, Dieldrin, Endrin in der Deposition

Abbildung 91 bis Abbildung 94 zeigen die Jahresmittelwerte der Depositionsraten von Aldrin, Dieldrin und Endrin in den Jahren 2021 bis Juni 2024. Eine tabellarische Darstellung der Werte ist in Tabelle A 5 bis Tabelle A 8 zu finden. Im Gegensatz zu Dieldrin wurden Aldrin und Endrin in der Deposition nicht oberhalb der Bestimmungsgrenzen detektiert. Nachfolgend wird daher ausschließlich auf Diledrin eingegangen.

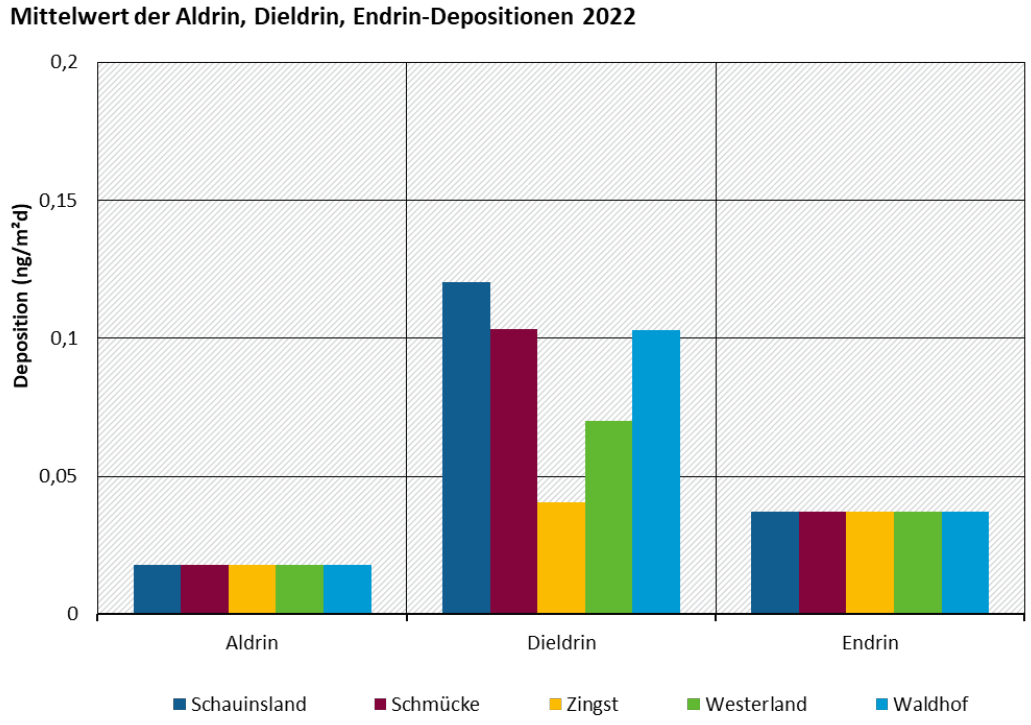
Die Depositionsraten von Dieldrin im Jahresmittel lagen im Jahr 2021 (hier nur Mittelwert über 9 Monate) zwischen 0,05 ng/m²d (Zingst) und 0,17 ng/m²d (Schauinsland), im Jahr 2022 zwischen 0,04 ng/m²d (Zingst) und 0,12 ng/m²d (Schauinsland), im Jahr 2023 zwischen 0,05 ng/m²d (Zingst) und 0,15 ng/m²d (Schauinsland) und im Jahr 2024 (hier nur Halbjahresmittelwert) zwischen 0,04 ng/m²d (Zingst) und 0,16 ng/m²d (Schauinsland). Depositionsraten an der UBA-Messstation Zingst waren immer am geringsten und an der UBA-Messstation Schauinsland am höchsten.

Abbildung 91: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Depositionen im Jahr 2021 (Jahresmittelwerte ab einschließlich April 2021)



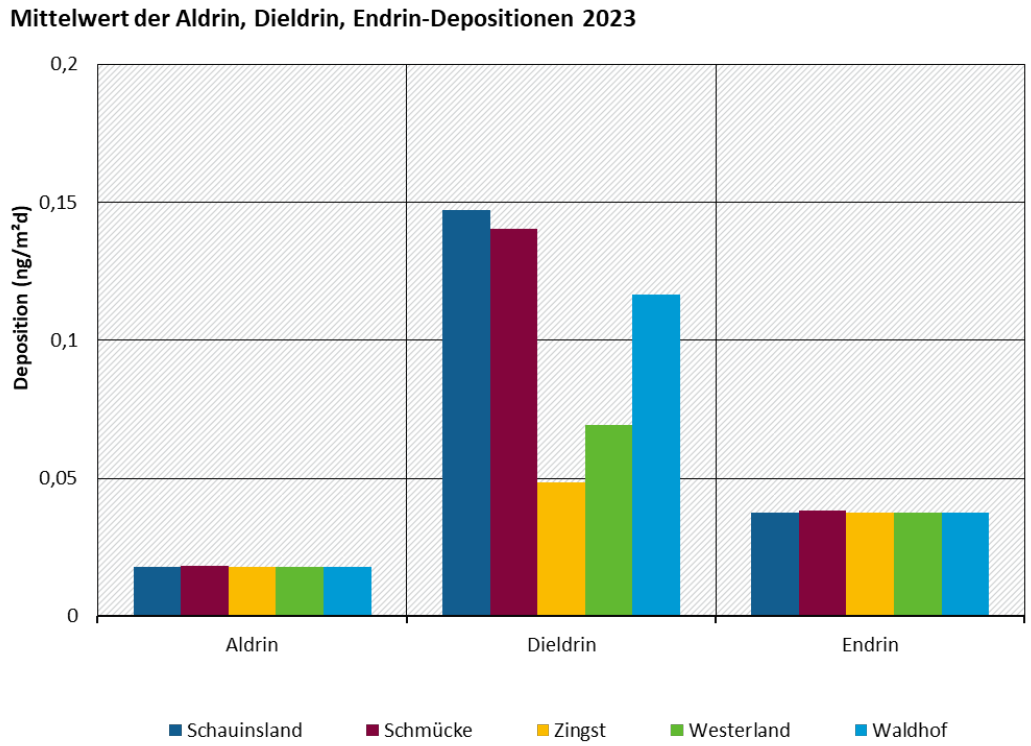
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 92: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Depositionen im Jahr 2022 (Jahresmittelwerte)



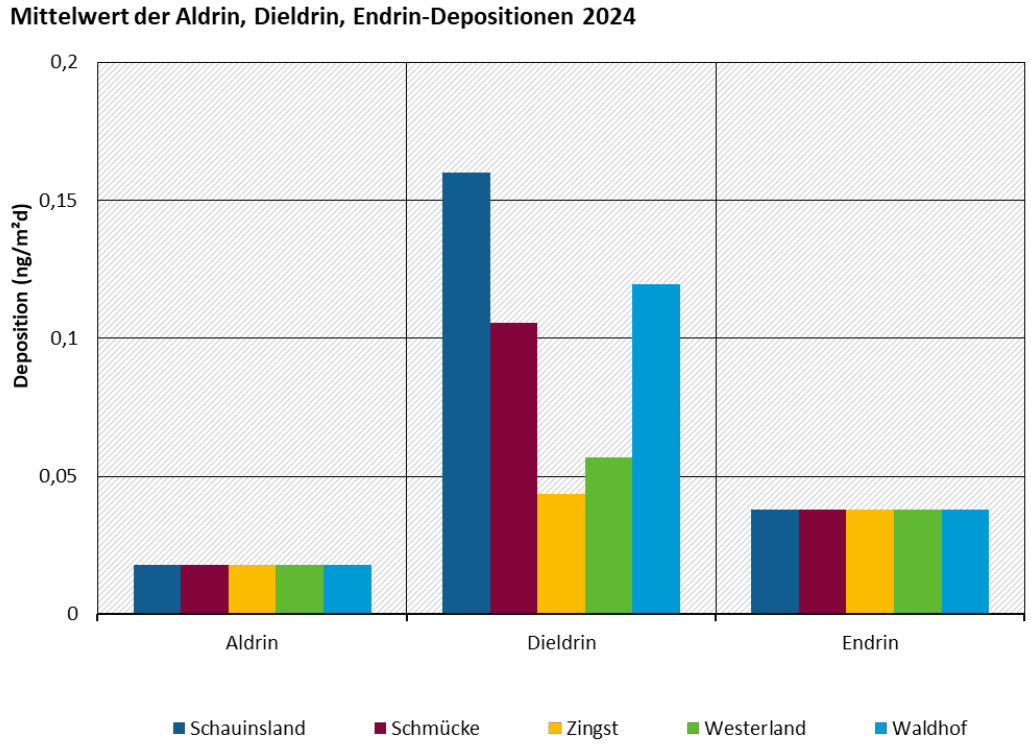
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 93: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Depositionen im Jahr 2023 (Jahresmittelwerte)



Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 94: Übersicht über die Aldrin-, Dieldrin- und Endrin-Depositionen im Jahr 2024 2024 (Jahresmittelwerte bis einschließlich Juni 2024)



Quelle der Abbildung: ANECO

Der Verlauf der Dieldrin-Depositionsraten zeigt wie in Abbildung 95 für die letzten 10 Jahre dargestellt keine einheitlichen saisonalen Schwankungen. Auch die Spitzenwerte treten nicht einheitlich zu einem bestimmten Temperaturregime auf.

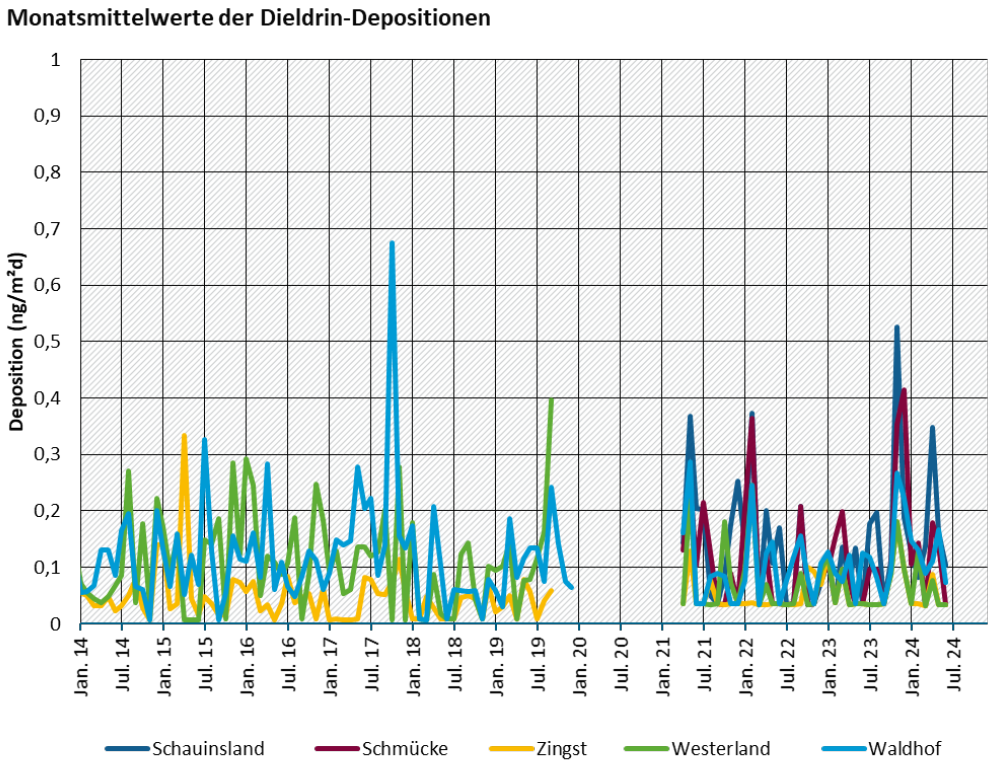
Eine trendstatistische Auswertung der Jahresmittelwerte seit Messbeginn 1996 ist in Abbildung 96 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum betrachtet sinken die Dieldrin-Depositionsraten signifikant für die Messstation Zingst und Westerland mit ca. -0,01 ng/m²d pro Jahr ($p<0,01$, linearer Ansatz). An der Messstation Waldhof stagnieren die Depositionsraten. Für die Messstationen Schauinsland und Schmücke ist die Datengrundlage für eine statistische Auswertung nicht ausreichend, aber auch hier sind aktuelle Depositionsraten geringer als in der Vergangenheit.

Dieldrin in der Deposition wird international weniger intensiv überwacht als andere Organochorpestizide. Ein Vergleich mit EMEP-Stationen entfällt. Der vergleichende Verlauf der Jahresmittelwerte der Dieldrin-Depositionsraten an den UBA-Messstationen ist in Abbildung 97 zusammengefasst.

Deutliche geographisch bedingte Konzentrationsunterschiede zwischen den UBA-Messstationen sind nicht erkennbar. Die Depositionsraten von Dieldrin im Jahresmittel sind an den UBA-Messstationen im gesamten Messzeitraum in einer ähnlich geringen Größenordnung mit leicht geringeren Befunden für die Messstation Westerland und Zingst.

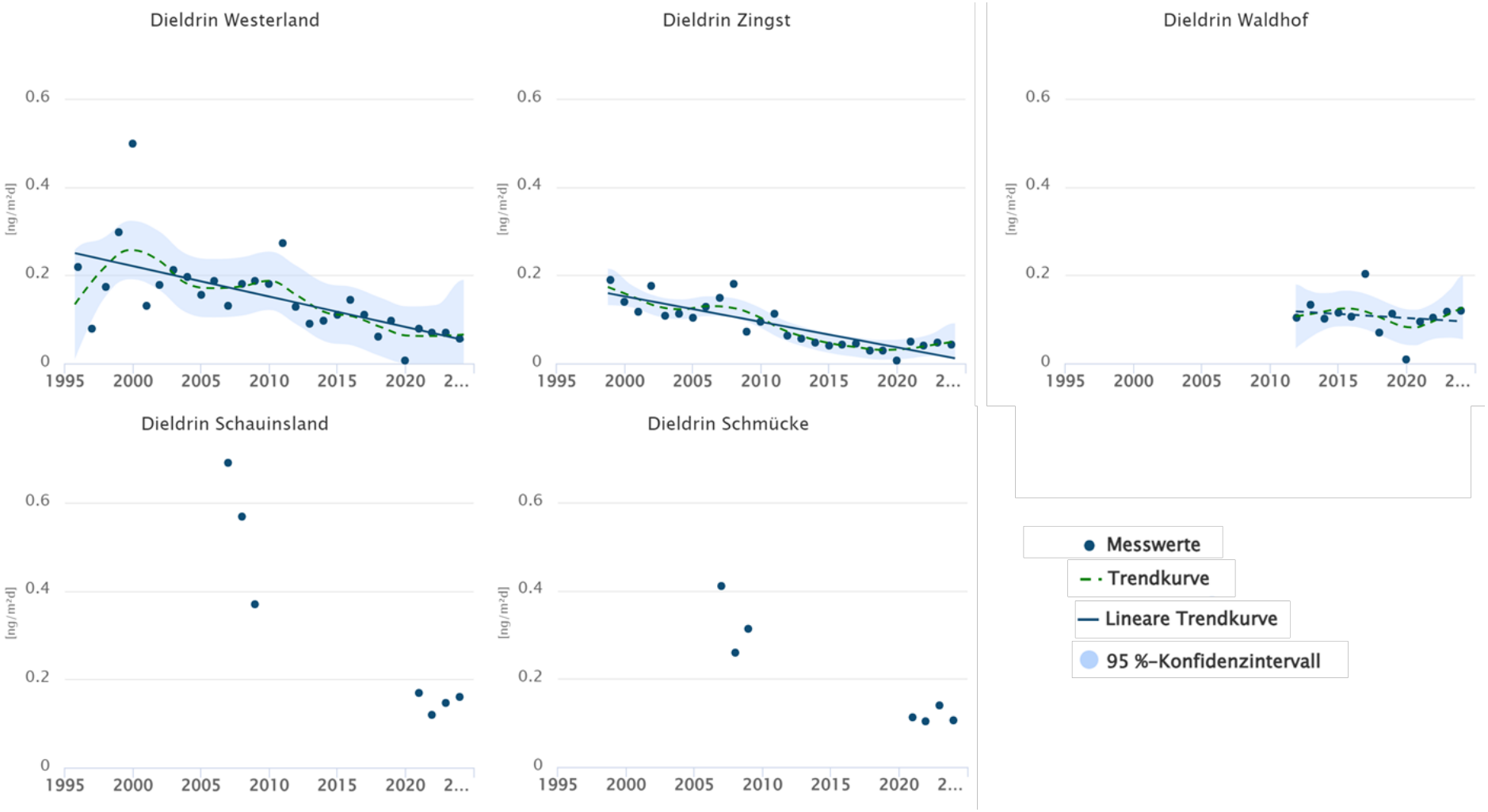
Eine Auswertung zum Spektrum der Pestizide Aldrin, Dieldrin und Endrin wurde nicht durchgeführt, da Aldrin und Endrin vielfach unterhalb der Bestimmungsgrenzen lagen.

Abbildung 95: Verlauf der Dieldrin-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996 (Monatswerte)



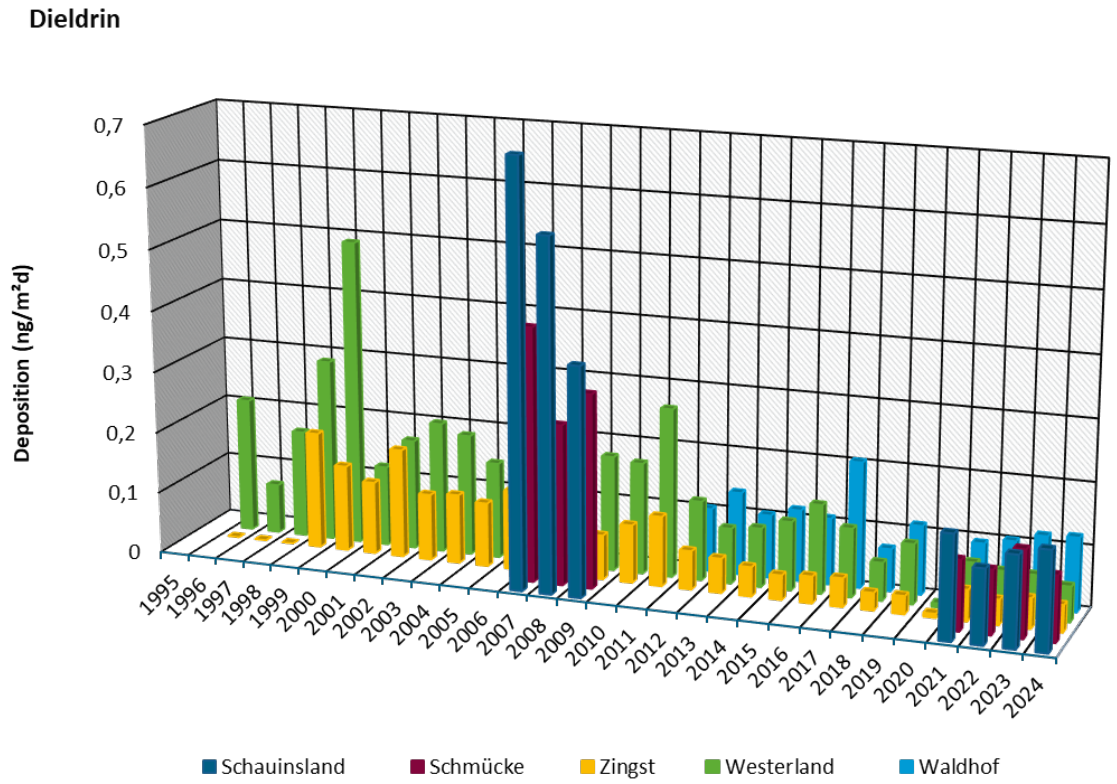
Daten bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 96: Trendanalyse der Jahresmittelwerte der Dieldrin-Depositionen im UBA Messnetz seit 1996



Datenanalyse durch QuoData et al. (2024). Gestrichelte Linie: Trend ist nicht signifikant. Solide Linie: Trend ist signifikant. Daten vor 2007 (EMEP, 2018). Daten von 1996 bis 2015 ohne Trichterspülung. Daten ab 2016 mit Trichterspülung. Messzeiträume variieren zwischen den Stationen.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung 97: Verlauf der Jahresmittelwerte der Dieldrin-Depositionsraten im UBA Messnetz seit 1996



4 Quellenverzeichnis

39. BImSchV (2010) *Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen - 39. BImSchV)*.

Aas, W. *et al.* (2023) *Heavy metals and POP measurements, 2021*, *EMEP/CCC-Report 3/2023*.

Aas, W. and Bohlin-Nizzetto, P. (2015) *Heavy metals and POP measurements, 2013*, *EMEP/CCC-Report 3/2015*.

Aas, W. and Bohlin-Nizzetto, P. (2017) *Heavy metals and POP measurements, 2015*, *EMEP/CCC-Report 3/2017*. Available at: http://www.google.cz/search?client=safari&rls=10_7_4&q=Heavy+metals+and+POP+measurements&ie=UTF-8&oe=UTF-8&redir_esc=&ei=wd9qUamVMoWotAaSgYHwDQ%5Cnpapers3://publication/uuid/A98281B3-0CCC-490C-A15A-1EB3C96D6774.

Aas, W. and Bohlin-Nizzetto, P. (2018) *Heavy metals and POP measurements, 2016*, *EMEP/CCC-Report 3/2018*.

Aas, W. and Bohlin-Nizzetto, P. (2019) *Heavy metals and POP measurements, 2017*, *EMEP/CCC-Report 3/2019*.

Aas, W. and Bohlin-Nizzetto, P. (2020) *Heavy metals and POP measurements, 2018*, *EMEP/CCC-Report 3/2020*.

Aas, W. and Bohlin-Nizzetto, P. (2021) *Heavy metals and POP measurements, 2019*, *EMEP/CCC-Report 3/2021*.

Aas, W. and Bohlin-Nizzetto, P. (2022) *Heavy metals and POP measurements, 2020*, *EMEP/CCC-Report 3/2022*.

Aas, W., Halvorsen, H.L. and Pfaffhuber, K.A. (2024) *Heavy metals and POP measurements 2022*, *EMEP/CCC-Report 3/2024*.

Aas, W., Pfaffhuber, K.A. and Bohlin-Nizzetto, P. (2016) *Heavy metals and POP measurements, 2014*, *EMEP/CCC-Report 3/2016*.

Barber, J. *et al.* (2005) *Hexachlorobenzene - Sources, environmental fate and risk characterisation*, *Euro Chlor Science Dossier*.

BImSchG (2022) *Bundes-Immissionsschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBl. I S. 1274; 2021 I S. 123), das zuletzt durch Artikel 2 Absatz 3 des Gesetzes vom 19. Oktober 2022 (BGBl. I S. 1792) geändert worden ist*.

DIN EN 15980 (2011) *DIN EN 15980:2011-08 – Luftqualität – Bestimmung der Deposition von Benz[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen und Indeno[1,2,3-cd]pyren*.

DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 (2018) *DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 – Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017)*.

DIN ISO 12884 (2000) *DIN ISO 12884:200-12 – Außenluft – Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer/ massenspektrometri*.

Dreyer, A. and Minkos, A. (2023) 'Polychlorinated biphenyls (PCB) and polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans (PCDD / F) in ambient air and deposition in the', *Environmental Pollution*, 316(P1), p. 120511. Available at: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120511.

Eckhardt, S. *et al.* (2009) 'Source regions of some persistent organic pollutants measured in the atmosphere at Birkenes, Norway', *Atmos. Chem. Phys.*, 9(17), pp. 6597–6610. Available at: https://doi.org/10.5194/acp-9-6597-2009.

EFSA (2005a) 'Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a Request from the Commission related to Aldrin an Dieldrin as Undisireable Substances in Animal Feed', *The EFSA Journal*, 258, pp. 1–43. Available at: https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2005.285.

EFSA (2005b) 'Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a Request from the Commission related to Endrin as Undisireable Substances in Animal Feed', *The EFSA Journal*, 286, pp. 1–31.

EMEP (2018) *EMEP POP data*. Available at: http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html. Datendownload vom 06.07.2016 und 12.07.2018.

EMEP (2024) *The co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe (inofficially 'European Monitoring and Evaluation Programme' = EMEP)*. Available at: https://emep.int/ (Accessed: 25 September 2024).

Europäische Union (2004) *RICHTLINIE 2004/107/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 15. Dezember 2004 über Arsen, Kadmium, Quecksilber, Nickel und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Luft*. Available at: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004L0107.

HELCOM (2024) *The Helsinki Convention*. Available at: https://helcom.fi/about-us/convention/ (Accessed: 22 November 2024).

Knoth, W. *et al.* (2014) 'Ambient Air Monitoring of 4,4 and 2,4 DDT/DDE/DDD in rural districts of Germany 2012-1013', *Organohalogen Compounds* [Preprint].

LAGA (2024) *Heptachlor*. Available at: https://www.laga-online.de/documents/10-heptachlor_2_1717078535.pdf (Accessed: 27 November 2024).

Milukaite, A.R. (2006) 'Long-term trends of benzo(a)pyrene concentration on the eastern coast of the Baltic Sea', *Atmospheric Environment*, 40(11), pp. 2046–2057. Available at: https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.045.

OSPAR (2024a) *OSPAR Commission*. Available at: https://www.ospar.org/ (Accessed: 22 November 2024).

OSPAR (2024b) *OSPAR List of Chemicals for Priority Action - Agreement 2004-12 (Update 2023-2024)*.

QuoData, UBA and Fraunhofer IME (2024) *USTAT Trendtool - Webservice zur statistischen Trendanalyse von Messdaten, primär von Umwelt- und Humandaten der Umweltprobenbank des Bundes*. Available at: https://ustat-trendtool.quodata.de (Accessed: 20 November 2024).

TA-Luft (2021) *Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungs vorschrift zum BundesImmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft)*.

UBA (1993) *Aktualisierte Fortschreibung des Stoffberichts 56 (DDT) - Ufoplan 103 40 113*.

UBA (2021) *Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) und polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Außenluft und Deposition im ländlichen Hintergrund von Deutschland*, *UBA Texte*. Umweltbundesamt.

UBA (2024a) *Alle POP*. Available at: https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/persistente-organische-schadstoffe-pop/alle-pop (und weiterführende Links) (Accessed: 18 October 2024).

UBA (2024b) *Das Luftmessnetz des Umweltbundesamtes*. Pers. Kommunikation.

UBA (2024c) *DDT und Metabolite*. Available at: https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/10059 (Accessed: 3 December 2024).

UNECE (1998) *PROTOCOL TO THE 1979 CONVENTION ON LONG-RANGE TRANSBOUNDARY AIR POLLUTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS*. Available at: https://unece.org/sites/default/files/2021-10/1998.POPs_.e.pdf (Accessed: 22 November 2024).

UNECE (2010) *Hemispheric transport of air pollution 2010. Part C, Persistent organic pollutants*.

UNECE (2019) *Monitoring strategy for the Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe for the period 2020–2029*. Available at: https://unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2019/AIR/EMEP_WGE_Joint_Session/ECE_EB.AIR_GE.1_2019_21-1911093E.pdf.

UNEP (2021) *Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants under the Stockholm Convention Article 16 on Effectiveness Evaluation - 3rd Regional Monitoring Report Western Europe and Others Group (WEOG) Region*. Available at: http://chm.pops.int/portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-GMP-RMR-WEOG-2021-REV1.English.pdf.

UNEP (2024) *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)*. Available at: https://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx (Accessed: 22 November 2024).

VDI 4320 Blatt 1 (2010) *Messung atmosphärischer Depositionen, Probenahme mit Bulk- und Wet-only-Sammlern, Grundlagen*.

A Anhang

A.1 Jahresmittelwerte

A.1.1 Außenluft

Tabelle A 1: Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen (PAK in ng/m³; OCP und PCB in pg/m³) an den Messstationen Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Zingst und Westerland für das Jahr 2021*

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2021	Schmücke Mittelwert 2021	Zingst Mittelwert 2021	Westerland Mittelwert 2021	Waldhof Mittelwert 2021
Phe	1,1	3,8	2,4	1,6	3,3
Ant	0,02	0,2	0,04	0,04	0,05
Flu	0,2	0,9	0,8	0,5	1,2
Pyr	0,1	0,6	0,5	0,3	0,8
BaA	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
Chry+TCP	0,03	0,2	0,2	0,1	0,2
BbjkF	0,05	0,3	0,5	0,3	0,6
BaP	0,02	0,08	0,1	0,07	0,2
IcdP	0,02	0,1	0,1	0,09	0,2
BghiP	0,02	0,09	0,1	0,07	0,2
DahA	0,00	0,02	0,02	0,01	0,03
α-HCH	4,0	11,7	2,3	2,4	2,8
γ-HCH	25,1	8,5	9,5	6,9	11,5
o,p'-DDT	0,2	0,8	2,3	0,3	1,3
p,p'-DDT	0,5	1,4	5,7	0,7	2,6
o,p'-DDD	0,04	0,1	0,5	0,2	0,2
p,p'-DDD	0,04	0,2	0,9	0,2	0,4
o,p'-DDE	0,09	0,2	0,5	0,2	0,4
p,p'-DDE	1,5	3,6	10,1	2,6	8,5
HCB	20,5	21,4	17,9	17,4	21,8
Heptachlor	0,07	0,06	0,03	0,11	0,10
Aldrin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dieldrin	1,5	1,4	1,5	2,5	3,9

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2021	Schmücke Mittelwert 2021	Zingst Mittelwert 2021	Westerland Mittelwert 2021	Waldhof Mittelwert 2021
Endrin	0,02	0,02	0,03	0,13	0,03
PCB28	1,7	1,3	1,0	1,1	1,7
PCB52	2,3	1,7	1,1	1,6	2,1
PCB101	1,9	1,3	0,8	1,4	1,7
PCB153	0,4	0,3	0,2	0,4	0,4
PCB138	1,0	0,7	0,5	1,0	1,0
PCB180	0,7	0,5	0,4	0,7	0,7

* Die Mittelwerte 2021 für PCB und OCP bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab.

Tabelle A 2: Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen (PAK in ng/m³; OCP und PCB in pg/m³) an den Messstationen Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Zingst und Westerland für das Jahr 2022

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2022	Schmücke Mittelwert 2022	Zingst Mittelwert 2022	Westerland Mittelwert 2022	Waldhof Mittelwert 2022
Phe	1,2	2,9	2,1	2,0	3,0
Ant	0,02	0,2	0,05	0,1	0,05
Flu	0,3	0,8	0,9	0,6	0,8
Pyr	0,2	0,6	0,6	0,4	0,6
BaA	0,02	0,07	0,1	0,04	0,1
Chry+TCP	0,07	0,1	0,3	0,1	0,2
BbjkF	0,1	0,2	0,4	0,2	0,4
BaP	0,03	0,06	0,1	0,04	0,14
IcdP	0,05	0,09	0,2	0,06	0,18
BghiP	0,04	0,08	0,1	0,05	0,16
DahA	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03
α-HCH	3,7	6,3	2,1	2,4	2,5
γ-HCH	20,1	7,1	7,0	7,0	8,6
o,p'-DDT	0,4	1,04	2,4	0,9	1,0
p,p'-DDT	0,5	1,6	6,7	1,4	1,5
o,p'-DDD	0,06	0,12	0,3	0,1	0,1
p,p'-DDD	0,07	0,16	0,7	0,1	0,2

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2022	Schmücke Mittelwert 2022	Zingst Mittelwert 2022	Westerland Mittelwert 2022	Waldhof Mittelwert 2022
o,p'-DDE	0,08	0,14	0,3	0,2	0,2
p,p'-DDE	1,34	3,80	6,8	4,6	5,1
HCB	19,6	19,3	14,6	16,7	15,9
Heptachlor	0,06	0,05	0,03	0,04	0,06
Aldrin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Dieldrin	1,4	1,3	1,1	2,3	2,5
Endrin	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
PCB28	1,7	1,2	0,7	1,1	1,5
PCB52	2,5	1,6	1,0	1,8	1,8
PCB101	2,1	1,2	0,7	1,5	1,5
PCB153	0,5	0,3	0,2	0,4	0,3
PCB138	1,2	0,8	0,5	1,1	1,1
PCB180	0,7	0,5	0,3	0,8	0,6

Tabelle A 3: Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen (PAK in ng/m³; OCP und PCB in pg/m³) an den Messstationen Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Zingst und Westerland für das Jahr 2023

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2023	Schmücke Mittelwert 2023	Zingst Mittelwert 2023	Westerland Mittelwert 2023	Waldhof Mittelwert 2023
Phe	0,7	1,8	1,0	1,0	1,3
Ant	0,01	0,1	0,02	0,03	0,02
Flu	0,2	0,5	0,4	0,4	0,4
Pyr	0,1	0,4	0,3	0,2	0,3
BaA	0,01	0,04	0,04	0,02	0,04
Chry+TCP	0,03	0,1	0,1	0,06	0,1
BbjkF	0,04	0,1	0,2	0,09	0,1
BaP	0,01	0,03	0,06	0,02	0,05
IcdP	0,02	0,06	0,09	0,04	0,08
BghiP	0,02	0,05	0,08	0,04	0,07
DahA	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
α-HCH	3,2	21,5	2,1	2,2	2,4

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2023	Schmücke Mittelwert 2023	Zingst Mittelwert 2023	Westerland Mittelwert 2023	Waldhof Mittelwert 2023
γ-HCH	14,8	6,0	6,7	4,9	7,6
o,p'-DDT	0,3	0,9	2,5	0,3	2,0
p,p'-DDT	0,6	1,4	5,7	0,4	2,7
o,p'-DDD	0,2	0,1	0,4	0,1	0,2
p,p'-DDD	0,4	0,2	1,2	0,1	0,4
o,p'-DDE	0,1	0,1	0,4	0,1	0,3
p,p'-DDE	1,5	3,3	7,8	1,6	8,1
HCB	16,4	18,1	14,9	15,6	16,7
Heptachlor	0,06	0,04	0,02	0,04	0,06
Aldrin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Dieldrin	1,3	1,3	1,2	1,5	2,8
Endrin	0,00	0,01	0,02	0,03	0,03
PCB28	1,5	1,1	1,0	1,3	1,3
PCB52	2,1	1,5	1,1	1,6	1,7
PCB101	1,7	1,1	0,8	1,3	1,4
PCB153	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
PCB138	1,0	0,8	0,5	1,1	0,9
PCB180	0,6	0,6	0,3	0,6	0,5

Tabelle A 4: Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen (PAK in ng/m³; OCP und PCB in pg/m³) an den Messstationen Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Zingst und Westerland für das Jahr 2024*

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2024*	Schmücke Mittelwert 2024*	Zingst Mittelwert 2024*	Westerland Mittelwert 2024*	Waldhof Mittelwert 2024*
Phe	0,4	2,1	1,1	1,1	1,6
Ant	0,01	0,13	0,03	0,07	0,02
Flu	0,2	0,7	0,5	0,5	0,6
Pyr	0,1	0,5	0,3	0,3	0,4
BaA	0,01	0,05	0,04	0,02	0,07
Chry+TCP	0,02	0,12	0,10	0,07	0,1
BbjkF	0,03	0,2	0,2	0,1	0,2

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2024*	Schmücke Mittelwert 2024*	Zingst Mittelwert 2024*	Westerland Mittelwert 2024*	Waldhof Mittelwert 2024*
BaP	0,01	0,05	0,06	0,02	0,09
IcdP	0,02	0,08	0,08	0,04	0,11
BghiP	0,02	0,06	0,06	0,04	0,09
DahA	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02
α-HCH	2,8	19,5	2,4	2,2	2,6
γ-HCH	15,8	7,0	7,6	4,6	9,5
o,p'-DDT	0,3	1,0	1,8	0,5	1,4
p,p'-DDT	0,5	1,3	5,4	0,8	2,6
o,p'-DDD	0,05	0,08	0,5	0,1	0,2
p,p'-DDD	0,06	0,1	1,0	0,2	0,3
o,p'-DDE	0,09	0,1	0,5	0,1	0,4
p,p'-DDE	1,3	3,3	7,3	2,4	8,3
HCB	17,7	20,2	14,7	18,4	13,9
Heptachlor	0,01	0,04	0,03	0,03	0,07
Aldrin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dieldrin	1,2	1,1	0,8	1,4	2,5
Endrin	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02
PCB28	1,1	1,1	0,9	1,1	1,4
PCB52	1,2	1,2	0,9	1,3	1,6
PCB101	1,0	0,7	0,5	1,0	1,1
PCB153	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3
PCB138	0,6	0,6	0,4	1,0	0,9
PCB180	0,4	0,4	0,3	0,6	0,5

* Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.

A.1.2 Deposition

Tabelle A 5: Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen (ng/m²d) an den Messstationen Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Zingst und Westerland für das Jahr 2021*

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2021	Schmücke Mittelwert 2021	Zingst Mittelwert 2021	Westerland Mittelwert 2021	Waldhof Mittelwert 2021
Phe	34,0	68,7	29,1	18,5	33,1
Ant	26,8	52,6	21,2	13,3	25,3
Flu	5,8	13,0	5,9	2,9	6,3
Pyr	22,1	44,0	18,4	9,7	19,8
BaA	34,7	75,4	31,0	11,5	30,4
Chry+TCP	7,5	15,7	6,9	2,4	6,8
BbjkF	14,5	29,0	12,1	4,6	11,4
BaP	13,8	26,4	10,2	4,0	10,1
IcdP	2,1	4,7	2,0	0,8	2,0
BghiP	0,36	0,40	0,11	0,13	0,11
DahA	2,94	1,42	0,55	0,54	0,84
α-HCH	0,03	0,03	0,05	0,03	0,05
γ-HCH	0,04	0,13	0,34	0,06	0,17
o,p'-DDT	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
p,p'-DDT	0,01	0,02	0,05	0,02	0,02
o,p'-DDD	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
p,p'-DDD	0,04	0,13	0,16	0,08	0,15
o,p'-DDE	0,19	0,16	0,11	0,09	0,20
p,p'-DDE	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
HCB	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Heptachlor	0,17	0,11	0,05	0,08	0,09
Aldrin	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Dieldrin	0,05	0,07	0,06	0,04	0,08
Endrin	0,04	0,06	0,08	0,03	0,07
PCB28	0,05	0,05	0,09	0,02	0,05
PCB52	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
PCB101	0,05	0,04	0,05	0,03	0,05

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2021	Schmücke Mittelwert 2021	Zingst Mittelwert 2021	Westerland Mittelwert 2021	Waldhof Mittelwert 2021
PCB153	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04
PCB138	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
PCB180	34,0	68,7	29,1	18,5	33,1

* Die Mittelwerte 2021 für PCB und OCP bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab.

Tabelle A 6: Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen (PAK in ng/m³; OCP und PCB in pg/m³) an den Messstationen Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Zingst und Westerland für das Jahr 2022

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2022	Schmücke Mittelwert 2022	Zingst Mittelwert 2022	Westerland Mittelwert 2022	Waldhof Mittelwert 2022
Phe	33,2	81,6	26,3	27,3	43,1
Ant	2,8	3,5	2,8	2,8	3,2
Flu	39,8	81,1	19,4	18,0	32,8
Pyr	27,5	58,7	10,7	10,1	21,6
BaA	6,9	13,0	2,4	2,6	5,9
Chry+TCP	22,6	42,8	8,7	8,8	16,7
BbjkF	34,0	76,8	12,9	11,9	27,1
BaP	8,0	15,5	2,7	2,7	5,9
IcdP	13,9	31,0	4,9	4,6	10,6
BghiP	13,6	28,8	4,5	4,4	9,2
DahA	2,2	4,7	0,7	0,8	1,6
α-HCH	0,31	0,29	0,07	0,10	0,10
γ-HCH	2,16	1,20	0,57	0,39	0,66
o,p'-DDT	0,03	0,04	0,08	0,03	0,05
p,p'-DDT	0,05	0,15	0,70	0,03	0,23
o,p'-DDD	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
p,p'-DDD	0,01	0,03	0,13	0,01	0,03
o,p'-DDE	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
p,p'-DDE	0,11	0,13	0,17	0,09	0,19
HCB	0,13	0,12	0,08	0,10	0,13
Heptachlor	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2022	Schmücke Mittelwert 2022	Zingst Mittelwert 2022	Westerland Mittelwert 2022	Waldhof Mittelwert 2022
Aldrin	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Dieldrin	0,12	0,10	0,04	0,07	0,10
Endrin	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
PCB28	0,07	0,06	0,06	0,04	0,08
PCB52	0,05	0,05	0,03	0,03	0,14
PCB101	0,09	0,05	0,03	0,02	0,17
PCB153	0,04	0,03	0,02	0,00	0,03
PCB138	0,12	0,05	0,03	0,02	0,06
PCB180	0,10	0,04	0,03	0,02	0,04

Tabelle A 7: Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen (PAK in ng/m³; OCP und PCB in pg/m³) an den Messstationen Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Zingst und Westerland für das Jahr 2023

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2023	Schmücke Mittelwert 2023	Zingst Mittelwert 2023	Westerland Mittelwert 2023	Waldhof Mittelwert 2023
Phe	44,0	77,2	23,8	25,8	33,6
Ant	3,1	3,2	2,9	2,9	2,9
Flu	47,8	80,2	19,5	20,1	31,9
Pyr	40,1	65,6	14,9	12,8	22,1
BaA	12,3	16,2	4,4	2,9	6,3
Chry+TCP	29,7	49,3	13,9	10,0	18,0
BbjkF	43,0	74,9	18,9	12,7	25,7
BaP	12,3	14,4	4,3	2,7	6,2
IcdP	20,3	33,3	8,2	4,7	11,5
BghiP	18,2	29,8	7,4	4,5	11,0
DahA	3,5	4,8	1,2	0,8	1,8
α-HCH	0,33	1,43	0,10	0,10	0,15
γ-HCH	2,57	1,74	0,86	0,42	1,18
o,p'-DDT	0,04	0,03	0,08	0,03	0,04
p,p'-DDT	0,15	0,12	0,63	0,04	0,10
o,p'-DDD	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2023	Schmücke Mittelwert 2023	Zingst Mittelwert 2023	Westerland Mittelwert 2023	Waldhof Mittelwert 2023
p,p'-DDD	0,03	0,02	0,08	0,02	0,02
o,p'-DDE	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
p,p'-DDE	0,03	0,11	0,10	0,08	0,10
HCB	0,21	0,16	0,10	0,11	0,15
Heptachlor	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Aldrin	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Dieldrin	0,15	0,14	0,05	0,07	0,12
Endrin	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
PCB28	0,07	0,07	0,04	0,05	0,05
PCB52	0,07	0,07	0,05	0,05	0,04
PCB101	0,08	0,06	0,05	0,07	0,04
PCB153	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02
PCB138	0,07	0,04	0,03	0,04	0,04
PCB180	0,06	0,03	0,02	0,03	0,03

Tabelle A 8: Jahresmittelwerte der Außenluftkonzentrationen (PAK in ng/m³; OCP und PCB in pg/m³) an den Messstationen Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Zingst und Westerland für das Jahr 2024*

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2024*	Schmücke Mittelwert 2024*	Zingst Mittelwert 2024*	Westerland Mittelwert 2024*	Waldhof Mittelwert 2024*
Phe	34,4	56,8	19,1	25,6	27,8
Ant	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Flu	50,0	62,4	22,8	18,3	32,3
Pyr	47,3	47,1	16,2	12,8	22,5
BaA	14,9	9,1	4,7	2,7	6,6
Chry+TCP	27,7	26,5	12,3	8,2	16,1
BbjkF	53,6	45,9	20,8	14,5	29,7
BaP	13,4	7,6	2,2	2,0	4,5
IcdP	21,7	18,4	7,9	5,5	11,2
BghiP	19,6	16,1	6,4	4,9	9,4
DahA	2,8	2,0	1,0	0,8	1,5

Substanz	Schauinsland Mittelwert 2024*	Schmücke Mittelwert 2024*	Zingst Mittelwert 2024*	Westerland Mittelwert 2024*	Waldhof Mittelwert 2024*
α-HCH	0,32	0,67	0,12	0,12	0,21
γ-HCH	2,11	1,65	0,76	0,82	1,49
o,p'-DDT	0,03	0,03	0,04	0,03	0,05
p,p'-DDT	0,04	0,09	0,29	0,05	0,20
o,p'-DDD	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
p,p'-DDD	0,01	0,01	0,04	0,01	0,04
o,p'-DDE	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
p,p'-DDE	0,03	0,06	0,07	0,04	0,08
HCB	0,24	0,29	0,16	0,16	0,17
Heptachlor	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Aldrin	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Dieldrin	0,16	0,11	0,04	0,06	0,12
Endrin	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
PCB28	0,08	0,11	0,04	0,05	0,04
PCB52	0,06	0,11	0,03	0,05	0,03
PCB101	0,12	0,08	0,03	0,04	0,03
PCB153	0,05	0,02	0,01	0,01	0,02
PCB138	0,14	0,07	0,04	0,04	0,04
PCB180	0,21	0,04	0,02	0,02	0,04

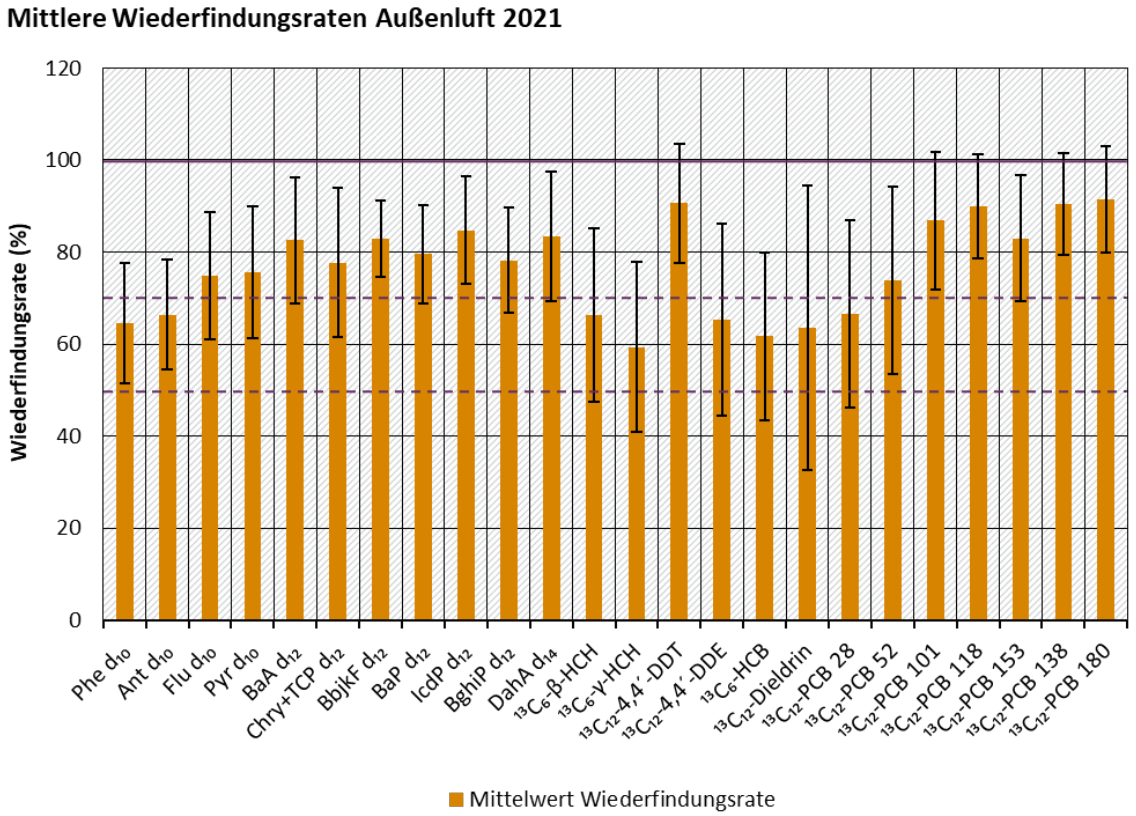
* Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.

B Anhang

B.1 Daten zur Qualitätssicherung - Außenluftproben

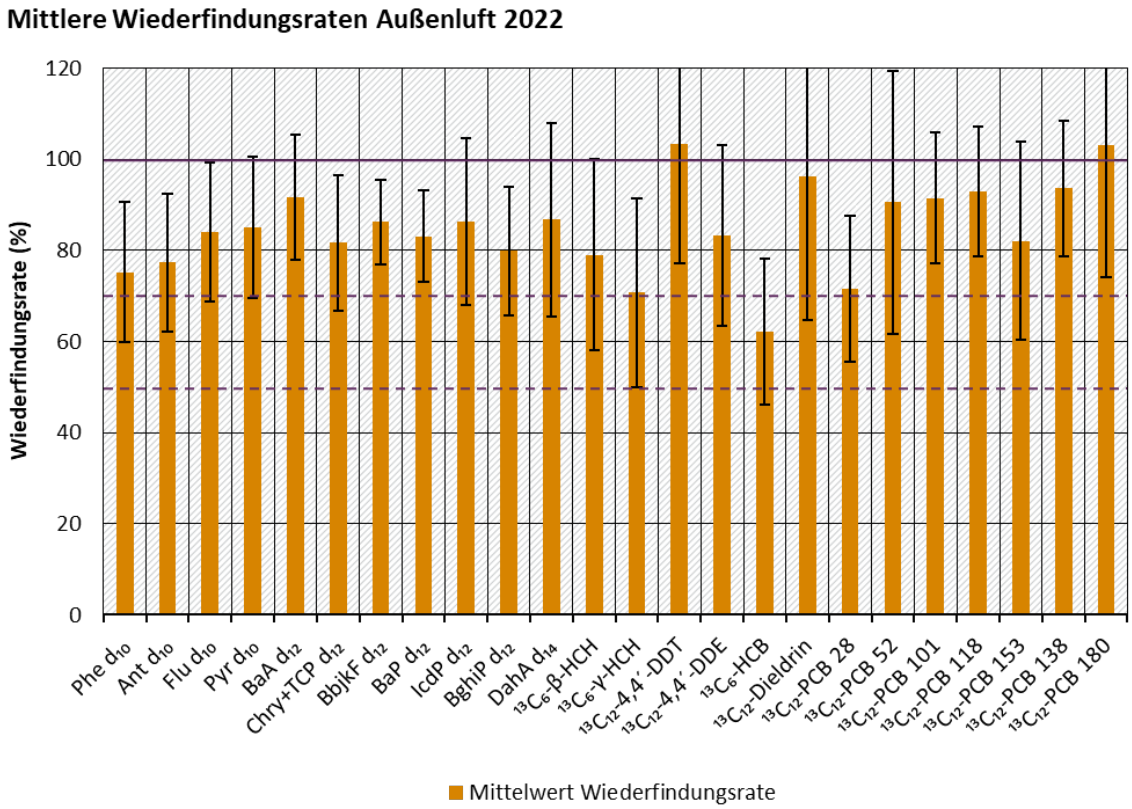
B.1.1 Wiederfindungsraten massenmarkierter Standards

Abbildung B 1: Mittlere Wiederfindungsraten (%) massenmarkierter Standards in Außenluftproben für das Jahr 2021*



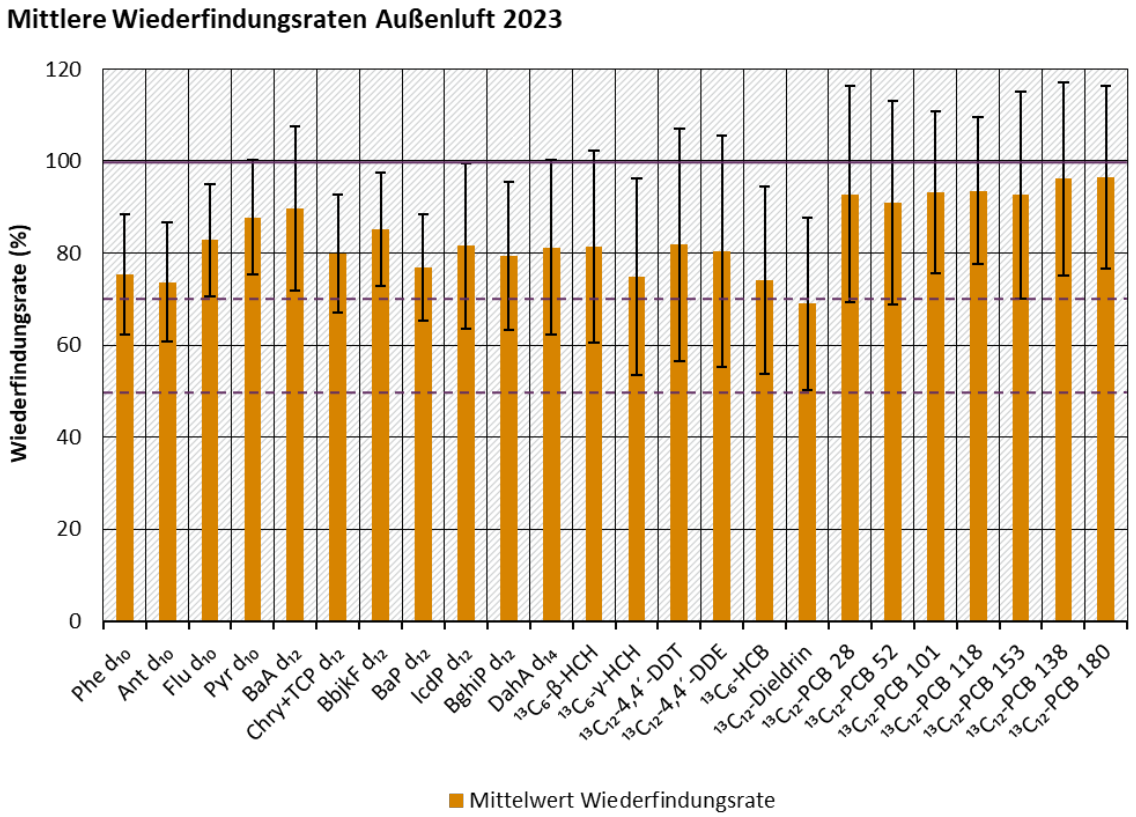
* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab.
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Ein Zielbereich von 50-130 % stellt den Regelfall dar. Für leichterflüchtige Analyten, bei Adsorptionseffekten oder bei Matrixinterferenzen können abweichende Werte vorkommen, müssen aber auf Plausibilität geprüft werden.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung B 2: Mittlere Wiederfindungsraten (%) massenmarkierter Standards in Außenluftproben für das Jahr 2022



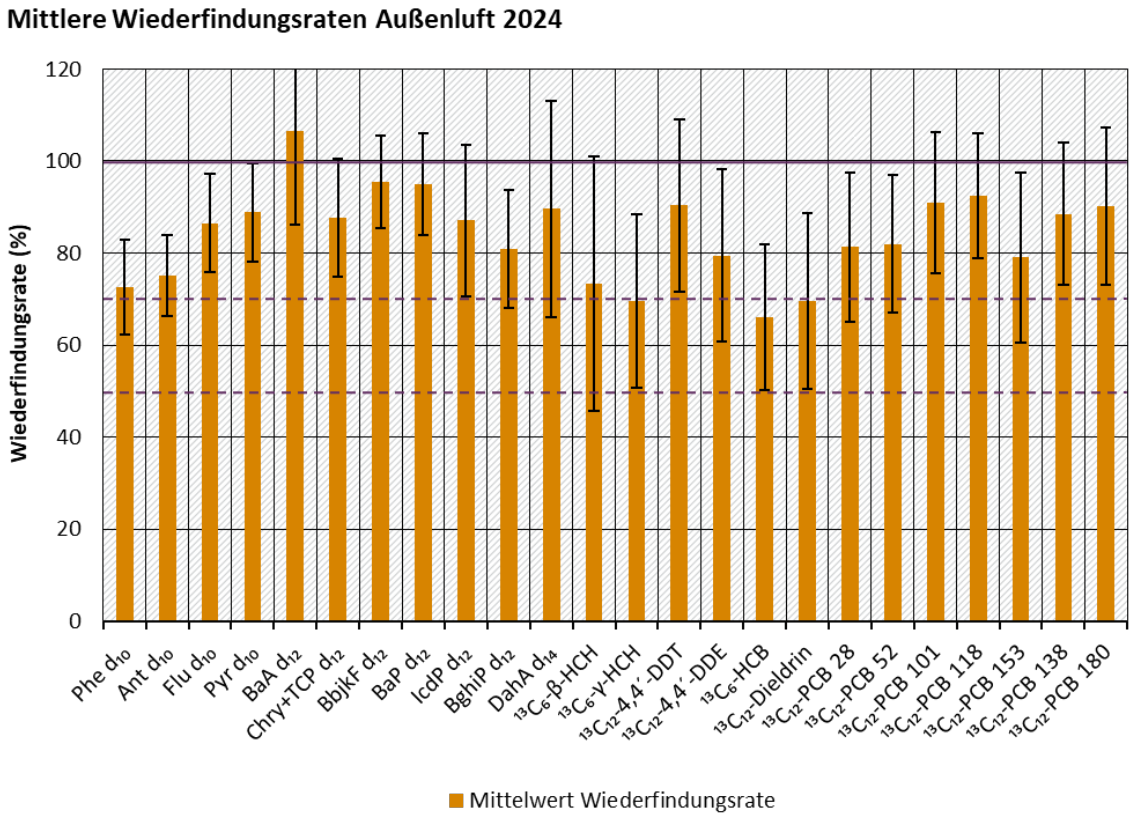
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Ein Zielbereich von 50-130 % stellt den Regelfall dar. Für leichterflüchtige Analyten, bei Adsorptionseffekten oder bei Matrixinterferenzen können abweichende Werte vorkommen, müssen aber auf Plausibilität geprüft werden.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung B 3: Mittlere Wiederfindungsraten (%) massenmarkierter Standards in Außenluftproben für das Jahr 2023



Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Ein Zielbereich von 50-130 % stellt den Regelfall dar. Für leichterflüchtige Analyten, bei Adsorptionseffekten oder bei Matrixinterferenzen können abweichende Werte vorkommen, müssen aber auf Plausibilität geprüft werden.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung B 4: Mittlere Wiederfindungsraten (%) massenmarkierter Standards in Außenluftproben für das Jahr 2024*



* Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Ein Zielbereich von 50-130 % stellt den Regelfall dar. Für leichterflüchtige Analyten, bei Adsorptionseffekten oder bei Matrixinterferenzen können abweichende Werte vorkommen, müssen aber auf Plausibilität geprüft werden.
Quelle der Abbildung: ANECO

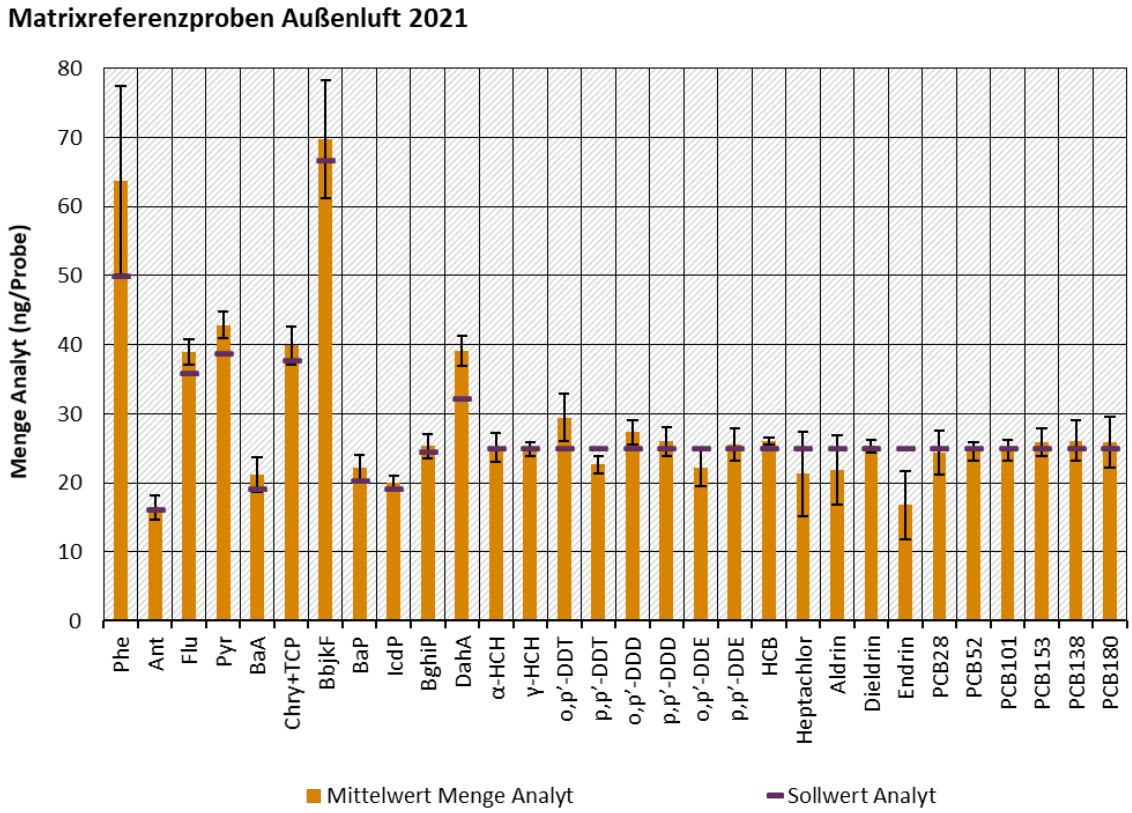
Tabelle B 1: Mittlere Wiederfindungsraten (%) massenmarkierter Standards in Außenluftproben

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
Phe d_{10}	65	75	75	73
Ant d_{10}	66	77	74	75
Flu d_{10}	75	84	83	87
Pyr d_{10}	76	85	88	89
BaA d_{12}	83	92	90	107
Chry+TCP d_{12}	78	82	80	88
BbjkF d_{12}	83	86	85	95
BaP d_{12}	80	83	77	95
IcdP d_{12}	85	86	82	87
BghiP d_{12}	78	80	79	81
DahA d_{14}	83	87	81	90
$^{13}C_6$-β-HCH	66	79	81	73
$^{13}C_6$-γ-HCH	59	71	75	70
$^{13}C_{12}$-4,4´-DDT	91	103	82	90
$^{13}C_{12}$-4,4´-DDE	65	83	80	79
$^{13}C_6$-HCB	62	62	74	66
$^{13}C_{12}$-Dieldrin	64	96	69	70
$^{13}C_{12}$-PCB 28	67	72	93	81
$^{13}C_{12}$-PCB 52	74	91	91	82
$^{13}C_{12}$-PCB 101	87	91	93	91
$^{13}C_{12}$-PCB 118	90	93	94	92
$^{13}C_{12}$-PCB 153	83	82	93	79
$^{13}C_{12}$-PCB 138	91	94	96	88
$^{13}C_{12}$-PCB 180	91	103	97	90

* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab. Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.

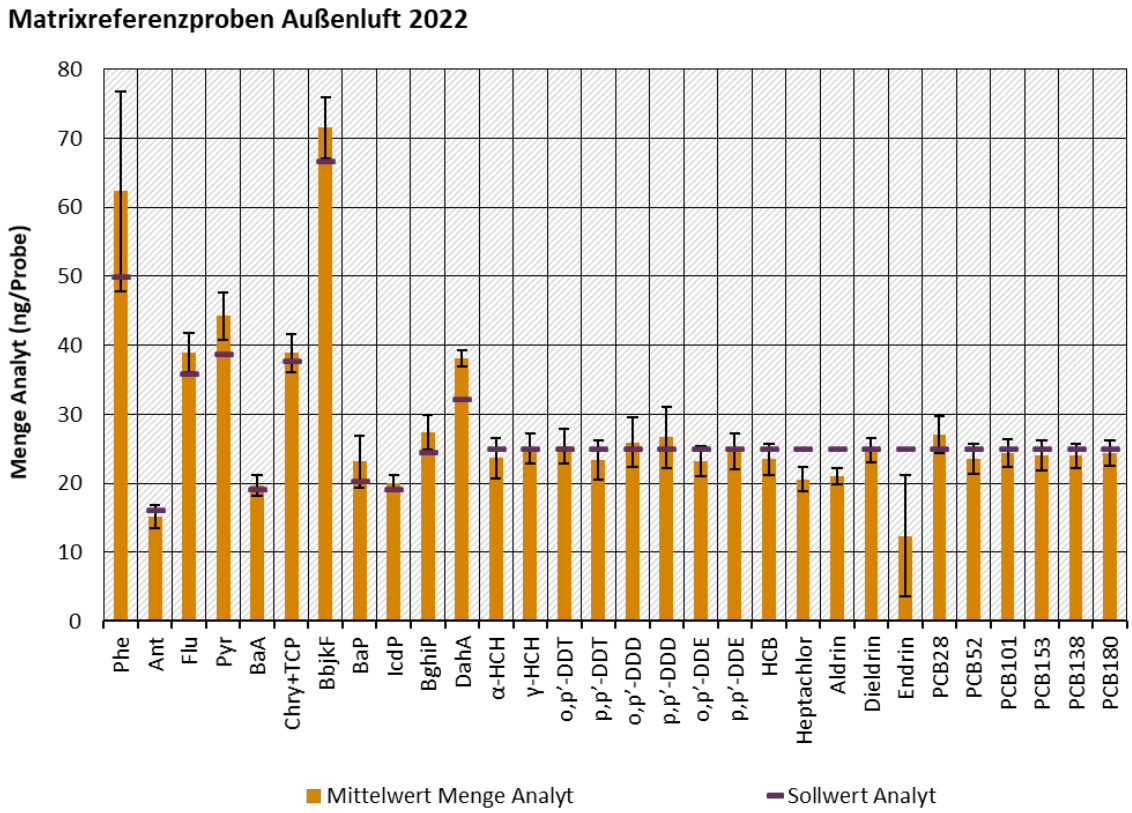
B.1.2 Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben

Abbildung B 5: Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben für Außenluftproben für das Jahr 2021*



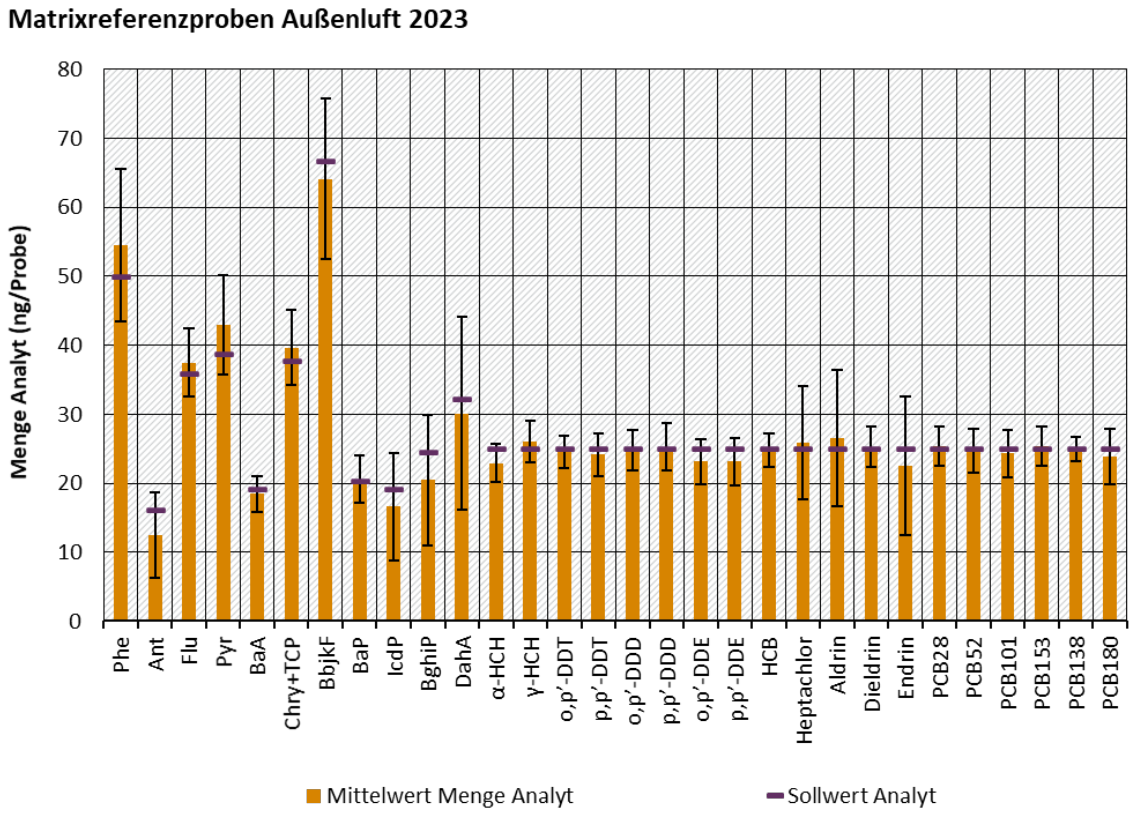
* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab.
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Zu Abweichungen siehe auch Untertext zu Tabelle B 2
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung B 6: Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben für Außenluftproben für das Jahr 2022



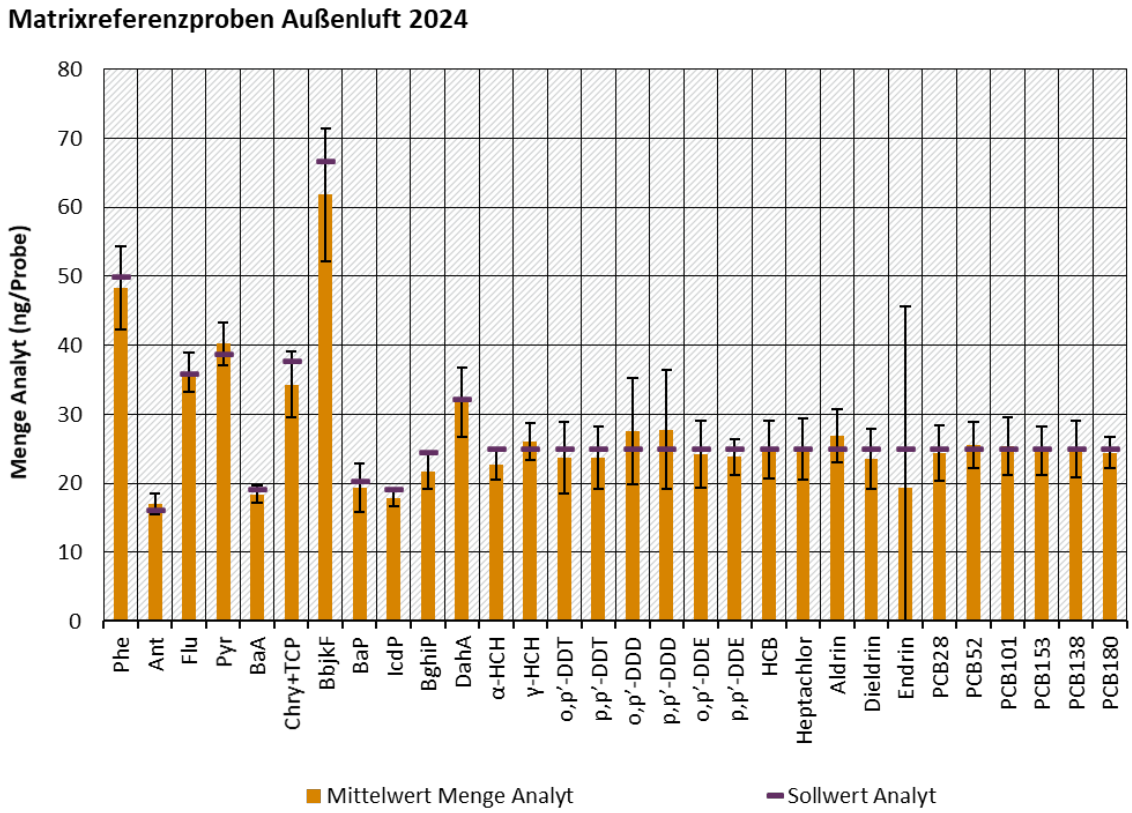
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Zu Abweichungen siehe auch Untertext zu Tabelle B 2
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung B 7: Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben für Außenluftproben für das Jahr 2023



Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Zu Abweichungen siehe auch Untertext zu Tabelle B 2
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung B 8: Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben für Außenluftproben für das Jahr 2024*



* Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Zu Abweichungen siehe auch Untertext zu Tabelle B 2
Quelle der Abbildung: ANECO

Tabelle B 2: Prozentuale Abweichung der mittleren Analytenbefunde in Standardreferenzproben für Außenluftproben

Standard	Mittlere Abweichung 2021*	Mittlere Abweichung 2022	Mittlere Abweichung 2023	Mittlere Abweichung 2024*
Phe	27%	25%	9%	-4%
Ant	2%	-6%	-10%	5%
Flu	8%	8%	4%	0%
Pyr	11%	14%	11%	4%
BaA	11%	3%	-3%	-4%
Chry+TCP	6%	3%	5%	-9%
BbjkF	4%	7%	-4%	-7%
BaP	9%	14%	1%	-5%
IcdP	5%	5%	1%	-6%
BghiP	3%	12%	-3%	-12%
DahA	21%	18%	9%	-2%
α-HCH	0%	-6%	-8%	-9%
γ-HCH	0%	0%	4%	4%
o,p'-DDT	18%	1%	-2%	-5%
p,p'-DDT	-9%	-7%	-4%	-5%
o,p'-DDD	9%	4%	-1%	10%
p,p'-DDD	4%	7%	1%	11%
o,p'-DDE	-12%	-7%	-8%	-4%
p,p'-DDE	2%	-1%	-7%	-5%
HCB	4%	-6%	-1%	-1%
Heptachlor	-15%	-18%	4%	0%
Aldrin	-12%	-16%	6%	7%
Dieldrin	1%	-1%	1%	-6%
Endrin	-33%	-51%	-10%	-23%
PCB28	-3%	8%	1%	-3%
PCB52	-2%	-6%	-1%	2%
PCB101	-1%	-2%	-3%	1%
PCB153	4%	-4%	1%	-1%

Standard	Mittlere Abweichung 2021*	Mittlere Abweichung 2022	Mittlere Abweichung 2023	Mittlere Abweichung 2024*
PCB138	4%	-4%	0%	0%
PCB180	3%	-2%	-5%	-2%

* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab. Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.
Erhöhte Abweichungen für Phe sind blindwertbedingt. Erhöhte Abweichungen bei DahA sind bedingt durch die Koelution mit DacA (im Sollwert nicht enthalten). Für α-HCH, o,p'-DDT, o,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, Heptachlor, Aldrin und Endrin gibt es keinen eigenen massenmarkierten Standards, was zu höheren Abweichungen führen kann. Endrin wird typischerweise konstant unterschätzt aufgrund von Zersetzungs- und Fraktionierungsprozessen im analytischen Prozess, was durch das Fehlen eines substanzspezifischen massenmarkierten Standards nicht angemessen korrigiert werden kann.

B.1.3 Lösungsmittelblindwerte

Tabelle B 3: Mittelwerte der Lösungsmittelblindwerte (ng/Probe) für Außenluftproben

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
Phe	9,9	8,5	3,8	9,2
Ant	0,5	0,4	0,3	0,6
Flu	1,7	1,4	0,8	2,1
Pyr	1,4	2,5	0,6	3,0
BaA	0,4	0,3	0,2	0,1
Chry+TCP	0,7	0,3	0,2	0,2
BbjkF	0,6	0,4	0,1	0,2
BaP	0,2	0,3	0,1	0,1
IcdP	0,5	0,3	0,1	0,1
BghiP	0,5	0,9	0,1	0,1
DahA	0,3	0,2	0,10	0,1
α-HCH	0,04	0,04	0,02	0,07
γ-HCH	0,07	0,06	0,02	0,09
o,p'-DDT	0,02	0,03	0,02	0,02
p,p'-DDT	0,02	0,03	0,02	0,02
o,p'-DDD	0,02	0,02	0,01	0,02
p,p'-DDD	0,02	0,02	0,01	0,02
o,p'-DDE	0,02	0,02	0,02	0,02
p,p'-DDE	0,02	0,02	0,02	0,02

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
HCB	0,10	0,08	0,03	0,16
Heptachlor	0,02	0,02	0,02	0,02
Aldrin	0,02	0,02	0,02	0,04
Dieldrin	0,03	0,03	0,02	0,02
Endrin	0,04	0,05	0,04	0,04
PCB28	0,03	0,06	0,04	0,03
PCB52	0,02	0,02	0,03	0,02
PCB101	0,02	0,01	0,02	0,02
PCB153	0,01	0,01	0,01	0,02
PCB138	0,01	0,01	0,02	0,02
PCB180	0,01	0,01	0,02	0,02

* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab.Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.

B.1.4 Matrixlaborblindwerte

Tabelle B 4: Mittelwerte der Matrixlaborblindwerte (ng/Probe) für Außenluftproben

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
Phe	31	22	60	38
Ant	2,2	1,0	1,7	1,5
Flu	7,2	3,3	12	21
Pyr	5,4	6,1	7,0	17
BaA	0,6	0,4	0,3	0,4
Chry+TCP	1,3	0,5	0,5	1,2
BbjkF	0,6	0,7	0,4	0,5
BaP	0,2	0,3	0,1	0,1
IcdP	0,4	0,4	0,3	0,1
BghiP	0,2	1,4	0,2	0,2
DahA	0,08	0,5	0,3	0,1
α-HCH	0,02	0,04	0,1	0,05
γ-HCH	0,09	0,1	0,7	0,45

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
o,p'-DDT	0,02	0,03	0,04	0,05
p,p'-DDT	0,02	0,03	0,3	0,04
o,p'-DDD	0,02	0,02	0,02	0,02
p,p'-DDD	0,02	0,02	0,09	0,02
o,p'-DDE	0,02	0,02	0,01	0,02
p,p'-DDE	0,02	0,02	0,06	0,1
HCB	0,28	0,36	1,7	0,22
Heptachlor	0,02	0,02	0,02	0,02
Aldrin	0,02	0,02	0,02	0,04
Dieldrin	0,03	0,03	0,03	0,02
Endrin	0,03	0,05	0,03	0,04
PCB28	0,04	0,13	0,4	0,2
PCB52	0,04	0,08	0,4	0,09
PCB101	0,01	0,03	0,1	0,08
PCB153	0,01	0,02	0,02	0,1
PCB138	0,02	0,01	0,04	0,3
PCB180	0,01	0,01	0,03	0,2

* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab. Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.

B.1.5 Feldblindwerte

Tabelle B 5: Mittelwerte der Feldblindwerte (ng/Probe) für Außenluftproben

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
Phe	93	67	78	43
Ant	2,0	1,8	3,6	2,0
Flu	12	7,9	8,8	8,4
Pyr	11	9,6	6,2	7,4
BaA	1,3	0,5	0,3	0,3
Chry+TCP	2,5	0,9	0,6	1,2
BbjkF	2,6	1,1	0,6	3,0

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
BaP	0,9	0,2	0,2	0,5
IcdP	1,1	0,5	0,2	1,0
BghiP	0,9	1,0	0,2	0,9
DahA	0,3	0,2	0,2	0,2
α-HCH	0,05	0,04	0,07	0,03
γ-HCH	1,2	1,5	1,6	1,3
o,p'-DDT	0,06	0,1	0,07	0,2
p,p'-DDT	0,1	0,9	0,3	0,4
o,p'-DDD	0,02	0,03	0,02	0,02
p,p'-DDD	0,02	0,1	0,06	0,05
o,p'-DDE	0,02	0,02	0,02	0,02
p,p'-DDE	0,08	0,06	0,06	0,09
HCB	0,7	0,6	1,0	0,3
Heptachlor	0,02	0,02	0,02	0,02
Aldrin	0,02	0,02	0,02	0,04
Dieldrin	0,2	0,03	0,02	0,06
Endrin	0,03	0,04	0,04	0,04
PCB28	0,2	0,1	0,3	0,1
PCB52	0,1	0,07	0,2	0,1
PCB101	0,1	0,04	0,1	0,08
PCB153	0,03	0,01	0,02	0,03
PCB138	0,09	0,02	0,03	0,09
PCB180	0,06	0,02	0,03	0,06

* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab. Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.

Tabelle B 6: Mittelwerte der Feldblindwerte (ng/m³ für PAK bzw. pg/m³ für PCB und OCP) für Außenluftproben

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
Phe	0,03	0,02	0,02	0,02
Ant	0,00	0,00	0,00	0,00

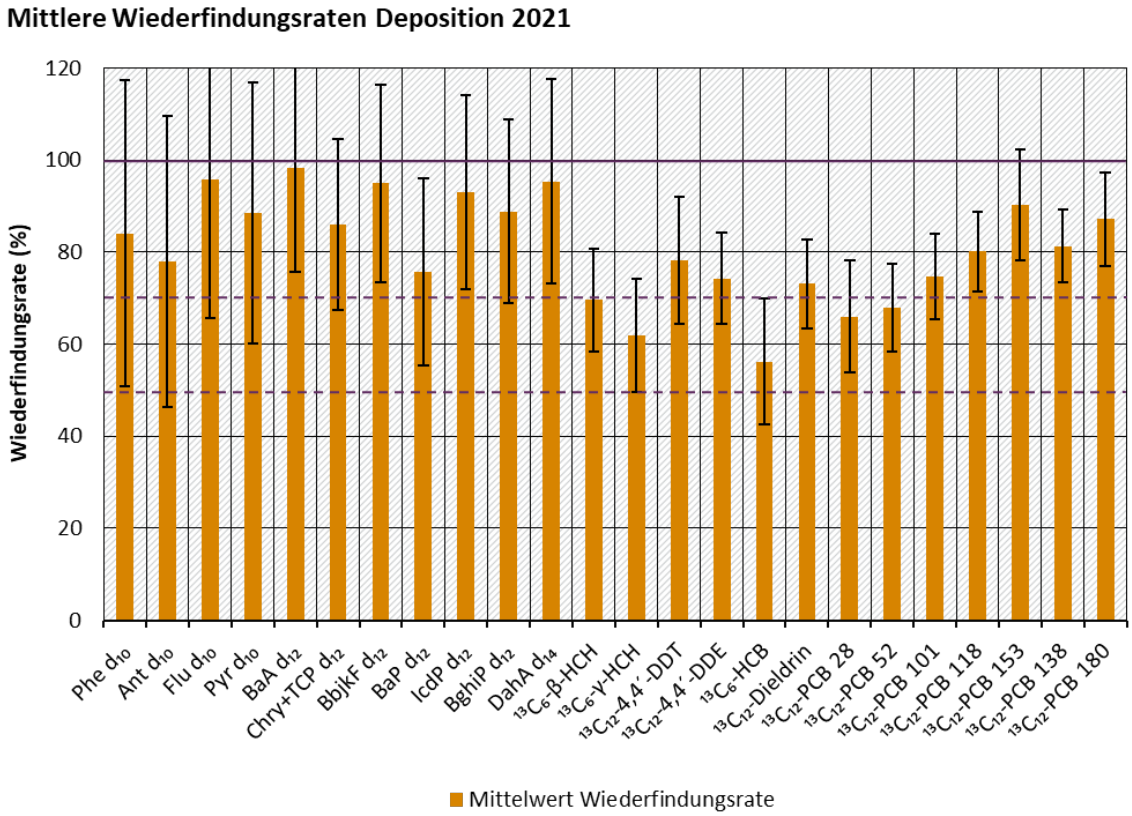
Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
Flu	0,00	0,00	0,00	0,00
Pyr	0,00	0,00	0,00	0,00
BaA	0,00	0,00	0,00	0,00
Chry+TCP	0,00	0,00	0,00	0,00
BbjkF	0,00	0,00	0,00	0,00
BaP	0,00	0,00	0,00	0,00
IcdP	0,00	0,00	0,00	0,00
BghiP	0,00	0,00	0,00	0,00
DahA	0,00	0,00	0,00	0,00
α-HCH	0,01	0,01	0,02	0,02
γ-HCH	0,32	0,40	0,48	0,75
o,p'-DDT	0,02	0,03	0,02	0,09
p,p'-DDT	0,03	0,24	0,09	0,22
o,p'-DDD	0,00	0,00	0,00	0,01
p,p'-DDD	0,01	0,03	0,01	0,03
o,p'-DDE	0,00	0,00	0,00	0,00
p,p'-DDE	0,02	0,02	0,02	0,06
HCB	0,15	0,14	0,27	0,24
Heptachlor	0,00	0,00	0,00	0,00
Aldrin	0,00	0,00	0,00	0,00
Dieldrin	0,05	0,01	0,01	0,03
Endrin	0,00	0,00	0,00	0,00
PCB28	0,04	0,04	0,07	0,06
PCB52	0,03	0,02	0,05	0,06
PCB101	0,03	0,02	0,02	0,05
PCB153	0,01	0,01	0,01	0,02
PCB138	0,05	0,04	0,04	0,07
PCB180	0,05	0,04	0,04	0,08

* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab. Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.

B.2 Daten zur Qualitätssicherung - Depositionsproben

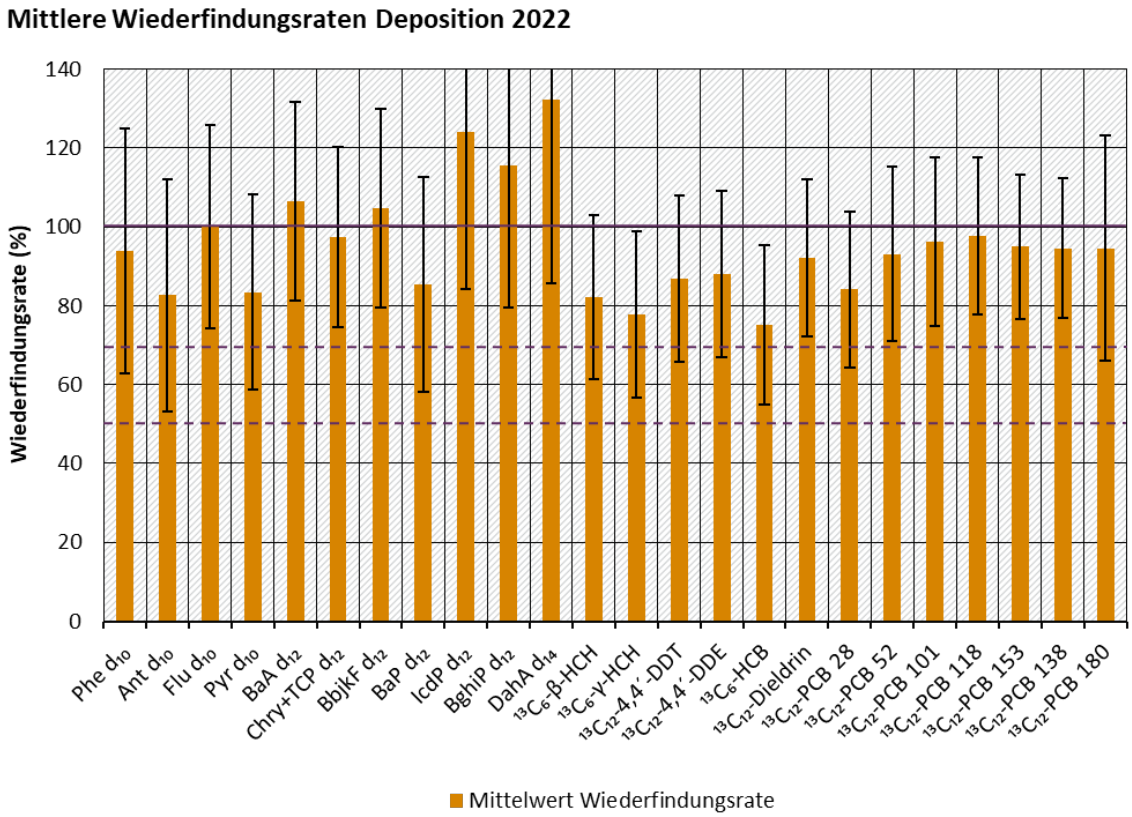
B.2.1 Wiederfindungsraten massenmarkierter Standards

Abbildung B 9: Mittlere Wiederfindungsraten (%) massenmarkierter Standards in Depositionsproben für das Jahr 2021*



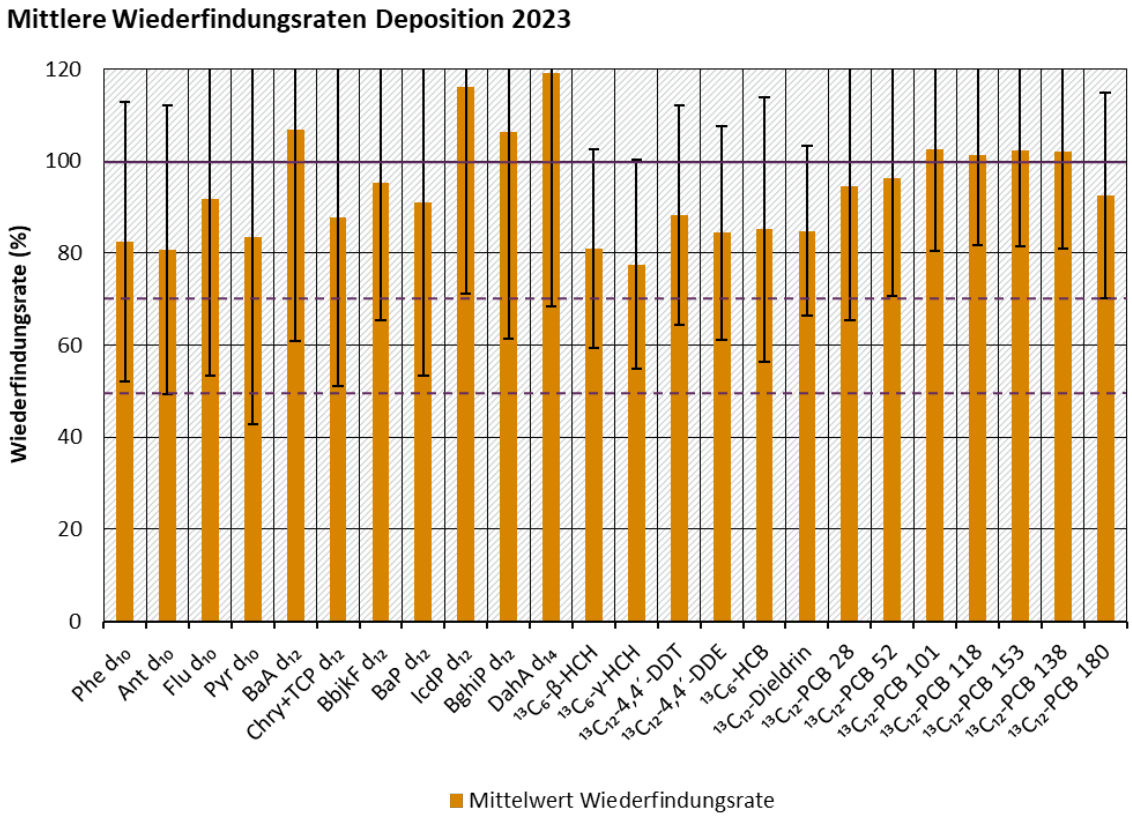
* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab.
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Ein Zielbereich von 50-130 % stellt den Regelfall dar. Für leichterflüchtige Analyten, bei Adsorptionseffekten oder bei Matrixinterferenzen können abweichende Werte vorkommen, müssen aber auf Plausibilität geprüft werden.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung B 10: Mittlere Wiederfindungsraten (%) massenmarkierter Standards in Depositionsproben für das Jahr 2022



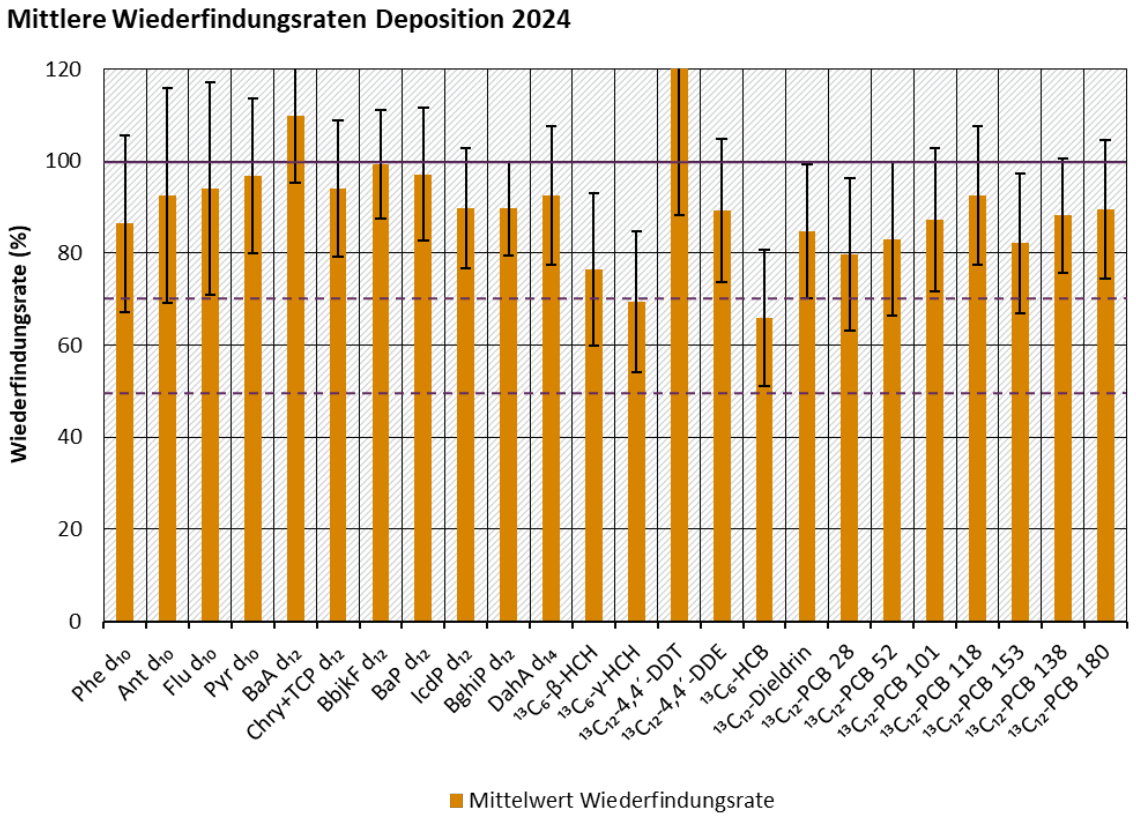
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Ein Zielbereich von 50-130 % stellt den Regelfall dar. Für leichterflüchtige Analyten, bei Adsorptionseffekten oder bei Matrixinterferenzen können abweichende Werte vorkommen, müssen aber auf Plausibilität geprüft werden.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung B 11: Mittlere Wiederfindungsraten (%) massenmarkierter Standards in Depositionsproben für das Jahr 2023



Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Ein Zielbereich von 50-130 % stellt den Regelfall dar. Für leichterflüchtige Analyten, bei Adsorptionseffekten oder bei Matrixinterferenzen können abweichende Werte vorkommen, müssen aber auf Plausibilität geprüft werden.
Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung B 12: Mittlere Wiederfindungsraten (%) massenmarkierter Standards in Depositionsproben für das Jahr 2024*



* Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Ein Zielbereich von 50-130 % stellt den Regelfall dar. Für leichterflüchtige Analyten, bei Adsorptionseffekten oder bei Matrixinterferenzen können abweichende Werte vorkommen, müssen aber auf Plausibilität geprüft werden.
Quelle der Abbildung: ANECO

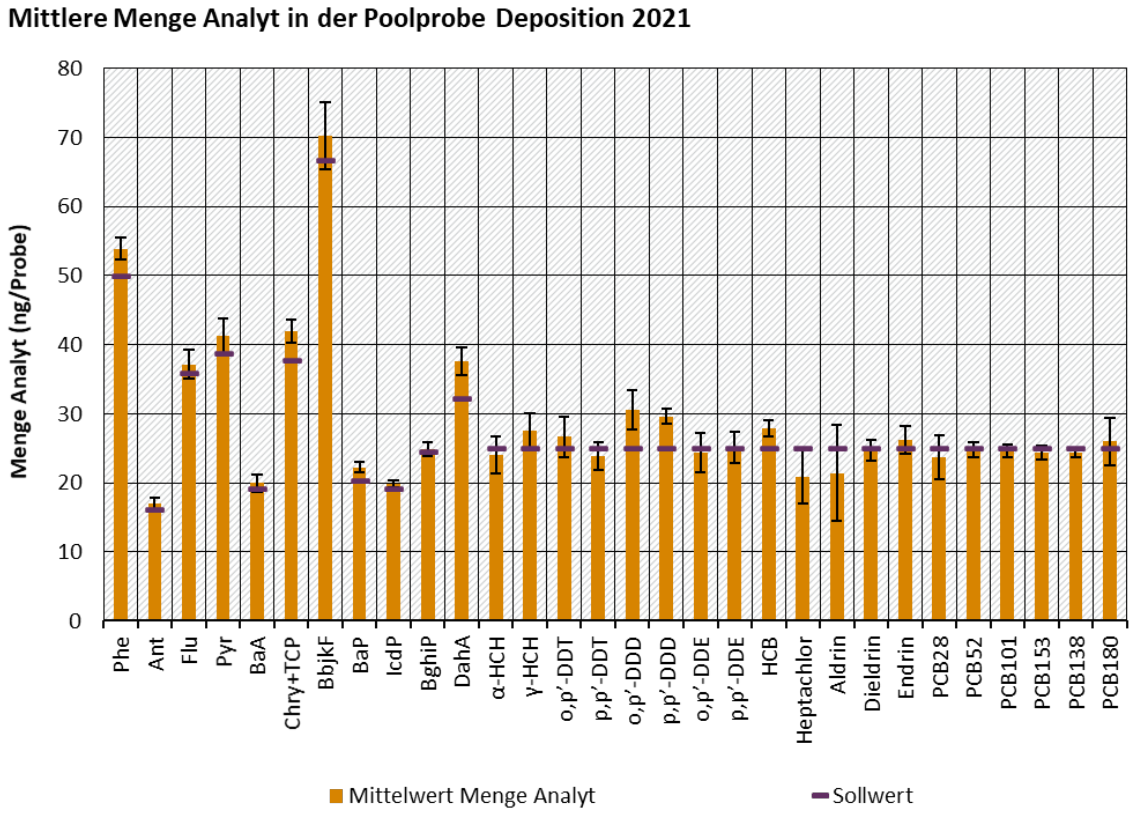
Tabelle B 7: Mittlere Wiederfindungsraten (%) massenmarkierter Standards in Depositionsproben

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
Phe d_{10}	84	94	83	86
Ant d_{10}	78	83	81	92
Flu d_{10}	96	100	92	94
Pyr d_{10}	89	83	83	97
BaA d_{12}	98	106	107	110
Chry+TCP d_{12}	86	97	88	94
BbjkF d_{12}	95	105	95	99
BaP d_{12}	76	85	91	97
IcdP d_{12}	93	124	116	90
BghiP d_{12}	89	116	106	90
DahA d_{14}	95	132	119	93
$^{13}C_6$-β-HCH	70	82	81	76
$^{13}C_6$-γ-HCH	62	78	78	69
$^{13}C_{12}$-4,4´-DDT	78	87	88	123
$^{13}C_{12}$-4,4´-DDE	74	88	84	89
$^{13}C_6$-HCB	56	75	85	66
$^{13}C_{12}$-Dieldrin	73	92	85	85
$^{13}C_{12}$-PCB 28	66	84	95	80
$^{13}C_{12}$-PCB 52	68	93	96	83
$^{13}C_{12}$-PCB 101	75	96	103	87
$^{13}C_{12}$-PCB 118	80	98	101	93
$^{13}C_{12}$-PCB 153	90	95	102	82
$^{13}C_{12}$-PCB 138	81	95	102	88
$^{13}C_{12}$-PCB 180	87	95	93	90

* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab. Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.

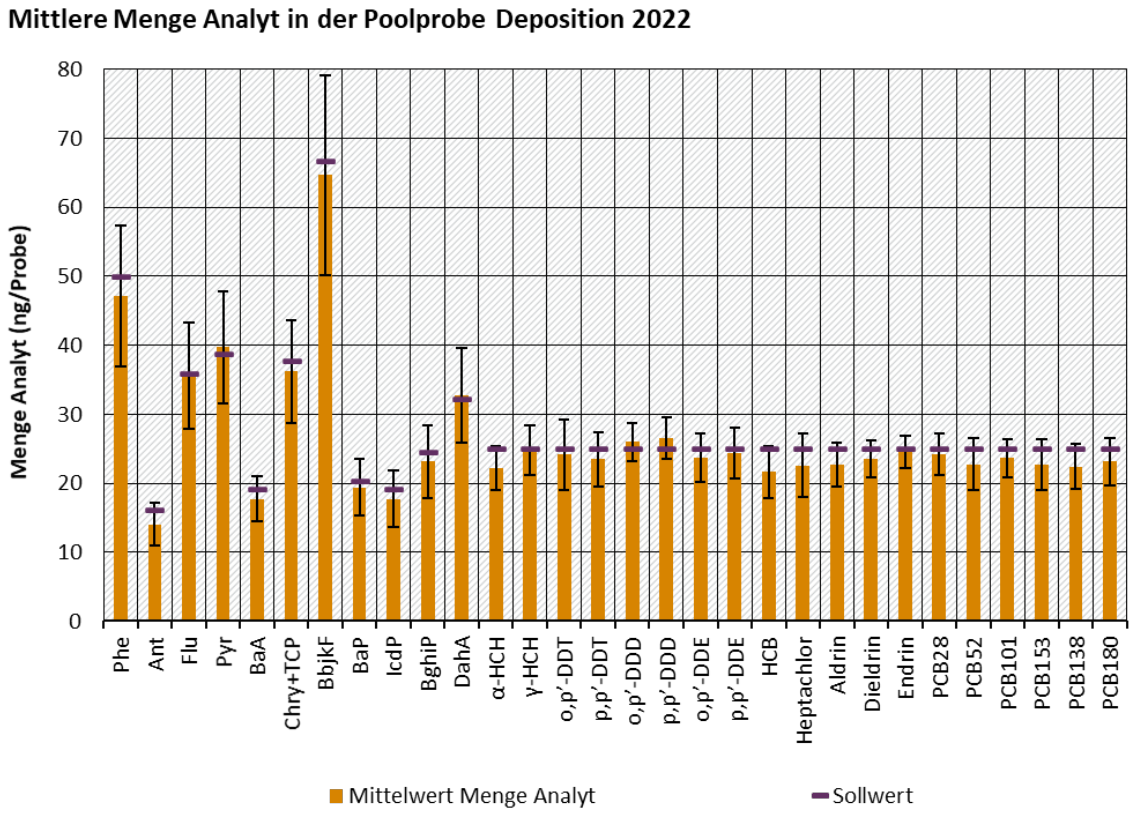
B.2.2 Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben

Abbildung B 13: Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben für Depositionsproben für das Jahr 2021*



* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab.
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Zu Abweichungen siehe auch Untertext zu Tabelle B 2
Quelle der Abbildung: ANECO

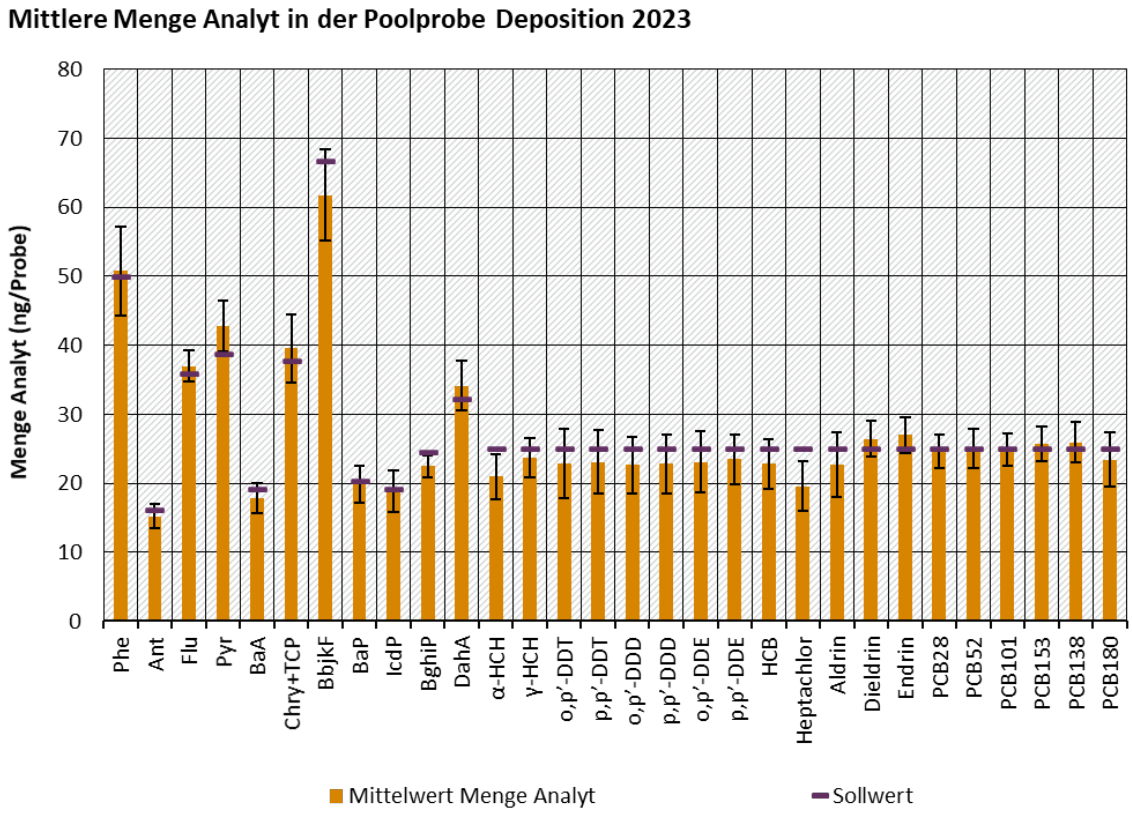
Abbildung B 14: Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben für Depositionsproben für das Jahr 2022



Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Zu Abweichungen siehe auch Untertext zu Tabelle B 2

Quelle der Abbildung: ANECO

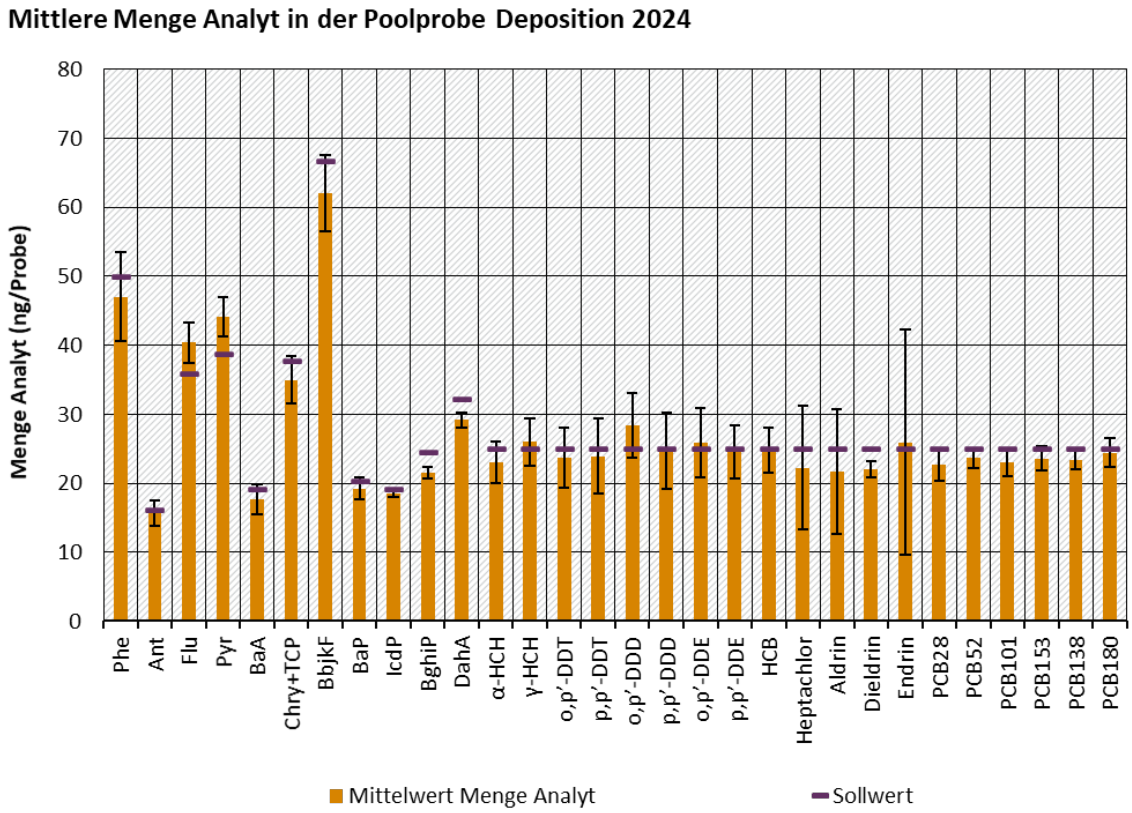
Abbildung B 15: Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben für Depositionsproben für das Jahr 2023



Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Zu Abweichungen siehe auch Untertext zu Tabelle B 2

Quelle der Abbildung: ANECO

Abbildung B 16: Ergebnisse der Analysen von Matrixreferenzproben für Depositionsproben für das Jahr 2024*



* Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Mittelwerte. Zu Abweichungen siehe auch Untertext zu Tabelle B 2
Quelle der Abbildung: ANECO

Tabelle B 8: Prozentuale Abweichung der mittleren Analytenbefunde in Standardreferenzproben für Depositionsproben

Standard	Mittlere Abweichung 2021*	Mittlere Abweichung 2022	Mittlere Abweichung 2023	Mittlere Abweichung 2024*
Phe	27%	25%	9%	-4%
Ant	2%	-6%	-10%	5%
Flu	8%	8%	4%	0%
Pyr	11%	14%	11%	4%
BaA	11%	3%	-3%	-4%
Chry+TCP	6%	3%	5%	-9%
BbjkF	4%	7%	-4%	-7%
BaP	9%	14%	1%	-5%
IcdP	5%	5%	1%	-6%
BghiP	3%	12%	-3%	-12%
DahA	21%	18%	9%	-2%
α-HCH	0%	-6%	-8%	-9%
γ-HCH	0%	0%	4%	4%
o,p'-DDT	18%	1%	-2%	-5%
p,p'-DDT	-9%	-7%	-4%	-5%
o,p'-DDD	9%	4%	-1%	10%
p,p'-DDD	4%	7%	1%	11%
o,p'-DDE	-12%	-7%	-8%	-4%
p,p'-DDE	2%	-1%	-7%	-5%
HCB	4%	-6%	-1%	-1%
Heptachlor	-15%	-18%	4%	0%
Aldrin	-12%	-16%	6%	7%
Dieldrin	1%	-1%	1%	-6%
Endrin	-33%	-51%	-10%	-23%
PCB28	-3%	8%	1%	-3%
PCB52	-2%	-6%	-1%	2%
PCB101	-1%	-2%	-3%	1%
PCB153	4%	-4%	1%	-1%

Standard	Mittlere Abweichung 2021*	Mittlere Abweichung 2022	Mittlere Abweichung 2023	Mittlere Abweichung 2024*
PCB138	4%	-4%	0%	0%
PCB180	3%	-2%	-5%	-2%

* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab. Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.
Erhöhte Abweichungen für Phe sind blindwertbedingt. Erhöhte Abweichungen bei DahA sind bedingt durch die Koelution mit DacA (im Sollwert nicht enthalten). Für α-HCH, o,p'-DDT, o,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, Heptachlor, Aldrin und Endrin gibt es keinen eigenen massenmarkierten Standards, was zu höheren Abweichungen führen kann. Endrin wird typischerweise konstant unterschätzt aufgrund von Zersetzungs- und Fraktionierungsprozessen im analytischen Prozess, was durch das Fehlen eines substanzspezifischen massenmarkierten Standards nicht angemessen korrigiert werden kann.

B.2.3 Matrixlaborblindwerte

Tabelle B 9: Mittelwerte der Matrixlaborblindwerte (ng/Probe) für Depositionsproben

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
Phe	7,3	6,2	2,1	4,4
Ant	0,2	0,2	0,6	0,2
Flu	2,3	3,0	0,7	2,0
Pyr	1,8	3,6	1,0	1,8
BaA	0,06	0,3	0,2	0,2
Chry+TCP	0,3	0,7	0,6	0,3
BbjkF	0,3	0,5	0,2	0,2
BaP	0,1	0,2	0,05	0,0
IcdP	0,1	0,3	0,2	0,2
BghiP	0,3	0,4	0,04	0,07
DahA	0,1	0,3	0,09	0,03
α-HCH	0,03	0,02	0,00	0,01
γ-HCH	0,04	0,03	0,02	0,05
o,p'-DDT	0,04	0,02	0,01	0,01
p,p'-DDT	0,04	0,02	0,01	0,01
o,p'-DDD	0,02	0,02	0,00	0,01
p,p'-DDD	0,02	0,02	0,01	0,01
o,p'-DDE	0,02	0,02	0,00	0,01
p,p'-DDE	0,03	0,02	0,01	0,02

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
HCB	0,05	0,03	0,04	0,1
Heptachlor	0,02	0,02	0,00	0,00
Aldrin	0,02	0,02	0,00	0,00
Dieldrin	0,04	0,03	0,01	0,01
Endrin	0,04	0,04	0,01	0,01
PCB28	0,01	0,02	0,01	0,1
PCB52	0,02	0,01	0,01	0,05
PCB101	0,03	0,02	0,01	0,07
PCB153	0,01	0,01	0,00	0,06
PCB138	0,01	0,02	0,01	0,1
PCB180	0,02	0,02	0,01	0,1

* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab. Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.

B.2.4 Feldblindwerte

Tabelle B 10: Mittelwerte der Feldblindwerte (ng/Probe) für Depositionsproben

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
Phe	19	22	20	22
Ant	3,9	3,9	3,9	3,9
Flu	4,0	4,8	3,4	5,6
Pyr	2,6	3,4	2,8	4,4
BaA	0,7	0,5	0,4	0,3
Chry+TCP	1,2	1,1	0,9	1,2
BbjkF	1,5	1,4	1,1	1,5
BaP	0,2	0,2	0,2	0,2
IcdP	0,7	0,6	0,5	0,6
BghiP	0,6	0,7	0,5	0,7
DahA	0,1	0,1	0,1	0,1
α-HCH	0,03	0,03	0,03	0,03
γ-HCH	0,7	0,4	0,3	0,4

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
o,p'-DDT	0,04	0,04	0,04	0,04
p,p'-DDT	0,07	0,08	0,07	0,07
o,p'-DDD	0,02	0,02	0,02	0,02
p,p'-DDD	0,02	0,02	0,02	0,02
o,p'-DDE	0,02	0,02	0,02	0,02
p,p'-DDE	0,07	0,06	0,05	0,05
HCB	0,2	0,2	0,1	0,3
Heptachlor	0,02	0,02	0,02	0,02
Aldrin	0,02	0,02	0,02	0,02
Dieldrin	0,05	0,05	0,05	0,05
Endrin	0,05	0,05	0,05	0,05
PCB28	0,09	0,09	0,06	0,1
PCB52	0,1	0,1	0,04	0,2
PCB101	0,06	0,09	0,04	0,2
PCB153	0,01	0,01	0,01	0,03
PCB138	0,04	0,04	0,03	0,07
PCB180	0,02	0,03	0,02	0,05

* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab. Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.

Tabelle B 11: Mittelwerte der Feldblindwerte (ng/m²d) für Depositionsproben

Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
Phe	14	16	15	16
Ant	2,9	2,9	2,9	2,9
Flu	3,0	3,5	2,5	4,2
Pyr	1,9	2,5	2,0	3,3
BaA	0,5	0,4	0,3	0,2
Chry+TCP	0,9	0,8	0,7	0,9
BbjkF	1,1	1,0	0,8	1,1
BaP	0,2	0,1	0,1	0,2
IcdP	0,5	0,4	0,4	0,5

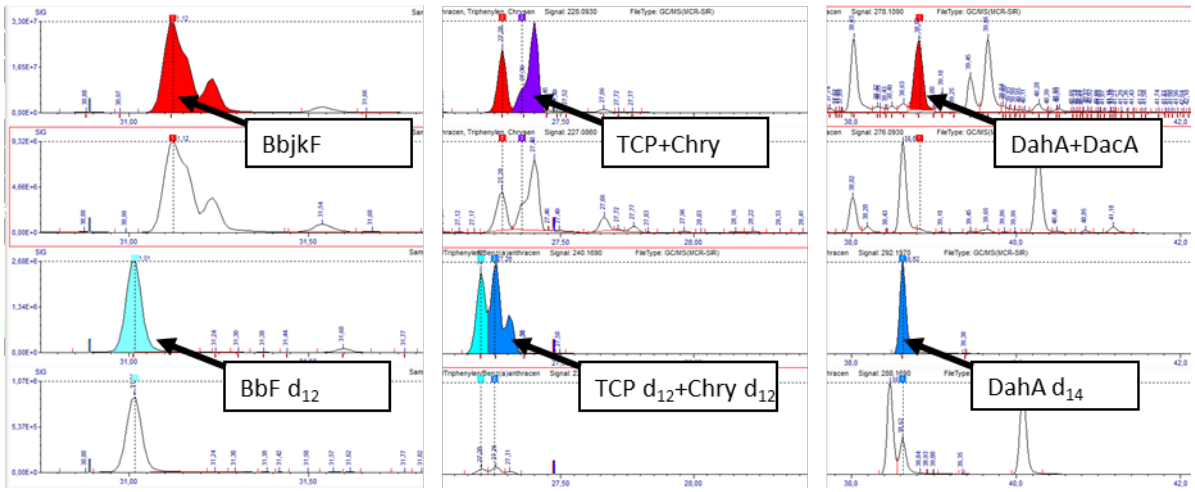
Standard	Mittelwert 2021*	Mittelwert 2022	Mittelwert 2023	Mittelwert 2024*
BghiP	0,4	0,5	0,3	0,5
DahA	0,1	0,08	0,08	0,08
α-HCH	0,02	0,02	0,02	0,02
γ-HCH	0,5	0,3	0,2	0,3
o,p'-DDT	0,03	0,03	0,03	0,03
p,p'-DDT	0,05	0,06	0,05	0,05
o,p'-DDD	0,01	0,01	0,01	0,01
p,p'-DDD	0,01	0,01	0,01	0,01
o,p'-DDE	0,02	0,02	0,02	0,02
p,p'-DDE	0,05	0,05	0,03	0,04
HCB	0,1	0,1	0,1	0,2
Heptachlor	0,02	0,02	0,02	0,02
Aldrin	0,02	0,02	0,02	0,02
Dieldrin	0,04	0,04	0,04	0,04
Endrin	0,04	0,04	0,04	0,04
PCB28	0,06	0,07	0,04	0,08
PCB52	0,07	0,07	0,03	0,1
PCB101	0,04	0,06	0,03	0,2
PCB153	0,01	0,01	0,01	0,02
PCB138	0,03	0,03	0,02	0,05
PCB180	0,02	0,03	0,02	0,03

* Die Mittelwerte 2021 bilden nur die Daten ab einschließlich April 2021 ab. Die Mittelwerte 2024 bilden nur die Daten bis einschließlich Juni 2024 ab.

B.3 Koelutionen

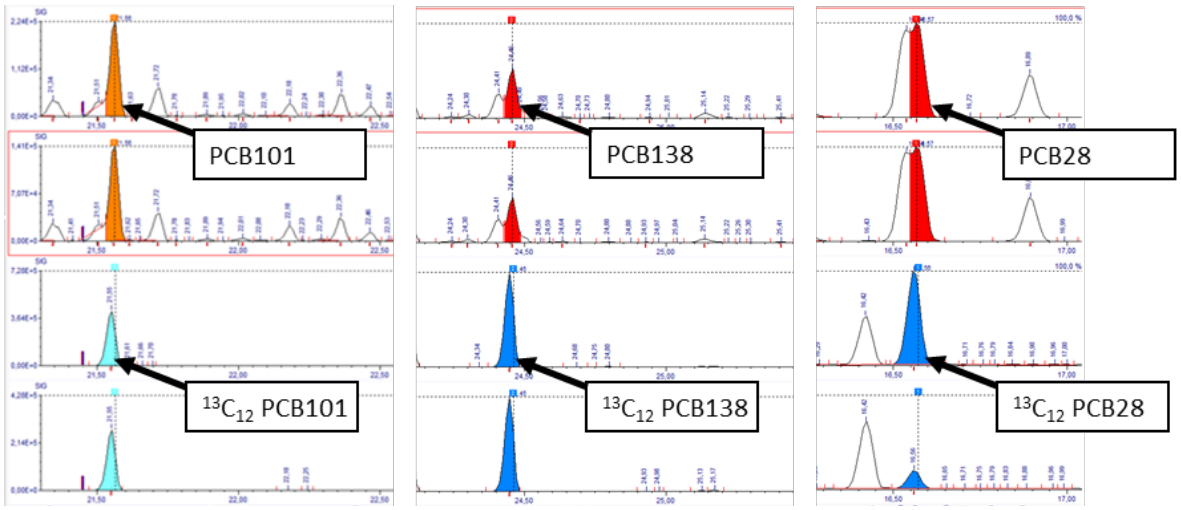
Im hier verwendeten gaschromatographischen System ist bei akzeptablem Analysenaufwand die Trennung bis zur Basislinie nicht für alle analysierten Einzelverbindungen möglich. Die im vorliegenden Verfahren gewählte GC-Kapillare vom Typ DB5ms mit einer Länge von 60 m stellt für das Spektrum der Zielanalyte dieses Projekts einen langzeitlich bewährten und guten Kompromiss dar, da die Säule die Trennung der meisten Zielanalyte sicher ermöglicht. Koelutionen bestehen bei Chrysen-Triphenylen, den Benzofluoranthenen sowie den Dibenzanthracenen (Abbildung B 17). PCB28, PCB101 und PCB138 sind bei konstant symmetrischen Peakformen hinreichend angetrennt, so dass eine Auswertung als Einzelverbindung durchgeführt werden konnte.

Abbildung B 17: Chromatogramme zur Koelution der Benzo[b/j/k]fluoranthen (links), Chrysen/Triphenylen (Mitte) und Dibenz[a,h/a,c]anthracen



Die oberen Massenspuren zeigen die nativen Verbindungen, die unteren Massenspuren zeigen die massenmarkierten Verbindungen.
Quelle: Eurofins GfA LabService, modifiziert.

Abbildung B 18: Chromatogramme zur Antrennung von PCB101, PCB138 und PCB28



Die oberen Massenspuren zeigen die nativen Verbindungen, die unteren Massenspuren zeigen die massenmarkierten Verbindungen.
Quelle: Eurofins GfA LabService, modifiziert.