

TEXTE

23/2016

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



TEXTE 23/2016

Umweltforschungsplan des  
Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3712 65 407 2  
UBA-FB 002277

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

von


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

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

# Impressum

**Herausgeber:**

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

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

**Durchführung der Studie:**

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

**Abschlussdatum:**

März 2015

**Redaktion:**

Fachgebiet II 4.2 Beurteilung der Luftqualität  
Ute Dauert

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, März 2016

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



## Kurzbeschreibung

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

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

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

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

## Abstract

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

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

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

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

## Inhaltsverzeichnis

Berichtskennblatt .....	2
Report Cover Sheet .....	3
Kurzbeschreibung.....	4
Abstract.....	4
Abbildungsverzeichnis .....	12
Tabellenverzeichnis.....	22
Abkürzungsverzeichnis .....	25
Länderkürzel.....	26
Zusammenfassung .....	27
<i>Hintergrund und Zielsetzung</i> .....	27
<i>Vorgehensweise</i> .....	27
<i>Datenverfügbarkeit und –qualität (Immission, Deposition)</i> .....	28
<i>Datenverfügbarkeit und –qualität (Emission)</i> .....	29
<i>Vergleiche der Immissions- und Depositionsbelastung bezogen auf Trends, Unterschiede zwischen ländlichen und städtischen Messorten sowie auf saisonale Einflüsse</i> .....	30
<i>Clusteranalysen der Immissions- bzw. Depositionsprofile</i> .....	37
<i>Faktoranalysen zur qualitativen und quantitativen Quellenzuordnung</i> .....	38
<i>Zusammenfassende Ergebnisse und Schlussfolgerungen</i> .....	40
<i>Empfehlungen</i> .....	44
Summary .....	46
<i>Background and Objectives</i> .....	46
<i>Approach</i> .....	46
<i>Data availability and quality (ambient concentration, deposition)</i> .....	47
<i>Data availability and quality (emission)</i> .....	48
<i>Comparison of ambient air concentration and deposition with respect to trends, differences between rural and urban sites and seasonal influence</i> .....	49
<i>Cluster analysis of concentration and deposition profiles</i> .....	55
<i>Factor analyses for qualitative and quantitative source apportionment</i> .....	56
<i>Summarised results and conclusions</i> .....	57
<i>Recommendations</i> .....	60
Berichtsstruktur .....	62
TEIL A .....	63
1 Einleitung.....	63

2	Vorgehensweise .....	64
3	Konventionen und Festlegungen .....	66
3.1	Reihenfolge Kongenere und Homologensummen .....	66
3.2	Abkürzungen für Kongener-Stoffbezeichnungen .....	66
3.3	Messort-Bezeichnungen.....	67
4	Datengrundlage .....	68
4.1	In der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder.....	68
4.2	Ergänzungen zu den Daten aus der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder .....	68
4.2.1	Immission/Deposition.....	68
4.2.1.1	Bayern	69
4.2.1.2	Niedersachsen	69
4.2.1.3	Nordrhein-Westfalen	69
4.2.1.4	Rheinland-Pfalz	69
4.2.1.5	Sachsen	69
4.2.1.6	Sachsen-Anhalt	70
4.2.1.7	UBA-Messnetz	70
4.2.2	Emissionen.....	70
4.2.2.1	Nordrhein-Westfalen	71
4.2.2.2	Sachsen-Anhalt	72
4.2.2.3	Literaturdaten	72
4.3	Datenprüfung und –aufarbeitung.....	73
4.3.1	Qualitätsprüfung der Mess- und Metadaten .....	73
4.3.2	Kategorisierung der Messorte .....	73
4.3.3	Weitere Datenprozessierung.....	76
4.3.3.1	R-basierte Datenaufbereitung	76
4.3.3.2	R-basierte Datenaufbereitung der Emissionsdaten	79
4.3.4	Beschreibung der Arbeitsdaten .....	80
5	Auswertemethoden .....	89
5.1	Kongener- und Homologen-Profile .....	89
5.2	Besonderheiten der Kompositionsdaten-Statistik .....	90
5.3	Multivariate statistische Methoden.....	95
5.3.1	Profilanalysen-und -vergleiche.....	95
5.3.2	Clusteranalysen.....	95
5.3.3	Multidimensionale Skalierung .....	95

5.3.4	Distanzen mittlerer Profile .....	96
5.4	Faktoranalyse und Rezeptormodellierung.....	96
5.4.1	Faktoranalyse .....	96
5.4.2	Rezeptormodellierung.....	97
5.4.3	Vorgehensweise zur PMF-Modellierung in dieser Studie .....	100
TEIL B	.....	102
6	Auswertung der Emissionsdaten .....	102
6.1	PCDD/F Emissionen .....	103
6.1.1	Übersicht .....	103
6.1.2	Profilvergleiche durch Distanz-und Clusteranalysen .....	103
6.1.2.1	Zeitliche Variabilität der Emissions-Profile .....	103
6.1.2.2	Profilunterschiede zwischen Anlagen gleichen Typs .....	105
6.1.2.3	Hauptkomponentenanalyse aller vollständigen Emissionsprofile .....	110
6.2	PCB Emissionen.....	112
6.2.1	Übersicht .....	112
6.2.2	Profilvergleiche durch Distanz-und Clusteranalysen .....	112
6.3	Schlussfolgerungen Emissionsdaten.....	116
7	Quellenzuordnung für industriell belastete Messorte mittels PMF-Rezeptormodell (Fallstudie Duisburg) .....	117
7.1	PMF-Modellierung NW_05 (Wanheim, Duisburg) .....	118
7.2	PMF-Modellierung NW_02 (Buchholz, Duisburg) .....	125
7.3	PMF-Modellierung NW_03 (Meiderich, Duisburg) .....	126
7.4	Schlussfolgerungen zur Fallstudie „Duisburg“ .....	128
8	Auswertung der Immissions- und Depositionsdaten .....	129
8.1	Datenverfügbarkeit.....	129
8.2	WHO <sub>2005</sub> -TEQ-bezogene Trends.....	129
8.3	WHO <sub>2005</sub> -TEQ-bezogene Belastungsniveaus.....	130
8.4	Korrelation dl-PCB-TEQ mit Gesamt-PCB .....	132
8.5	Anteile der PCDD/F und dl-PCB am TEQ.....	133
8.6	Saisonale Variation der Einzelstoffe und Profile .....	135
8.7	Multivariate Profilauswertungen (Zusammenfassung der Detailauswertungen aus TEIL C).....	137
9	Vergleich der PMF-Faktorprofile mit Emissionsprofilen.....	140
9.1	PCDD/F-Immission.....	140
9.2	PCDD/F-Deposition .....	146
9.3	PCB-Immission .....	150

9.4	PCB-Deposition .....	153
9.5	Zusammenfassung der PMF-Faktor /Emissionsprofil-Vergleiche.....	156
10	Diskussion und Schlussfolgerungen.....	158
11	Empfehlungen .....	163
TEIL C	.....	165
12	Detailauswertung der Immissions-und Depositionsdaten (Clusteranalysen, PMF-Modellierungen) .....	165
12.1	Quellferne Standorte „ländlicher Hintergrund, LH“ und „ländlich stadtnah, LS“ .....	165
12.1.1	PCDD/F Immission .....	165
	Übersicht .....	165
	Durchschnittliche KH-Profile; Distanzanalyse.....	167
	Cluster-Analyse HE_04 (Hünfelden).....	169
	Cluster-Analyse HE_08 (Riedstadt) .....	173
	Vergleich HE_04 (Hünfelden) und HE_08 (Riedstadt) .....	175
	PMF-Modellierung der hessischen Daten (HE_04, HE_05, HE_07, HE_08) .....	180
	Schlussfolgerungen PCDDF-Immissionen.....	185
	Referenzprofile.....	185
12.1.2	PCDD/F Deposition.....	189
	Übersicht .....	189
	Hessen .....	189
	Sachsen-Anhalt.....	192
	NW .....	192
	Durchschnittliche KH-Profile; Distanzanalyse.....	193
	Cluster-Analyse Analyse aller LH-LS-Messdaten.....	195
	Cluster-Analyse HE_04 (Hünfelden).....	199
	Cluster-Analyse HE_08 (Riedstadt) .....	202
	Vergleich der Messorte HE_04 und HE_08.....	204
	Cluster-Analyse ST_18 (Zartau).....	204
	Cluster-Analyse NW_20 (Simmerath) und NW_22 (Osenberg) .....	206
	PMF-Modellierung NW_20 (Simmerath) und ST_18 (Zartau) .....	211
	Schlussfolgerungen PCDDF-Deposition .....	216
12.1.3	PCB-Immission .....	217
	Übersicht .....	217
	Durchschnittliche Profile .....	220

Cluster-Analyse der Daten von LH/LS-Messorten .....	221
Distanz-Zeitreihen HE_04 (Hünfelden) und HE_08 (Riedstadt) .....	223
Schlussfolgerungen PCB-Immission (ländliche und ländlich-stadtnahe Standorte) .....	224
12.1.4 PCB Deposition .....	224
Übersicht .....	224
Durchschnittliche KH-Profile .....	226
Clusteranalyse NW_20 (Simmerath) .....	228
Clusteranalyse ST_18 (Zartau) .....	229
PMF-Modellierung NW_20 (Simmerath) .....	231
PMF-Modellierung ST_18 (Zartau) .....	234
Vergleich der PMF-Faktorprofile für NW_20 (Simmerath) und ST_18 (Zartau) .....	235
Schlussfolgerungen PCB-Deposition (ländliche und ländlich-stadtnahe Standorte) .....	235
12.1.5 Zusammenfassung der Datenanalyse für quellferne Messorte (LH/LS-Kategorien) .....	236
12.2 Städtische Standorte „Vorstädtisch, Hintergrund VH“ und „Städtisch Hintergrund, SH“ .....	238
12.2.1 PCDD/F Immission .....	238
VH-Messorte .....	238
Übersicht .....	238
Cluster- und PMF-Analyse Messprogramm „Umgebungsluft“, Bayern 1992/93 .....	240
Cluster -Analyse Messprogramm „MVA“, Bayern 1992/93 .....	243
Cluster- Analyse Messprogramm Niedersachsen, 2008/2009 .....	244
SH-Messorte .....	246
Übersicht .....	246
Durchschnittliche KH-Profile NW_01 (Dortmund) .....	248
Cluster-Analyse NW_01 (Dortmund) .....	250
Durchschnittliche KH-Profile NW_07 (Essen-Vogelheim) .....	253
Cluster-Analyse NW_07 (Essen-Vogelheim) .....	253
Durchschnittliche KH-Profile TH_02 (Erfurt) .....	255
Clusteranalyse TH_02 (Erfurt) .....	257
PMF-Modellierung NW_01 (Dortmund) .....	259
PMF- Modellierung NW_07 (Essen-Vogelheim) .....	262
PMF-Modellierung TH_02 (Erfurt) .....	265
Schlussfolgerungen PCDD/F-Immission -(vor)städtische Standorte .....	268

12.2.2 PCDD/F Deposition.....	269
VH-Messorte.....	269
Übersicht.....	269
Clusteranalyse für Messorte in Sachsen-Anhalt.....	271
SH-Messorte.....	274
Übersicht.....	274
Clusteranalyse NW_01 (Dortmund).....	277
Clusteranalyse NW_07 (Essen-Vogelheim).....	279
PMF-Modellierung NW_01 (Dortmund,Gesamtdaten).....	282
PMF-Modellierung NW_01 (Dortmund, Daten ab 2001).....	283
Vergleich der PMF Modelle NW_01 (Dortmund) für Gesamtdaten und Daten ab 2001.....	285
PMF-Modellierung NW_07 (Essen-Vogelheim).....	285
Vergleich der PMF-Modelle MW_01 (Dortmund, Gesamtdaten) mit NW_07 (Essen-Vogelheim).....	287
Schlussfolgerungen PCDD/F-Deposition (vor-)städtische Standorte.....	289
12.2.3 PCB-Immission.....	289
Übersicht.....	289
Clusteranalyse der Daten vom Messort NW_01 (Dortmund).....	292
Clusteranalyse der Daten vom Messort NW_07 (Essen-Vogelheim).....	295
Clusteranalyse der Daten vom Messort TH_02 (Erfurt).....	298
PMF-Modellierung für den Messort NW_01(Dortmund) und NW07 (Essen-Vogelheim).....	300
Abgleich mit Profilen von Bodenuntersuchungen auf dem Envio-Gelände.....	303
Schlussfolgerungen PCB-Immission (vor-)städtische Standorte.....	304
12.2.4 PCB Deposition.....	305
Übersicht.....	305
Cluster-Analyse NW_01 (Dortmund).....	307
Cluster-Analyse NW_07 (Essen-Vogelheim).....	311
Vergleich Clusteranalysen NW_01 (Dortmund) und NW_07 (Essen-Vogelheim).....	315
Clusteranalysen für Messorte in Sachsen-Anhalt.....	317
PMF-Modellierung NW_01 (Dortmund) und NW_07 (Essen-Vogelheim).....	320
Schlussfolgerungen PCB-Deposition (vor-)städtische Standorte.....	324
12.2.5 Zusammenfassung der Datenanalyse für (vor-)städtische Standorte („VH/SH“-Kategorien).....	324
Quellenverzeichnis.....	329

Anhänge .....	334
Anhang 1: Liste der Messorte (Immission/Deposition) .....	334
Anhang 2a: Liste der PCDD/F-Emissions-Profile .....	343
Anhang 2b: Liste der PCB-Emissionsmessungen bzw. -profile .....	352
Anhang 3: Grafische Darstellungen der Emissionsprofile .....	355
PCDD/F-Profile .....	355
Hausbrand: Holz .....	355
Hausbrand: Koks .....	355
Hausbrand: Braunkohle .....	356
PCP-Verunreinigung .....	357
Metallindustrie: Sinteranlagen .....	357
Metallindustrie: Wälzanlage .....	358
Metallindustrie: Sekundär-Aluminiumhütte .....	359
Metallindustrie: Lichtbogenofen .....	360
Metallindustrie, diverse Anlagen .....	361
Chemische Industrie und chemische Reinigungen .....	363
Sonstige thermische Emissionen .....	363
Krematorien (gleiche Anlage, verschiedene Emissionsquellen) .....	364
Krematorien (unterschiedliche Anlagen) .....	364
Industrielle Feuerungsanlagen .....	365
Verbrennungsanlagen .....	368
Zementanlagen .....	369
Schredderanlagen .....	369
PCB-Profile .....	370
Hausbrand: Holz, Koks, Kohle .....	370
Hausbrand: Verschiedene Braunkohlensorten .....	370
Technische PCB-Mischungen .....	371
Zementanlagen .....	371
Metallindustrie .....	372
Feuerungsanlagen .....	373
Krematorien .....	373
Verbrennungsanlagen .....	374
Sonstige thermische Emissionen .....	374

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Deutschland-Karte mit Messorten, unterteilt nach Stoffklasse und Kompartiment .....	75
Abbildung 2:	Deutschland-Karte mit Messorten für IMM und DEP, unterteilt nach Stationstyp .....	75
Abbildung 3:	Messwerte und halbe Bestimmungsgrenzen für die Immission von 2,3,7,8-TCDD (Messprogramm Niedersachsen) .....	78
Abbildung 4:	Messwerte und halbe Bestimmungsgrenzen für die Deposition von PCB126 (Messort Simmerath, Eifel, NRW) .....	79
Abbildung 5:	PCDD/F- Immission: Zeitreihen der verfügbaren Messwerte, nach Bundesländern .....	83
Abbildung 6:	PCDD/F- Deposition: Zeitreihen der verfügbaren Messwerte, nach Bundesländern .....	84
Abbildung 7:	PCB-Immission: Zeitreihe der verfügbaren Messwerte, nach Bundesländern .....	85
Abbildung 8:	PCB-Deposition: Zeitreihe der verfügbaren Messwerte, nach Bundesländern .....	86
Abbildung 9:	Beispielprofile zur Erläuterung von Normierungsvarianten .....	91
Abbildung 10:	Beispielprofile zur Erläuterung der Kompositionsdatenstatistik.....	92
Abbildung 11:	Berechnung der Aitchison-Distanz.....	93
Abbildung 12:	PCDD/F-Emissionsprofile einer Anlage zur Gewinnung von Roheisen- oder Nichteisenrohmetallen am Standort Mansfelder Land in Sachsen-Anhalt aus den Jahren 1996 und 1999 .....	104
Abbildung 13:	PCDD/F-Emissionsprofile einer Wälzanlage am Standort Duisburg in NRW aus den Jahren 2000, 2005 und 2008.....	104
Abbildung 14:	PCDD/F-Emissionsprofile einer Sinteranlage am Standort Duisburg in NRW aus den Jahren 2001, 2003 und 2010.....	105
Abbildung 15:	PCDDF-Emission; Dendrogramm für die Emissions-Daten von Sinteranlagen .....	106
Abbildung 16:	PCDDF-Emission; MDS-Diagramm für die Emissionsdaten von Sinteranlagen .....	107
Abbildung 17:	PCDDF-Emission; Dendrogramme für die Emissions-Daten von Hausbrandanlagen.....	108
Abbildung 18:	PCDDF-Emission; Dendrogramm für die Emissions-Daten von Holzfeuerungsanlagen.....	109
Abbildung 19:	PCDDF-Emission; Hauptkomponentenanalyse der Emissionsprofile (komplettes Stoffspektrum) .....	111
Abbildung 20:	Indikator-PCB-Emission; Dendrogramm für alle verfügbaren Emissions-Daten .....	113

Abbildung 21:	PCB-Emission; Hauptkomponentenanalyse der Emissionsprofile (Indikator-PCB) .....	114
Abbildung 22:	PCB-Emission; Hauptkomponentenanalyse der Emissionsprofile (dl-PCB) .....	115
Abbildung 23:	Kartenausschnitt Ruhrgebiet mit Messorten und ausgewählten Emissionsquellen .....	118
Abbildung 24:	Erweiterte Scree-Plots zur Ermittlung der maximal möglichen Faktorzahl .....	119
Abbildung 25:	Faktorprofile für das 3-Faktoren-Modell (PCDD/F, NW_05) .....	119
Abbildung 26:	Faktor-Konzentrationszeitreihen (absolut und relativ) für das 3-Faktoren-Modell (PCDD/F, NW_05) .....	120
Abbildung 27:	Dendrogramm und MDS-Plot der Clusteranalyse (3-Faktoren-Modell ;PCDD/F, NW_05, Gesamtdaten) .....	121
Abbildung 28:	Vergleich der Profile für PMF Faktor NW05-F3 mit Emissionsprofilen .....	121
Abbildung 29:	Vergleich der Faktor-Profile für Gesamtdatensatz A und zeitlich beschränktem Datensatz B (3-Faktoren-Modell ;PCDD/F, NW_05) .....	123
Abbildung 30:	Dendrogramm und MDS-Plot der Clusteranalyse (3-Faktoren-Modell ;PCDD/F, NW_05, Daten ab 2001) .....	124
Abbildung 31:	Zeitreihen der Faktorbeiträge (3-Faktoren-Modell ;PCDD/F, NW_05, Daten ab 2001) .....	124
Abbildung 32:	PMF-Faktorprofile und –zeitreihen Messortes NW_02 (Duisburg-Buchholz) .....	125
Abbildung 33:	PMF-Faktorprofile der Daten vom Messort NW_03 (Duisburg-Meiderich) .....	127
Abbildung 34:	Zeitreihen der Faktorbeiträge NW_03 (Duisburg-Meiderich) .....	127
Abbildung 35:	Boxplots der WHO-TEQ-Belastungen für ländlich-quellferne und städtische Messorte ab 2005-PCDD/F und PCB-Immissionen .....	131
Abbildung 36:	Boxplots der WHO-TEQ-Belastungen für ländlich-quellferne und städtische Messorte ab 2005-PCCD/F und PCB-Depositionen .....	132
Abbildung 37:	Streudiagramme und Regressionsparameter für Gesamt-PCB und PCB-TEQ (Immissionen) .....	133
Abbildung 38:	Boxplots des PCDD/F-Anteils am Gesamt-TEQ (nach Messort und saisonal) .....	135
Abbildung 39:	Boxplots der saisonalen Konzentrations- bzw. Profilanteils-Verhältnisse (Daten ab 2000; -PCCD/F; Winter zu Sommer) .....	136
Abbildung 40:	Boxplots der saisonalen Konzentrations- bzw. Profilanteils-Verhältnisse (Daten ab 2000; PCB; Sommer zu Winter) .....	137
Abbildung 41:	Vergleich ausgewählter Faktorprofile mit den besten und zweitbesten zugeordneten Emissionsprofilen (PCDD/F-Immission) .....	145

Abbildung 42:	Vergleich ausgewählter Faktorprofile mit den besten und zweitbesten zugeordneten Emissionsprofilen (PCDD/F-Deposition).....	149
Abbildung 43:	Vergleich der Zeitreihen für die PMF-Faktoren NW07-F1 (PCDD/F) und NW07-F2 (PCB) .....	152
Abbildung 44:	Vergleich ausgewählter Faktorprofile mit den besten und zweitbesten zugeordneten Emissionsprofilen (PCB-Immission) .....	152
Abbildung 45:	Vergleich ausgewählter Faktorprofile mit den besten und zweitbesten zugeordneten Emissionsprofilen (PCB-Deposition).....	155
Abbildung 46:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen für TEQ und Homologensummen für alle LH-und LS Messorte .....	166
Abbildung 47:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Vergleich der Kongeneren- und Homologenprofile für Hessen, UBA, Niedersachsen, Bayern .....	168
Abbildung 48:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Dendrogramm, PCA-Plot sowie Hauptcluster-Profile für die Daten des Messortes HE_04 .....	170
Abbildung 49:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Saisonale Verteilung der durch Clusteranalyse erhaltenen Datengruppen.....	171
Abbildung 50:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Jahresgänge der Konzentrationen bzw. Profilanteile am Messort HE_04.....	172
Abbildung 51:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort HE_08 (Riedstadt) .....	174
Abbildung 52:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen Distanzen für Messwerte von HE_08 und HE_04.....	176
Abbildung 53:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Vergleich HE_04/HE_08: Streudiagramm der mit Kongener und Homologenprofil berechneten Distanzwerte .....	177
Abbildung 54:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der TCDD-Konzentration für HE_04/05/07/08 .....	178
Abbildung 55:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); aus gemeinsamer Clusteranalyse für die Messorte HE_04 und HE_08 abgeleitete PCDD/F-Profile .....	180
Abbildung 56:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Verhältnis der Cluster-Profile zum Median-Profil HE04/08.....	180
Abbildung 57:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Mediane Profile PMF-Faktoren .....	182
Abbildung 58:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der PMF-Modellierung für Gesamtdaten HE_04/05/07/08 .....	183

Abbildung 59:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der Faktorbeiträge Gesamtdaten HE_04/05/07/08 .....	184
Abbildung 60:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); aus gemeinsamer Clusteranalyse für die Messorte HE_04 und HE_08 abgeleitete PCDD/F-Profile .....	187
Abbildung 61:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Vergleich Referenzprofil mit Daten aus Großbritannien (Kongenerenprofil) .....	188
Abbildung 62:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen für TEQ und Homologensummen für alle LH und LS- Messorte .....	190
Abbildung 63:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen für Anteile am Homologenprofil; Messorte HE_04 und HE_08 .....	191
Abbildung 64:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen für Anteile am Homologenprofil; Messort ST_18 .....	192
Abbildung 65:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen für Anteile am Homologenprofil; Messorte NW_22 und NW_20 .....	193
Abbildung 66:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Vergleich der Kongenerenprofile .....	194
Abbildung 67:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Clusteranalyse aller Messdaten von LH-LS Messorten .....	196
Abbildung 68:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse LH-LS-Messorte ohne NRW und HE .....	198
Abbildung 69:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort HE_04 .....	199
Abbildung 70:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Jahresgang der Profilanteile für Einzelkongenere und Homologensummen (HE_04) .....	200
Abbildung 71:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Jahresgang der Depositionswerte - Vergleich Mediane mit Mittelwerten .....	201
Abbildung 72:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort HE_08 .....	202
Abbildung 73:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); zeitliche Verteilung der in den Clustern zusammengefassten Beobachtungen.....	203
Abbildung 74:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Jahresgänge der Einzelkongenere und –homologensummen für den Messort HE_08 .....	203

Abbildung 75:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen und Streudiagramm der Distanzen für zeitgleiche Messwerte von HE_08 und HE_04.....	204
Abbildung 76:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Dendrogramm und Hauptcluster-Profile Messort ST_18 .....	205
Abbildung 77:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Lage der Messorte NW_20 (Simmerath, Eifel) und NW_22 (Osenberg) .....	206
Abbildung 78:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messorte NW20 (Simmerath, Eifel) .....	207
Abbildung 79:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort NW 22 (Osenberg)) .....	208
Abbildung 80:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); stoffspezifische Jahressgänge der Depositionen bzw. Profilanteile (NW20/22) .....	210
Abbildung 81:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Profile der aufgelösten PMF-Faktoren für die Messorte NW_20 und ST_18 .....	212
Abbildung 82:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihe der Deposition (absolut und relativ) sowie mittlere relative Anteile für PMF-Faktoren der Messorte NW_20 und ST_18 .....	213
Abbildung 83:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte) Mittlere absolute und relative Anteile sowie saisonale Verteilung für PMF-Faktoren der Messorte NW_20 und ST_18 .....	214
Abbildung 84:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Dendrogramm für PMF-Faktoren der Messorte ST_18 und NW_20 .....	215
Abbildung 85:	PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der verfügbaren Messungen.....	218
Abbildung 86:	PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Profilvergleiche für Peak-Konzentrationen an den Messorten UBA_08 (Zingst) und NI_03 (Cuxhaven), Sommer 2009 .....	219
Abbildung 87:	PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Mediane Profile nach Ländern bzw. Messnetz .....	220
Abbildung 88:	PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse (bezogen auf Indikator- Kongenerere) der Daten von LH-LS-Messorten .....	222
Abbildung 89:	PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Clusteranalyse nach dl-Kongeneren: Mediane Profile der Hauptcluster .....	223

Abbildung 90:	PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitlicher Verlauf der Profil-Distanzen zwischen HE_04 und HE_08 .....	223
Abbildung 91:	PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der verfügbaren Messdaten.....	225
Abbildung 92:	PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Mediane KH-Profile für verschiedene Messort-Gruppen.....	226
Abbildung 93:	PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Vergleich der WHO-2005 ohne/mit Einschluss der halben BG (Messort NW_20) .....	228
Abbildung 94:	PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnis der Clusteranalyse für den Messort NW_20, Clusterung bezogen auf dl-Profil .....	229
Abbildung 95:	PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort ST_18) .....	230
Abbildung 96:	PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der PMF-Analyse für den Messort NW_20 (Simmerath, Eifel) .....	232
Abbildung 97:	PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der Faktorbeiträge als Depositionswert und als relativer Anteil an der Gesamtdeposition für den Messort NW_20 (Simmerath, Eifel) .....	233
Abbildung 98:	PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der PMF-Analyse für den Messort ST_18 (Zartau) .....	234
Abbildung 99:	PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der Faktorbeiträge als Depositionswert und als relativer Anteil an der Gesamtdeposition für den Messort ST_20 (Zartau) .....	235
Abbildung 100:	PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Übersicht mit Konzentrationswerten für WHO-2005 TEQ bzw. Gesamt-PCDD/F .....	239
Abbildung 101:	PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für die bayrischen Messdaten des „Umgebungsluft“-Messprogramms 1992/1993 .....	242
Abbildung 102:	PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Ergebnis der PMF- Modellierung für die bayrischen Messdaten des „Umgebungsluft“-Messprogramms 1992/1993 .....	243
Abbildung 103:	PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für die bayrischen Messdaten des „MVA“- Messprogramms 1992/1993 .....	244
Abbildung 104:	PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Übersicht mit Konzentrationswerten für WHO-2005 TEQ bzw. Gesamt-PCDD/F .....	247
Abbildung 105:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Zeitlicher Trend des OCDD-Anteils am Homologenprofil .....	248

Abbildung 106:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Mediane Profile für den Messort NW_01 für unterschiedliche Messperioden .....	249
Abbildung 107:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Jahrgänge der PCDD/F-Profilanteile für den Messort NW_01 (Dortmund).....	250
Abbildung 108:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort NW_01 (Dortmund) .....	251
Abbildung 109:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Mediane Profile für den Messort NW_0/ (Essen-Vogelheim) für unterschiedliche Messperioden.....	253
Abbildung 110:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort NW_0/ (Essen-Vogelheim).....	254
Abbildung 111:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); mediane Profile für unterschiedliche Messperioden am Messort TH_02 (Erfurt), Thüringen.....	255
Abbildung 112:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Zeitlicher Verlauf des OCDD-Anteils am Homologenprofil am Messort TH_02 (Erfurt), Thüringen.....	256
Abbildung 113:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); zeitlicher Verlauf der Homologen-Konzentrationen am Messort TH_02 (Erfurt), Thüringen.....	256
Abbildung 114:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Jahrgänge der PCDD/F-Profilanteile für den Messort TH_02 (Erfurt).....	257
Abbildung 115:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort TH_02 (Erfurt).....	258
Abbildung 116:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); PMF-Faktoren für Messort NW_01 (Dortmund) .....	260
Abbildung 117:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Zeitreihen der PMF-Faktorkonzentrationen für Messort NW_01 (Dortmund) .....	261
Abbildung 118:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); PMF-Faktoren für Messort NW_07 (Essen-Vogelheim) .....	263
Abbildung 119:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Zeitreihen der PMF-Faktorkonzentrationen für NW_07 (Essen-Vogelheim) .....	264
Abbildung 120:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); PMF-Faktoren für Messort TH_02 (Erfurt).....	266
Abbildung 121:	PCDDF-Immission (städtische Messorte); Zeitreihen der PMF-Faktorbeiträge für Messort TH_02 (Erfurt).....	267
Abbildung 122:	PCDDF-Deposition (vorstädtische Messorte); Zeitreihen der Depositionen für alle Messorte der Kategorie „V, H“ .....	270
Abbildung 123:	PCDDF-Deposition (vorstädtische Messorte); Mediane Profile der VH-Messorte nach Bundesland.....	271
Abbildung 124:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für Daten aus Sachsen-Anhalt.....	273

Abbildung 125:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihen der Deposition.....	275
Abbildung 126:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Mediane Profile aller SH-Messorte nach Bundesland.....	276
Abbildung 127:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für die Daten vom Messort NW_01, Dortmund.....	278
Abbildung 128:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Vergleich der Zeitreihen für TCDF und OCDD am Messort NW_01, Dortmund .....	279
Abbildung 129:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Mediane Profile für die Messperioden bis 2001 und ab 2002 für den Messort NW_07, Essen-Vogelheim .....	280
Abbildung 130:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für die Daten vom Messort NW_07, Essen-Vogelheim .....	281
Abbildung 131:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der PMF-Modellierung für den Messort NW_01, Dortmund (Modell der Gesamtdaten) .....	282
Abbildung 132:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihen der Faktor-Beiträge Messort NW_01, Dortmund (Modell der Gesamtdaten).....	283
Abbildung 133:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der PMF-Modellierung Messort NW_01, Dortmund (Modell der Daten ab 2001) .....	284
Abbildung 134:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der PMF-Modellierung Messort NW_07, Essen-Vogelheim .....	286
Abbildung 135:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte); PMF-Faktorpaarungen für die Messorte NW_01 (Dortmund) und NW_07 (Essen).....	288
Abbildung 136:	PCB-Immission (städtische Messorte); Zeitreihen der Immissionskonzentrationen.....	291
Abbildung 137:	PCB-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für die Daten vom Messort NW_01, Dortmund.....	293
Abbildung 138:	PCB-Immission (städtische Messorte); Zeitliche Verteilung der Hauptcluster (oben) und der dl-Kongenerere (unten) (Messort NW01, Dortmund) .....	294
Abbildung 139:	PCB-Immission (städtische Messorte); Zeitreihen der dl-PCB-Kongenerere für den Messort NW07, Essen-Vogelheim .....	295
Abbildung 140:	PCB-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Cluster-Analyse für den Messort NW07, Essen-Vogelheim.....	296
Abbildung 141:	PCB-Immission (städtische Messorte); zeitliche Verteilung der Clustergruppen (Messort NW07, Essen-Vogelheim ).....	297
Abbildung 142:	PCB-Immission (städtische Messorte); Zeitverlauf der dl-PCB-Kongenerere für den Messort TH02, Erfurt.....	298

Abbildung 143:	PCB-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort TH02, Erfurt.....	299
Abbildung 144:	PCB-Immission (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Ergebnisse der PMF-Modellierung für die Messorte Dortmund und Essen: Faktorprofile .....	300
Abbildung 145:	PCB-Immission (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Messorte Dortmund und Essen: mittlere Faktorbeiträge und saisonale Verteilung.....	301
Abbildung 146:	PCB-Immission (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Messorte Dortmund und Essen: mittlere Faktorbeiträge und saisonale Verteilung.....	302
Abbildung 147:	PCB-Immission (städtische Messorte); PCB-Profile für Bodenproben vom Envio-Gelände.....	304
Abbildung 148:	PCB-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihen der Depositionsraten .....	306
Abbildung 149:	PCB-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihe der dl-Kongeneren-Anteile für den Messort NW_01 (Dortmund) und Vergleiche vor/nach Datenimputation .....	308
Abbildung 150:	PCB-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für den Messort NW_01 (Dortmund, Daten ab 2000) .....	309
Abbildung 151:	PCB-Deposition (städtische Messorte); Clusteranalyse für den Messort NW_01 (Dortmund, Daten ab 2000)-zeitliche Verteilung der Clustergruppen .....	310
Abbildung 152:	PCB-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihen für PCB28, TriCB und TetraCB für den Messort NW_01, Dortmund.....	311
Abbildung 153:	PCB-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihe der dl-Kongeneren-Anteile für den Messort NW_07 (Essen-Vogelheim) und Vergleiche vor/nach Datenimputation .....	312
Abbildung 154:	PCB-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für den Messort NW_07 (Essen-Vogelheim, Daten ab 2000).....	313
Abbildung 155:	PCB-Deposition (städtische Messorte); Clusteranalyse für den Messort NW_07 (Essen-Vogelheim, Daten ab 2000)- zeitliche Verteilung der Clustergruppen .....	314
Abbildung 156:	PCB-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihen für PCB28, TriCB und TetraCB für den Messort NW_07 (Essen-Vogelheim, Daten ab 2000) .....	315
Abbildung 157:	PCB-Deposition (städtische Messorte); Dendrogramm der medianen Clusterprofile für NW_01 (Dortmund) und NW_07 (Essen) .....	316

Abbildung 158: PCB-Deposition (städtische Messorte); Zeitverläufe der PCB-Summe an den Messorten NW_01 (Dortmund) und NW_07 (Essen) .....	316
Abbildung 159: PCB-Deposition (städtische Messorte); Dendrogramme und Hauptkomponentenplots der unbereinigten KH-Profilwerte für Messorte In Sachsen-Anhalt.....	318
Abbildung 160: PCB-Deposition (städtische Messorte); Dendrogramme und Hauptkomponentenplots der unbereinigten KH-Profilwerte für Messorte In Sachsen-Anhalt.....	319
Abbildung 161: PCB-Deposition (städtische Messorte); zeitliche Verteilung der geclusterten Beobachtungen für Messorte In Sachsen-Anhalt .....	320
Abbildung 162: PCB-Deposition (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Messorte NW_01 (Dortmund und NW_07 (Essen): Faktorprofile .....	321
Abbildung 163: PCB-Deposition (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Messorte NW_01 (Dortmund und NW_07 (Essen): Zeitreihen der Faktorbeiträge .....	322
Abbildung 164: PCB-Deposition (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Messorte NW_01 (Dortmund und NW_07 (Essen): Durchschnittliche Faktoranteile und –saisonalität .....	323
Abbildung 165: Boxplots der WHO-TEQ-Belastungen für alle (vor-)städtischen Messorte für Perioden vor und nach 2005 (Immission) .....	325
Abbildung 166: Boxplots der WHO-TEQ-Belastungen für alle (vor-)städtischen Messorte für Perioden vor und nach 2005 (Deposition) .....	326

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Abkürzungen für PCDD/F-Kongenere.....	67
Tabelle 2:	Abkürzungen für PCDD/F-Homologensummen .....	67
Tabelle 3:	Kennzahlen zum bereitgestellten Datenauszug der POP-Dioxin-Datenbank.....	68
Tabelle 4:	Kennzahlen der vom LANUV NRW bereitgestellten Daten .....	69
Tabelle 5:	Kennzahlen der vom Land Sachsen-Anhalt bereitgestellten Daten .....	70
Tabelle 6:	Kennzahlen der in der POP-Dioxin-Datenbank bereitgestellten Emissionsdaten .....	71
Tabelle 7:	Kennzahlen der vom LANUV NRW bereitgestellten Emissionsdaten .....	72
Tabelle 8:	Überblick zu PCDD/F-Emissionsdaten aus Sachsen-Anhalt .....	72
Tabelle 9:	Überblick zu Emissionsdaten aus wissenschaftlichen Publikationen .....	73
Tabelle 10:	Einstufungskategorien der Messorte .....	74
Tabelle 11:	Kennzahlen des nach Qualitätsprüfungen und Datenaufbereitung verfügbaren Datenbestandes (Anzahl der Einzeldaten bzw. Proben) .....	81
Tabelle 12:	Kennzahlen des nach Qualitätsprüfungen und Datenaufbereitung verfügbaren Datenbestandes (Anzahl der Messorte) .....	82
Tabelle 13:	Überblick der für PCDD/F-Daten vorhandenen Stationstypen nach Bundesländern .....	87
Tabelle 14:	Überblick der für PCB-Daten vorhandenen Stationstypen nach Bundesländern .....	88
Tabelle 15:	Daten zu Abbildung 10 .....	92
Tabelle 16:	Kürzel zur branchen- bzw. prozessbezogenen Kennzeichnung der Emissionsdaten .....	102
Tabelle 17:	Minimale Aitchison-II-Distanzen für PMF-Faktor/Emissionsprofil-Paare (NW_05, PCDD/F) .....	120
Tabelle 18:	Minimale Aitchison-II-Distanzen für PMF-Faktor/Emissionsprofil-Paare (NW_05, PCDD/F) .....	122
Tabelle 19:	Minimale Aitchison-II-Distanzen für PMF-Faktor/Emissionsprofil-Paare (NW_02, PCDD/F) .....	126
Tabelle 20:	Minimale Aitchison-II-Distanzen für PMF-Faktor/Emissionsprofil-Paare (NW_03, Duisburg-Meiderich) .....	128
Tabelle 21:	Mittlere jährliche Änderungsraten der TEQ-Belastung seit 2005 für Messorte mit Langzeitbeobachtungen .....	130
Tabelle 22	PMF-Faktor (PCDD/F-Immission)/Emissionsprofil-Zuordnungen.....	141

Tabelle 23	Qualitative und quantitative Quellenzuordnung für NW_07 (Essen-Vogelheim) .....	143
Tabelle 24	Qualitative und quantitative Quellenzuordnung für NW_01 (Dortmund) .....	144
Tabelle 25	PMF-Faktor (PCDD/F-Deposition)/Emissionsprofil-Zuordnungen .....	148
Tabelle 26	PMF-Faktor (PCB-Immission)/Emissionsprofil-Zuordnungen .....	150
Tabelle 27	PMF-Faktor (PCB-Deposition)/Emissionsprofil-Zuordnungen .....	153
Tabelle 28:	Verteilung der Aitchison-Distanzwerte (KH-Profile) für PCDDF-Immissionsmessungen .....	167
Tabelle 29:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Aitchison-Distanz (KH-Profile, Mediane) für ausgewählte Datengruppen .....	169
Tabelle 30:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Konzentrationen am Messort HE_04 vor 1996 bzw. ab2001 .....	169
Tabelle 31:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Clusteranalyse HE_04; Verteilung der Beobachtungen auf Cluster und Saison .....	171
Tabelle 32:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Clusteranalyse HE_08; Verteilung der Beobachtungen auf Cluster und Jahreszeit .....	173
Tabelle 33:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Mittlere Immissionskonzentrationen an den Messorten HE_04 und HE_08 .....	175
Tabelle 34:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Clusteranalyse HE_04/08; Verteilung der Beobachtungen auf Cluster und Saison .....	179
Tabelle 35:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Kongeneren-Referenzprofil für quellferne Standorte .....	186
Tabelle 36:	PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Homologen-Referenzprofil für quellferne Standorte .....	187
Tabelle 37:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Aitchison Distanz der KH-Profile (Mediane) für ausgewählte Datengruppen .....	195
Tabelle 38:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Verteilung der Aitchison-Distanzwerte (KH-Profile) .....	195
Tabelle 39:	PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); zu den Clustergruppen zugeordnete Messorte .....	198
Tabelle 40:	PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Aitchison Distanz der KH-Profile (Mediane) für Länder/Messnetzgruppen .....	221

Tabelle 41:	PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Verteilung der Aitchison-Distanzwerte (KH-Profile) .....	227
Tabelle 42:	PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Aitchison Distanz der KH-Profile (Mediane) für verschiedene Messorte.....	227
Tabelle 43:	PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); WHO-2005 TEQ Durchschnittskonzentrationen (Mediane/Mittelwerte) .....	240
Tabelle 44:	PCDD/F-Immission(städtische Messorte): zeitliche Entwicklung der Immissionsbelastung am Messort NW_01 .....	248
Tabelle 45:	PCDD/F-Immission(städtische Messorte): zeitliche Entwicklung der Immissionsbelastung am Messort TH_02 (Erfurt) .....	255
Tabelle 46:	PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Minimale und maximale Distanzwerte für die medianen Profile aus Abbildung 122 .....	271
Tabelle 47:	PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); WHO-2005 TEQ Durchschnittskonzentrationen (Mediane/Mittelwerte) .....	276
Tabelle 48:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte): Distanzvergleich (Aitchison-II) der Faktorprofile aus zeitlich beschränktem und Gesamtmodell für den Messort NW_01 (Dortmund).....	285
Tabelle 49:	PCDDF-Deposition (städtische Messorte): Distanzvergleich (Aitchison-II) der Gesamt-Faktorprofile für Dortmund (NW_01) und Essen (NW_07) .....	287
Tabelle 50:	PCB-Immission (städtische Messorte); Gesamtmedian und Spannweiten der Messort-Mediane für den ländlichen Hintergrund, städtische Gebiete und industriell belasteten Messorte .....	290

## Abkürzungsverzeichnis

<b>UBG</b>	Unterhalb Bestimmungsgrenze, Kurzbezeichnung für nicht quantifizierbaren Messwert
<b>BG, BGn</b>	Bestimmungsgrenze, Bestimmungsgrenzen
<b>Cl</b>	Cluster
<b>CMB</b>	Chemisches Massenbilanz-Modell
<b>DEP</b>	Deposition
<b>dl-PCB</b>	dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle
<b>EMEP</b>	European Monitoring and Evaluation Programme
<b>EMI</b>	Emission
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency, USA
<b>Feu-</b>	Feuerungsanlagen und Kraftwerke
<b>HK</b>	Hauptkomponente
<b>Hom</b>	Homologensumme
<b>IMM</b>	Immission
<b>INF</b>	Nicht berechnenbar
<b>IP</b>	Isomerenprofil
<b>ITE</b>	Internationale Toxizitäts-Äquivalente (1998)
<b>K-Bk</b>	Kaminöfen, Braunkohle (analog –H für Holz, -K für Kohle, -Kk für Koks)
<b>KH-Profil</b>	Kongeneren- bzw. Homologenprofil
<b>KNNa</b>	K nächste Nachbarn; (k=Platzhalter für Zahlenwert)
<b>LANUV</b>	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
<b>LHSH</b>	Zusammenfassende Kurzbezeichnung der Daten für Messorte mit den Klassifizierungen ländlicher Hintergrund, ländlich stadtnah, vorstädtischer sowie städtischer Hintergrund
<b>MDS</b>	Multidimensionale Skalierung
<b>MVA</b>	Müllverbrennungsanlage
<b>MW</b>	Messwert
<b>n. a.</b>	Nicht analysierbar
<b>n. b.</b>	Nicht bestimmbar
<b>NA</b>	Fehlstelle
<b>P10, P50, P90</b>	10-, 50-,90- Perzentil
<b>PCA</b>	Hauptkomponentenanalyse (engl.: Principal Component Analysis)
<b>PCB</b>	Polychlorierte Biphenyle
<b>PCDD/F</b>	Polychlorierte Dibenzodioxine und -Dibenzofurane

<b>PMF</b>	Positiv-Matrix-Faktorisierung
<b>POP</b>	persistenter organischer Schadstoff
<b>TEF</b>	Toxizitäts-Äquivalenz-Faktoren
<b>TEQ</b>	Toxizitäts-Äquivalente
<b>WHO</b>	World Health Organisation

## **Länderkürzel**

<b>BB</b>	Brandenburg
<b>BE</b>	Berlin (Land)
<b>BW</b>	Baden-Württemberg
<b>BY</b>	Bayern
<b>HB</b>	Bremen (Land)
<b>HE</b>	Hessen
<b>HH</b>	Hamburg (Land)
<b>MV</b>	Mecklenburg-Vorpommern
<b>NI</b>	Niedersachsen
<b>NW</b>	Nordrhein-Westfalen
<b>RP</b>	Rheinland-Pfalz
<b>SH</b>	Schleswig-Holstein
<b>SL</b>	Saarland
<b>SN</b>	Sachsen
<b>ST</b>	Sachsen-Anhalt
<b>TH</b>	Thüringen

## Zusammenfassung

### *Hintergrund und Zielsetzung*

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

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

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

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

### *Vorgehensweise*

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

im Projekt entwickelte spezielle Prozedur unter Berücksichtigung der Kompositionsdatenstatistik zur Anwendung.

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

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

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

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

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

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

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

Im Hinblick auf **Messorte im quellfernen Raum** erbrachte die Datensichtung, dass aktuell zusätzlich zu den UBA-Stationen nur noch ein Messort in Nordrhein-Westfalen (Simmerath, Eifel) und einer in Sachsen-Anhalt (Zartau) betrieben werden. Während das UBA Immissions- und Depositions-Messungen ausschließlich der Indikator-PCB (zuzüglich eines dioxinähnlichen (dl)-Kongeners, PCB118) im Rahmen der EMEP-Messverpflichtungen durchführt, werden an den anderen beiden Stationen nur Depositionen für PCDD/F und PCB erfasst, jedoch keine Immissionen. Neben diesen längeren Messreihen waren seit 2005 lediglich noch Daten aus einer Kurzzeit-Kampagne 2008/2009 in Niedersachsen (mehrere ländliche und ländlich-stadtnahe Messorte) verfügbar.

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

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

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

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

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

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

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

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

**Zeitliche Trends**

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

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

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

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

- Für die **PCDD/F-Immissionskonzentrationen und -Depositionen** ist zwischen den Jahren 1990 und 2000 für alle ländlichen und städtischen Messorte mit Langzeit-Messprogrammen ein deutlicher Rückgang zu verzeichnen, der sich in den Folgejahren in abgeschwächter Form

fortsetzt. Dieser Trend ist bei den Konzentrationen zumeist deutlicher ausgeprägt als bei den Depositionen.

- ▶ Ab 2005 lässt sich für die meisten Messorte, an denen die Messreihen fortgeführt wurden (Nordrhein-Westfalen, Sachsen-Anhalt, Thüringen), eine Stagnation der PCDD/F-Belastungen erkennen. Ausnahmen sind die Messorte Dortmund (NW\_01) und Aschersleben (ST\_06), an denen die PCDD/F-Immissionskonzentration und -Deposition weiter signifikant rückläufig sind:
- ▶ Für die **PCB-Einträge** ließ sich der Langzeittrend seit 1990 aufgrund lückenhafter Daten nur teilweise ermitteln.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

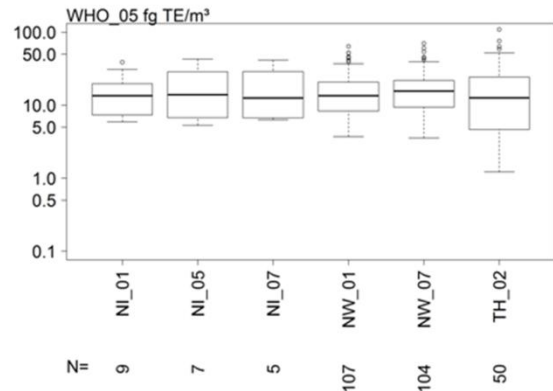
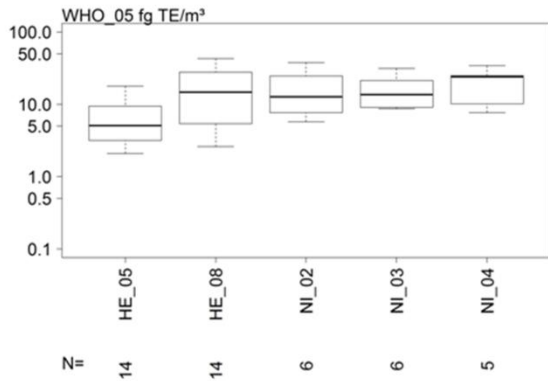
Aus den Befunden folgt, dass lokale PCDD/F-Quellen im städtischen Umfeld primär durch Emissionen wirken, die nicht nachweisbar zu erhöhten Immissionen sondern lediglich zu erhöhten Depositionswerten führen und somit vermutlich vor allem durch Grobstaub emittierende Prozesse (z.B. Materialumschlag, Aufwirbelung)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

Vergleich der Konzentrationen bzw. Depositionen nach Standortumgebung

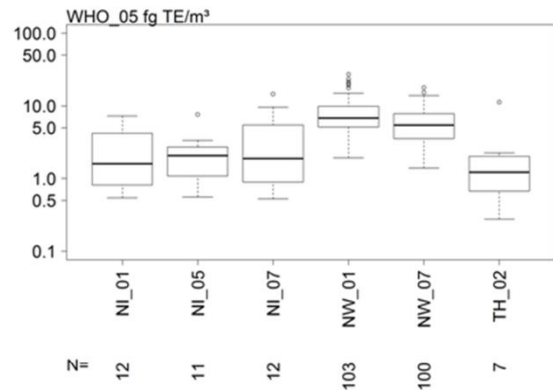
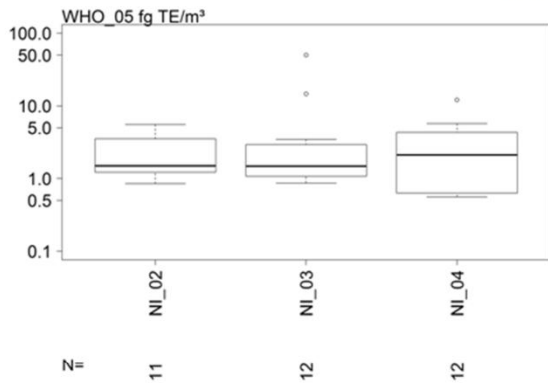
**LÄNDLICH-QUELLFERNE UMGEBUNG**

**STÄDTISCHE UMGEBUNG**

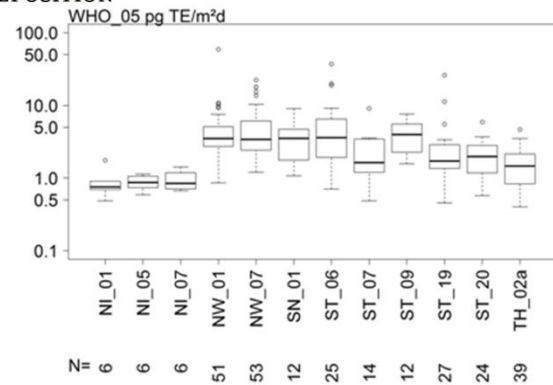
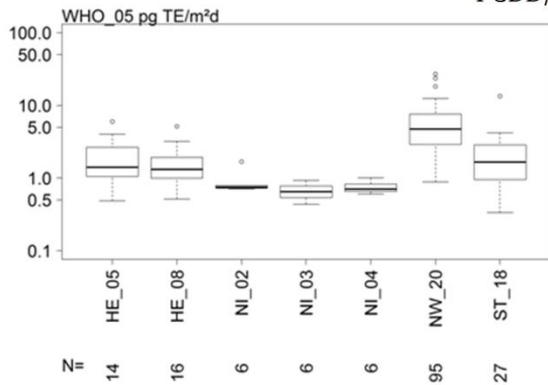
PCDD/F-IMMISSION



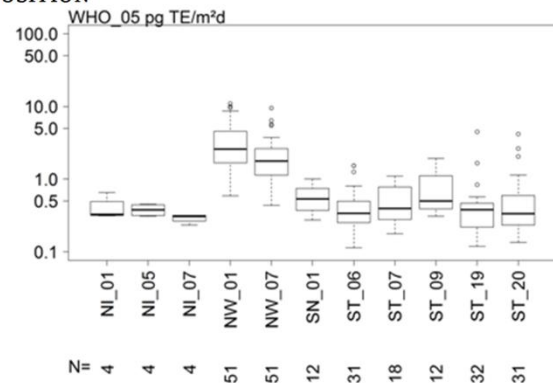
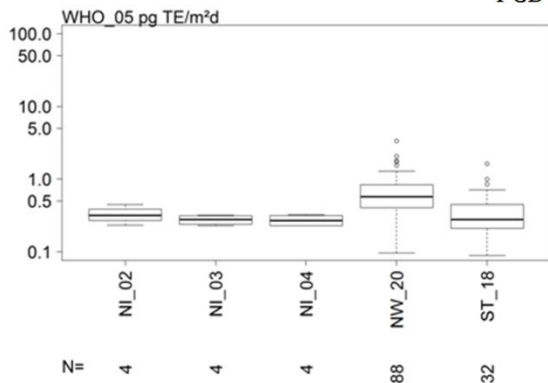
PCB-IMMISSION



PCDD/F-DEPOSITION



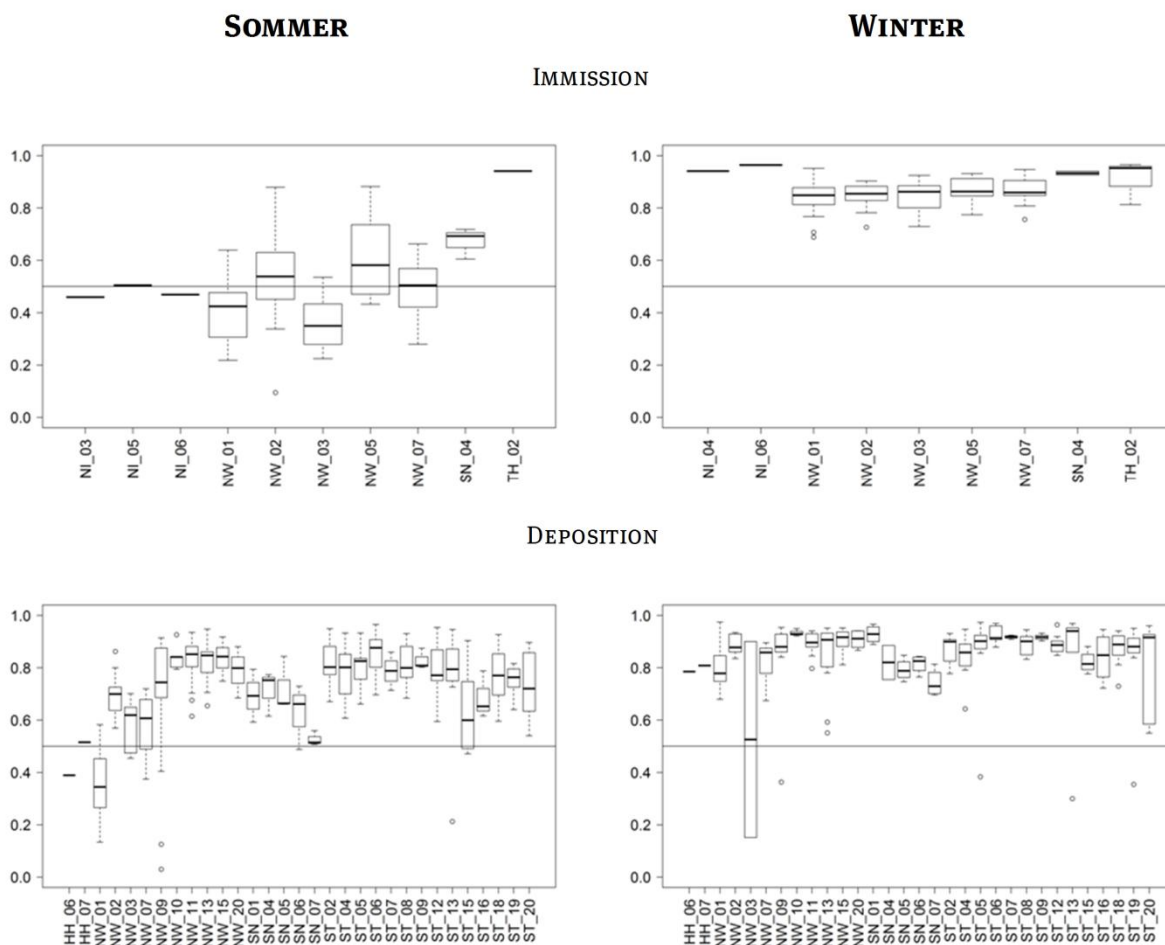
PCB-DEPOSITION



### Saisonale Einflüsse

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

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



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

in Nordrhein-Westfalen zeigen im Sommer in etwa paritätische Beiträge zum TEQ durch PCDD/F und dl-PCB.

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

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

### **Zusammensetzung der Stoffprofile**

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

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

### **Fazit der Übersichtsauswertungen**

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

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

Weiterhin überwiegen sowohl in Immissionskonzentrationen wie Deposition im Jahresmittel die Anteile der PCDD/F am TEQ. Eine Umkehrung dieses Verhältnisses, also höherer Beitrag durch dl-PCB am TEQ, findet sich in Depositionsproben nur selten (Ausnahme Dortmund), in Immissionskonzentrationen häufiger, aber nur bei sommerlichen Bedingungen. Die Auswirkungen der saisonalen Einflüsse auf die mittlere Profilmzusammensetzung ist nur teilweise plausibel erklärbar, da die unterschiedlichen Quellen- und Senkenprozesse sich stoffspezifisch und je nach Messort unterschiedlich auswirken können.

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

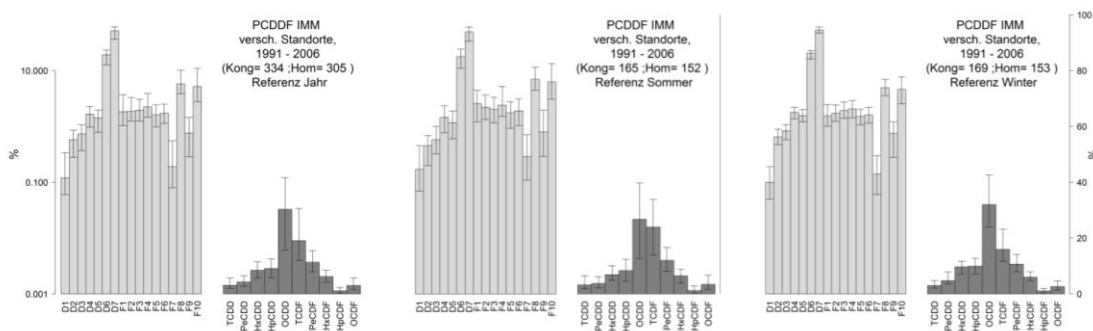
Die zuvor dargestellten Auswertungen hinsichtlich Belastungsniveaus, Trends und Saisonalität wiesen bereits auf einige Auffälligkeiten in den Daten verschiedener Messorte hin, die ggf. auf spezifische Quelleinflüsse zurückgeführt werden können. Die weiteren Datenauswertungen hatten daher zum Ziel, eine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

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

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

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

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



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

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

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

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

### *Faktoranalysen zur qualitativen und quantitativen Quellenzuordnung*

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

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

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

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

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

Beispiele für als plausibel erachtete Identifizierungen sind im Folgenden beschrieben:

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

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

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

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

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

b) Profiländerungen beim Transport zwischen Quellen und Rezeptoren

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

### *Zusammenfassende Ergebnisse und Schlussfolgerungen*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Empfehlungen

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

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

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

### **Datenverfügbarkeit Emission**

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

### **Datenqualität:**

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

### **Quellenzuordnung:**

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

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

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

## Summary

### *Background and Objectives*

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

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

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

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

### *Approach*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Trends**

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

Linear trend coefficients (WHO2005-TEQ, from 2005 onwards)

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

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

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

- ▶ In case of **PCB pollution**, long-term trends could be calculated only partially due to data gaps.

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

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

On the contrary, for the urban site at Essen a statistically significant annual concentration increase by +0.4 fg WHO<sub>2005</sub>-TEQ /m<sup>3</sup> was calculated (median level 5.4 fg WHO<sub>2005</sub>-TEQ /m<sup>3</sup>)

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

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

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

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

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

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

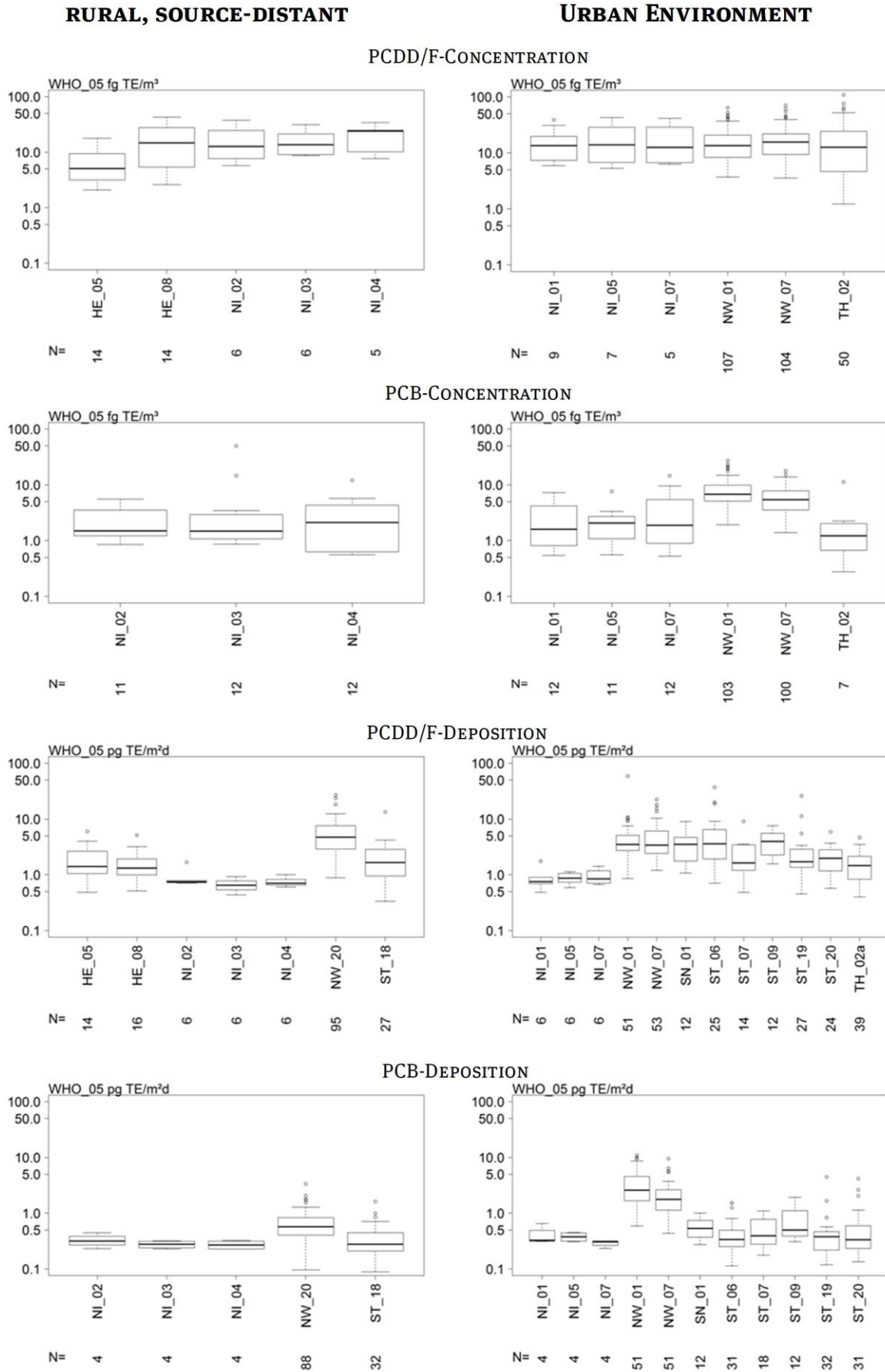
### **Average pollution levels 2005 to 2013**

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

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

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

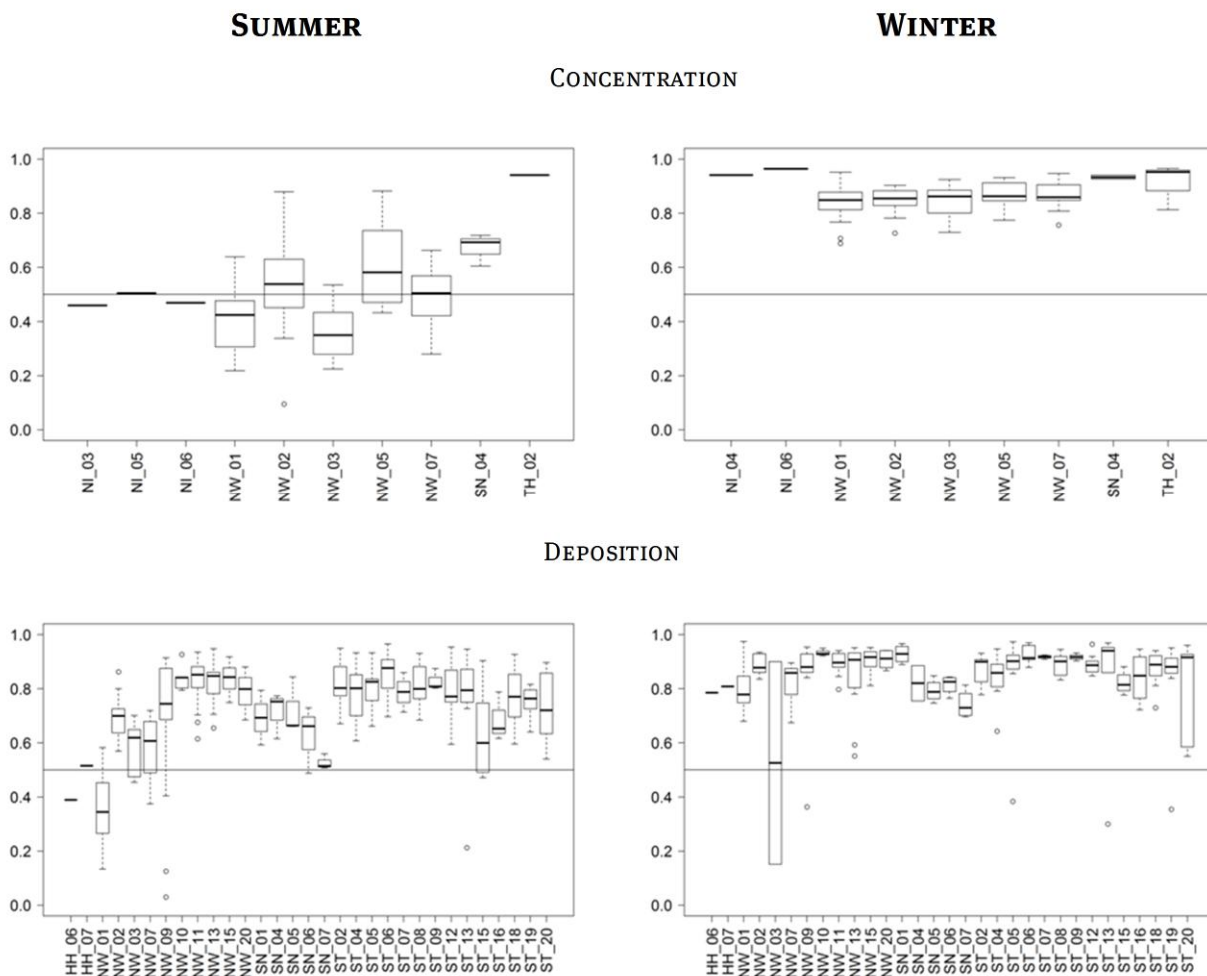
Comparison of concentration and deposition levels between rural (left) and urban sites (right)



### Seasonal influences

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### Cluster analysis of concentration and deposition profiles

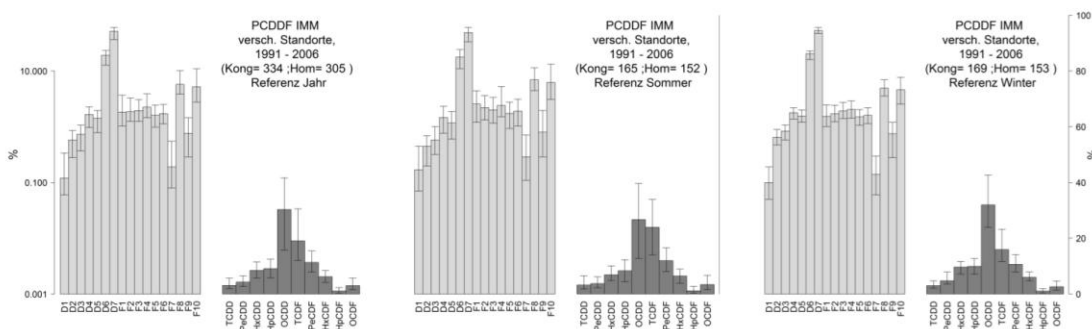
The data evaluation with respect to pollution levels, trends and seasonal effects presented before already pointed to peculiarities in the data from various sites which probably could be tracked back to influences of different emission sources. Further analyses aimed at the development of a methodology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

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

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

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

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



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

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

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

the other hand to the urban site at Dortmund. There, contrary to previously decreasing trends, elevated levels of PCB pollution occurred between 2005 and 2010 that did not significantly influence the relative congener shares. This points to an increase of emissions from pre-existing sources or new sources with similar emission profiles.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(PCP) contamination. The factor contributes by 52% to the overall PCDD/F-TEQ and is more active in summer than in the colder seasons. This indicates that contaminated soil might be the source under dry (re-suspension) and warm (volatilisation) conditions. No secondary information was available about local past or present activities which might have caused a PCP contamination in the surroundings. By comparing the OCDF/TCDF ratios a hypothesized airborne transport from the Ruhr area appeared unlikely. Transboundary pollution from the westerly neighbour countries seems possible but cannot be proven without additional investigations.

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

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

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

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

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

### *Summarised results and conclusions*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### *Recommendations*

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

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

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

#### *Data availability emission*

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

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

#### **Data quality:**

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

#### **Source apportionment:**

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

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

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

## Berichtsstruktur

Der Bericht ist in drei Hauptabschnitte A bis C unterteilt.

Teil A (Kapitel 1 bis 6) umfasst die für das Verständnis des Hintergrundes und der angewandten Methoden notwendigen Informationen, sowie eine Darstellung der verfügbaren Daten, der durchgeführten Datenqualitätsprüfungen und der weiteren Datenprozessierung.

Teil B (Kapitel 7 bis 10) beinhaltet den Kern der Studie und enthält die Resultate der in Teil C detailliert beschriebenen Datenauswertungen sowie Zusammenführung und Vergleich der Immissions-Faktorprofile mit den Emissionsprofilen, eine Diskussion der Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen.

Teil C (Kapitel 11) enthält die Detailanalysen der Immissions- und Depositionsdaten für quellferne Messorte und städtische Umgebung mittels Ähnlichkeitsanalysen der Stoffprofile und Faktoranalyse (Positiv-Matrix-Faktorisierung). Durch die ausführliche Betrachtung der jeweils verfügbaren Daten und insbesondere die Vielzahl der damit verbundenen grafischen Darstellungen ist dieser Teil sehr umfangreich. Um ein „Querlesen“ zu ermöglichen, sind zu einzelnen Unterkapiteln und Auswertungsschritten jeweils Zusammenfassungen vorhanden.

Der Bericht schließt mit einem Quellenverzeichnis sowie Anhängen, die einen Überblick über die Messorte für Immission/Deposition sowie die verfügbaren Emissionsprofile geben.

## TEIL A

### 1 Einleitung

Polychlorierte Dibenzodioxine und -dibenzofurane (PCDD/F) und dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dl-PCB) zählen zu den in der Stockholm-Konvention geregelten persistenten organischen Schadstoffen. Während erstere als unbeabsichtigte Nebenprodukte in einer Vielzahl von industriellen und nicht-industriellen Prozessen entstehen und freigesetzt werden können, stammen PCB-Belastungen in Deutschland heute im Wesentlichen aus noch im Gebrauch befindlichen Altprodukten oder aus kontaminierten Umweltkompartimenten (z.B. Altlasten). Immer wieder kommt es auch zu Freisetzungen nach (zumeist unbeabsichtigtem und oft zunächst unbemerktem) Import dieser Schadstoffe, z.B. als Kontamination von Futtermittel-Zusätzen oder in Form von Produkten und Abfällen, die in Deutschland einer Aufarbeitung und Entsorgung unterzogen werden sollen (Hennecke, Düring and Becker 2011).

Trotz deutlicher Emissionsminderungen von PCDD/F und PCB in den zurückliegenden 25 Jahren blieb die dementsprechende Änderung für manche Kompartimente, insbesondere in Futter- und Lebensmitteln, hinter den Erwartungen zurück. Auch kommt es immer wieder zu Fällen erhöhter Belastung von Lebensmitteln, deren Ursache nicht in allen Fällen geklärt werden kann. Im Fall von extensiver Nutztierhaltung kommt die wesentliche toxizitätsbezogene Kontamination von den dl-PCB (Weber 2013).

Dies wirft die Frage nach den Ursachen auf: Sind die bekannten atmosphärischen Emissionsquellen tatsächlich doch noch aktiver als angenommen, sind neue Quellen hinzugekommen, die so in den bisherigen Betrachtungen nicht berücksichtigt wurden, wie z.B. die zunehmende Nutzung von Holz für Heizungszwecke, oder wird ‚nur‘ ein kontinuierlicher Kreislauf persistenter Ablagerungen aus früheren Emissionen beobachtet?

Das Umweltbundesamt betreibt in Zusammenarbeit mit dem Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) und dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) die POP-Dioxindatenbank des Bundes und der Länder (POP-Dioxin-DB). In dieser Datenbank, werden Messergebnisse persistenter organischer Schadstoffe aus unterschiedlichsten in Deutschland durchgeführten Vorhaben und Messprogrammen zusammengetragen. Neben vielen anderen Komponenten und Kompartimenten enthält diese Datenbank auch Ergebnisse von Untersuchungen für PCDD/F und PCB in den Kompartimenten Immission und Deposition. Für eine Reihe von industriellen Anlagen liegen ebenfalls Emissionsmessdaten vor.

Ziel des vorliegenden Projektes ist es, diesen Datenbestand, ggf. ergänzt um weitere Informationen aus den Bundesländern, zu nutzen, um eine Zuordnung der gemessenen Konzentrationen in Immissions- bzw. Depositionsproben zu möglichen bekannten Quellen vorzunehmen bzw. auf Indizien für bisher nicht berücksichtigte, unbekannt Einträge in die Atmosphäre zu untersuchen.

## 2 Vorgehensweise

Jede Immissions- oder Depositionsprobe bildet in ihrer Zusammensetzung den kumulierten Einfluss aller am jeweiligen Messort relevanten Quellen und atmosphärischen Prozesse während des Transportes ab. Zeitliche und räumliche Variationen der Probenzusammensetzung enthalten somit prinzipiell Informationen über die unterschiedlichen Quellbeiträge. Im Fall einer einzelnen dominanten Quelle wird, vorausgesetzt beim Transport zwischen Quelle und Messort erfolgen keine signifikanten Alterationen, die Zusammensetzung der am Messort gewonnenen Probe das emittierte Stoffprofil widerspiegeln. Dieser einfachste Fall für eine Quellenidentifizierung und -quantifizierung kann z. B. in unmittelbarem Umfeld einer stark emittierenden Industrieanlage gegeben sein.

In der Regel ist der Probenzusammensetzung jedoch nicht unmittelbar anzusehen, welchen Quellen die bestimmte Belastung zugeordnet werden kann. Kennt man alle wesentlichen, einen bestimmten Messort beaufschlagenden Quellen und die emittierte Stoffe, so lässt sich eine Aufteilung der gemessenen Belastung auf diese Quellen mit Hilfe eines Massenbilanz-Verfahrens (Chemische Massenbilanz, CMB) vornehmen (Viana, et al. 2008). Dies kann, zumindest theoretisch, bereits anhand von Einzelbeobachtungen erfolgen.

Zumeist ist für einen Messort jedoch unbekannt, welche Quellen einwirken und /oder es liegen keine hinreichenden Informationen zur Emission bekannter Quellen vor. Soweit eine ausreichende Zahl an Einzelmessungen existiert, die den zeitlich variablen Eintrag der verschiedenen relevanten Quellen reflektieren (also die ggf. variable Quellstärke sowie den mit der Windrichtung gekoppelte variablen Antransport von Quellen mit unterschiedlicher räumlicher Lage zum Messort), kann diese Information mittels statistischer Verfahren zur Rezeptormodellierung extrahiert werden.

Neben einer Mindestdatenverfügbarkeit, die sich entweder für einen Messort in Form einer ausreichend langen Zeitreihe, oder auch durch Bündelung mehrerer Messorte mit vergleichbarer Belastung erzielen lässt, stellen diese Verfahren weitere Anforderungen an die Datenqualität der Einzelbeobachtungen und Messreihen. Diese Anforderungen gelten insbesondere hinsichtlich der Vollständigkeit der Stoffprofile, der Anteile an Einzelmesswerten, die die jeweilige Bestimmungsgrenze nicht überschreiten und daher nur geschätzt werden können sowie der Messunsicherheiten.

Die statistische Rezeptormodellierung liefert, je nach Methode, eine vorgegebene oder durch das Modell selbst festgelegte Anzahl an zunächst virtuellen Quellprofilen sowie ggf. deren Beiträge zu den in das Modell eingespeisten Einzelbeobachtungen. Die virtuellen Quellprofile müssen schließlich anhand ihrer Zusammensetzungen aufgrund von charakteristischen, für bestimmte Emissionsquellen oder -prozesse typischen Eigenschaften (z.B. Tracer-Komponenten) und/oder Vergleich mit entsprechenden Stoffprofilen aus Emissionsmessungen identifiziert werden.

Die Untersuchungen wurden daher in folgenden Schritten durchgeführt:

- a) Der beim UBA verfügbare Datenbestand wurde mit Messreihen aus den Bundesländern ergänzt und aktualisiert.
- b) Dieser gesamt-datenbestand wurde intensiv gesichtet, auf vorhandene Mängel geprüft und diese wenn möglich behoben. Mängelbehaftete Daten, die für die weiteren Auswertungen ungeeignet erschienen, wurden ausgesondert.
- c) Die verbleibenden Daten wurden mittels Ähnlichkeitsanalysen (Clusteranalysen, Multidimensionale Skalierung) auf Hinweise zu besonderen Perioden, zu saisonalen Unterschieden und Querbezügen zwischen Daten verschiedener Messorte sowie auf weitere, die Rezeptormodellierung ggf. störende und dafür auszusondernde Beobachtungen untersucht.
- d) Mit dafür geeigneten Teildatenbeständen wurde eine Rezeptormodellierung durchgeführt, wobei das Verfahren der Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF) zur Anwendung kam.
- e) Die erhaltenen PMF-Faktoren (virtuelle Quellprofile und ihre Beiträge) wurden hinsichtlich ihrer qualitativen und quantitativen Eigenschaften beschrieben.

- f) Durch Vergleich der PMF-Profile mit den verfügbaren Emissionsprofilen wurde untersucht, in wie weit die virtuellen Quellprofile bestimmten Emissionsquellen bzw. Emissionstypen zugeordnet werden konnten.

Unter Berücksichtigung der zentralen Projektfragestellung zu den möglichen Ursachen für die Belastung quellferner Gebiete wurden die Auswertungen (abgesehen von den Schritten a und b) nur auf die Daten von Messorten angewendet, die nicht bereits bekannten spezifischen Belastungen ausgesetzt waren, also Messorte im quellfernen (Kategorien „ländlicher Hintergrund“, „ländlich, stadtnah“) sowie im städtischen Raum („vorstädtischer Hintergrund“, „städtischer Hintergrund“).

Zur Prüfung, dass die Vorgehensweise der PMF-Analyse mit nachgeschaltetem Ähnlichkeitsvergleich der PMF- und Emissionsprofile plausible Ergebnisse liefert, eine Fallstudie für Messorte mit mehreren bekannten PCDD/F-Emissionsquellen im Umfeld vorangestellt.

## 3 Konventionen und Festlegungen

### 3.1 Reihenfolge Kongenere und Homologensummen

Die Daten wurden in Exceldateien unterschiedlicher Struktur bereitgestellt. Daher wurde vor Durchführung weiterer Schritte zunächst in Anstimmung mit dem UBA eine einheitliche Struktur festgelegt. Für die Reihenfolge der Stoffe wurden folgende Festlegungen getroffen:

- ▶ PCDD/F-Kongenere/-Homologe: PCDD gefolgt von PCDF, jeweils mit aufsteigendem Chlorierungsgrad; um ggf. jeweils eine vollständige Darstellungen der Teil-Profile für Kongenere bzw. Homologe zu gewährleisten, wurden zusätzlich die Kongenere 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD und 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF- eingeführt und diesen die entsprechenden für OCDD bzw. OCDF berichteten Messdaten zugewiesen.
- ▶ PCB-Kongenere: Non-Ortho und mono-ortho PCB (77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189) gefolgt von den sechs Indikator-PCB nach Ballschmitter (Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180). In der Emissionsdatei wird PCB 170 zusätzlich in einer Probe mit einem von den übrigen PCB abgetrennten Sortierindex aufgeführt. Wegen der Irrelevanz in Bezug auf die Umweltmessungen wird dies nicht korrigiert. Im Anschluss an die Kongenere erfolgt die Auflistung der PCB-Homologen von Mono-CB (MoCB) bis Deca-CB (DeCB).

### 3.2 Abkürzungen für Kongener-Stoffbezeichnungen

Zur Vereinfachung graphischer und tabellarischer Darstellungen werden in diesem Bericht für PCB die übliche Nummerierung nach Ballschmitter und Zell (Ballschmitter and Zell 1980) angewendet. Im Falle der PCDD/F kommen anstelle der üblichen, die Chlorierungsposition und den Chlorierungsgrad anzeigenden Kongenerenbezeichnungen, die in Tabelle 1 gezeigten Kürzel zur Anwendung.

PCDD/F-Homologensummen wurden wie üblich bezeichnet (Tabelle 2). Sofern „Delta“-Werte, also um die gemessenen Kongenere verminderte Homologensummen (vgl. 4.3.3.1, Schritt 6), zur Berechnung herangezogen wurden, ist den normalen Bezeichnungen ein „D-“, vorangestellt (PeCDF wird beispielsweise so zu D-PeCDF).

Hinzuweisen ist darauf, dass die in manchen Datensätzen als analytisch nicht trennbar angegebene Penta- bzw. Hexafuran-Kongenere genauso bezeichnet wurden, wie die entsprechenden abgetrennten Kongenere (F2 bzw. F4). Die zugeordneten Messwerte wurden ohne Berücksichtigung dieses Unterschiedes ggf. gemittelt oder anderweitig verrechnet. Weiterhin wurden OCDD und OCDF, die als Einzelkongenere gleichzeitig eine Homologensumme darstellen, sowohl als Kongener mit den Kurzbezeichnungen D7 bzw. F10 aufgeführt, als auch als Homologensummen. Im Fall der „Delta“-Homologensummen fielen letztere dann weg (Differenz aus Homologensumme und Kongener = Null)

Tabelle 1: Abkürzungen für PCDD/F-Kongenere

Kongenere	Kürzel	Kongenere	Kürzel	Kongenere	Kürzel
2,3,7,8-TCDD	D1	2,3,7,8-TCDF	F1	2,3,4,6,7,8-HxCDF	F6
1,2,3,7,8-PeCDD	D2	1,2,3,7,8-PeCDF	F2	1,2,3,7,8,9-HxCDF	F7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	D3	1,2,3,7,8-/1,2,3,4,8-PeCDF	F2	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	F8
1,2,3,6,7,8-HxCDD	D4	2,3,4,7,8-PeCDF	F3	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	F9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	D5	1,2,3,4,7,8-HxCDF	F4	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	F10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	D6	1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,7,9-HxCDF	F4		
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	D7	1,2,3,6,7,8-HxCDF	F5		

Tabelle 2: Abkürzungen für PCDD/F-Homologensummen

Homologensumme	Kürzel	Homologensumme	Kürzel
Tetrachlordibenzodioxine	TCDD/D_TCDD	Tetrachlordibenzofurane	TCDF/D_TCDF
Pentachlordibenzodioxine	PeCDD/D_PeCDD	Pentachlordibenzofurane	PeCDF/D_PeCDF
Hexachlordibenzodioxine	HxCDD/D_HeCDD	Hexachlordibenzofurane	HxCDF/D_HxCDF
Heptachlordibenzodioxine	HpCDD/D_HpCDD	Heptachlordibenzofurane	HpCDF/D_HpCDF
Octachlordibenzodioxin	OCDD	Octachlordibenzofuran	OCDF

### 3.3 Messort-Bezeichnungen

Die Messorte erhielten eine zweistellige Nummer, der die Kurzbezeichnung des jeweiligen Bundeslandes, in dem der Messort liegt, vorangestellt ist. Eine Ausnahme hiervon bildeten die Standorte des UBA-Messnetzes, die unabhängig von ihrer Ortslage mit „UBA“ gekennzeichnet wurden. Messorte im gleichen Orts/Stadtgebiet, aber mit unterschiedlicher Positionierung wurden durch Nachsatz von kleingeschriebenen Buchstaben unterschieden.

Im Falle der Emissionsdaten waren die exakten Positionen der Messorte nur in Ausnahmefällen bekannt. Darüber hinaus sind Datensätze vorhanden, die der Literatur entnommen wurden. Sofern daraus zu entnehmen war, in welchem Land die Emissionsmessungen stattgefunden haben, wurde das entsprechende Länderkürzel vorangestellt. Fehlte diese Information oder war eine Ortszuweisung sinnwidrig, begannen die Messort-Bezeichnungen mit dem Vorsatz „Lit“

Anhang 1 listet alle im Arbeitsdatensatz enthaltenen Messorte für Deposition und Immission mit Koordinaten und Belastungseinstufung (Stationsklassifikation) auf. Die Liste der Emissionsquellen findet sich, wie auch die zugehörigen grafischen Profildarstellungen, im Anhang 2.

## 4 Datengrundlage

### 4.1 In der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

Das Umweltbundesamt hat in Zusammenarbeit mit den Bundesländern in den letzten Jahren eine umfangreiche Datenbank angelegt, in der Messdaten für POPs in unterschiedlichsten Kompartimenten (Luft, Abgase, Deposition, Böden, Biota, Futter- und Lebensmittel, Produkte u. a. m.) abgelegt sind. Jeder einzelne einem bestimmten Stoff zugeordnete Messwert sowie ggf. aus der Kombination mehrerer Stoffe gebildete Summenwerte generieren jeweils einen Datensatz, in dem neben dem Messwert eine Reihe von Meta-Informationen enthalten sind (z. B. der Name des Messprogramms, Ort und Datum der Probenahme, Klassifikationen des Probenahmeortes usw.). Der Datenbestand umfasst einige Tausend Einzeldatensätze und erstreckt sich zeitlich über den Zeitraum von Anfang der 90er Jahre bis heute. Die Datenbank enthält Eigenmessungen des Umweltbundesamtes, Ergebnisse aus Forschungsprojekten und Daten aus Messprogrammen der Bundesländer.

Im Rahmen dieses Projektes wurde der Fragestellung entsprechend vom UBA zunächst ein Datenbankauszug der Immissions-, Depositions- und Emissionsdaten zur Verfügung gestellt. Eine Übersicht über die Anzahl an Datensätzen bzw. Proben in den bereitgestellten Datenauszügen zeigt Tabelle 3. In dieser Tabelle wurden die Jahresmittelwerte aus NW nicht berücksichtigt, da im Rahmen dieses Projektes Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) die zugehörigen Monatswerte zur Verfügung gestellt wurden. Hinzuweisen ist auch darauf, dass die effektiv für das Projekt verwertbare Anzahl an Proben bedingt durch die nachfolgend beschriebene Datenprüfung und -aufarbeitung geringer war als in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Kennzahlen zum bereitgestellten Datenauszug der POP-Dioxin-Datenbank

	Immission	Deposition	Emission
Erfasster Zeitraum	1990-2010	1990-2010	1991-2002
Anzahl Einzeldaten	66380	41245	4525
Anzahl Datensätze (Proben) insgesamt	2179	1633	225
Proben mit Daten zu			
- PCDD/F	407	1030	183
- PCB	95	144	23
- PCDD/F und PCB	1677	459	14
Anzahl Messprogramme	17	19	6
Anzahl Messorte	85	113	31

### 4.2 Ergänzungen zu den Daten aus der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

#### 4.2.1 Immission/Deposition

Bei der Durchsicht der Daten sowie den in Kapitel 4.3 näher erläuterten Qualitätsprüfungen wurde deutlich, dass zu einigen der in der POP-Dioxin-Datenbank enthaltenen Messprogrammen weitere Daten existieren. Aus Originalberichten wurden diese im Rahmen des Projektes ergänzt. Weiterhin konnten durch Nachfrage bei einigen Ländern zusätzliche Daten aufgenommen werden. Die Ergänzungen sind nachfolgend kurz beschrieben. Die angegebene Anzahl der hinzugefügten Daten spiegelt jeweils den Datenbestand der Grunddaten vor Qualitätsprüfung und weiterer Prozessierung zum Arbeitsdatenbestand wider.

#### 4.2.1.1 Bayern

Durch Einsichtnahme in den vom Bayerischen Landesamt für Umwelt zur Verfügung gestellten Originalbericht zum Messprogramm „Dioxinmessungen in der Umgebungsluft in Bayern“ (Alshorachi, Kalbfuß and Rabl Juli 1995) konnten weitere 49 Immissionsproben mit insgesamt 1260 Einzelmesswerten aus den Jahren 1992 bis 1993 ergänzt werden.

#### 4.2.1.2 Niedersachsen

Vom Niedersächsischen Landesamt für Umwelt wurden für das Jahr 2009 weitere Depositionsmesswerte zur Verfügung gestellt (Eurofins GfA GmbH Juli 2010). Insgesamt wurden damit der POP-Dioxin-DB 1771 Einzelwerte/42 Proben hinzugefügt.

#### 4.2.1.3 Nordrhein-Westfalen

Für NW lagen in der POP-Dioxin-Datenbank lediglich Jahresmittelwerte (bis 2011) vor. Das LANUV NRW erklärte sich bereit, die den Jahresmittelwerten zu Grunde liegenden Basisdaten (in der Regel Monatswerte) zur Verfügung zu stellen. Die Kennzahlen dieses ergänzenden Datenbestandes sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Kennzahlen der vom LANUV NRW bereitgestellten Daten

	Immission	Deposition
Erfasster Zeitraum	1995-2013	1995-2013
Anzahl Einzeldaten	84233	78293
Anzahl Datensätze (Proben) insgesamt	1265	1808
Proben mit Daten zu		
- PCDD/F	87	331
- PCB	0	2
- PCDD/F und PCB	1178	1475
Anzahl Messorte	8	23

#### 4.2.1.4 Rheinland-Pfalz

Die Sichtung der Daten aus RP ergab für das Depositionsmessprogramm Rheinland-Pfalz einige Ungereimtheiten, die anhand der Originalberichte (GfA Gesellschaft für Arbeitsplatz und Umweltanalytik mbH Juni 1994) ausgeräumt wurden. Dabei wurden zugleich 956 zusätzliche Einzelwerte bzw. 36 Proben aus Messungen zwischen 1993 und 1994 der datenbasis hinzugefügt. Im Zuge dieser Ergänzung zeigte sich, dass neben den Depositionsdaten auch entsprechende Immissionsmessdaten existierten. Auch diese wurden mit 1620 zusätzlichen Einzelwerten aus 60 Proben des Zeitraums 1992 bis 1994 ergänzt.

#### 4.2.1.5 Sachsen

Vom Sächsischen Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie wurden Bericht und Daten zum Sondermessprogramm Riesa (Hausmann and Wolf 2010) bereitgestellt. Dieses Messprogramm umfasste Messungen von PCDD/F und PCB (Immission und Deposition) in der Umgebung eines industriellen Emittenten sowie an weniger belasteten Vergleichsmessorten. Die Hinzunahme dieser Daten erweiterte den Datenbestand um 377 Einzelwerte/13 Proben aus den Jahren 2008 bis 2009 für die Immission und um 1943 Einzelwerte/67 Proben im Zeitraum 2008 bis 2010 für die Deposition.

#### 4.2.1.6 Sachsen-Anhalt

Sachsen-Anhalt betreibt seit längerem ein kontinuierliches Dioxin- und PCB-Messprogramm. In der POP-Dioxin-Datenbank waren jedoch nur Werte für die Landeshauptstadt Magdeburg für 1996 enthalten. Durch Bereitstellung der Daten für weitere Messorte und Jahre wurde der Umfang der Daten um die in Tabelle 5 aufgelisteten Informationen erhöht.

Tabelle 5: Kennzahlen der vom Land Sachsen-Anhalt bereitgestellten Daten

	Deposition
Erfasster Zeitraum	1996-2013
Anzahl Einzeldaten	25555
Anzahl Datensätze (Proben) insgesamt	664
Proben mit Daten zu	
- PCDD/F	62
- PCB	41
- PCDD/F und PCB	561
Anzahl Messorte	19

#### 4.2.1.7 UBA-Messnetz

Das Umweltbundesamt misst im Rahmen seiner internationalen Verpflichtungen zur Konvention über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung an vier quellenfernen Standorten die Deposition und Immission einiger PCB-Kongenere und berichtet diese Messwerte an das European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP). Die in der EMEP-Datenbank vorhandenen Messungen des UBA (280 Einzelwerte/32 Immissionsproben im Zeitraum 2007-2011 und 2900 Einzelwerte/434 Proben Deposition im Zeitraum 1996-2011) decken insgesamt den Zeitraum 1996 bis 2011 ab; allerdings konnten im Falle der Depositionen nicht alle vorhandenen Daten übernommen werden, da diese z. T. mit unterschiedlichen Probenahme-Prozeduren gewonnen wurden.

#### 4.2.2 Emissionen

Der Datenbestand von Emissionsmessungen in der POP-Dioxin-Datenbank umfasste im Wesentlichen Messungen an Anlagen im ostdeutschen Raum (SN, ST). Lediglich jeweils ein Datensatz existierte für NW und TH. Daneben waren Messwerte für die Emission einer chemische Reinigung aus Bayreuth vorhanden (s. Tabelle 6).

Tabelle 6: Kennzahlen der in der POP-Dioxin-Datenbank bereitgestellten Emissionsdaten

Bereich	Proben	Einzelwerte >0 bzw. mit BG
Chemische Industrie	12	237
Feuerungsanlagen	19	422
Krematorien	18	527
Metallurgie	42	1048
Zement	47	1236
Schredder	6	162
Hausbrand	4	144
Verbrennungsanlage	34	584
Sonstige thermische Emissionen	9	212
Chemische Reinigung	1	26
Summe	192	4598

Im Hinblick auf die Aufgabenstellung kommt einer möglichst breiten Datengrundlage von Emissionsprofilen eine besondere Bedeutung zu. Daher wurde auch die Emissionsdatenbasis durch Einbeziehung weiterer Daten aus den Ländern sowie aus der wissenschaftlichen Literatur erweitert.

#### 4.2.2.1 Nordrhein-Westfalen

Mit Genehmigung des LANUV konnten im Projekt PCDD/F-Emissions-Messberichte eingesehen werden, die im Rahmen der gesetzlichen Überwachungspflichten von den Anlagenbetreibern an die Behörde übermittelt wurden. Leider standen dafür nur noch Berichte zur Verfügung, die nach dem Jahr 2000 erstellt worden waren. Die Berichte lagen ausschließlich in gedruckter Form vor, so dass die Messwerte manuell übertragen werden mussten.

Insgesamt wurden 15 Anlagen, z. T. mit mehreren Emissionsquellen, erfasst, wobei zu einigen Quellen mehrere Messberichte aus verschiedenen Jahren vorlagen. In der Regel enthielt jeder Messbericht die Ergebnisse von drei aufeinander folgenden Probenahmen. Einzelne Berichte wiesen eine höhere Anzahl an Probenahmen auf. Ihrer Bedeutung für die PCDD/F-Emissionen entsprechend wurden überwiegend Anlagen der metallurgischen Industrie berücksichtigt. Daten für Krematorien, Feuerungsanlagen und eine Anlage in der chemischen Industrie lagen ebenfalls vor (vgl. Tabelle 7).

Neben den Messergebnissen und ggf. Angaben zur Erfassungsgrenze waren auch deren Maßeinheit (entweder ng/m<sup>3</sup> oder ng/Probe), das Messdatum, der Anlagentyp und der Standort mit Rechts/Hochwerten in den Berichten dokumentiert.

Berichte mit Messungen zu PCB-Emissionen standen nicht zur Verfügung.

Tabelle 7: Kennzahlen der vom LANUV NRW bereitgestellten Emissionsdaten

Bereich	Proben	Einzelwerte >0 bzw. mit BG
Chemische Industrie	6	161
Feuerungsanlagen	2	52
Krematorien	11	289
Metallurgie	104	2791
Zement	3	75
Summe	126	3368

#### 4.2.2.2 Sachsen-Anhalt

Im Bestand der POP-Dioxin-Datenbankwaren für Sachsen-Anhalt Emissionswerte enthalten, die im Zeitraum 1996 bis 1999 erhoben wurden. Weitere 3751 Einzelwerte/114 Proben für PCDD/F und z. T. auch PCB wurden dem Bericht über das Emissionsmessprogramm Sachsen-Anhalt 1993-1996 (Ehrlich 1996) entnommen. Dieses umfasst eine Reihe unterschiedlicher industrieller Anlagen (zumeist heute nicht mehr in Betrieb), aber auch Daten für Hausbrandfeuerungen (Braunkohle). Einen Überblick über die ergänzten Daten gibt Tabelle 8. Ein Vergleich der in der POP-Dioxin-DB enthaltenen Emissionsdaten für Sachsen-Anhalt mit den neu hinzugefügten Daten erbrachte lediglich eine Übereinstimmung für die Quelle „Hausbrandfeuerstätten“ mit den Daten für „Dauerbrandofen/Böhmische Braunkohlenbriketts“ aus dem Emissionsmessprogramm. Alle anderen Datensätze des Emissionsmessprogramms wurden dem Datenbestand hinzugefügt

Tabelle 8: Überblick zu PCDD/F-Emissionsdaten aus Sachsen-Anhalt

Bereich	Proben	Einzelwerte >0 bzw. mit BG
Feuerungsanlagen	21	726
Krematorien	12	486
Metallurgie	31	1045
Schredder	3	80
Hausbrand	23	594
Verbrennungsanlage	6	216
Sonstige thermische Emissionen	18	604
Summe	114	3751

#### 4.2.2.3 Literaturdaten

Um Emissionsquellen bzw. -prozesse, die in den Messprogrammen der Länder nicht oder unzureichend abgedeckt waren, berücksichtigen zu können, sowie zu Vergleichszwecken, wurden Daten aus der Literatur ergänzt. Dabei wurden nur solche Veröffentlichungen berücksichtigt, die Informationen zu den Konzentrationen oder Emissionsfrachten der Einzelkongenere lieferten, was eher die Ausnahme als die Regel darstellte. Tabelle 9 gibt eine Übersicht der integrierten Informationen. Eine Einzelaufstellung der Profile mit Verweis auf die Referenzen ist im Anhang 2 zu finden.

Tabelle 9: Überblick zu Emissionsdaten aus wissenschaftlichen Publikationen

Bereich	Proben	Einzelwerte >0 bzw. mit BG
Feuerungsanlagen	21	527
Metallurgie	21	395
Zement	2	38
Hausbrand	19	698
Technische PCB-Profile	6	117
PCDD/F in PCP	3	81
Summe	72	1856

### 4.3 Datenprüfung und –aufarbeitung

#### 4.3.1 Qualitätsprüfung der Mess- und Metadaten

Der generierte Datenbestand ist einer umfangreichen Prüfung unterzogen worden, die im zweiten Zwischenbericht zum Projekt (Quass and Kuhlbusch 2013) detailliert beschrieben ist.

Gepprüft und soweit wie möglich korrigiert wurden Fehler in den Metadaten (Zuweisung der Messorte, Koordinaten, Probenahmezeiträume), sowie offensichtliche Fehler in den Messdaten, z.B. infolge inkorrekt er Umrechnungen der Maßeinheiten.

Insgesamt standen nach der Qualitätsprüfung Daten aus den Messprogrammen von 13 Ländern sowie aus dem UBA-Messnetz vor. Die Daten für Schleswig-Holstein konnten wegen unklaren Zeitbezugs (Probenahmezeiten zwischen 245 und 610 Tagen) nicht verwertet werden. Keine Messdaten existierten für die Länder Baden-Württemberg, Mecklenburg-Vorpommern und Saarland. Abbildung 1 und Abbildung 2 zeigen Kartendarstellungen, in denen die Messstandorte gemäß der Verfügbarkeit von PCDD/F oder PCB-Daten bzw. nach Kategorisierung der Messorte eingezeichnet sind.

#### 4.3.2 Kategorisierung der Messorte

Je nach Standort können Messorte mehr oder weniger stark von vorhandenen Emissionsquellen beeinflusst sein. Es ist daher üblich, Messorte hinsichtlich ihrer Standort-Umgebung und typischen, den Messort beeinflussenden Emissionsprozessen zu kategorisieren. Für Standorte der Luftqualitätsmessnetze ist die Kategorisierung in dem Durchführungsbeschluss zum Informationsaustausch und Berichtserstattung über die Luftqualität (Europäische Kommission 2011) geregelt.

In Anlehnung an die europäischen Klassifizierungen wurden in dieser Studie den Messorten jeweils eine der folgenden, in Tabelle 10 aufgeführten Einstufungsklassen zugeordnet.

Tabelle 10: Einstufungskategorien der Messorte

Umgebung	Belastungstypus	Abkürzung
Ländlich	quellfern“	L, H
Ländlich	stadtnah	L, S
Ländlich	industrienah	L, I
Vorstädtisch	„Hintergrund“	V, H
Vorstädtisch	industrienah	V, I
Städtisch	„Hintergrund“	S, H
Städtisch	industrienah	S, I
Städtisch	verkehrsbelastet	S, V
Industriegebiet	industrienah	I, I

Abbildung 1: Deutschland-Karte mit Messorten, unterteilt nach Stoffklasse und Kompartiment

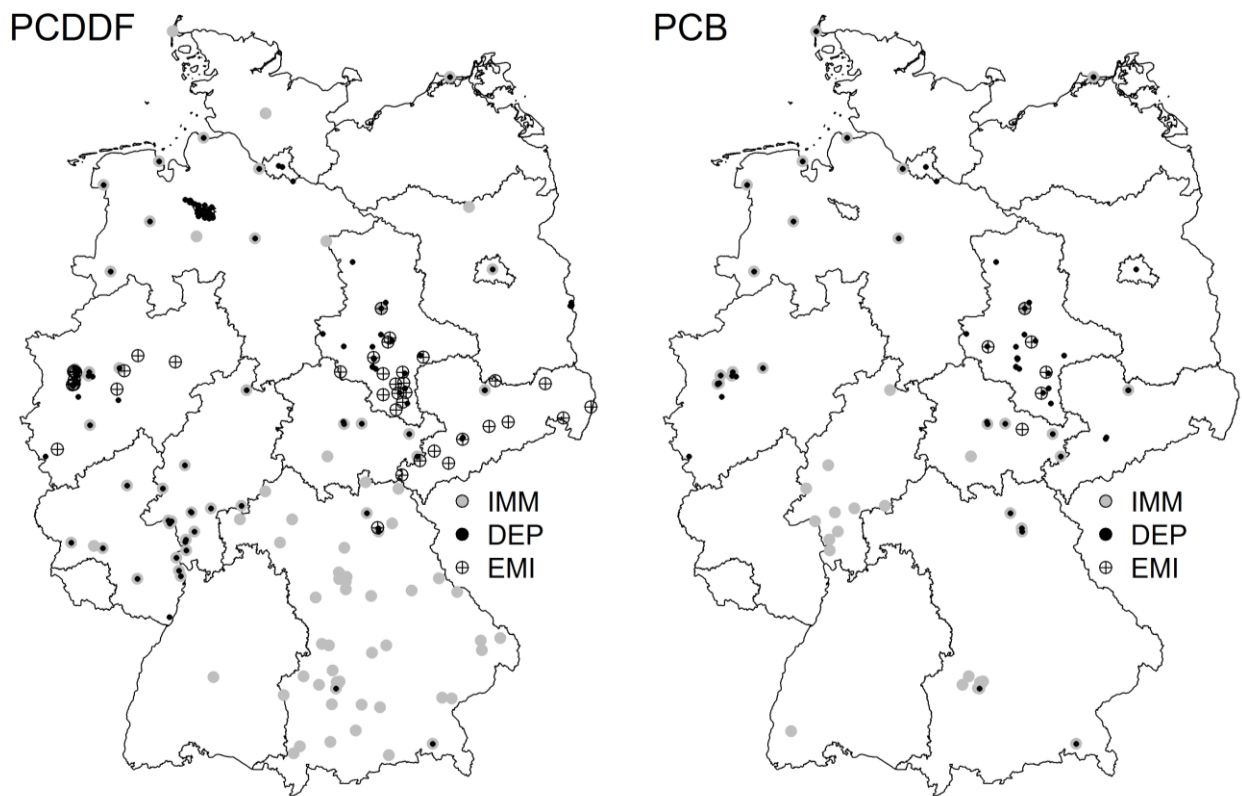
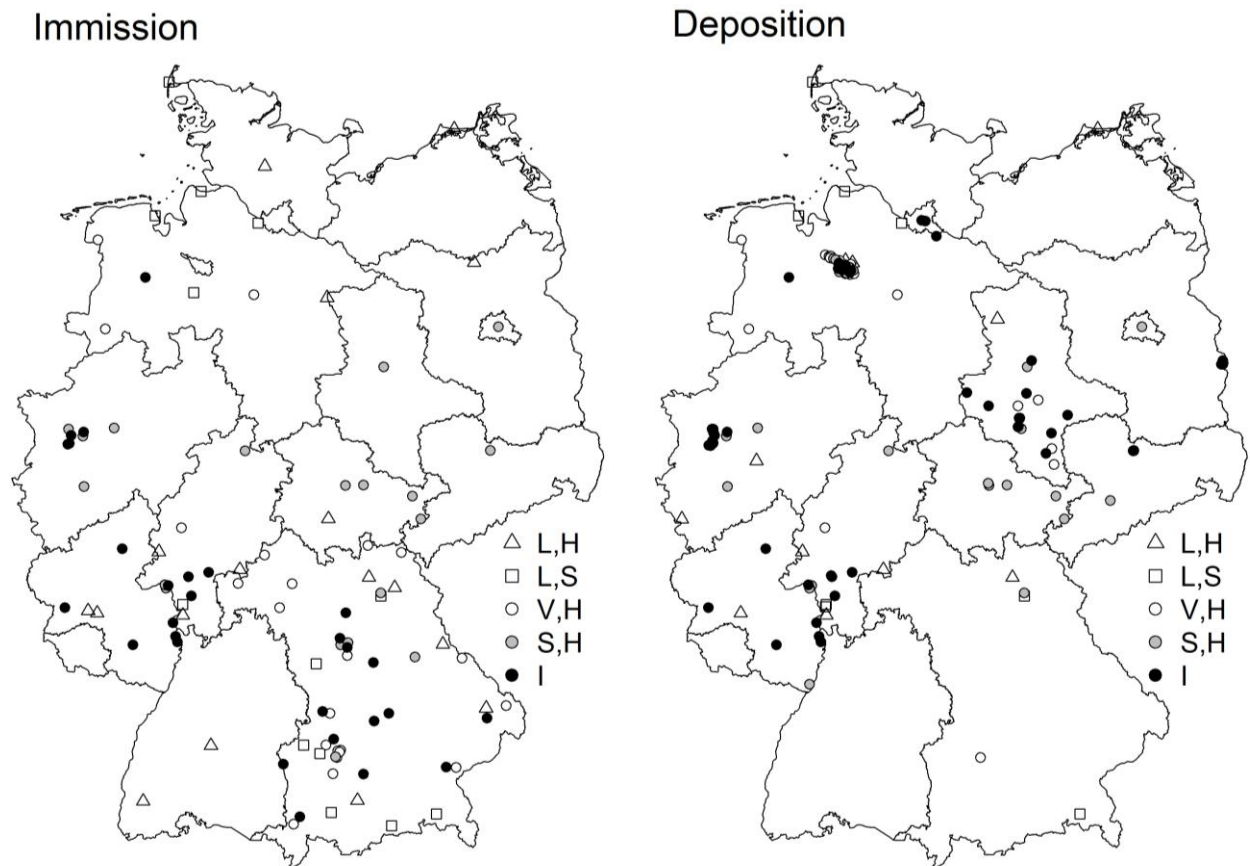


Abbildung 2: Deutschland-Karte mit Messorten für IMM und DEP, unterteilt nach Stationstyp



### 4.3.3 Weitere Datenprozessierung

#### 4.3.3.1 R-basierte Datenaufbereitung

Die qualitätsgesicherten Grunddaten umfassen neben den eindeutigen Proben- bzw. Stoffidentifikationsnummern auch die Informationen zu Standorten und Probenahmezeiten sowie qualitätsbewertende Bemerkungen. Für jeden Stoff sind entweder ein Messwert, die Bestimmungsgrenze (sofern berichtet) oder ein Fehlwert („NA“) aufgeführt.

Ausgehend von den qualitätsgesicherten Grunddatensätzen wurde mit Hilfe von in der Programmier- und Statistikumgebung **R** geschriebenen Prozeduren ein für die weitere Auswertungen modifizierter Gesamtdatensatz erstellt.

Dabei kamen folgende Bearbeitungsschritte zur Anwendung:

1. A) Zusammenfassung der in Einzeldateien vorliegenden Grunddaten in eine Tabelle; Ergänzung um eine Spalte „MW.05BG“, die entweder die Messwerte oder, wenn solche nicht vorliegen, die halbe Bestimmungsgrenze enthält.  
 B) Ergänzende Datenbereinigungs-Schritte:
  - Ersatz aller „rechnerischen Nullwerte“<sup>1</sup> durch das Minimum der Messwerte für die jeweilige Standort-Messjahr-Kombination
  - Ersatz aller sonstigen Nullwerte<sup>2</sup> in Messdaten durch „NA“
  - Entfernen von Dubletten (Datensätze mit identischen Konzentrationswerten für alle gemeinsamen Komponenten)<sup>3</sup>
2. Aussonderung aller bei der Qualitätssicherung als „nicht auswertbar“ gekennzeichneten Werte und Abtrennung der in den NRW-Daten enthaltenen Blindwert-Daten
3. Prüfung auf unplausibel hohe Bestimmungsgrenzen (BGn), deren Einschluss in die MW.05BG“-Variable einen verfälschenden Einfluss auf die Auswertungen haben könnte. Dazu wurden jeweils für 5-Jahres-Perioden die BGn mit dem 75Perzentil der entsprechenden Messwerte verglichen. Messungen, bei denen die BGn das zweifache dieses P75-Wertes überschreiten, wurden verworfen (siehe hierzu auch die Diskussion zweier Beispiele weiter unten).
4. Ermittlung der Verhältnisse zwischen den Konzentrationen der Homologensummen und den dazu gehörenden Kongeneren („Isomerenprofil“, IP). Weiterhin Berechnung des IP des Anteils der Homologensumme, der nicht durch Messung einzelner Kongenere erfasst worden ist (HomRest).

Berechnungsweise (am Beispiel 2,3,7,8-PCDD/F-Kongenere):

$$a) IP_{(Kong2378XCDD)}^i = 2,3,7,8XCDD^i / XCDD;$$

$$b) IP_{(HomRest)} = 1 - \text{Summe}(IP_{(Kong2378XCDD)}^i).$$

(mit X = Chlorierungsgrad)

Die Differenzbildung im Berechnungsschritt b) führt im Fall von OCDD bzw OCDF zu

<sup>1</sup> Werte, die vermutlich aufgrund von Abrundung als Null ohne Angabe einer Bestimmungsgrenze und ohne Hinweis auf Nicht-Bestimmbarkeit berichtet werden

<sup>2</sup> Als nicht nachweisbar oder nicht analysierbar („n.n.“, „n.a.“) gekennzeichnete Messwerte sowie fehlende Messwerte

<sup>3</sup> Derartige Datensätze sind im Verlauf der Datenauswertung durch Distanzwerte von Null aufgefallen. Es zeigt sich, dass insbesondere in den POP-Dioxin-DB-Daten für das Hessische Messprogramm viele solcher Doppeleinträge bzw. Tripeleinträge vorhanden waren, zumeist bei drei aufeinanderfolgenden Probennummern. Bei der Dublettenprüfung wird jeweils der erste Datensatz weitergeführt, alle anderen in eine gesonderte Dublettendatei exportiert. Im Datensatz verbleiben weiterhin einige scheinbare Dubletten, die z.B. durch Zuordnung eines 2-Monat-Mittelwertes zu den Einzelmonaten oder offensichtlich durch Rundung/Nachkommaabschnitt der Messwerte entstanden waren.

einer Null (nur ein Kongener in der Homologensumme). Bei allen anderen Kongeneren sind im Prinzip Werte größer Null für  $IP_{(HomRest)}$  zu erwarten. Aufgrund von Messunsicherheiten sowohl bei den Einzelkongeneren wie bei den Homologensummen kann es jedoch zu Werten kleiner Null kommen

In Abhängigkeit von den jeweiligen Werten können also folgende Ergebnisse auftreten: (NA: Fehlstelle, INF: nicht berechenbar (Division durch Null))

Ergebnis	Erläuterung
$IP_{(Kong2378)} = 0$ oder NA	Messwert für Kong2378 fehlt
$IP_{(Kong2378)} = INF$	Messwert für Homologensumme fehlt
$0 \leq IP_{(Kong2378)} \leq 1$	erwartetes Normalergebnis
$IP_{(Kong2378)} > 1$	Einzelkongener übertrifft Homologensumme
$IP_{(HomRest)} = 0$	Immer für OCDD bzw. OCDF
$0 < IP_{(HomRest)} < 1$	Erwartetes Normalergebnis
$IP_{(HomRest)} < 0$	Summe( $IP_{(Kong2378)}$ ) übertrifft Homologensumme

- Anhand der berechneten IP-Verhältnisse wurden unplausible Datensätze ausgesondert. Unter Berücksichtigung, dass die Einzelmesswerte Unsicherheiten in der Größenordnung bis 50% aufweisen können, wurden dazu als Plausibilitätslimits IP-Verhältnisse zwischen (-1) und (+1.5) festgelegt. Außerhalb dieser Limits lagen lediglich 64 Einzeldaten, die aus dem Datenbestand entfernt wurden.
- Berechnung der Differenzwerte zwischen Homologensummen und der Summe der zur gleichen Homologengruppe gehörenden Einzelkongenere („Delta-Konzentration“), um die Doppelzählung der Einzelkongenere im Wert der Homologensumme zu korrigieren.
- Festlegung von Messwertunsicherheiten, die für die PMF-Modellierung benötigt werden. Über die Unsicherheit von PCDD/F und PCB-Immissions- und Depositionsmessungen konnte nur wenig Information gefunden werden. Langjährige Labor-Ringversuche zur Analytik von Boden- und Flugascheproben zeigen für die Zeit nach 2000 eine relative Standardabweichung von ca. 20% (van Bavel and Abad 2008). Unsicherheiten, die aus der Probenahme resultieren, sind hierbei nicht eingeschlossen. Im Bayerischen Bericht über Dioxinmessungen in der Umgebungsluft (Alshorachi, Kalbfuß and Rabl Juli 1995) wird eine typische Messunsicherheit für Immissionsmessungen von 40% angegeben. Mangels weiterer Informationen wurde dieser Wert in diese Studie übernommen und auf die Messwerte, auch Depositionsmessungen, angewendet. Da Messwerte, die durch die halbe Bestimmungsgrenze ersetzt worden sind, im Intervall zwischen Null und der Bestimmungsgrenze liegen, erhielten diese eine Unsicherheit von 100%. Nachträglich statistisch imputierte Werte wurden mit 400% Unsicherheit belegt, um ihren Einfluss auf die PMF-Analysen zu minimieren.
- Aggregation der Messdaten anhand der den Proben zugewiesenen Probenahmemonaten auf Monatsmittelwerte unter entsprechender Anpassung der Start- und Endzeitpunkte der Probenahme.
- Berechnung der prozentualen Anteile der Kongeneren an der Summe der Einzelkongenere bzw. der Homologensummen an der Gesamtsumme aller Homologensummen (Kongeneren- bzw. Homologenprofil, KH-Profil). Auch hierbei wurden die Homologensummen-Werte

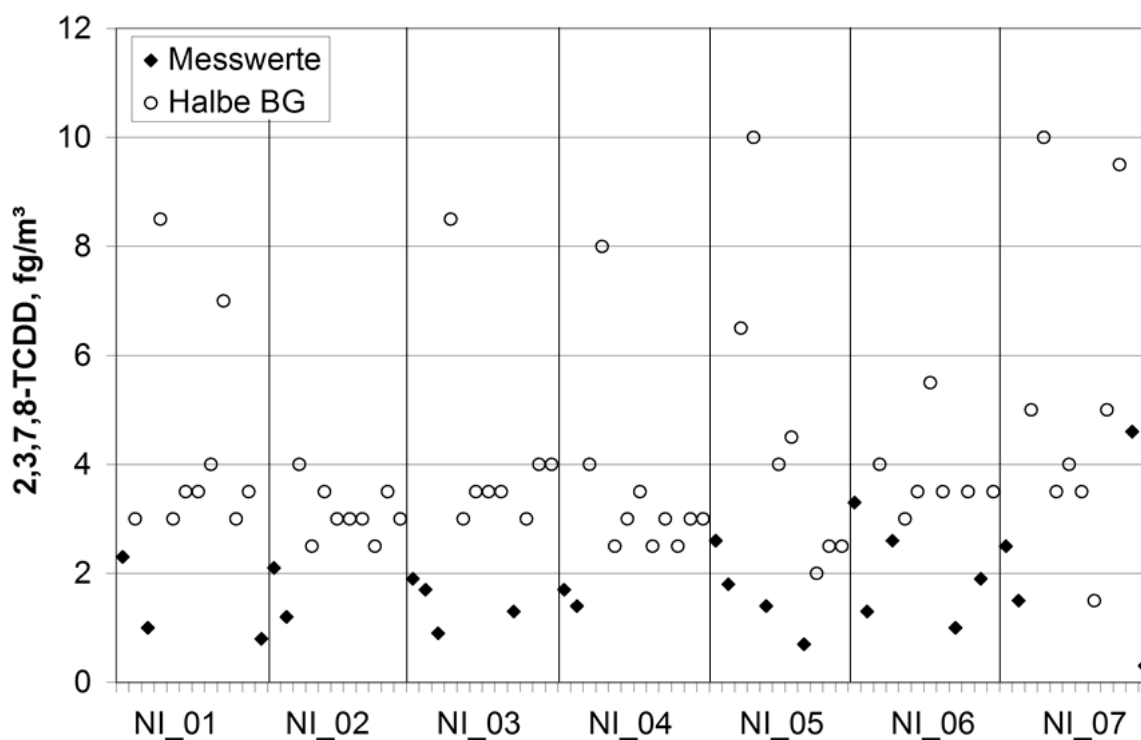
nicht wie gemessen, sondern reduziert um den Anteil der jeweils zugehörigen, gemessenen Kongenere (Delta-Konzentrationen) verwendet.

Der dritte Bearbeitungsschritt, die Aussonderung unplausibel hoher BGn, sei an zwei unterschiedlichen Beispielen, Daten aus Niedersachsen bzw. Nordrhein-Westfalen, illustriert.

Die PCDD/F-Immissionsdaten des Messprogramms aus Niedersachsen zeigen eine insgesamt geringe Belastung. Dies führt für einige Komponenten, darunter das 2,3,7,8-TCDD (D1), sehr häufig zu Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze. An jedem der sieben Messorte wurden in der einjährigen Messkampagne nur im kleineren Teil der Proben bestimmbare Mengen an D1 gefunden. Für die anderen Proben wurden Bestimmungsgrenzen berichtet, die in der Regel deutlich höher sind, als die wenigen tatsächlich bestimmten Messwerte. Dies gilt auch noch für die halben BGn (vgl. Abbildung 3).

Während dies bei dem insgesamt geringen Niveau für eine konservative Abschätzung der PCDD/F-Belastung unter Einschluss der Bestimmungsgrenzen und Vergleich mit gesetzlich geregelten Zielwerten kein Problem darstellt, würde eine Ersetzung der nicht bestimmten 2,3,7,8-TCDD (D1)-Werte durch die halben Bestimmungsgrenzen die Anteile im Kongenerenprofil für dieses Kongener erheblich zu höheren Werten hin verfälschen.

Abbildung 3: Messwerte und halbe Bestimmungsgrenzen für die Immission von 2,3,7,8-TCDD (Messprogramm Niedersachsen)

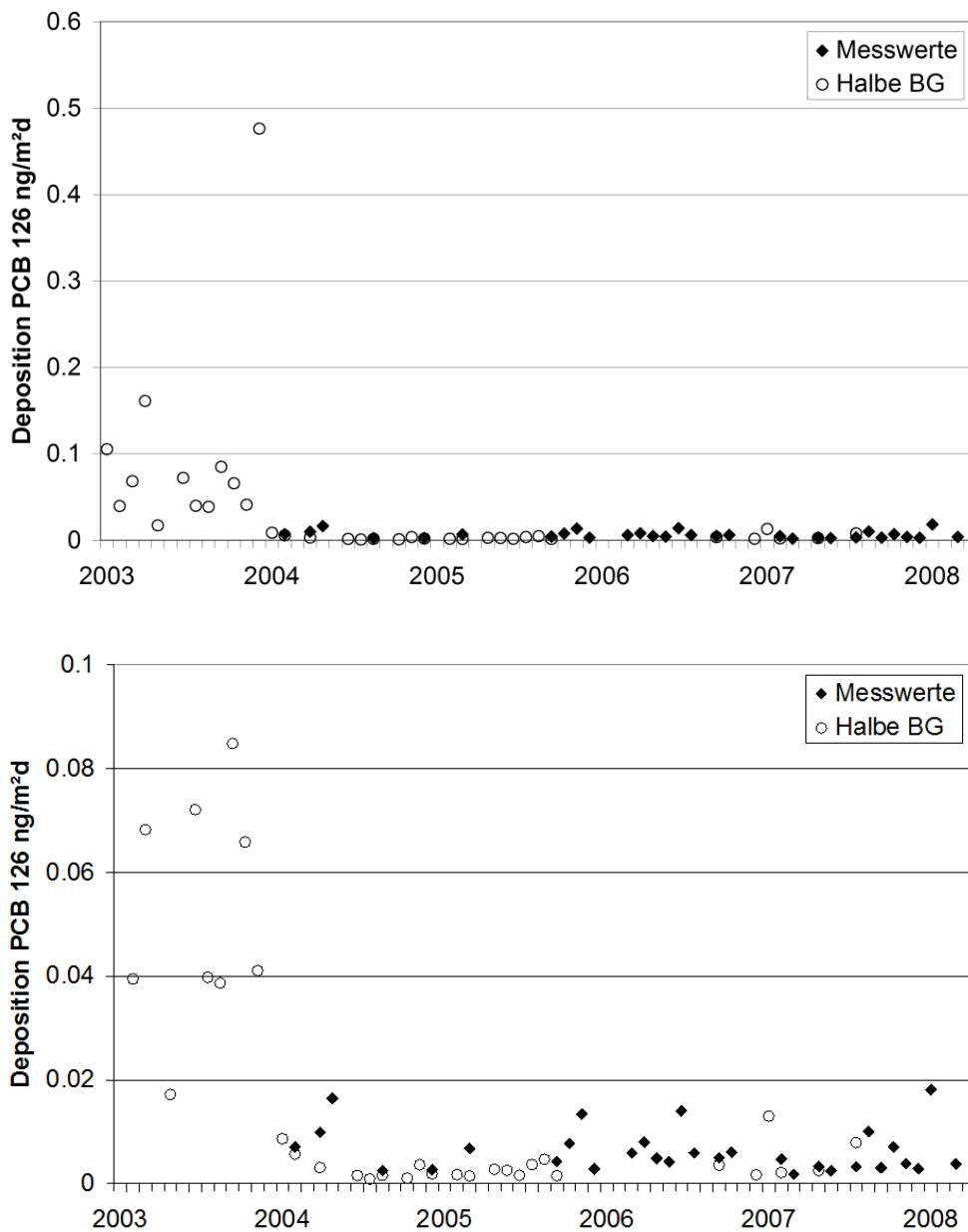


Mit dem Vorgehen gemäß Arbeitsschritt 3 der voranstehenden Auflistung wurde durch Eliminierung der „überhöhten“ halben BG dieses Problem umgangen, allerdings um den Preis eines nunmehr sehr lückenhaften Datensatzes. Da auch bei weiteren Komponenten ähnliche Verhältnisse vorliegen, wurde der niedersächsische Datensatz hierdurch im Hinblick auf die Auswertbarkeit der Kongenerenprofile qualitaiv gemindert.

Das zweite Beispiel stammt aus den NRW-Daten von der Hintergrund-Messtation Simmerath/Eifel. Hierfür liegen ab dem Jahr 2003 Messdaten von dl-PCB-Kongeneren in Depositionsproben vor. Abbildung 4 zeigt wiederum im Vergleich die nachgewiesenen Messwerte und ggf. ersatzweise anzusetzende halbe BGn für

die Deposition von PCB126. Daraus geht hervor, dass im ersten Jahr der Messungen offenbar die Messtechnik noch Probleme hatte, denn es wurden ausschließlich Messwerte unterhalb der BG gefunden, die ihrerseits um ein Vielfaches höher lagen als in späteren Jahren die tatsächlich messbaren PCB126-Depositionen. Ohne eine entsprechende Bereinigung der Daten würde die Zeitreihe einen spektakulären Rückgang der Depositionsbelastung vorspiegeln, den es in Wirklichkeit so nicht gab.

Abbildung 4: Messwerte und halbe Bestimmungsgrenzen für die Deposition von PCB126 (Messort Simmerath, Eifel, NRW)



oben: Y-Skalierung entsprechend höchstem Einzelwert; unten: Skalierung begrenzt auf 0,1 fg/m<sup>3</sup>

#### 4.3.3.2 R-basierte Datenaufbereitung der Emissionsdaten

Auf die Zusammenstellung der Emissionsdaten wurden die zuvor in 4.3.3.1 beschriebenen Aufarbeitungsschritte Nr. 4 bis Nr. 6 und Nr. 9 in analoger Weise angewendet. Schritt Nr. 1A war nicht notwendig, da alle Emissions-Grunddaten in einer Datei vorlagen. Eine Ersetzung von Nullwerten (Schritt

1B) war im Fall der jeweils nur wenigen Emissions-Datensätze nicht möglich. Die in Schritt 2 und Schritt 3 vorgenommenen Bereinigungen trafen nur auf Immissions- und Depositionsdaten zu. Die in Schritt 7 vorgenommene Zuweisung von Unsicherheiten zielt insbesondere auf die Anwendung von Rezeptormodellen ab und wurde daher bei den Emissionsdaten nicht durchgeführt. Eine Aggregation zu Monatsmitteln (Schritt 8) war bei Emissionsdaten ebenso nicht sinnvoll.

Ähnliche Profile einer Anlage innerhalb eines Kampagnenzeitraums wurden anschließend gemittelt. Fälle bei denen die Profile eines Sets von Wiederholungsmessungen stark voneinander abwichen, wurden voneinander getrennt gespeichert falls plausible Gründe vorlagen, z. B. wenn der Abstand zwischen 2 Messungen mehrere Tage betrug und so verschiedene Profile durch verschiedene Betriebsmodi dieser Anlage erklärbar waren. Einzelne unplausibel erscheinende Profile, die z.B. starke Abweichungen der gemessenen Konzentrationen im Vergleich zu mehreren am gleichen Tag ermittelten Profilen aufwiesen, wurden nicht weiter berücksichtigt. Profile einer Anlage, die aus unterschiedlichen Messkampagnen und Jahren stammten, wurden auf ihre Ähnlichkeit überprüft (vgl.6.1.2) und gegebenenfalls gemittelt.

Insgesamt sind auf diese Weise 152 PCDD/F und 36 PCB-Emissionsprofile zusammengestellt worden.

#### **4.3.4 Beschreibung der Arbeitsdaten**

Die Zusammensetzung des nach Durchführung der Qualitätsprüfungen und der weiteren Datenaufarbeitung für die Auswertungen verfügbaren Arbeitsdatenbestandes ist - getrennt nach Bundesländern - in Tabelle 11 aufgezeigt.

Tabelle 12 listet die Anzahl der Messorte auf. Aus den Ländern Baden-Württemberg, Mecklenburg-Vorpommern und dem Saarland liegen keine Messwerte vor, abgesehen von solchen, die an Stationen des UBA-Messnetzes erhoben wurden (Freiburg-Schauinsland und Zingst). Von Hamburg, Brandenburg und Bremen sind ausschließlich Depositionsdaten vorhanden.

Aus den graphischen Darstellungen Abbildung 5 bis Abbildung 8 kann für die Länder und jeweils getrennt nach Stoffgruppen und beprobtem Kompartiment entnommen werden, wann und an wie vielen Messorten im Betrachtungszeitraum seit 1990 Messungen stattgefunden haben. Längere Messreihen wurden demnach in Hessen, Nordrhein-Westfalen, Sachsen-Anhalt und Thüringen sowie im UBA-Messnetz durchgeführt, wobei aber nicht immer alle Stoffklassen/Kompartiment-Kombinationen vorliegen. So gibt es aus Hessen keine PCB-Depositionswerte, und für Sachsen-Anhalt liegen nur wenige PCDD/F-Immissionswerte vor. Anhand der Höhe der in den Abbildungen aufgetragen Striche lässt sich in etwa ablesen, wie vollständig das jeweilige Stoffspektrum erfasst wurde. Auch in dieser Hinsicht variieren die Langzeit-Messreihen z. T. deutlich, insbesondere bei den PCB.

Auffällig ist weiterhin die scheinbar geringere Probenfrequenz bei den Daten aus Hamburg und Sachsen-Anhalt. Hier liegen Probenahmezeiten vor, die sich über mehr als 30 Tage erstreckten (typischerweise 2- oder 3-Monatswerte; Messdaten mit noch längeren Messperioden sind nicht in die Auswertung einbezogen worden). Die jeweiligen Messwerte wurden bei der Datenaufbereitung jedoch nur einem, zumeist dem jeweils zentralen Kalendermonat zugeordnet.

In den meisten Ländern haben in den letzten 25 Jahren jeweils sporadische Untersuchungen mit typischen Messzeiträumen zwischen sechs Monaten und zwei Jahren stattgefunden. Teilweise fanden diese Messkampagnen zeitgleich an einer größeren Anzahl von Stationen statt (wie z. B. das Dioxin-Immissionsmessprogramm in Bayern 1993/1994 mit über 40 Messorten, oder die Depositionsmessungen in Bremen), zumeist ist aber neben der zeitlichen auch die räumliche Abdeckung eng begrenzt.

Tabelle 11: Kennzahlen des nach Qualitätsprüfungen und Datenaufbereitung verfügbaren Datenbestandes (Anzahl der Einzeldaten bzw. Proben)

	Immission	Deposition	Emission
<b>Anzahl Einzeldaten</b>			
Insgesamt:	97311	124584	
UBA:	1541	1040	
BY:	9971	1722	27
HE:	24262	14890	
SN:	315	1752	351
TH:	8266	7846	
BE:	156	192	
ST:	96	25649	3309
NI:	3300	1250	
BB:	0	108	
HH:	0	1749	
RP:	1458	1179	
HB:	0	708	
NW:	47946	66499	1026
<b>Anzahl Proben</b>			
Insgesamt:	2728	3572	
UBA:	135	140	
BY:	360	71	1
HE:	822	638	
SN:	11	62	13
TH:	219	233	
BE:	6	6	
ST:	6	671	92
NI:	82	42	
BB:	0	4	
HH:	0	75	
RP:	54	47	
HB:	0	28	
NW:	1033	1555	38

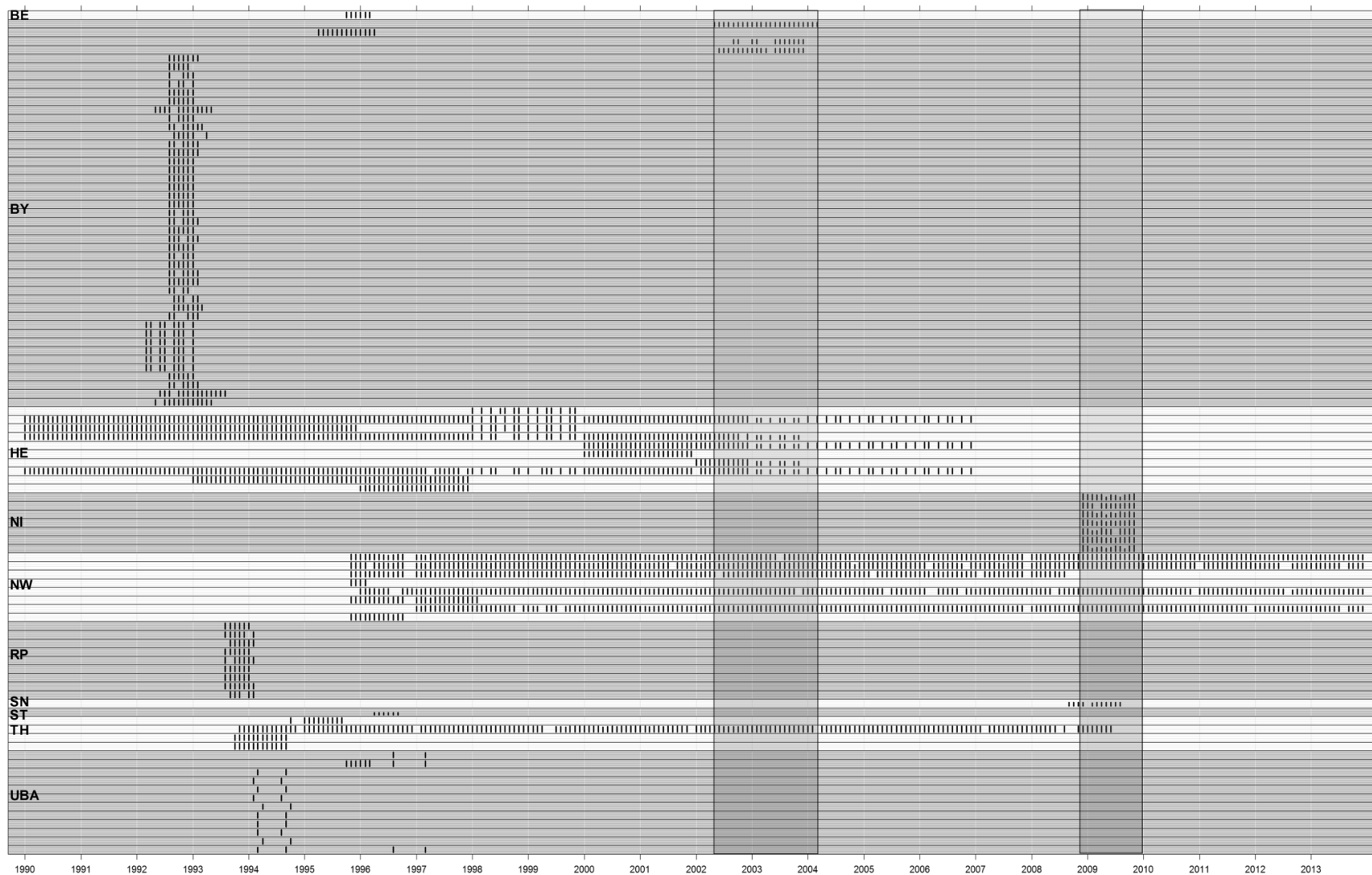
Tabelle 12: Kennzahlen des nach Qualitätsprüfungen und Datenaufbereitung verfügbaren Datenbestandes (Anzahl der Messorte)

	Immission	Deposition	Emission
Anzahl Messorte			
Insgesamt:	102	131	
UBA	13	2	
BY:	48	6	1
HE:	10	12	
SN:	1	6	12
TH:	4	5	1
BE:	1	1	
ST:	1	20	16
NI:	7	7	
BB:	0	4	
HH:	0	7	
RP:	9	10	
HB:	0	28	
NW:	8	23	15

Wie sich die Messorte jeweils auf die definierten Stationstypen verteilen, ist aus Tabelle 13 für die PCDD/F- und aus Tabelle 14 für die PCB-Messungen zu entnehmen. Mit Blick auf die Fragestellung, welche typische quellferne Hintergrundbelastung vorliegt, sind insbesondere die mit „L, H“ gekennzeichneten Stationen von Interesse. Dabei ergibt sich in Zusammenschau mit den in Abbildung 5 bis Abbildung 8 gezeigten Zeitreihen folgendes Bild:

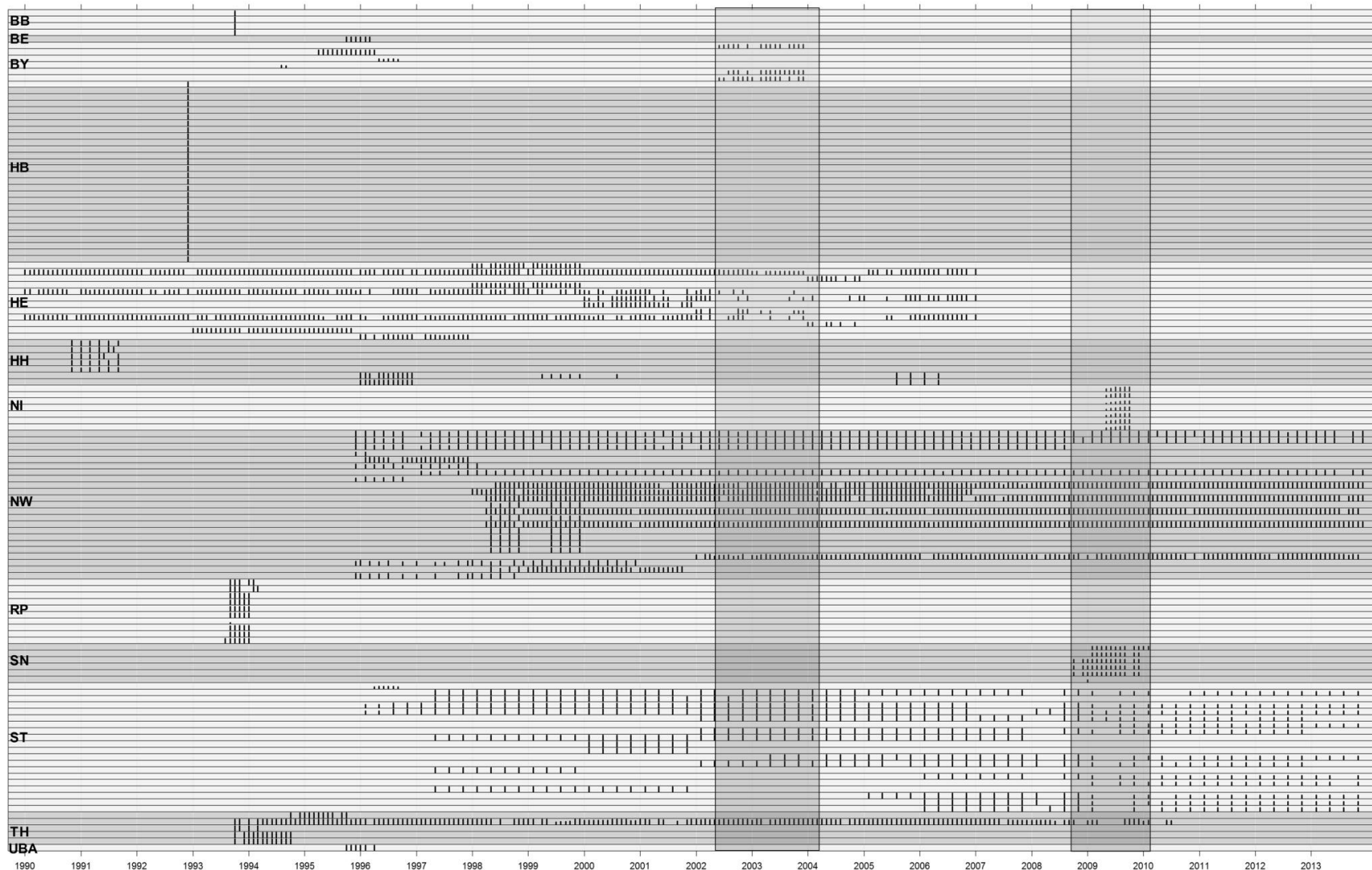
- ▶ PCDD/F-Immissionen:  
von den Ländern mit Langzeitmessungen hat lediglich Hessen bis zum Jahr 2006 ländliche Hintergrundstationen betrieben; nach diesem Zeitpunkt existieren keine Messwerte
- ▶ PCDD/F:Depositionen:  
längere Messreihen im quellfernen Hintergrund liegen für die Länder HE (bis 2006), NW und ST vor
- ▶ PCB-Immissionen:  
gleiche Situation wie bei den PCDD/F-Immissionen; zugleich eingeschränktes Stoffspektrum in den hessischen Messdaten (überwiegend nur Indikator PCB)
- ▶ PCB-Depositionen  
längere, bis in die Gegenwart reichende Messreihen liegen für jeweils eine Station in NW und ST vor; Daten des UBA-Messnetzes (für EMEP) sind wegen der überwiegend unterschiedlichen Probenahmemethode (Analyse des mit wet-only-Sammlern beprobten Niederschlags) lediglich für die Zeit 1998-2005 verwertbar und umfassen (abgesehen von PCB118) nur Indikator-PCB.

Abbildung 5: PCDD/F- Immission: Zeitreihen der verfügbaren Messwerte, nach Bundesländern



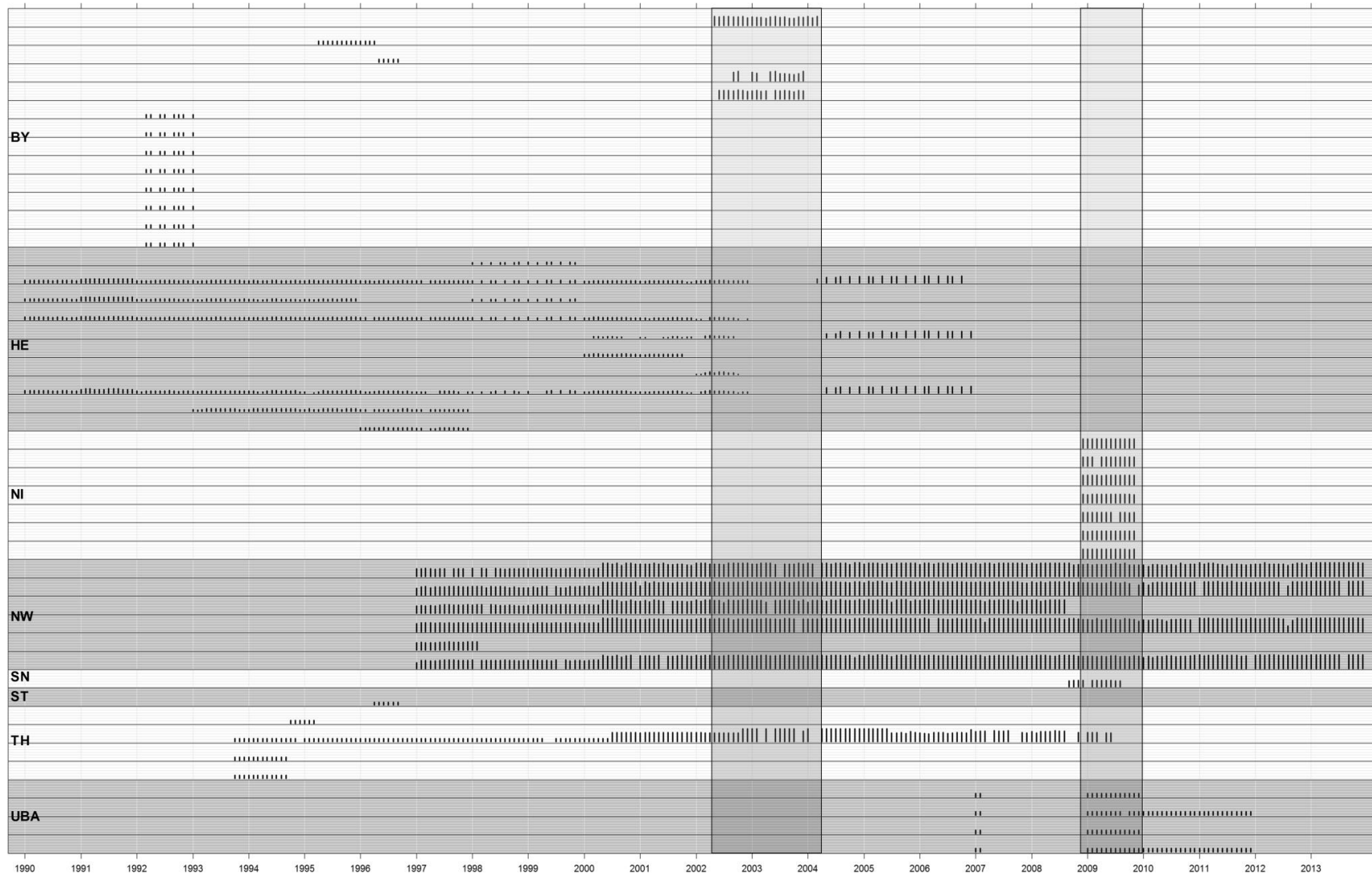
Jede Zeile in der Grafik steht für einen Messort; unterschiedlich hohe Striche zeigen verschieden Umfang der gemessenen Komponenten an; eingerahmte Bereiche deuten Perioden mit maximaler Anzahl an ungefähr simultanen Messungen an

Abbildung 6: PCDD/F- Deposition: Zeitreihen der verfügbaren Messwerte, nach Bundesländern



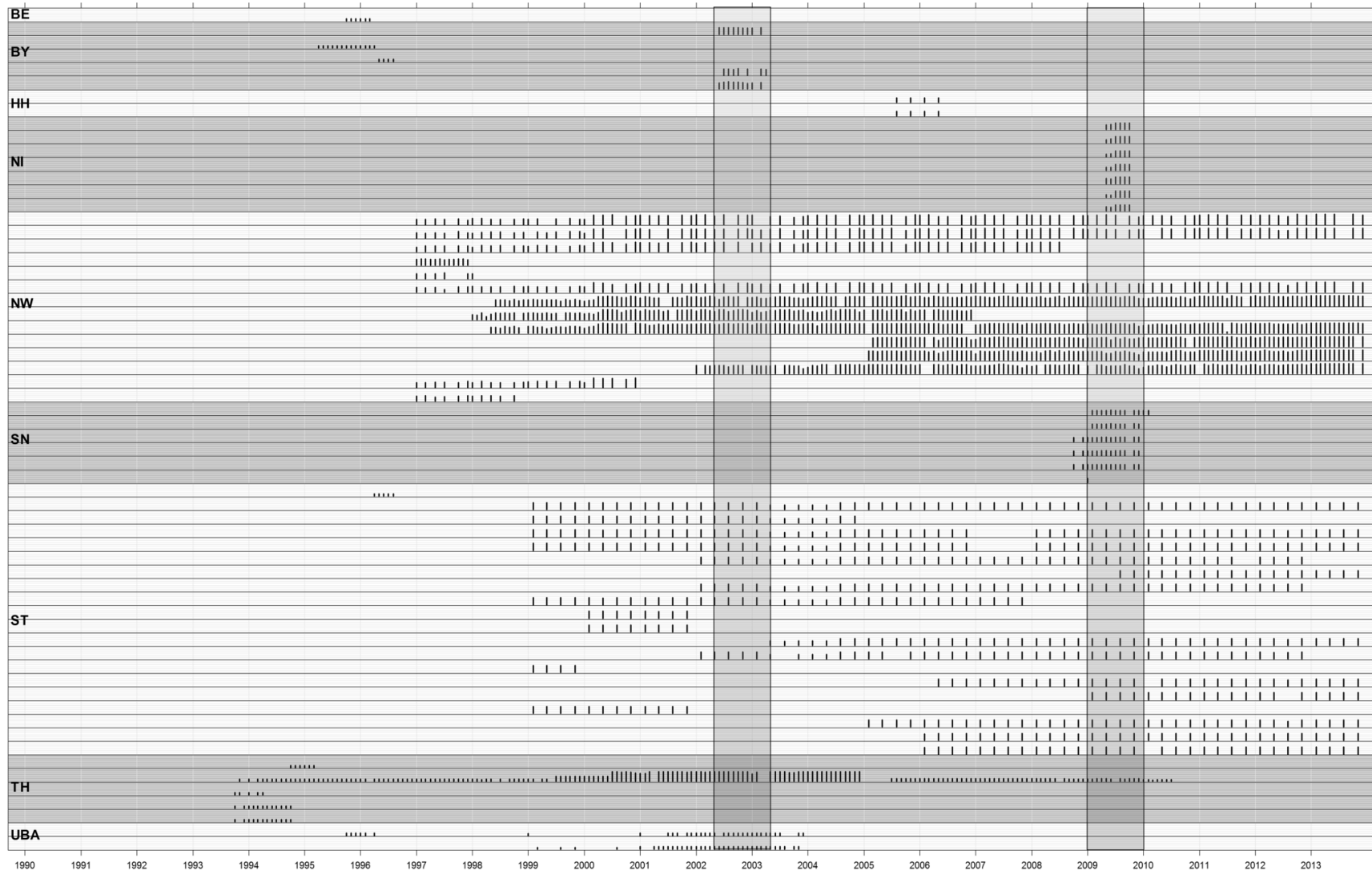
Jede Zeile in der Grafik steht für einen Messort; unterschiedlich hohe Striche zeigen verschieden Umfang der gemessenen Komponenten an; eingerahmte Bereiche deuten Perioden mit maximaler Anzahl an ungefähr simultanen Messungen an

Abbildung 7: PCB-Immission: Zeitreihe der verfügbaren Messwerte, nach Bundesländern



Jede Zeile in der Grafik steht für einen Messort; unterschiedlich hohe Striche zeigen verschieden Umfang der gemessenen Komponenten an; eingerahmte Bereiche deuten Perioden mit maximaler Anzahl an ungefähr simultanen Messungen an

Abbildung 8: PCB-Deposition: Zeitreihe der verfügbaren Messwerte, nach Bundesländern



Jede Zeile in der Grafik steht für einen Messort; unterschiedlich hohe Striche zeigen verschieden Umfang der gemessenen Komponenten an; eingrahmte Bereiche deuten Perioden mit maximaler Anzahl an ungefähr simultanen Messungen an

Tabelle 13: Überblick der für PCDD/F-Daten vorhandenen Stationstypen nach Bundesländern

	Bundesland	L, H	L, S	V, H	S, H	L, I	V, I	S, I	I, I	S, V
<b>P C D D F  I M M</b>	BB									
	BE				1					
	BY	3	6	19	3	6	4	3		1
	HB									
	HE	3	1	1	1			3	1	
	HH									
	NI		3	3			1			
	NW					5			3	
	RP	1				2		2	1	3
	SN					1				
	ST					1				
	TH					4				
	UBA	9	3							
<b>P C D D F  D E P</b>	BB					1	1	2		
	BE				1					
	BY	1	2	1	2					
	HB	2		9	8		2	3	4	
	HE	3	2	1	2			3	1	
	HH				1	1		5		
	NI		3	3			1			
	NW	2			4		7	5	3	2
	RP	1			3		2	2	4	
	SN				2			3		1
	ST	1		4	2	2	7	2	2	
	TH				5					
	UBA	1								

Tabelle 14: Überblick der für PCB-Daten vorhandenen Stationstypen nach Bundesländern

	Bundesland	L, H	L, S	V, H	S, H	L, I	V, I	S, I	I, I	S, V	
<b>P C B</b>	BB										
	BE										
	BY	1	3	7	2						
	HB										
	HE	3	1	1	1			3	1		
	HH										
	NI		3	3				1			
	NW					2			4		
	RP										
	SN					1					
	ST					1					
	TH					4					
	UBA	3	1								
	<b>P C B  D E P</b>	BB									
BE					1						
BY		1	2	1	1						
HB											
HE											
HH						1		1			
NI			3	3				1			
NW		1				2		3	5	1	2
RP											
SN						2			3		1
ST		1		4	2	2	7	2	2		
TH						5					
UBA		1	1								

## 5 Auswertemethoden

### 5.1 Kongener- und Homologen-Profile

In der Literatur gibt es eine Reihe von Varianten, wie das Stoffspektrum von PCDD/F oder PCB dargestellt werden kann. In der Regel wird dabei immer der Begriff „Profil“ (bzw. „pattern“ im Englischen) verwendet, auch wenn grundsätzlich unterschiedliche Charakteristika gemeint sind. Rappe (Rappe 1994) allerdings unterscheidet zwischen diesen beiden Termini: „Pattern“ steht für das Kongeneren-Muster innerhalb einer Homologengruppe mit identischem Chlorierungsgrad, „Profile“ bezeichnet das Muster zwischen den Komponenten verschiedener Chlorierungsgrade.

In der Literatur wird aber oft bereits von einem Profil gesprochen, wenn man die Messwerte (Kongeneren und/oder Homologensummen) nebeneinander stellt. Dies führt zu Problemen, wenn die Konzentrationsniveaus unterschiedlicher Proben verschieden hoch sind. In diesen Fällen greift man für den Profilvergleich zu einem Skalierungsfaktor, der unterschiedlich gewählt werden kann. So kann z.B. der Wert des Kongeners bzw. der Homologensumme mit dem maximalen Betrag innerhalb des Datensatzes herangezogen werden. Alternativ bietet sich der Bezug auf eine bestimmte Komponente oder auf den Mittelwert bzw. die Summe aller Komponenten an. Diese innere Skalierung der Datensätze kann weiterhin über alle Komponenten hinweg, oder aber auch getrennt für Komponenten-Untergruppen (Kongeneren bzw. Homologensummen) erfolgen. Gerade die letzte Variante ist in der PCDD/F-Literatur sehr verbreitet, wobei oft das „Homologenprofil“ als Vergleichskriterium für Ähnlichkeit oder Unähnlichkeit von Proben herangezogen wird.

In diesem Bericht wird der Begriff „Profil“ ausschließlich für summennormierte Messwerte verwendet. Dies bedeutet, dass die betreffende Teilgruppe von Messwerten durch die über die Teilgruppe gebildete Messwert-Summe dividiert wird. Ein Profil stellt also die relativen Anteile der einzelnen Komponente an der Gesamtsumme der jeweiligen Bezugskomponenten dar. Als Normierungssummen kommen dabei zur Verwendung:

Für „Kongeneren-Profile“

- ▶ Die Summe der Kongeneren (bei PCDD/F alle 2,3,7,8-substituierten Kongeneren inkl. 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD und 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF; bei PCB: Summe der dl-Kongeneren und Summe der Indikator-Kongeneren, jeweils getrennt)

Für „Homologen-Profile“

- ▶ A) Summe der Homologensummen (wie gemessen, bei PCDD/F inkl. OCDD und OCDF)
- ▶ B) Summe der um die jeweiligen gemessenen Kongeneren verminderten Homologensummen, bezeichnet als „Delta-Werte“

Im Fall B) betragen die Delta-Werte (in Konzentrationseinheiten) für OCDD und OCDF Null; für die Bildung des Homologenprofils werden daher die entsprechenden Messwerte der Kongeneren D7 und F10 vor der Normierung rückübertragen.

Für „Massenschluss-Profile“

- ▶ Die Summe der Kongeneren und der Delta-Homologensummen, bei PCDD/F exklusive OCDD und OCDF, da diese Komponenten bereits als Einzelkongeneren in die Gesamtmasse eingehen. Diese Profile entsprechen der Form der Daten, wie sie in die Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF) eingespeist werden (s. 5.4.3).

Die Unterscheidung bei den Homologenprofilen ist der üblichen Praxis geschuldet, Homologenprofile unabhängig von den Kongeneren herauszustellen. Variante A wird daher insbesondere dann verwendet,

wenn es um Vergleiche mit externen Informationen (z.B. aus der wissenschaftlichen Literatur) geht. Für die Auswertungen im vorliegenden Bericht kommt in der Regel die Variante B zur Verwendung.

Abbildung 9 zeigt einen Vergleich der verschiedenen Profildarstellungsweisen am Beispiel einer PCDD/F Immissionsmessung. Da die Anteile vieler Kongenere innerhalb des Kongenerenprofils sehr gering sind und im Vergleich zu den dominanten Kongeneren bei linearer Skalierung kaum sichtbar wären, werden für Kongenere und Homologe zwei verschiedene Achsenskalierungen verwendet (Kongenere: logarithmisch, Homologe: linear).

## 5.2 Besonderheiten der Kompositionsdaten-Statistik

Durch die Umrechnung der gemessenen Kongeneren- bzw. Homologen-Konzentrationen auf relative Anteile der jeweiligen Komponentensumme wird eine innere Abhängigkeit der Daten erzeugt, die eine besondere statistische Vorgehensweise erfordert. Daten, die die vorgenannte Normierungsbedingung erfüllen, werden allgemein „Kompositionsdaten“ genannt. Durch die Arbeiten von Aitchison (Aitchison, *The Statistical Analysis of Compositional Data Monographs on Statistics and Applied Probability* 1986) Mitte der 1980er Jahre wurde deutlich, dass die Anwendung üblicher statistischer Verfahren auf solche Daten zu fehlerhaften Ergebnissen führen kann, und daher die Daten zuvor einer geeigneten Transformation unterzogen werden müssen. Beispiele für Anwendungen dieser Methoden und Diskussionen der Vor- und Nachteile finden sich bei Howel 2007, Palarea-Albaladejoa and Martín-Fernández 2013, Lehmann 2014.

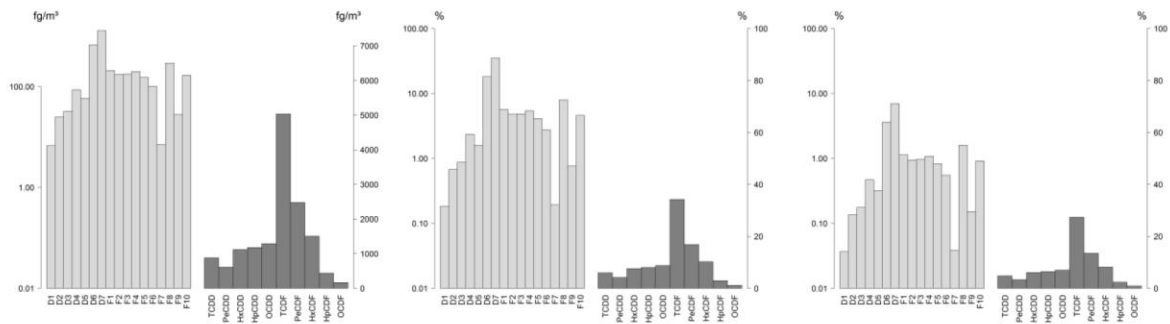
Mittlerweile hat sich die sogenannte Kompositionsdaten-Statistik soweit etabliert, dass es fertige Komplettpakete für Statistikprogramme gibt, die diese Besonderheiten berücksichtigen. Für **R** existiert insbesondere das Paket „Compositions“, welches in der vorliegenden Studie verwendet wurde (van den Boogaart and Tolosana-Delgado 2008). In der Folge soll das dem Compositions-Paket zu Grunde liegende Konzept grob skizziert werden; für Details hierzu sei auf die entsprechende Paketbeschreibung bzw. wissenschaftliche Literatur verwiesen.

Der Nutzer des Compositions-Paketes muss zunächst festlegen, ob seine zu analysierenden Daten Kompositionsdaten sind, und wenn ja, ob über die Ähnlichkeit bzw. Unähnlichkeit zwischen den Profildaten die Differenz oder das Verhältnis entscheidet. Entsprechend der Beantwortung der letzteren Frage wird den Daten der entsprechende Compositions-interne Typ zugewiesen, wodurch für alle weiteren Berechnungen sichergestellt wird, dass jeweils die korrekte Datentransformation durchgeführt wird.

Für Kompositionsdaten, wie sie die relativen, auf Summe = 1 normierten Profile darstellen, kommen somit im Prinzip die beiden Datentypen „rcomp“ (Differenz entscheidet) und „acomp“ (Verhältnis entscheidet) in Frage. Die Beantwortung der Frage, welcher Datentyp im Falle der PCDD/F bzw. PCB-Profile zuzuordnen ist, ist am besten anhand eines simplifizierten Beispiels zu erläutern.

In Abbildung 10 sind zwei Balkendiagramme dargestellt, die jeweils zwei Profile für vier Komponenten K1 bis K4 zeigen. Die zugehörigen Daten zeigt Tabelle 15.

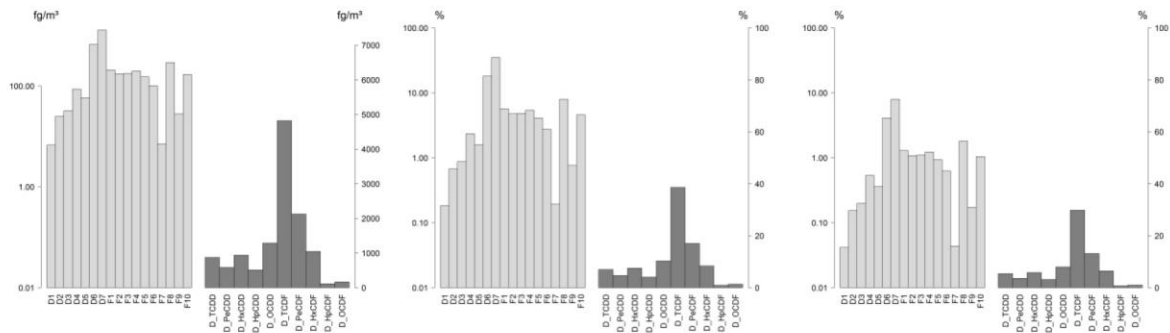
Abbildung 9: Beispielprofile zur Erläuterung von Normierungsvarianten



Konzentrationen wie gemessen

Kong.- und Hom.-Profil separat normiert

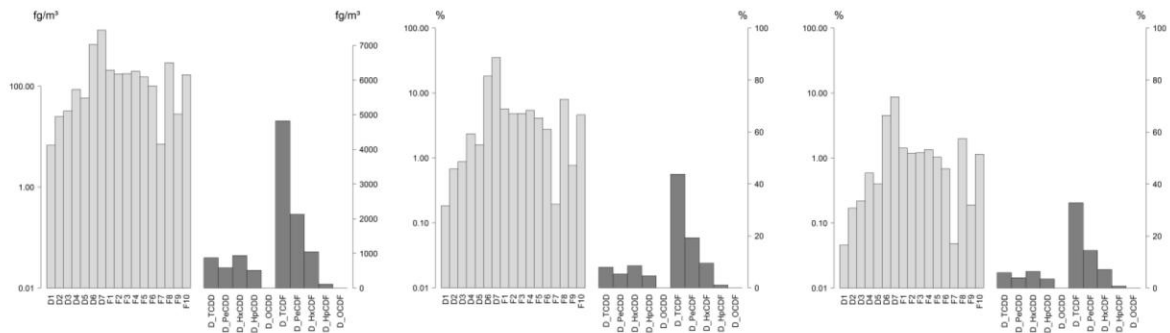
Kong.- und Hom.-Profil auf Gesamtsumme normiert (Doppelzählung von OCDD/OCDF)



Messdaten mit den um die Kongener-Konzentrationen reduzierten Homologensummen; OCDD/OCDF in beiden Gruppen

Kong.- und Hom.Profil separat normiert; bevorzugte Verwendung/Darstellung im Bericht

Kong.- und Hom.-Profil auf Gesamtsumme normiert (inkorrektcr Massenschluss wegen Doppelzählung von OCDD/OCDF)



Messdaten mit reduzierten Homologensummen; OCDD/OCDF nur als Kongenere

Kong.- und Hom.-Profil separat normiert

Kong.- und Hom.-Profil auf Gesamtsumme normiert (korrekter Massenschluss, Eingabedaten für PMF)

Abbildung 10: Beispielprofile zur Erläuterung der Kompositionsdatenstatistik

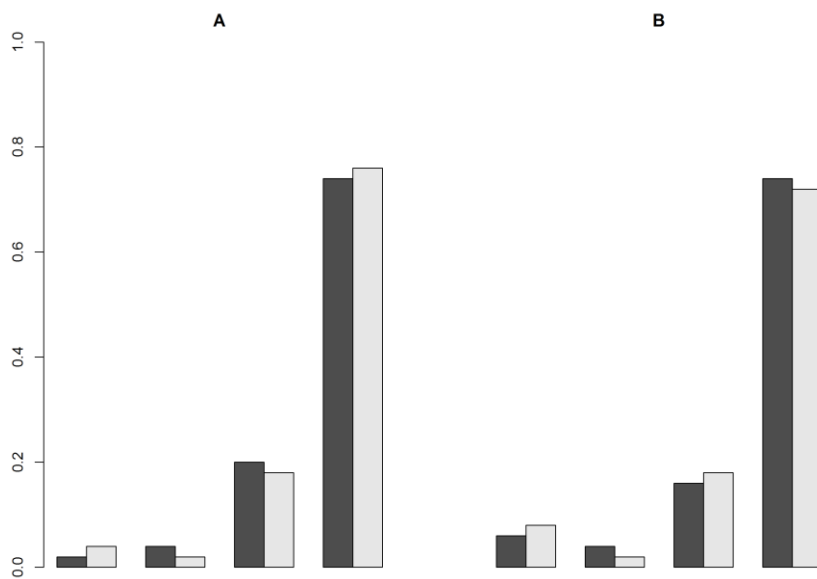


Tabelle 15: Daten zu Abbildung 10

Datengruppe	K1	K2	K3	K4	Summe K1...K4
A1 (schwarz)	0.02	0.04	0.20	0.74	1
A2 (grau)	0.04	0.02	0.18	0.76	1
B1 (schwarz)	0.06	0,04	0,16	0,74	1
B2 (grau)	0,08	0,02	0,18	0,72	1
Abs(A1-A2)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.08
A2/A1	2,0	0,5	0,9	1.02	
Abs(B1-B2)	0.02	0.02	0.02	0,02	0,08
B2/B1	1,33	0,5	1,13	0,97	

Von Beispiel A zu Beispiel B hin werden die Anteile der Komponenten K1 bis K4 so variiert, dass die absoluten Differenzen zwischen den nebeneinanderstehenden Balken konstant bleiben und sich zu einer Summe von 0,08 addieren. Tabelle 15 ist ebenfalls zu entnehmen, dass sich von A nach B die Verhältnisse zwischen den nebeneinander stehenden Balken verändern.

Ausgehend von den Differenzen wären die Profile in Gruppe A bzw. in Gruppe B untereinander jeweils gleich ähnlich. Eine Distanzanalyse mit dem Maß der euklidischen Distanz ergäbe in beiden Fällen den Wert  $D=0,04^4$  für die über alle Komponenten gemittelte Distanz.

Wenn die Distanzanalyse auf der Basis von Verhältniswerten mittels Zuweisung des „acomp“-Typen durchgeführt wird, resultieren jedoch unterschiedliche Distanzen (sog. Aitchison-Distanz, vgl. Abbildung 11). Dabei wird zunächst eine logarithmische Transformation der Daten vorgenommen und

<sup>4</sup> In diesem Fall einfach auszurechnen:  $D=\text{Wurzel}(4*(0,02)^2)=2*0,02=0,04$

erst mit diesen transformierten Daten der euklidische Abstand ermittelt. Damit erhält man für die beiden Profile in Gruppe A eine über alle Komponenten gemittelte Distanz von 0,986 und für Gruppe B von 0,744. Die Profile in Gruppe B sind also einander ähnlicher als diejenigen der Gruppe A. Dies entspricht auch der Anschauung: Die Ähnlichkeit der Anteile für die Komponenten 2 bis 4 hat sich beim Übergang von Bild A zu Bild B nicht geändert, wohl aber ist in Komponente 1 der schwarze Balken näher an den grauen herangerückt.

Abbildung 11: Berechnung der Aitchison-Distanz

$$d_a(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sqrt{\left[ \sum_{i=1}^D \left\{ \log \frac{x_i}{g(\mathbf{x})} - \log \frac{y_i}{g(\mathbf{y})} \right\}^2 \right]}$$

$x_i$  bzw.  $y_i$ : Anteilswerte der Komponente  $i$  der Proben  $x$  bzw.  $y$  im Profil  
 $g(x)$ ,  $g(y)$ : geometrischer Mittelwert der Komponenten von  $x$  bzw.  $y$   
 $D$ : Anzahl der Komponenten im Profil

(Aitchison, Barcelo-Vidal, et al. 2000)

Da die Differenz zweier Logarithmen gleich dem Logarithmus aus dem Verhältnis der Argumente ist, sind also letztlich Verhältnisse zwischen den Profilanteilen für die Ähnlichkeit/Unähnlichkeit ausschlaggebend. Anders formuliert: Es ist nicht dasselbe, ob zwei Komponenten, die bei einer Messung Anteile von 1% bzw. 50% am Profil haben, in einer anderen Messung jeweils ein Prozentpunkt zugeschlagen wird. Die erste Komponente verdoppelt dadurch ihren Anteil, während sich der Beitrag der zweiten nur relativ unwesentlich erhöht.

Ein grundsätzliches Problem bei der Verwendung von Kompositionsdaten stellen Werte unterhalb der Bestimmungsgrenzen (UBG) sowie Null- und Fehlwerte dar (Antweiler and Taylor 2008, Howel 2007, Palarea-Albaladejoa and Martín-Fernández 2013).

Für die erstere Datengruppe existieren in der Regel die für jede Probe und Komponente spezifischen BGn. Es ist somit Information über einen Schwellwert vorhanden, der nicht überschritten wurde, ohne sagen zu können, ob der tatsächliche Messwert näher an dieser Schwelle oder näher an Null liegt. Es ist deshalb naheliegend, als Schätzwert für UBG-Werte genau die Hälfte der BG einzusetzen, was auch der zumeist gewählte pragmatische Ansatz ist. Antweiler and Taylor 2008 bestätigten dass dieser Ansatz zumindest im Hinblick auf seinen Einfluss auf statistische Basisgrößen (wie Mittelwert, Median, Standardabweichung) nicht schlechter ist als ein Reihe anderer diskutierter und komplizierterer Verfahren. Palarea-Albaladejoa and Martín-Fernández 2013 untersuchten verschiedene mit der Kompositionsdatenstatistik konformere modellbasierte Ersetzungsmethoden im Vergleich zu einer Schätzung mittels  $0,63 \cdot BG$  anstelle von  $0,5 \cdot BG$  und kamen zu dem Schluss, dass der Ersatz von UBG-Werten durch einen fest gewählten Anteil der BG für Kompositionsdaten unzulänglich ist. Dabei dienten allerdings Datensätze mineralischer Analysen als Testobjekte, für die den Komponenten zugeordnete und für alle Analysen konstante BGn angesetzt wurden. Dieser Fall ist nicht vergleichbar mit den probenspezifischen BGn, die für PCDD/F und PCB-Analysen vorliegen. Da somit eine Übertragbarkeit der vorgeschlagenen modellbasierten und mit nicht unerheblichem Berechnungsaufwand verbundenen Schätzmethode auf die vorliegenden PCDD/F und PCB-Daten zunächst unklar bleiben musste, und auch um Konsistenz mit der üblichen Praxis bei der Berechnung der TEQ zu gewährleisten, wurden in dieser Studie UBG-Werte mit der halben Nachweisgrenze abgeschätzt.

Problematischer als UBG-Werte sind allerdings Messdaten, für die keinerlei Information vorliegt. Jede Fehlstelle erhöht automatisch die Anteile aller anderen Komponenten und führt unweigerlich zu einer mehr oder weniger großen Verzerrung des Profils. In umweltanalytischen Daten wie sie im vorliegenden Projekt bearbeitet werden, sind solche Fehlstellen nicht selten und werden in Analysenprotokollen in der Regel mit den Kennzeichnungen „n. a.“ oder „n. b.“ für „nicht analysierbar“ bzw. „nicht bestimmbar“ gekennzeichnet.

Diesem Problem kann man auf drei Weisen begegnen:

- ▶ Ausschließliche Nutzung von kompletten Datensätzen; Nachteil: Verlust der Informationen aller Proben mit Fehlstellen (was in vielen Teildatensätzen die meisten oder sogar alle Proben betrifft)
- ▶ Schätzung der fehlenden Werte durch geeignete Imputierungsprozeduren. Nachteil: etwaige in den Proben vorhandene Profilunterschiede werden möglicherweise geglättet, da die Imputierung ggf. bereits vorhandene innere Strukturen verstärkt.
- ▶ Minimierung des Problems durch Vorauswahl von Datensätzen mit einer tolerablen Anzahl von Fehlstellen.

In der vorliegenden Studie wurde je nach Problemstellung der zweite oder dritte Weg beschritten. So erfordert z.B. die Anwendung der Positiv-Matrix-Faktorisierung vollständige Datenmatrizen, was eine Imputierung unumgänglich macht. Bei der Distanz- und Clusteranalyse (s. nächsten Abschnitt) wurde das dritte Verfahren benutzt.

Die in den zu vergleichenden Datensätzen noch vorhandenen Fehlstellen werden bei der Berechnung der Aitchison-Distanz durch das geometrische Mittel der vorhandenen Profildaten ersetzt, so dass der entsprechende Term in der Gleichung (Abbildung 11) zu Null wird. Sofern für dieselbe Komponente im jeweils anderen Datensatz ein Wert größer Null vorliegt, trägt dieser aber weiterhin inkrementell zur Gesamtdistanz bei.

Problematisch ist diese Art der Berechnung, wenn die Fehlstelle im Profil erst durch Datenbereinigung, beispielsweise aufgrund Ausschluss einer Komponente von der weiteren Datenauswertung, entsteht. Dies ist nicht selten bei der PMF-Modellierung der Fall, wenn für eine Komponente ein größerer Anteil an geschätzten Daten (entweder durch BGn ersetzte oder imputierte Werte) vorliegt. Für die Distanzberechnung zwischen Profildatensätzen, die derartige Fehlstellen enthalten, wurde daher eine Variante der Aitchison-Distanz (Aitchison-II-Distanz) eingesetzt, die nur die Komponenten berücksichtigt, für die in jeweils beiden Datensätzen ( $x$  und  $y$ ) Werte größer Null vorliegen<sup>5</sup>.

Schließlich bietet die Verwendung der Aitchison-Distanz auch eine Schwierigkeit im Hinblick auf Profilateile, die sehr gering und letztlich dadurch auch sehr unsicher sind. Insbesondere Modellierungsergebnisse (z.B. Faktorprofile aus der Positiv-Matrix-Faktorisierung) können für einzelne Komponenten Werte nahe Null ergeben. Sind solche Werte dann in zwei zu vergleichenden Profilen um das 10 bis 100fache unterschiedlich, erzeugen sie sehr hohe inkrementelle Distanzen zur Aitchison-Distanz. Im Rahmen der PMF-Modellierung wird diesem Aspekt durch eine Limitierung der geringsten Beiträge auf 0,01% Rechnung getragen, was aber trotzdem das Problem nicht ganz vermeidet. Sinnvoller wäre hier eine von der Mess- bzw Modellunsicherheit abhängige Gewichtung der Distanzinkremente, die allerdings eine noch erheblich komplexere Programmierung zur Datenauswertung erforderte, welche sich im Rahmen der Studie nicht entwickeln ließ.

<sup>5</sup> Von Paar zu Paar kann die Anzahl der zu berücksichtigenden Stoffe  $N_{dist}$  natürlich unterschiedlich sein. Daher wird die so ermittelte Distanz anschließend mit dem Quotienten aus der maximalen Anzahl  $N_{ges}$  der im Profil enthaltenen Komponenten (z.B. 27 für PCDD/F) und  $N_{dist}$  auf eine Gesamtdistanz hochgerechnet. Für jede fehlende Komponente wird also jeweils der Durchschnittswert der ermittelten Distanz hinzugerechnet. Diese Gesamtdistanz ist dann für die verschiedenen Faktorpaare vergleichbar und kann als Distanzmatrix in die Clusteranalyse eingespeist werden. Zur Unterscheidung von den sonst verwendeten Aitchison-Distanzen wird dieser Distanzwert als „Aitchison-II-Distanz“ bezeichnet. Für die Ermittlung dieser Distanzmatrix wurde eine spezielle R-Prozedur geschrieben, deren Kern die Aitchison-Distanzberechnungsfunktion „aDist“ aus dem Paket „robCompositions“ (Templ, Hron und Filzmoser 2011) ist.

## 5.3 Multivariate statistische Methoden

### 5.3.1 Profilanalysen-und -vergleiche

Um Messdaten unterschiedlicher Standorte oder Perioden hinsichtlich der Ähnlichkeit ihrer Zusammensetzung zu untersuchen und zu gruppieren, bedient man sich in der Regel der Clusteranalyse unter Verwendung geeigneter Distanzmaße. Entsprechende Routinen, auch für Kompositionsdaten, sind in *R* implementiert und wurden für die hier berichteten Arbeiten in Auswertungsroutinen eingearbeitet, die eine flexible Einspeisung von selektierten Daten-Subsets (nach Stoffklassen, Kompartiment, Ort, Stationsklassifizierung, Saison, etc.) erlauben und standardisierte graphische Darstellungen der Berechnungsergebnisse ausgeben.

### 5.3.2 Clusteranalysen

Clusteranalysen unterteilen einen zu analysierenden Datensatz in Gruppen von Beobachtungen („Proben“), deren Mitglieder sich untereinander ähneln, während die Gruppen voneinander stärker verschieden sind. Für diese Abgrenzung werden alle Variablen der Einzeldatensätze („gemessene Stoffe“) zusammen verwendet. Hierzu kommen in der Regel Distanzmaße zum Einsatz, die den Abstand zwischen jedem Paar von Beobachtungen quantifizieren. Nach Erstellung dieser Distanzmatrix werden die Beobachtungen entsprechend ihrer Distanzen zueinander gruppiert („Clustering“).

Sowohl für die Distanzmaße, als auch für die Methode der Clustering steht eine Reihe von Optionen zur Verfügung. Für metrische Daten (wie im vorliegenden Fall) wird zumeist die „euklidische Distanz“ ermittelt, die bei Kompositionsdaten der Aitchison-Distanz entspricht. Als Clustermethode wird die Vorgehensweise nach „ward“ verwendet, die darauf basiert, die in den gebildeten Clustergruppen jeweils vorhandene Gesamtvarianz zu minimieren.

Bei der Clusteranalyse von KH-Profildaten werden nur solche Datensätze berücksichtigt, deren Anzahl an fehlenden Messwerten (NA-Werte) gering genug ist, um eine Verzerrung der Profile zu minimieren. Die dafür gewählten Bedingungen sind:

PCDD/F:

- ▶ Summe NAs im Kongenerenspektrum maximal = 3
- ▶ Summe NAs im Homologenspektrum maximal = 2

PCB:

- ▶ Summe NAs im dl-PCB-Kongenerenspektrum maximal = 2
- ▶ Summe NAs im Indikator-PCB-Kongenerenspektrum maximal = 1
- ▶ Summe NAs im Homologenspektrum maximal = 5

Datengruppen, die die jeweilige Bedingung nicht erfüllen, werden komplett auf „NA“ gesetzt. Datensätze, die dadurch für alle Komponenten nur noch NA-Werte enthalten, werden aus dem Unterdatensatz entfernt. Das auf den ersten Blick hoch angesetzte Ausschlusskriterium von maximal 5 Fehlwerten für PCB-Homologe trägt dem Umstand Rechnung, dass von den zehn PCB-Homologen MonoCB und DiCB in keiner Messung vorliegen, NonaCB und DecaCB nur in wenigen Datensätzen. Für das Gros der PCB-Daten bedeutet das Kriterium somit maximal eine erlaubte Fehlstelle der üblicherweise gemessenen Komponenten im Homologensatz.

### 5.3.3 Multidimensionale Skalierung

Zusätzlich zur Clusteranalyse werden die Daten einer Multidimensionalen Skalierung (MDS) unterworfen, die auf einer der Hauptkomponentenanalyse ähnlichen Eigenwert-Berechnung beruht und zu einer zweidimensionalen „Landkarte“ führt, in der Objekte mit großer Distanz größere geometrische Abstände aufweisen als ähnliche Objekte. Dieses MDS-Diagramm kann mittels der in *R* verfügbaren „clusplot“-

Funktion mit dem Ergebnis der Clusteranalyse kombiniert werden, die die zu abgegrenzten Clustergruppen gehörenden Beobachtungen durch Ellipsen kenntlich macht. Zur Anwendung dieser Funktion wird die mittels Aitchison-Distanzen erstellte Distanzmatrix verwendet, die auch der Clusteranalyse zu Grunde liegt.

#### 5.3.4 Distanzen mittlerer Profile

Analog zu der „bottom-up“ Vorgehensweise der Clusteranalyse, bei der durch Berechnung der Distanzen zwischen Messwerten zueinander ähnliche Einzelbeobachtungen zu Gruppen zusammen sortiert werden, können auch „top-down“ zunächst Gruppen (z.B. nach Ortslage, Messort-Kategorie, Messperioden) definiert werden und deren Ähnlichkeit durch Berechnung der Distanzen mittlerer Profile untersucht werden.

In der vorliegenden Studie wurde dazu folgendes, in der R-Umgebung durchgeführtes Verfahren verwendet:

- a) Erzeugung je einer Datenmatrix mit den KH-Profilen für zwei zu vergleichende interessierende Datengruppen
- b) Bereinigung der Daten durch Entfernen von Beobachtungen, die zu viele nicht gemessene Einzelwerte („NAs“) enthalten (s. vorhergehenden Abschnitt)
- c) Berechnung des medianen Durchschnittsprofils für jede Gruppe, sowie der 10%- und 90%-Perzentilwerte
- d) Vereinigung der medianen Durchschnittsprofile in eine gemeinsame Matrix
- e) Zuweisung der Kompositionsdaten-Eigenschaft
- f) Berechnung der Distanzmatrix (Aitchison-Distanz)

Analysen, die mit unterschiedlich zusammengesetzten Datengruppen (z.B. nur Kongenere oder nur Homologe) durchgeführt werden, sind allerdings hinsichtlich der Absolutwerte der errechneten Distanzen nicht vergleichbar. Eine Bewertung der Distanzen kann daher nur innerhalb des jeweiligen Profilbezugs-systems, also jeweils separat für Kongeneren- bzw. Homologenprofil erfolgen.

### 5.4 Faktoranalyse und Rezeptormodellierung

Faktoranalysen und Rezeptormodellierung werden häufig im Bereich der Luftreinhaltung angewandt, um Informationen über Schadstoffquellen zu erhalten. Auf Methoden dieser Art wird immer dann zurückgegriffen, wenn nur wenige oder keine Informationen über die konkret relevanten Schadstoffquellen und ihre Emissionszusammensetzung vorliegen.

#### 5.4.1 Faktoranalyse

Eine Faktoranalyse bildet aus den beobachteten Variablen (z.B. gemessene Stoffe) zusammengehörende Gruppen („latente Variablen“, „Faktoren“), indem den Variablen ein für jeden Faktor unterschiedlicher Koeffizient (die „Faktorladung“) zugeordnet wird. Die Faktorladungen werden als Gewichtungskoeffizienten auf die beobachteten Werte (z.B. Konzentrationen) angewendet. Die Summe aus den so gewichteten Werten ergibt den modellierten Konzentrationswert für die latente Variable („Faktor-Score“). Die Koeffizienten werden dabei so optimiert, dass die Summe der Faktor-Scores die Summe der gemessenen Werte möglichst gut modelliert. Dabei können die Faktorladungen positive und negative Werte annehmen; letztere sind im Zusammenhang mit physikalischen Daten allerdings nicht interpretierbar, was die Faktoranalyse zunächst auf qualitative Aussagen begrenzt.

Ein weiteres wesentliches Problem bei der Faktoranalyse ist darin gegeben, dass a priori nicht bekannt ist, wie viele Faktoren zur sinnvollen Modellierung der Beobachtungen notwendig und hinreichend sind. Die Faktoranalyse selbst ist für diese Festlegung grundsätzlich nicht in der Lage.

Für die Lösung oder zumindest Begrenzung dieses Problems existieren eine ganze Reihe statistischer Testverfahren (Wilson and Cooper 2008) die letztlich alle darauf hinauslaufen, die Zahl an Faktoren zu bestimmen, ab der kaum noch zusätzliche Information aus dem vorhandenen Datensatz extrahiert werden kann. Bekannt ist insbesondere der „Scree-Plot“, der durch eine Hauptkomponentenanalyse der Messdaten

erstellt wird. Die für die Hauptkomponenten erhaltenen Eigenwerte werden dabei gegen die Zahl der Hauptkomponenten (HK) aufgetragen. In der Regel fällt die so erhaltene Kurve mit zunehmenden HK steil ab und geht ab einer bestimmten HK-Anzahl in einen zur x-Achse asymptotischen Verlauf über. In der konventionellen Scree-Plot Auswertung wird dieser „Kurven-Knickpunkt“ visuell bestimmt und so die Anzahl der aufzulösenden Faktoren ermittelt. Damit enthält diese Auswertung einen unvermeidlich subjektiven Schritt.

Modernere Verfahren versuchen, diesen Schritt zu objektivieren. Für diese sogenannten „erweiterten Scree-Plots“ werden gleichzeitig eine Faktoranalyse und eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Anschließend wird dieselbe Analyse für zwei weitere Datengruppen berechnet: zum einen für eine exakt gleich große, aber nur mit zufallsverteilten Daten gefüllte Matrix, und zum anderen mit einer Reihe von Matrizen, die durch wiederholtes „Bootstrapping“ aus den Messdaten generiert werden. Der Verlauf der Eigenwerte dieser randomisierten Datengruppen ist naturgemäß flacher. Die Faktorenanzahl, an der sich die Messdaten-Kurve mit einer der Vergleichskurven schneidet, wird als Punkt interpretiert, an dem der Informationsgehalt weiterer Faktoren nicht mehr von zufälligen Einflüssen unterscheidbar ist. Die Zahl an Faktoren, bei der die Messwert-Scree-Kurve noch gerade oberhalb der Vergleichskurven liegt, hat daher die maximale Aussagekraft für die jeweils analysierten Daten. In der Regel liefert der Vergleich über die Faktoranalyse eine etwas höhere Anzahl an von Zufallswerten unterscheidbaren Faktoren als die Hauptkomponentenanalyse. Weitere Informationen können dem R-package „Psych“ (Revelle 2014) entnommen werden.

### 5.4.2 Rezeptormodellierung

Das Ziel einer Rezeptormodellierung ist es, sowohl die Emissionsprofile der Schadstoffquellen als auch deren quantitativen Anteil an der gesamten gemessenen Stoffmasse zu bestimmen. In der vorliegenden Studie kommt das in den letzten Jahren im Bereich der Quellenzuordnung von luftgetragenen Schadstoffen, insbesondere von Feinstaub, am häufigsten verwendete Modell (Viana, et al. 2008) der Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF) zum Einsatz, das Mitte der 1990er Jahre von P. Paatero (Paatero and Tapper 1994) entwickelt wurde. Kürzlich durchgeführte internationale Vergleiche (Belis, et al. 2014) haben die gute Eignung der PMF zur Quellenidentifizierung und -quantifizierung erneut unterstrichen.

Auch die PMF baut auf der Faktoranalyse auf. So wird die gemessene Masse bzw. Konzentration verschiedener Stoffe auf eine feste, vorgewählte Anzahl von Faktoren verteilt. Mithilfe eines least-square-fit werden dann sowohl die Faktorprofile als auch die Faktorbeiträge (quantitative Bestimmung) so optimiert, dass damit die Messwerte möglichst gut wiedergegeben werden können.

Die PMF stellt eine speziell auf positive, und damit physikalisch sinnvoll interpretierbare Lösungen eingeschränkte Variante der Faktoranalyse dar. Neben dieser Eigenschaft nutzt die PMF zusätzlich die Datenunsicherheit als Gewichtungsfaktoren bei der Suche nach der optimalen Anpassung zwischen Modell und gemessenen Daten. Datenwerte mit höherer Unsicherheit können dabei in weiteren Grenzen modelliert werden, ohne die modellintern zu minimierende Zielfunktion zu stark zu beeinflussen. Dieser Vorteil der PMF gegenüber der üblichen Faktorenanalyse stellt zugleich ein Problem dar: Die Unsicherheiten der Messdaten müssen bekannt sein bzw. sinnvoll abgeschätzt werden können.

Die Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF) ist als Rezeptormodell etabliert (Viana, et al. 2008) und zählt neben der Hauptkomponentenanalyse (PCA) zu den am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Quellenidentifizierung. Im Gegensatz zur PCA liefert sie direkt auch quantitative Quellbeiträge, während die meisten PCA-basierten Studien lediglich eine qualitative Zuordnung zu Quellprozessen ergeben.

- ▶ PMF-Studien zu PCDD/F und/oder PCB liegen insbesondere für die Belastung von Sedimenten vor (z. B. Bzdusek and Christensen 2006, Uchimiya, Arai and Masunaga 2007, White, et al. 2014); Publikationen zu atmosphärischen Einträgen sind noch vergleichsweise selten und konzentrieren sich auf PCB. In kaum einer der im Rahmen dieser Studie recherchierten Literaturbeispiele wird nur das limitierte Stoffspektrum der regulativ relevanten PCDD/F- und PCB verwendet, da die hiermit zu

erzielenden Ergebnisse mangels quellspezifischer Marker zwangsläufig begrenzt sind (Masunaga, Yao, et al. 2003).

- ▶ Ein jüngeres Beispiel ist die Untersuchung von Kiefernadel-Extrakten, für die sechs PCDD/F und zwei PCB-Quellfaktoren ermittelt werden (Tian, et al. 2008). Für PCDD/F werden neben drei nicht klar zugeordneten „Verbrennungs“-Faktoren auch der Autoverkehr, Pentachlorphenol, und eine sekundäre Aluminiumschmelze identifiziert. Die beiden PCB-Faktoren entsprechen unterschiedlichen technischen Arochlor-Mischungen. Während die Identifizierung für PCDD/F durch visuellen Abgleich mit Literatur-Profilen erfolgt, vergleichen die Autoren die PCB-Profile anhand eines Distanzmaßes (kleinste quadratische Abweichungen).
- ▶ Mit einer PMF-basierten Modellierung der PCDD/F-Sedimentprofile mit erweiterten Stoffspektren (62 chromatographische Peaks) wurden z. B. neben einigen nicht-atmosphärischen Quellen lediglich zwei Faktorprofile dem luftgetragenen Eintrag zugeordnet und dadurch die Dominanz der atmosphärischen Deposition für den Eintrag von PCDD/F in die Ostsee ermittelt (Sundqvist, et al. 2010.).
- ▶ Auf atmosphärische PCB wurde die PMF erstmals in einer Studie zur Identifizierung der Quellprozesse und Emissionsregionen in Camden/Philadelphia (Du and Rodenburg 2007) eingesetzt, wobei ein breites Spektrum von 52 PCB Kongeneren verwendet wurde.
- ▶ Die PMF-Analyse einer Langzeit-Messreihe (12 Jahre, 329 Tagesmittel) von 59 gasgetragenen PCB-Kongeneren bzw. koeluierender Kongener-Gruppen erbrachte für Chicago ein Modell mit fünf Faktoren, von denen lediglich zwei durch Vergleich mit Profilen technischer PCB (Arochlor) als Primäremissionen interpretiert wurden. Die übrigen Faktoren wurden anhand ihrer zeitlichen Trends, Temperaturabhängigkeiten und lokalen, die PCB-Emissionen beeinflussenden Maßnahmen möglichen Emissionsprozessen (z. B. Bau/Abrissvorgängen) zugeordnet.
- ▶ Kürzlich publiziert wurde eine Studie, in der die neue Version der EPA PMF 5.0 zur Analyse von PAHs und gasförmigen PCBs verwendet wird, die in den Jahren 2009 und 2010 an 40 Orten in der Türkei mittels Passivsammler gemessen worden sind (Aydin, et al. 2014.) Anhand einiger hoch auf die Faktoren ladenden Marker-PCB in den 35 Kongenere umfassenden Spektren identifizieren die Autoren die sekundäre Stahlproduktion, Kohle-/Holzverbrennung und Verdunstung technischer PCB als wesentliche Quellen.

Eine typische Quellenzuordnung mittels PMF besteht aus einer definierten Abfolge von Arbeitsschritten (Belis, et al. 2014):

- a) Beschaffung der zur Datenauswertung geeigneten Messdaten.  
Optimal sind Daten, die die durch die zeitliche Fluktuation unterschiedlicher Quellbeiträge verursachte Varianz der Zusammensetzung abbilden. Dies bedeutet, dass nach Möglichkeit sowohl kurzzeitige Variationen der Quellbeiträge aufgrund meteorologischer Gegebenheiten (großräumige und lokale Windrichtung, Windgeschwindigkeit) und aufgrund der ggf. vorhandenen zeitlichen Variation der Emissionsstärke (z. B. Tagesgang der Verkehrs- bzw. Hausbrandaktivitäten) in den Daten wie auch Langzeit-Variationen (saisonale Unterschiede) erfasst sein sollten.  
Weiterhin sollten möglichst viele für einzelne Quellen spezifische Marker-Komponenten vorhanden sein, da anhand dieser die Identifizierung der Faktorprofile vorgenommen wird.
- b) Beschaffung bzw. Evaluierung der Messdaten-Unsicherheiten.  
Im optimalen Fall werden die Unsicherheiten bereits bei der Erhebung der Messdaten ermittelt, indem entsprechende begleitende Messungen und Analysen (z. B. durch Blindwerte und Mehrfachbestimmungen, Vergleichsanalysen mit verschiedenen Verfahren, Laborvergleiche) durchgeführt werden
- c) Beschaffung/Messung von Hilfsdaten für die Interpretation und Zuordnung der Faktoren.  
Hierzu zählen weitere Schadstoff-Messdaten, die nicht direkt in die PMF-Modellierung

- einfließen, meteorologische Messwerte und ggf. auch rückwärts modellierte Luftmassentrajektorien, aber auch Indikatoren für Quellaktivitäten wie z.B. Verkehrszählraten.
- d) Durchführung der PMF-Modellierung mit den unter a) und b) zusammengestellten Mess- und Unsicherheitsdaten.
- Wie bei der herkömmlichen Faktoranalyse benötigt auch die PMF eine Vorgabe der Faktoranzahl. Üblicherweise wird daher die Modellierung mit einer Reihe von verschiedenen Faktorzahlen durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen auf der Basis von modellinternen Kriterien, vor allem aber anhand der Möglichkeit, die ermittelten Faktoren plausibel interpretieren zu können (Markerkomponenten, zeitliche Verläufe, Saisonalität). Treten dabei Probleme in der Datenstruktur zu Tage, wird die Matrix entsprechend überarbeitet, z. B. indem die Unsicherheiten einzelner Komponenten vergrößert oder bestimmte auffällige Datensätze eliminiert werden. In manchen PMF-Varianten („constrained PMF“) ist es möglich, Faktorprofile zu „säubern“ indem die Profilanteile wenig wahrscheinlicher Komponenten herabgesetzt bzw. für typische Komponenten festgelegt werden. Die Entscheidung, wie die Modellierungsparameter zu ändern sind, beruht letztlich auf der Expertise des Modellanwenders und ist zwangsläufig zu einem guten Teil subjektiv. Dieses iterative Vorgehen wird in der Regel mehrfach durchlaufen bis die größte Zahl plausibel erklärbarer Faktoren als Lösung ermittelt ist.
- e) Weitere „Beweissammlung“ durch Windrichtungs- und/oder Trajektorienauswertungen, Korrelation der Faktorbeiträge (Zeitreihen) mit den zusätzlichen Hilfsdaten.

Für die Interpretation der erhaltenen Faktorprofile als „Quellprofile“ besteht die grundlegende Annahme, dass die Massenbilanz der einzelnen Komponenten zwischen der Emissionsquelle und dem Messort erhalten bleibt, es also zu keiner wesentlichen Änderung des emittierten Stoffprofils durch z.B. chemische Reaktionen in der Atmosphäre kommt. Diese Annahme und auch die zuvor angegebenen optimalen Randbedingungen für eine PMF-Modellierung werden zumeist nicht vollständig erreicht. Oft gibt es Beschränkungen im Stoffspektrum oder in der Probenanzahl (z.B. wegen hoher Analysekosten). Defizite hinsichtlich der Probenanzahl können ggf. die Aussagen nur auf bestimmte Perioden beschränken; nicht messbare/gemessene Markersubstanzen reduzieren die Auflösungskraft des Faktormodelles und führen zu schlechter interpretierbaren Mischfaktoren.

Anhand der vorstehenden Ausführungen wird bereits deutlich, dass die für die vorliegende Studie verfügbaren PCDD/F und PCB-Daten in mehreren Aspekten suboptimal waren:

- ▶ Die Daten lagen als Monatsmittelwerte vor; lediglich für die hessischen Messorte existierten Messungen mit Probenahmezeiten von drei Tagen, die aber um der Gleichbehandlung willen mit allen anderen Messdaten ebenfalls zu „Monatsmitteln“ zusammengefasst wurden. Da innerhalb eines Monats zwar eine Hauptwindrichtung vorliegen kann, aber immer auch kürzere Perioden mit anderen Windrichtungen vorkommen, werden windrichtungsabhängige Variationen in der Zusammensetzung der Proben maskiert. Eine Zuordnung der ermittelten Faktoren zur mittleren monatlichen Windrichtung kann zudem in die Irre führen, wenn die Haupteinträge durch Luftmassen aus anderer Richtung antransportiert werden.
- ▶ Die Stoffspektren wurden in den Messprogrammen nicht zum Zwecke der Quellenidentifizierung, sondern zur Ermittlung der Belastung und der Gesamttoxizität erhoben. Daher orientierte sich die Auswahl bei den PCDD/F an den toxisch relevanten 2,3,7,8-Kongeneren und bei den PCB an den dl-PCB, bzw. zur Abschätzung der Gesamtbelastung mit PCB an den 6 Indikator PCB. Von den 210 unterschiedlichen PCDD/F-Kongeneren wurden somit nur 17 gemessen; bei den PCB waren es 18 von insgesamt 209 Kongeneren. Die ggf. zusätzlich gemessenen Homologensummen (Tetra- bis OctaCDD/F (10 Messwerte) bzw. Mono bis DecaCB (maximal 12 Messwerte)) lieferten zwar weitere, insgesamt aber unspezifische Informationen.

Immerhin standen aber für Messorte mit längeren Zeitreihen eine für die PMF ausreichende Anzahl an Beobachtungen zur Verfügung. In Fällen, wo kürzere Messreihen für regional zusammengehörende und hinsichtlich der Belastung vergleichbare Messorte vorlagen, konnte eine ausreichende Zahl von Beobachtungen auch durch Zusammenfassen der Messreihen erzielt werden.

### 5.4.3 Vorgehensweise zur PMF-Modellierung in dieser Studie

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde die von der US-amerikanischen Umweltbehörde bereitgestellte EPA PMF 3.0 <sup>6</sup> verwendet. Die Vorwahl einer für den jeweiligen Datensatz jeweils sinnvollen Faktorenzahl erfolgte durch den erweiterten Scree-Plot. In der praktischen Anwendung wurde die Quellenzuordnung in mehreren Arbeitsschritten durchgeführt:

- ▶ Zunächst wurden die Messdaten in eine mit dem PMF-Programm kompatible Form gebracht. Hierzu war es notwendig, alle Messwertlücken und ggf. vorhandene Nullwerte zu beseitigen und mit Schätzwerten zu schließen. Dazu wurde eine Datenimputierungsroutine aus dem R-Paket „robCompositions“ (Templ, Hron and Filzmoser 2011) verwendet, die fehlende Werte durch die entsprechenden Mediane der „nächsten Nachbarn“ ersetzt (KNNa-Methode). „Nächste Nachbarn“ sind dabei diejenigen Datensätze, die zu dem zu ergänzenden Datensatz die geringsten Distanzen aufweisen, wobei wiederum die Aitchison Distanz (euklidische Distanz im Kompositionsdatenraum) als Metrik verwendet wurde. Nach der Datenimputierung wird überprüft, wie hoch der prozentuale Anteil an geschätzten Daten in einer Beobachtung ist, und Beobachtungen mit mehr als 50% imputierter Daten eliminiert.  
Die Zahl bzw. der prozentuale Anteil und ggf. auch die Anordnung der zu imputierenden Werte können einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis der PMF haben. Modellrechnungen, die mit unterschiedlichen Datensätzen und verschiedenen Imputations-Verfahren durchgeführt wurden, ergaben gute Übereinstimmungen der abgeleiteten PMF-Faktoren bis etwa 5% Fehlwertanteil. Konzentrieren sich viele dieser Fehlwerte in wenige Variablen, so kann es auch bei diesem Fehlwertanteil noch zu deutlichen Unterschieden im PMF-Profil kommen. Vor der PMF- Durchführung wurde dies daher jeweils überprüft. Variablen (Stoffe), für die insgesamt mehr als 50% Schätzwerte vorliegen (als Summe der durch BGN ersetzten und der imputierten Werte), wurden von der PMF-Modellierung ausgeschlossen. Ebenso wurden Beobachtungen eliminiert, für die ein Teilprofil (Kongenerer oder Homologe) komplett fehlt.
- ▶ Zusätzlich zu der Messwertmatrix musste eine Unsicherheitsmatrix (in absoluten Konzentrationen) erstellt werden, die jedem Messwert einen in der PMF-Modellierung verwendeten Gewichtungsfaktor zuteilt. Bereits in der Aufbereitung der Grunddaten wurden entsprechende Unsicherheitswerte generiert, wobei für Messwerte oberhalb bzw. unterhalb der BGN relative Unsicherheiten von 40% bzw. 100% angesetzt wurden. Die im vorangegangenen Arbeitsschritt durch Imputation geschätzten Daten erhielten eine relative Unsicherheit von 400%, um ihren Einfluss auf das Faktorenmodell zu marginalisieren.
- ▶ Mit der so erstellten Messwertmatrix wurde in einem dritten Schritt eine Vorabbestimmung der sinnvoll auflösbaren Faktoren durchgeführt. Dies erfolgte mit sogenannten „erweiterten Scree-Plots“, die als R-Routinen im Paket „Psych“ (Revelle 2014) verfügbar sind.
- ▶ Nach Ermittlung der geeigneten Faktorenzahl wurde die eigentliche PMF-Modellierung mit dem Modell EPA PMF3.0 durchgeführt. Die damit erzeugten Ergebniswerte wurden erneut in **R** eingelesen und mit eigens dazu erstellten Routinen weiterbearbeitet und ausgewertet. Insbesondere wurden die Faktorprofile in eine mit den Emissionsdaten vergleichbare Form gebracht.

<sup>6</sup> Im Frühjahr 2014 hat die US EPA die Version 5.0 des Programmes veröffentlicht (Zwischenversionen waren nicht allgemein zugänglich). Da zu diesem Zeitpunkt bereits etliche Routinen programmiert worden waren, die die von der EPA-PMF 3.0 erzeugten Output-Dateien verarbeiten, war eine Umstellung auf die neuere Software mit vertretbarem Aufwand nicht möglich. Für eine Modellierung wurden nachträglich die Faktorprofile und –beiträge verglichen und nur minimale, zu vernachlässigende Unterschiede gefunden. Der Basis-Algorithmus der EPA-PMF hat sich daher in der neuen Version nicht signifikant verändert.

- ▶ Im letzten Schritt wurden schließlich durch eine Distanzanalyse die ermittelten Faktorprofile auf ihre Ähnlichkeit mit einer Auswahl an möglichen Emissionsprofilen geprüft. Dies geschah, wie im Kapitel 5.2 beschrieben, unter Nutzung der Aitchison-II-Distanz und ggf. Anwendung der Limitierung von sehr geringen Profilanteilen auf 0,01%.

## TEIL B

### 6 Auswertung der Emissionsdaten

Anhand gemessener Emissionsprofile können die aus Immissions- oder Depositionsdaten mittels Rezeptormodellierung ermittelten virtuellen Quellprofile mit realen Quellen/Emittenten in Verbindung gebracht und so ggf. die Herkunft der gemessenen Belastungen identifiziert werden. Idealerweise sollten dazu Emissionsquellen aus der Region des jeweiligen Messortes zur Verfügung stehen. Alternativ kann mit anlagen- bzw. prozesstypischen Emissionsprofilen (Leitprofilen) gearbeitet werden, sofern sich solche aus verfügbaren Emissionsdaten ableiten lassen.

Daher wurden die im Rahmen dieses Projektes zur Verfügung gestellten und ergänzten Emissionsdaten daraufhin untersucht, ob sich derartige Klassifizierungen durchführen lassen.

Eine zusammenfassende Bestandsaufnahme aller im Rahmen dieser Studie zusammengetragenen Emissionsprofile und der Standorte der Anlagen (soweit bekannt) sind in Kapitel 4.2.2 bzw. Abbildung 1 aufgeführt; die Liste der Emissionsdaten findet sich im Anhang 2.

Für jede Anlage wurden zwei Kennkürzel vergeben, die im Folgenden verwendet werden. Das erste Kürzel folgt der Codierung, die auch für die Immissions- und Emissionsdaten angewendet wird, mit der Abfolge des Kürzels für das Land (bei Daten, die im Ausland erhoben wurden) bzw. Bundesland und einer laufenden Nummer, die (soweit bekannt) den Standort der Anlage kennzeichnet. Unterschiedliche Anlagen, die in der gleichen Gemeinde lokalisiert sind, werden durch angehängte Kleinbuchstaben unterschieden. Um Verwechslung mit Immissions/Depositionsmessorten zu vermeiden, enthalten die Emissionsbezeichnung zusätzlich den Einschub „EMI“.

Diese zweite Kurzbezeichnung enthält neben einer laufenden Nummer eine Information zu Branche oder Anlagentyp und ggf. zu Brennstoff bzw. prozessierter Stoff, gemäß der Struktur

Nr - Branche/Typ - Brenn/Prozessstoff.

Dabei kamen folgende Abkürzungen für Typen bzw. Brennstoffe zur Anwendung:

Tabelle 16: Kürzel zur branchen- bzw. prozessbezogenen Kennzeichnung der Emissionsdaten

Branche/Typ	Erläuterung	Brenn/Prozessstoff	Erläuterung
Chem	Chem. Industrie		
Glas	Glasherstellung		
Feu	Feuerungsanlagen	H, R, P, KM	Holz, Reststoffe, Papier, Klinikmüll
K	Kaminofen	H, K, Kk, Bk	Holz, Kohle, Koks, Braunkohle
Krem	Krematorien		
M	Metallindustrie	Fe, FeEaf, NE, Sf, Al, Cu,	Eisen&Stahl, Fe-Schrott (Lichtbogenofen), Nichteisen-Metalle, met. Oberflächenbeschichtung, Aluminium, Kupfer
Rein	Chem. Reinigung		
Schr	Schredder		
So	Sonstige	Zem, Asph, Ziegel	Zement, Asphalt, Ziegelton; ohne Zusatz: Räucheranlage

## 6.1 PCDD/F Emissionen

### 6.1.1 Übersicht

Schwerpunktmäßig waren Emissionsprofile aus den Bundesländern NW, ST und in geringerem Umfang auch aus SN verfügbar. Die in NW untersuchten Anlagen konzentrierten sich dabei hauptsächlich auf den Industriestandort Duisburg, wohingegen im Osten der Bundesrepublik Daten für Anlagen vorhanden waren, die vermehrt innerhalb eines Gebietes westlich und nordwestlich von Leipzig bzw. im südlichen Teil von ST lokalisiert waren.

Zeitlich gesehen, wurden 62% der PCDD/F-Emissionsmessungen vor dem Jahr 2000, 22% zwischen 2000 und 2005, sowie 11% nach dem Jahr 2005 durchgeführt. Bei weiteren 5% der Messungen war das genaue Datum nicht bekannt. Innerhalb des PCDD/F-Emissionsdatensatzes lagen nur für 16 Anlagen Messungen aus mehreren Jahren und nur für die Bundesländer NW und ST vor. Speziell in ST wurden in den 90er Jahren in aufeinanderfolgenden Jahren die Emissionsprofile von mehreren Anlagen ermittelt, während die zeitlich aufeinanderfolgenden Messungen an Anlagen in NW zwischen 2000 und 2010 durchgeführt wurden.

### 6.1.2 Profilvergleiche durch Distanz- und Clusteranalysen

#### 6.1.2.1 Zeitliche Variabilität der Emissions-Profile

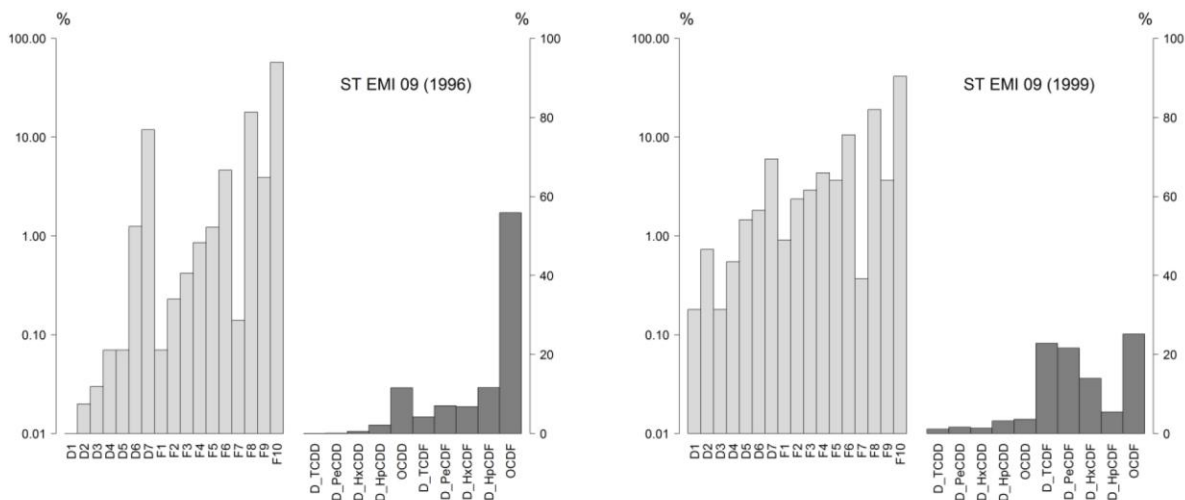
An den Beispielen von drei unterschiedlichen Anlagen der Eisen- und Stahl bzw. Nichteisen (NE)-Metallindustrie lassen sich aufgrund der wiederholten Emissionsmessungen die Auswirkungen von Emissionsminderungsmaßnahmen auf die Konzentrationen und Emissionsprofile dieser Anlagen illustrieren. Abbildung 12 bis Abbildung 14 geben einen Überblick über die Abnahme der emittierten PCDD/F Konzentration sowie eventuelle Änderungen im Emissionsprofil der Anlagen im zeitlichen Verlauf.

Der deutlichste Rückgang der gemessenen Konzentration zwischen zwei Messintervallen erfolgte bei der Anlage zur Gewinnung von Roheisen- oder Nichteisenrohmetallen am Standort Mansfelder Land zwischen 1996 und 1999 (Abbildung 12). Die Aitchison-Distanzen bestätigen den visuellen Eindruck verhältnismäßig großer Unähnlichkeit der entsprechenden Emissionsprofile von 1996 und 1999. Gleiches gilt für die Wälzanlage (Abbildung 13), deren Emissionen im Vergleich zu der ersten Messung zwar stark zurückgegangen sind, offenbar aber auf dem geringeren Niveau stärkeren Schwankungen unterliegt, die sich auch in entsprechenden Profilverschiebungen auswirken.

Im Gegensatz dazu ähneln sich die zu verschiedenen Zeitpunkten erhobenen Emissionsprofile der Sinteranlage (Abbildung 14). Die Distanzwerte sind entsprechend geringer. Auch bei dieser Anlage wurde eine deutliche Reduktion der PCDD/F Konzentration erreicht, wobei die vorgenommenen Reduktionsmaßnahmen die Emissionsprofile der Anlagen nur in geringem Maß geändert haben.

Diese Beispiele machen deutlich, dass Reduktionsmaßnahmen und Instandhaltungsmaßnahmen eine drastische Änderung des Emissionsprofils zur Folge haben können, aber nicht zwangsläufig haben müssen. Dies hat natürlich Auswirkungen auf die Nutzung solcher Profile zur Quellenidentifizierung, wenn Immissions- und Emissionsmessung zeitlich weit auseinander liegen.

Abbildung 12: PCDD/F-Emissionsprofile einer Anlage zur Gewinnung von Roheisen- oder Nichteisenrohmetallen am Standort Mansfelder Land in Sachsen-Anhalt aus den Jahren 1996 und 1999

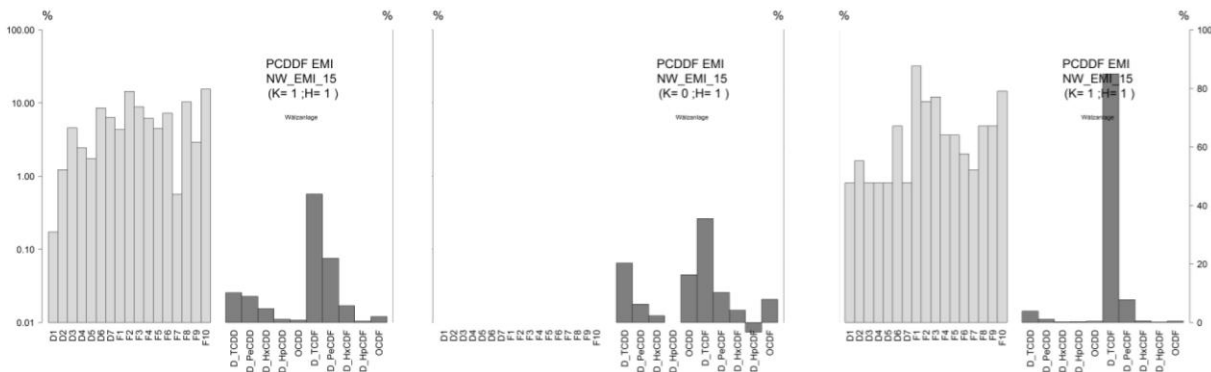


1996: Summe PCDDF: 2313 ng/m<sup>3</sup>

1999: Summe PCDDF: 1,2 ng/m<sup>3</sup>

Aitchison-Distanzen:  
**7,3/5,6/4,3**  
 (Gesamt-/Kongeneren-/Homologenprofil)

Abbildung 13: PCDD/F-Emissionsprofile einer Wälzanlage am Standort Duisburg in NRW aus den Jahren 2000, 2005 und 2008



2000  
 Summe PCDDF: 48 ng/m<sup>3</sup>

2005  
 Summe PCDDF: 0,04 ng/m<sup>3</sup>

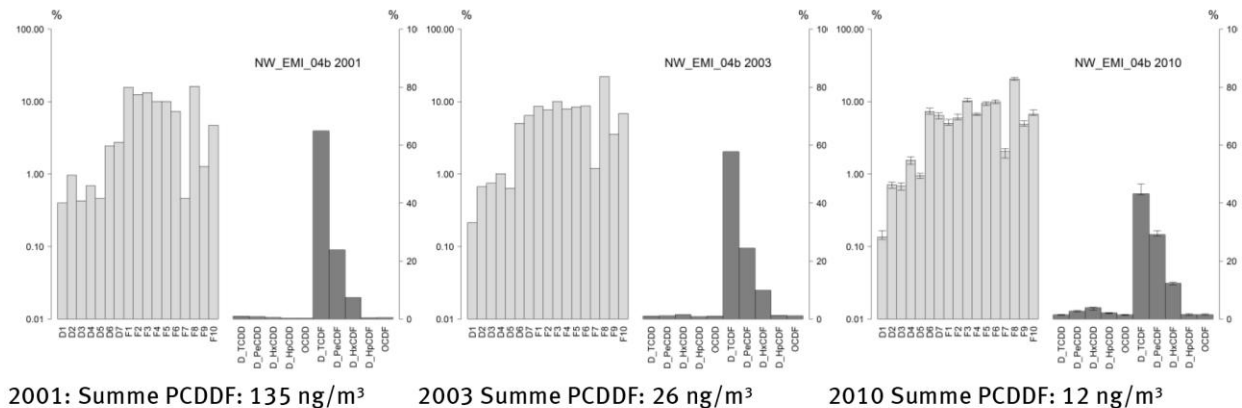
2008  
 Summe PCDDF: 0,7 ng/m<sup>3</sup>

Aitchison-Distanzen:  
 -/-/4,5  
 (Gesamt-/Kongeneren-  
 /Homologenprofil)

Aitchison-Distanzen:  
 -/-/4,6  
 (Gesamt-/Kongeneren-  
 /Homologenprofil)

Kongenerenprofil der Messung aus 2005 enthielt für PCDD nur Messwerte kleiner BG

Abbildung 14: PCDD/F-Emissionsprofile einer Sinteranlage am Standort Duisburg in NRW aus den Jahren 2001, 2003 und 2010



Aitchison-Distanzen:  
**3,2/2.5/1.0**  
 (Gesamt-/Kongeneren-  
 /Homologenprofil)

Aitchison-Distanzen:  
**1.8/1.3/1.3**  
 (Gesamt-/Kongeneren-  
 /Homologenprofil)

Anhand der in Abbildung 12 bis Abbildung 14 dargestellten Emissionsprofile kann noch eine weitere Limitierung des Emissionsdatensatzes verdeutlicht werden. Im links dargestellten Emissionsprofil in Abbildung 14 und auch im rechten Diagramm der Abbildung 13 sind Bereiche mit konstanten Anteilen im Kongeneren-Profil zu erkennen, das sich in der Form deutlich von den anderen gezeigten Emissionsprofilen unterscheidet. Dies ist bedingt durch Messwerte, die in den Messberichten auf ganze Zahlen gerundet worden sind. Ähnliche Glättungen des Profils treten auch auf, wenn vermehrt BGN anstelle von Messwerten berichtet wurden.

### 6.1.2.2 Profilunterschiede zwischen Anlagen gleichen Typs

Die gute zeitliche Konstanz der Profile für die Eisenerz-Sinteranlage ließ die Vermutung zu, dass auch die Profildifferenzen zwischen verschiedenen Anlagen dieses Typs (also verschiedenen Sinterbändern mit getrennter Abgasführung bzw. Sinteranlagen, die an verschiedenen Standorten stehen), gering sein könnten.

Die Clusteranalyse aller verfügbaren Einzelmessungen mit komplettem Stoffspektrum (Aitchison-Distanz, Gesamtprofil) bestätigte grundsätzlich diese Vermutung. Aus dem in Abbildung 15 gezeigten Dendrogramm ist zunächst eine Abspaltung der Profile für die Anlage NW\_EMI\_03 von allen anderen Profilen ersichtlich (Cluster1). Dies ist sinnvoll, da diese spezielle Sinteranlage kein Eisenerz, sondern NE-Metalle enthaltene Stäube prozessiert, wodurch offenbar ein von den Anlagen der Eisen- und Stahl-Industrie signifikant verschiedenes PCDD/F-Stoffspektrum freigesetzt wird. Das MDS-Diagramm (Abbildung 16, ca. 72% erfasste Varianz) lokalisiert diese im Cluster CL-1 zusammengefassten Messungen entsprechend deutlich abseits von den anderen.

Abbildung 15: PCDDF-Emission; Dendrogramm für die Emissions-Daten von Sinteranlagen

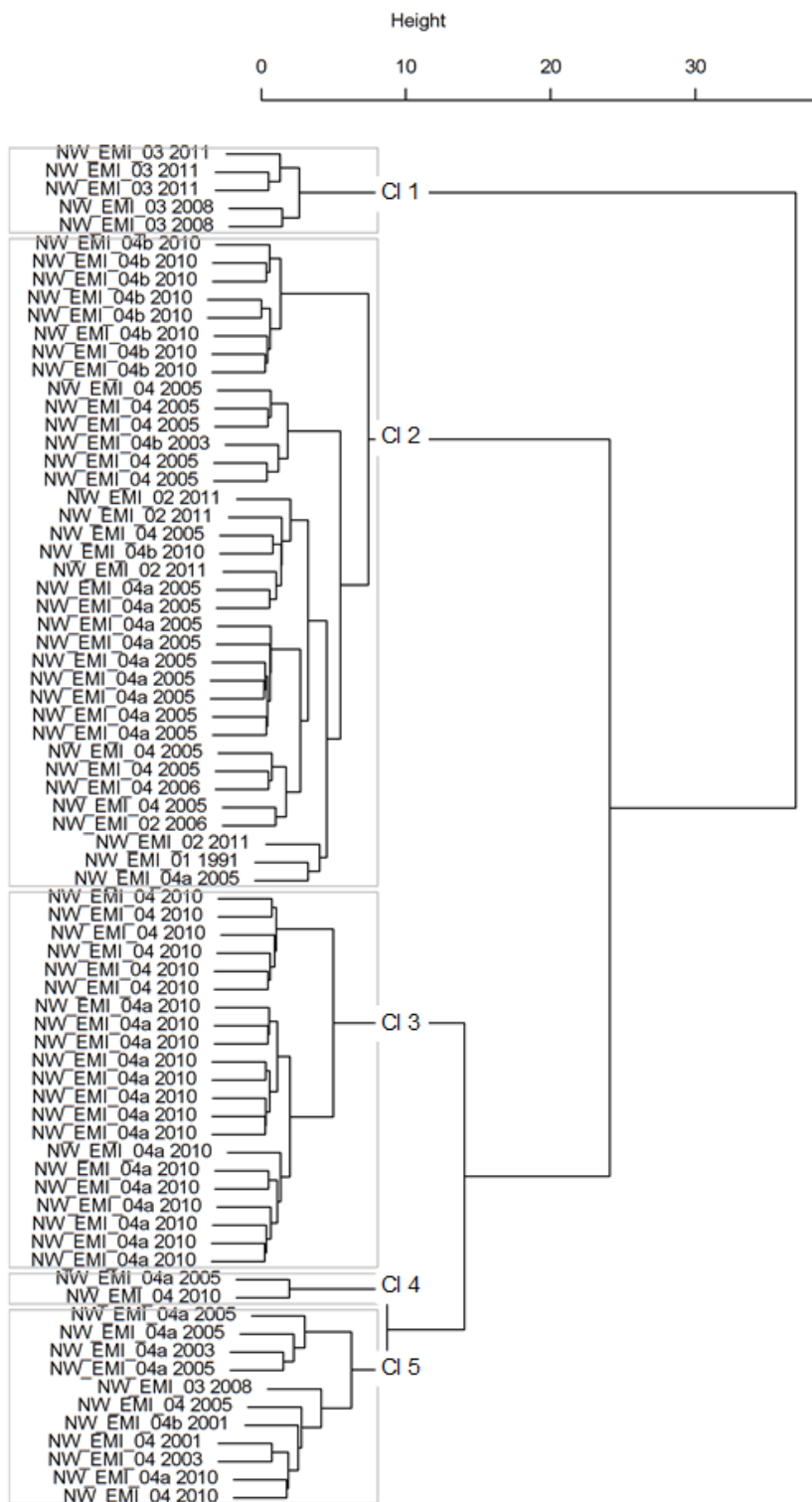
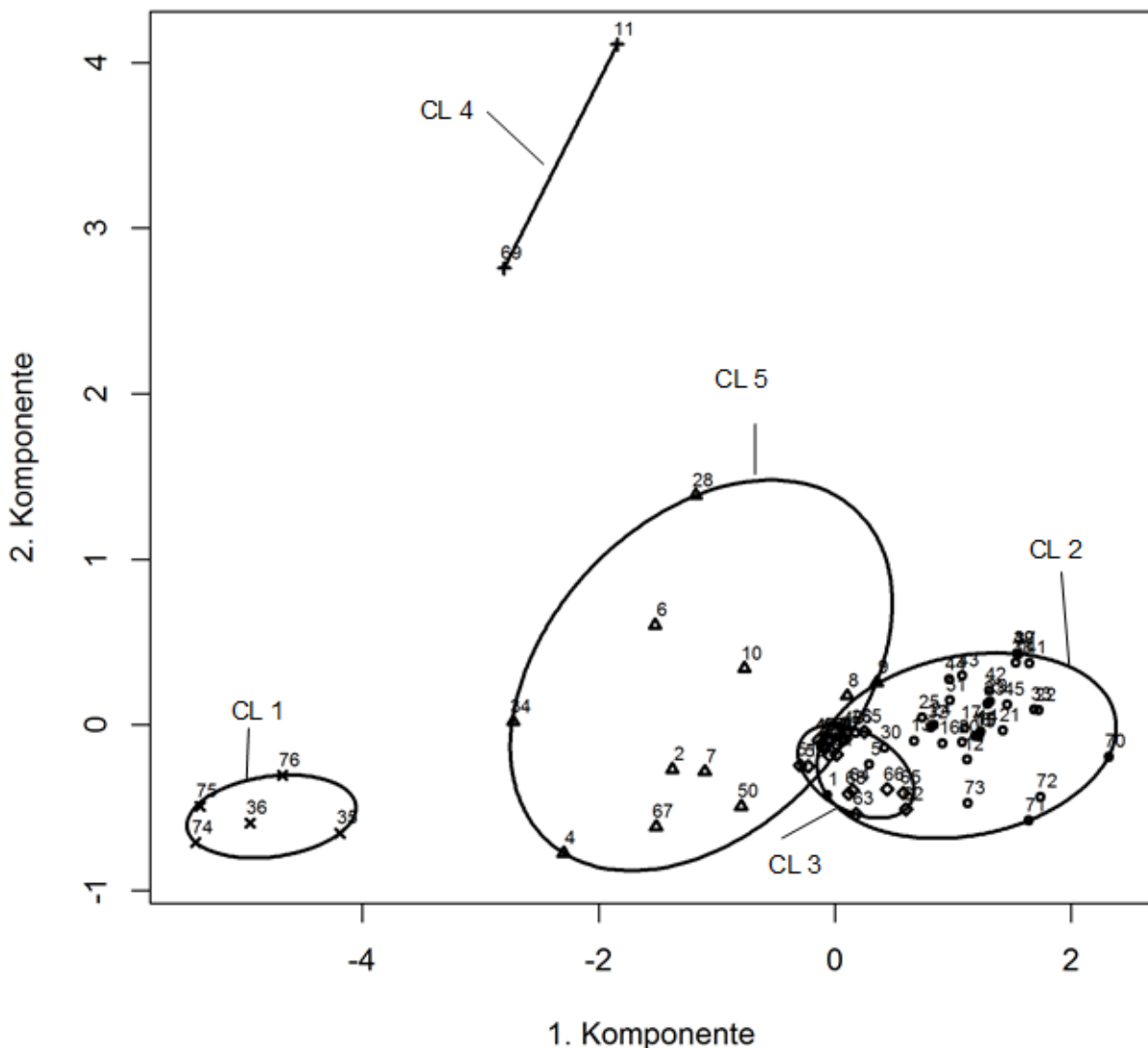


Abbildung 16: PCDDF-Emission; MDS-Diagramm für die Emissionsdaten von Sinteranlagen



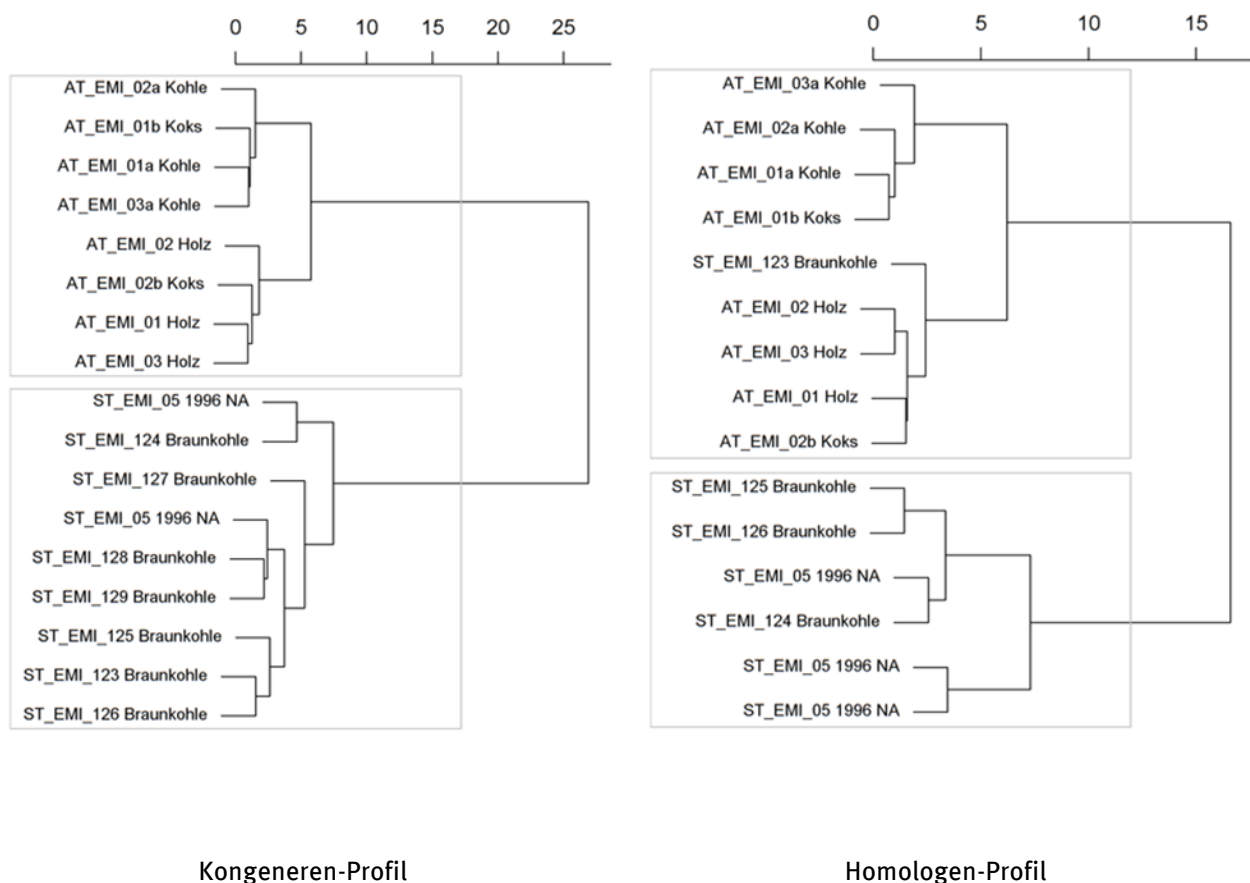
Die verschiedenen Eisenerz-Sinteranlagen bilden auf noch hohem Distanzniveau drei weitere größere und einen kleinen, aus nur 2 Messungen bestehenden Cluster (CL2 bis CL5). Die kleine Messwertgruppe (CL4) ist ebenfalls im MDS-Diagramm klar von der Mehrheit der Daten separiert. Die beiden Messungen weisen die geringsten OCDD-Anteile aller hier betrachteten Profile auf. Cluster 5 umfasst Daten unterschiedlicher Sinteranlagen für verschiedene Jahre und bildet im MDS-Diagramm eine vergleichsweise stark streuende Gruppe. Cluster 2 und Cluster 3 schließlich, obwohl im Dendrogramm auf hohem Distanzwert voneinander abgegrenzt, überlappen sich im MDS-Koordinatensystem. Innerhalb dieser beiden größeren Clustergruppen sortieren sich die Profile in der Regel nach Anlage und Messjahr. Das heißt, die Variation der Profile zwischen den innerhalb einer Kampagne durchgeführten Wiederholungsmessungen ist zumeist gering genug, um doch noch Messungen unterschiedlicher Kampagnen voneinander unterscheiden zu können. Um die Information über die zeitliche Entwicklung der Profile und der Standortabhängigkeit beizubehalten, wurden daher trotz der insgesamt großen Ähnlichkeit aller Sinteranlagenprofile die Anlagen nach Standort und Jahr der Messung zusammengefasst und für jede dieser Gruppierungen das mediane Profil weiterverwendet.

Als ein von den Sinteranlagen deutlich verschiedener Anlagentyp wurden noch Hausbrandfeuerstätten, die mit unterschiedlichen Brennstoffen betrieben werden, sowie industrielle Holzfeuerungsanlagen betrachtet. Für beide Anlagenklassen waren nur wenige Original-Messdaten aus Deutschland verfügbar, die Profile wurden daher überwiegend der Literatur entnommen und sind im Anhang 2 grafisch dargestellt.

Abbildung 17 zeigt eine Clusteranalyse aller verfügbaren Profile für Hausbrandfeuerungen. Die Daten stammen einerseits aus dem Messprogramm des österreichischen Umweltbundesamtes (Thanner and Moche 2002), andererseits aus dem Dioxinuntersuchungsprogramm des LAU Sachsen-Anhalt (Ehrlich 1996). Wegen partiell fehlender Teilprofile (Kongenerenprofil bei einer Messung für ST\_EMI\_05, Homologenprofil bei ST\_EMI\_128/129) erfolgte die Analyse jeweils getrennt bezogen auf die Teilprofile.

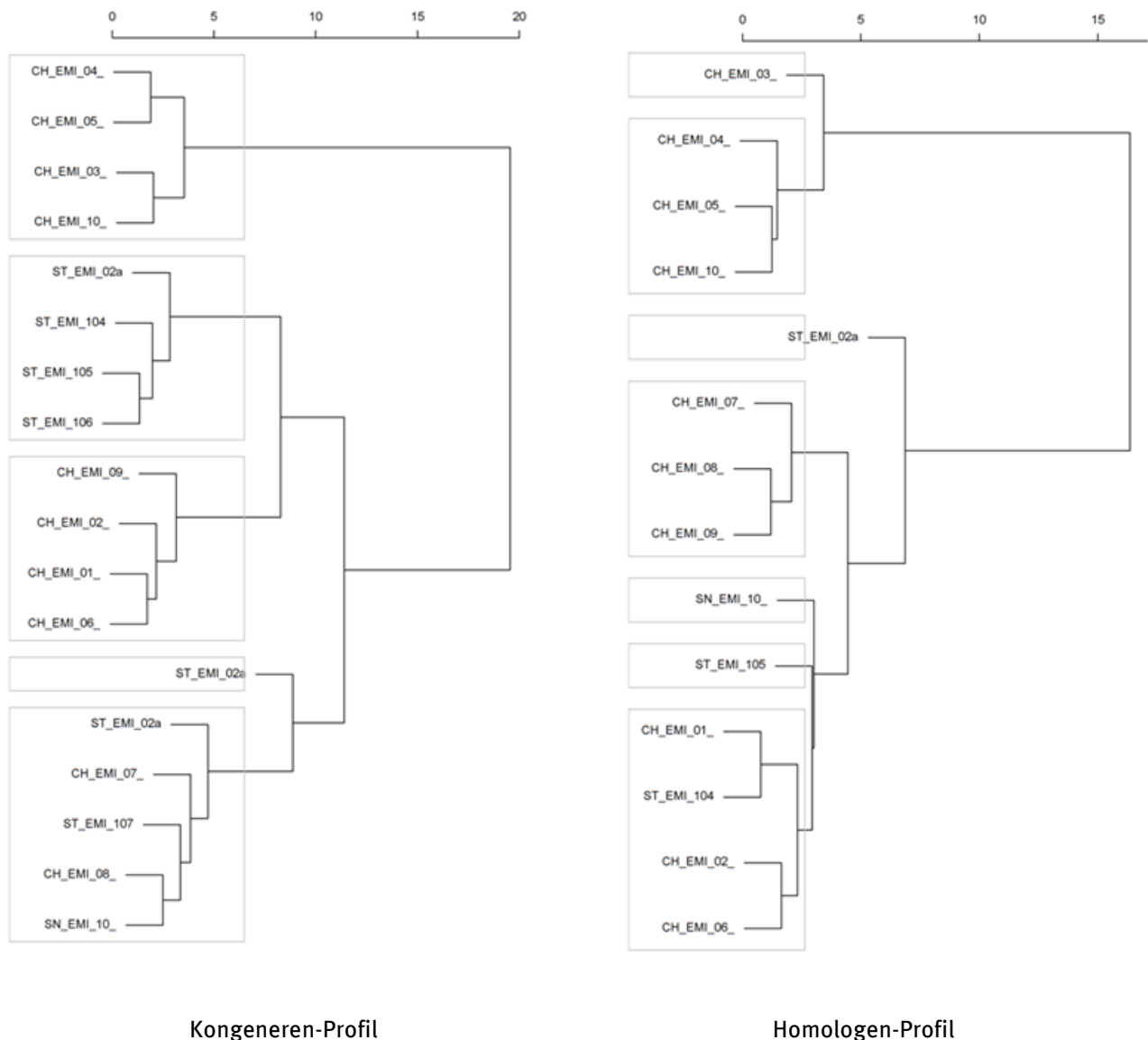
In beiden Varianten teilt die Clusteranalyse die Daten in zwei diesen Messprogrammen entsprechende Hauptgruppen ein. Da zwischen diesen Gruppen sowohl die Ofentypen als auch die verwendeten Brennstoffe variieren, bleibt die wesentliche Ursache für die Unterschiede in den Profilen unklar. Innerhalb des österreichischen Clusters kristallisieren sich allerdings zwei Untercluster heraus, die hauptsächlich die Emissionsprofile beinhalten, bei denen entweder die Brennstoffe Kohle und Koks oder aber Holz benutzt wurden. Ein Datensatz für Koks, der zusammen mit den Daten für Holzverbrennung clustert, zeigt aber, dass für jeden Brennstoff ein Variationsbereich möglich ist, der zu einer Überlappung der jeweiligen Emissionsprofile führen kann. Dies zeigt sich auch im Dendrogramm der Homologenprofil-Distanzen an der Zuordnung einer Braunkohle-Messung zu den Holz-/Kohle Daten. Bei den Messungen in Sachsen-Anhalt wurden unterschiedliche Typen von Braunkohle eingesetzt, woraus sich die Art der Gruppierung erklären kann.

Abbildung 17: PCDDF-Emission; Dendrogramme für die Emissions-Daten von Hausbrandanlagen



Daten für industrielle Holzfeuerungen konnten z. T. der POP-Dioxin-Datenbank entnommen werden (ST\_EMI\_02a, SN\_EMI\_10, Messjahre 1997-1998) und wurden durch Messungen aus dem „Anlagenbezogenen Dioxinmessprogramm 1995/1996“ (Ehrlich 1996) sowie mit Literaturwerten für Schweizer Anlagen (EMPA 2000) ergänzt. Auch bei den industriellen Holzfeuerungsanlagen erfolgt eine Clusterung im Wesentlichen nach der Datenherkunft, nur einige Profile aus ST mischen sich unter die Schweizer Messungen (Abbildung 18). Auffällig ist die große Distanz zwischen den drei Profilen für die Anlage ST\_EMI\_02a (unterschiedliche Messjahre: 1997, 1998, 1999), ein weiteres Beispiel für den starken Einfluss, den Betriebsbedingungen und Brennstoffzusammensetzung auf das Emissionsprofil einer Anlage haben können.

Abbildung 18: PCDDF-Emission; Dendrogramm für die Emissions-Daten von Holzfeuerungsanlagen



### 6.1.2.3 Hauptkomponentenanalyse aller vollständigen Emissionsprofile

Ergebnisse einer Kompositionsdaten-Hauptkomponentenanalyse derjenigen PCDD/F-Emissionsprofile mit weitgehend komplettem Stoffspektrum (N=89) sind in Abbildung 19 gezeigt (wenige fehlende bzw. Werte  $\leq 0$  wurden dabei durch 0,01%-Anteile ersetzt). Die ersten zwei Hauptkomponenten (HK) umfassen dabei knapp 60% der Varianz; 90% Varianz werden erst durch acht Hauptkomponenten abgedeckt.

Die Auftragung der Scores für die ersten beiden HKn zeigt eine Tendenz für Anlagen der Metallindustrie (*M*-) zur Positionierung in der linken Hälfte, während Anlagen, die fossile oder biogene Brennstoffe zur Energiegewinnung nutzen (*K*- für Kaminöfen, bzw. *Feu*- für Feuerungsanlagen und Kraftwerke) verstärkt im rechten Bereich anzutreffen sind. Von dieser generellen Tendenz gibt es allerdings eine Reihe von Ausnahmen und weiterhin einen großen Bereich im Zentrum des Plots, in dem sich Anlagen unterschiedlicher Klassifizierung finden. Die Profile für Pentachlorphenol-Verunreinigungen haben die höchsten Scores für die 1. Hauptkomponente.

Der Ladungs-Plot zeigt eine Auftrennung der PCDD/F in Dioxine und Furane bezüglich der 2. HK, wobei jeweils mit Zunahme der 1. HK auch der Chlorierungsgrad zunimmt. Die parallele Anordnung der beiden Stoffgruppen wird von OCDD, D7 und OCDF nicht beibehalten, was auf die Wirkung der PCP-Profile mit ihren extrem hohen Gehalten dieser Komponente zurückzuführen ist.

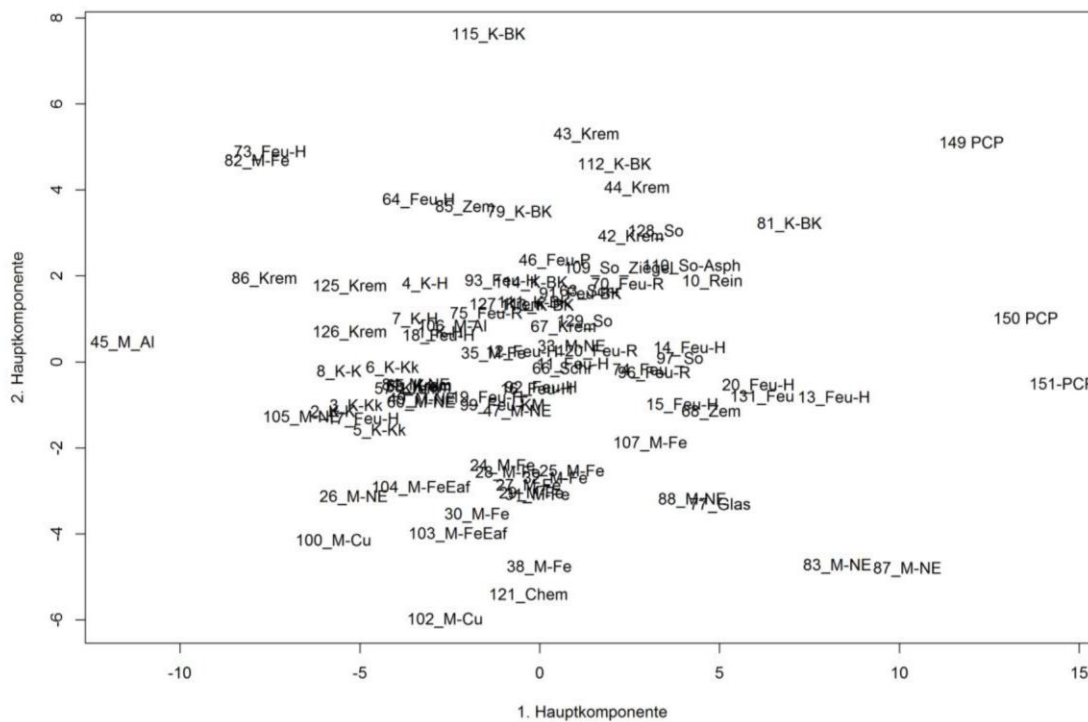
In der Kombination ergibt sich somit das Bild von verstärkten Emissionen niederchlorierter Furane im Fall der Anlagen aus der Metallindustrie, und höherchlorierter Dioxine bei Feuerungsanlagen.

Betrachtet man das Dioxin/Furan-Verhältnis im Homologenprofil (inkl. der 2,3,7,8-Kongeneren), so weisen lediglich 14 der so auswertbaren Emissions-Datensätze (N=101) einen Dioxin-Anteil von mehr als 50% auf. Dazu gehören neben PCP-Verunreinigungen einige der Krematorien sowie der „sonstigen“ Quellen (Asphaltmischanlage, Ziegelwerk, Räucheranlage, Chemische Reinigungen).

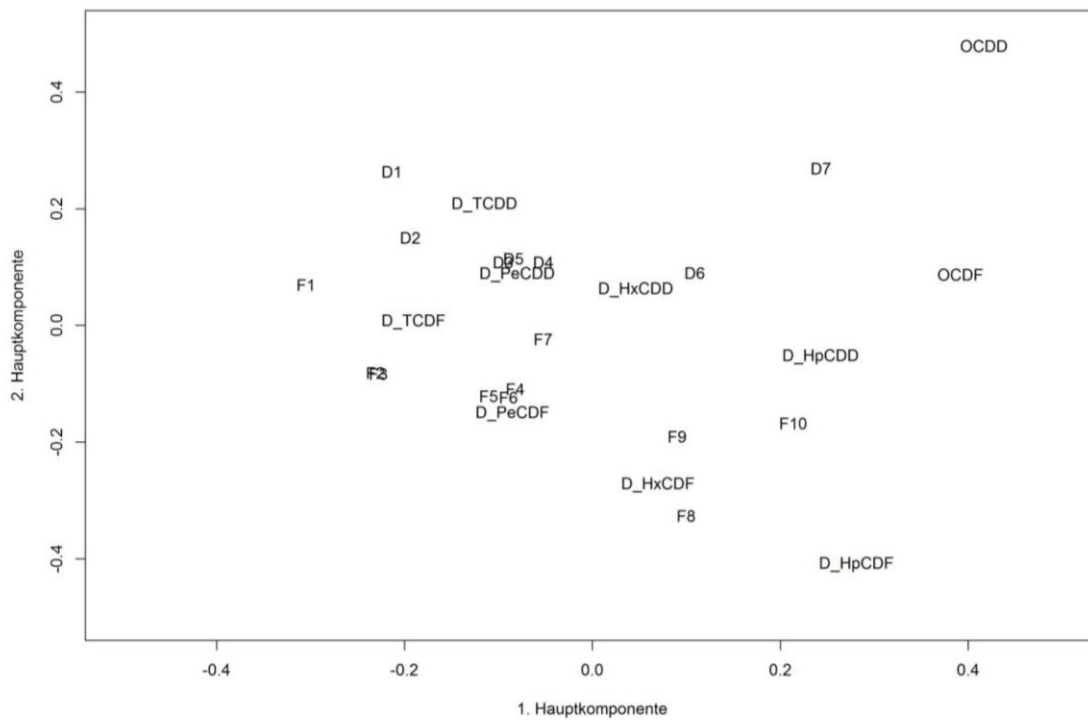
Die Anlagen, bei denen Emissionsprofile mit deutlich erhöhten Furan-Anteilen ( $> 80\%$ ) im Homologenprofil festgestellt wurden, sind hauptsächlich der Kategorie Metallindustrie (z.B. Sinteranlagen), aber auch vermehrt dem Bereich Hausbrand zuzuordnen. Dabei ist TCDF in der Regel die dominante Homologengruppe (Ausnahmen hiervon sind die Anlagen mit den Kürzeln 83\_M-NE, 87\_M-NE, 88\_M-NE und 77\_Glas, die sich im Quadranten rechts unten wiederfinden).

Anhand der Dioxin/Furan-Verhältnisse lässt sich demnach nicht klar zwischen industriellen und nicht-industriellen thermischen Quellen unterscheiden. Insgesamt gelang es, abgesehen von der klaren Abgrenzung der PCP-Profile, nicht, aus der Vielzahl der Einzelprofile Quelltyp-bezogene Durchschnittsprofile (Leitprofile) abzuleiten. Die weiteren Auswertungen wurden daher anhand der Einzelprofile durchgeführt.

Abbildung 19: PCDDF-Emission; Hauptkomponentenanalyse der Emissionsprofile (komplettes Stoffspektrum)



Scores



Ladungen

## 6.2 PCB Emissionen

### 6.2.1 Übersicht

Für PCB lagen insgesamt nur sehr wenige und kaum vollständige Emissionsprofile vor. Im Rahmen der Studie wurde daher versucht, weitere Profile zu ergänzen, was aber nur sehr begrenzt erfolgreich war. So konnten in Messberichten, die im Rahmen der regelmäßigen Anlagenüberwachung erstellt worden waren, keinerlei PCB-Messungen gefunden werden. PCB-Emissionen wurden und werden daher augenscheinlich nur anlassbezogen oder im Rahmen dedizierter Projekte erhoben, wie z. B. dem in den 90er Jahren durchgeführten Emissionsmessprogramm der LAU Sachsen-Anhalt (Ehrlich 1996). Darüber hinaus sind PCB-Emissionsprofile auch in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben, die sich aber in den letzten Jahren vor allem auf Messungen im asiatischen Raum konzentriert. Ob derartige Emissionsdaten auf europäische bzw. deutsche Anlagentypen- und betriebsweisen übertragbar sind, ist nicht ohne Weiteres einschätzbar. Dennoch wurden die gefundenen Profile der Datenbasis hinzugefügt.

Einen Überblick zu den für diese Studie verfügbaren PCB-Emissionsdaten gibt Anhang 2b.

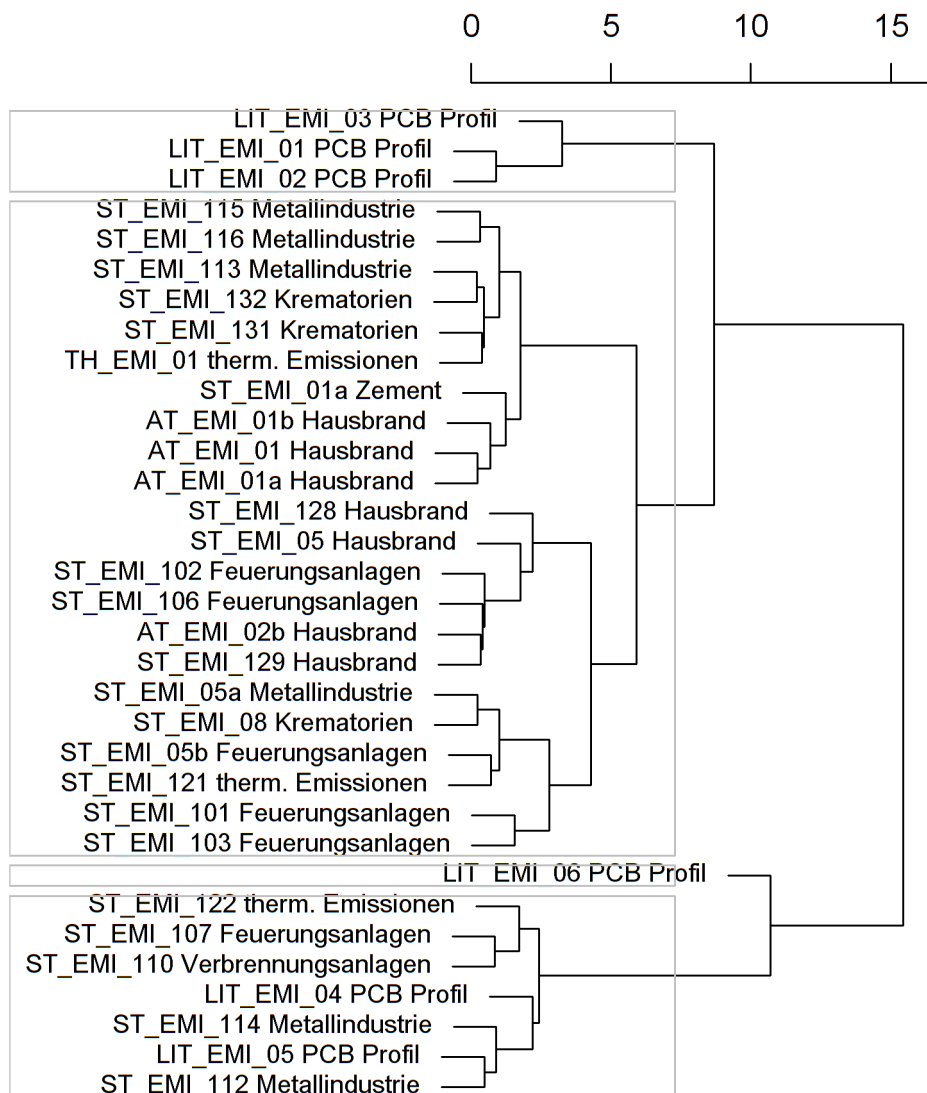
### 6.2.2 Profilvergleiche durch Distanz- und Clusteranalysen

Da die meisten Emissionsprofile hinsichtlich der dl-Kongenere und der PCB-Homologensummen lückenhaft sind, wurde die Ähnlichkeitsanalyse auf die Auswertung der Indikator-PCB-Profile beschränkt. Profile, die nur wenige Messwerte über der Bestimmungsgrenze aufweisen, wurden dabei nicht berücksichtigt, um eine Beeinflussung der Profile durch rein messtechnische/analytische Gegebenheiten zu minimieren.

Das Dendrogramm in Abbildung 20 zeigt, dass die Profile technischer PCB-Produkte (A30, A40, A50) einen eigenen Untercluster bilden. Die technischen PCB mit höherchlorierten Komponenten (A60 und T64) finden sich hingegen in der 3. Clustergruppe zusammen mit einigen thermischen Emissionsquellen. Im Gegensatz zu anderen technischen PCB-Produktprofilen weisen diese Profile im Bereich der Indikator-PCB weniger eindeutige Strukturen auf.

Generell sind alle anderen Clustergruppen aus Quellen unterschiedlicher Typen zusammengesetzt, so dass sich, wie schon bei den PCDD/F, aus der Ähnlichkeitsanalyse keine typischen, für bestimmte Quellkategorien repräsentativen Profile ableiten lassen.

Abbildung 20: Indikator-PCB-Emission; Dendrogramm für alle verfügbaren Emissions-Daten



Die Hauptkomponentenanalyse der Datensätze mit Indikator-PCB ist nur von begrenzter Aussagekraft. Wie der Score- bzw. Ladungsplot für die ersten beiden Hauptkomponenten (89% der Gesamtvarianz) in Abbildung 21 zeigt, dürften im Prinzip thermisch generierte Emissionen von solchen, die durch Freisetzung technischer PCB erzeugt werden, unterscheidbar sein. Die niederchlorierten PCB Clophen A30 und A40 zeigen negative Werte für beide Hauptkomponenten, die höherchlorierte Mischung A60 liegt im Bereich positiven Quadranten, A50 in der Mitte. Thermische Emissionsquellen sind überwiegend dazwischen angeordnet. Ausnahmen bilden mit Braunkohle betriebene Feuerungen bzw. Kaminöfen (79a/80a/81a\_K-BK bzw. 91a-Feu-BK), deren Emissionsprofile durch höhere Ladungen auf niederchlorierten PCB mit Schwerpunkt auf PCB28 bzw. PCB52 gekennzeichnet sind.

Auch die Hauptkomponentenanalyse für die dl-Kongeneren (Abbildung 22) zeigt keine klaren Typunterscheidungen. Neben einer Reihe von isolierten Einzelprofilen bestehen alle erkennbaren Gruppierungen aus jeweils unterschiedlichen Anlagenarten.

Abbildung 21: PCB-Emission; Hauptkomponentenanalyse der Emissionsprofile (Indikator-PCB)

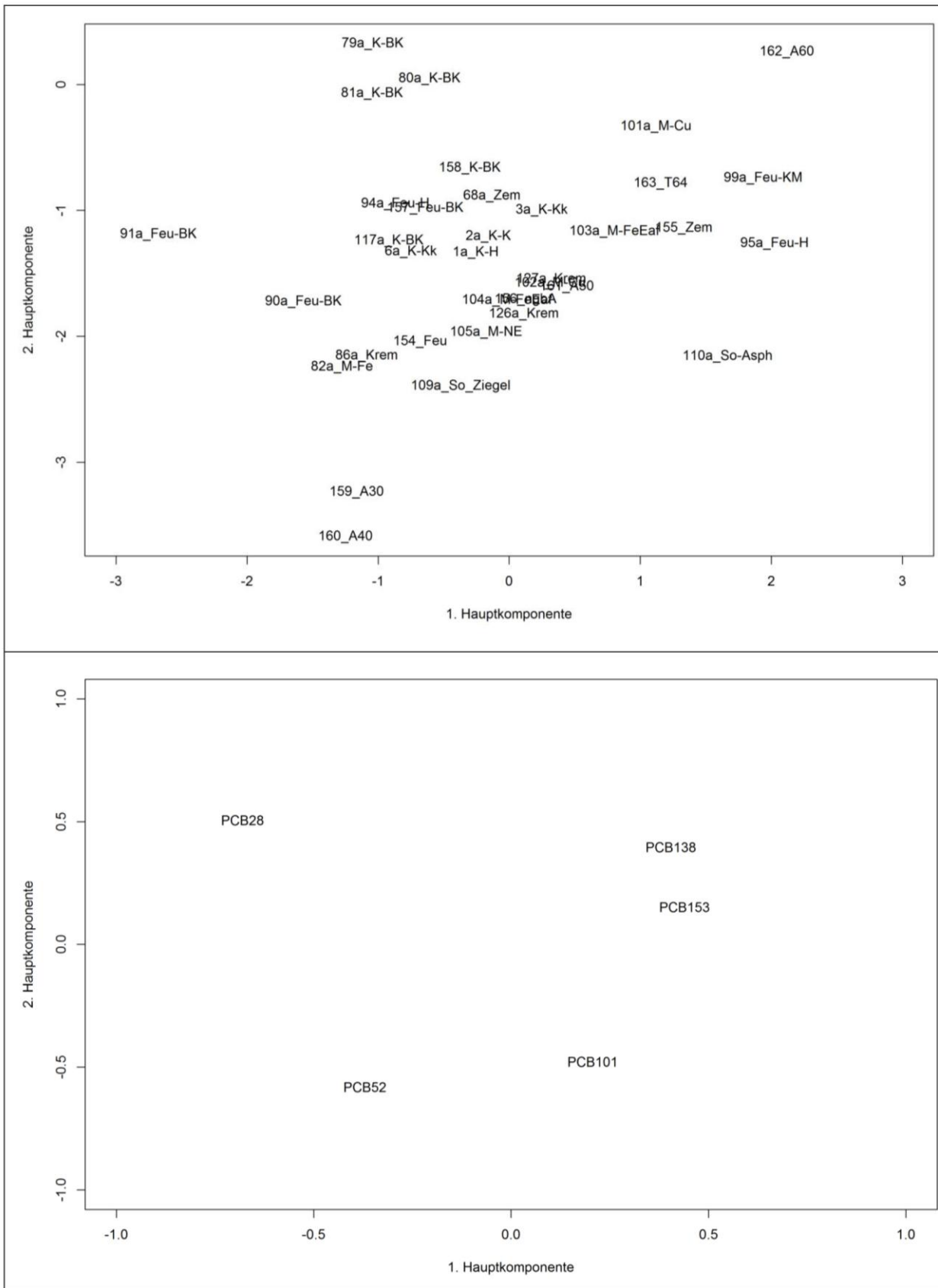
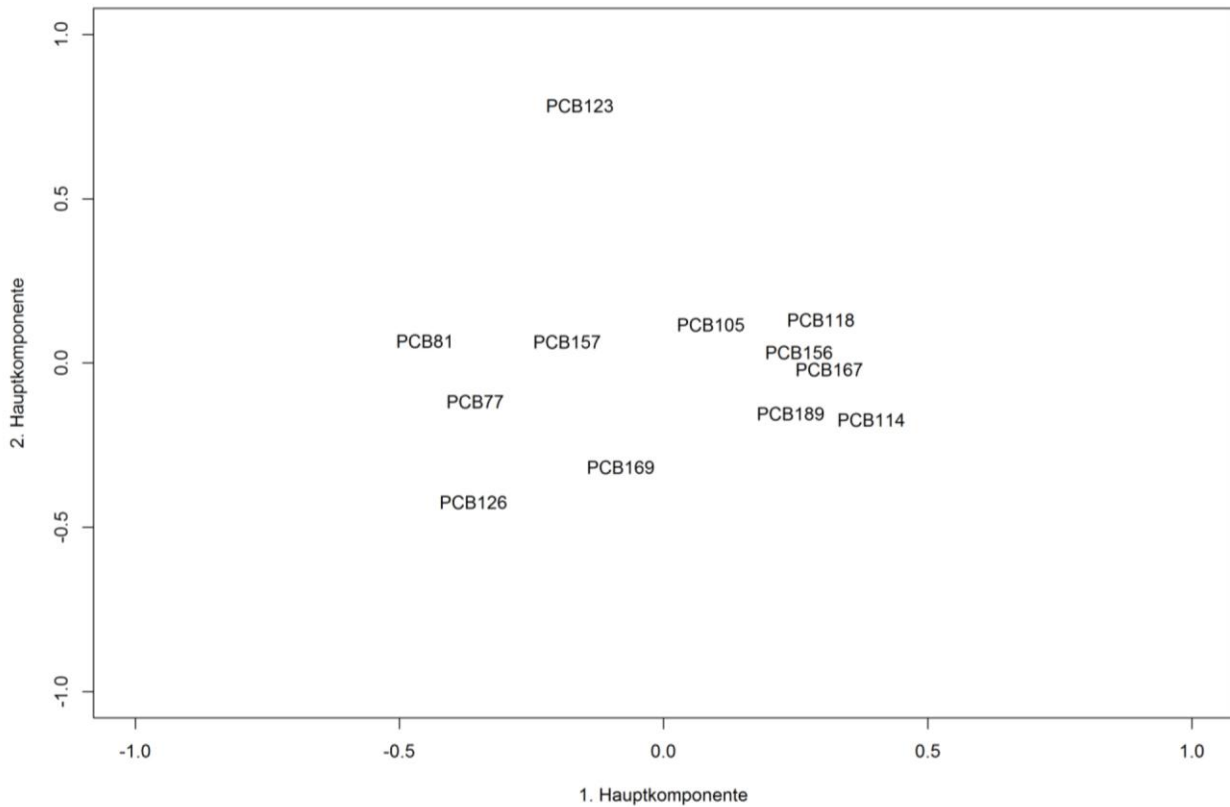
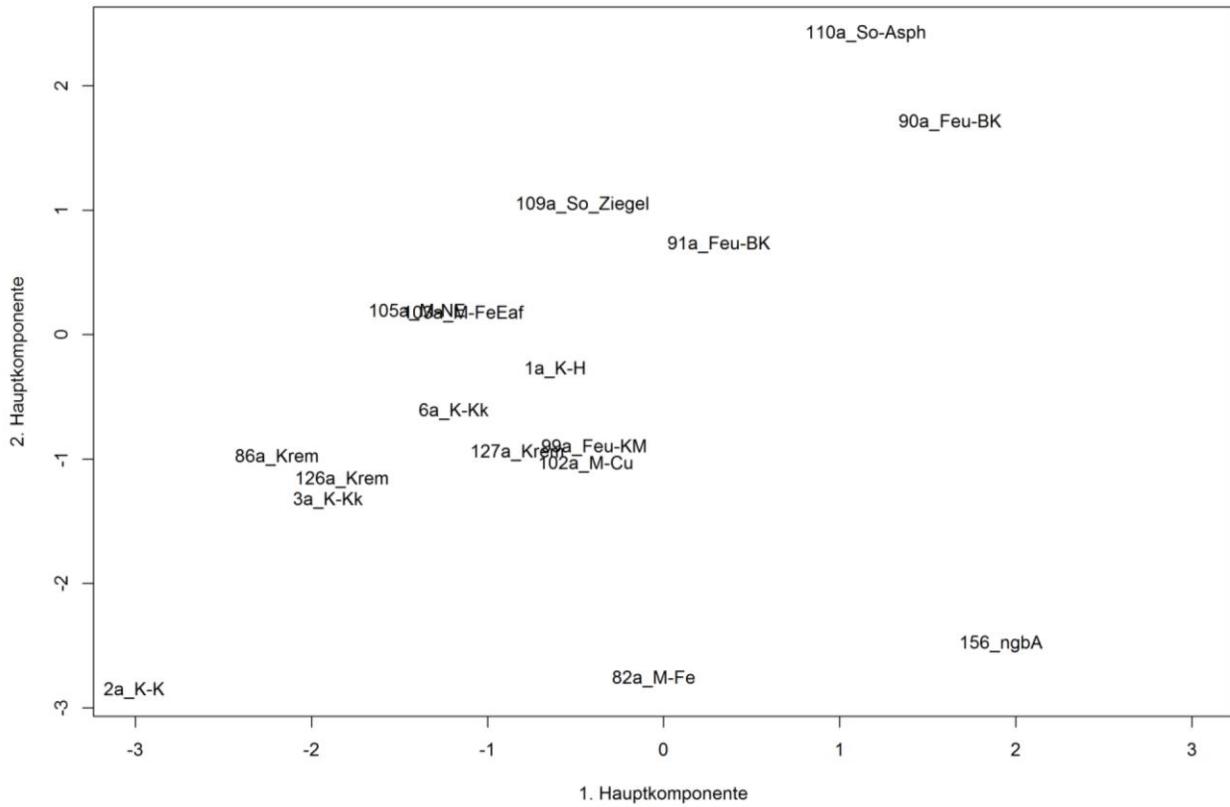


Abbildung 22: PCB-Emission; Hauptkomponentenanalyse der Emissionsprofile (dl-PCB)



## 6.3 Schlussfolgerungen Emissionsdaten

Zusammenfassend lassen sich für die Emissionsdaten folgende Feststellungen machen:

- ▶ Obwohl der Datenbestand erheblich erweitert wurde, ist die Anzahl verfügbarer Emissionsprofile immer noch stark beschränkt. Meist sind ein oder zwei mediane Profile pro Anlagentyp/Kategorie verfügbar, die nur wenige Regionen in der Bundesrepublik repräsentieren.
- ▶ Im Datenbestand wurde eine hohe Anzahl fehlender oder durch BGn ersetzte Einzelstoffmesswerte oder gerundete Messwerte festgestellt.
- ▶ Über 50 % der Emissionsprofile stammt aus den 90er Jahren und es ist fraglich, ob diese Profile denen heutiger Anlagen ähneln.
- ▶ Aktuellere Profile aus der regulären Emissionsüberwachung sind oft durch fehlende Werte bzw. BGn in ihrer Qualität als Vergleichsprofil eingeschränkt.
- ▶ In seltenen Fällen findet man standortunabhängige, konstante Profile für eine Anlagenart (z.B. Sinteranlagen); in der Regel liegt eine hohe Variabilität der Profile sowohl zwischen Anlagen ähnlichen Typs als auch zeitlich für dieselbe Anlage vor.
- ▶ Eine sektorbezogene oder auf Anlagentypen basierende Gruppierung der vorliegenden Emissionsprofile ist aufgrund der großen Variabilität auch zwischen anlagentechnisch ähnlichen Quellen nicht möglich. Daher wurden für die Auswertungen keine weiteren Aggregationen der Profile vorgenommen.

## 7 Quellenzuordnung für industriell belastete Messorte mittels PMF-Rezeptormodell (Fallstudie Duisburg)

Wie bereits im Methodenteil zum Thema „Faktoranalyse und Rezeptormodelle“ beschrieben, versuchen letztere aus den inneren Datenzusammenhängen mit Hilfe einer multivariaten Matrix von Schadstoff-Messwerten die dahinter verborgenen latenten Faktoren, sprich Emissionsprofile, zu extrahieren. Dabei werden a priori keine Informationen über tatsächlich vorhandene Emissionsprozesse benötigt und genutzt. Nach Durchführung einer derartigen Datenanalyse ist die Interpretation der erhaltenen Quellprofile auf Sekundärinformationen über vorhandene Emissionsprozesse, typische emittierte Stoffe, ihre vermutete Relevanz für die Belastung am Messort und ggf. ihre zeitliches Aktivitätsprofil sowie ihre räumliche Ausrichtung angewiesen. Hinsichtlich der stofflichen Emissionen sind vor allem auch solche Komponenten, die aus anderen Prozessen entweder in geringerem Umfang, und/oder in spezifischen Verhältnissen zu Begleitmissionen emittiert werden („Marker-Komponenten“), sehr hilfreich für die Quellenidentifikation.

Im Fall der vorliegenden PCDD/F- und auch PCB-Daten sind spezifische Marker nicht vorhanden. Maßgeblich für die Quellen-Identifikation können daher nur die relativen Verhältnisse zwischen den gemessenen Komponenten, also Kongeneren- bzw. Homologenprofile sein.

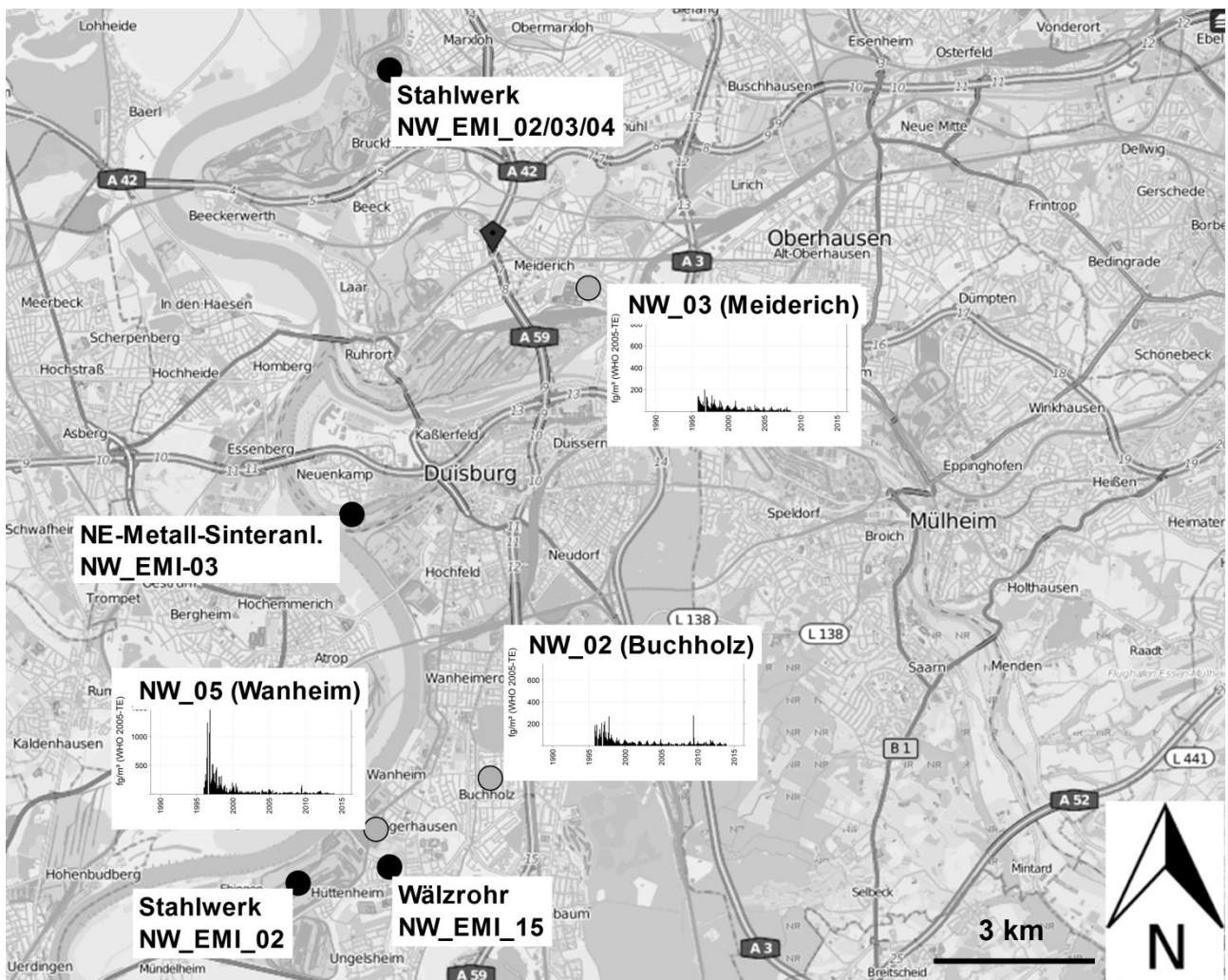
Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, sind die Emissionsprofile verschiedener Produktionsanlagen einerseits zwar sehr individuell, weisen aber andererseits auch wiederum Überlappungen auf, die die korrekte Zuordnung zwischen den aus einem Rezeptormodell abgeleiteten Faktorprofilen und realen Anlagen bzw. Anlagentypen erschwert.

Daher wurde der vorgesehene methodische Ansatz zunächst anhand einer vergleichsweise gut bekannten Immissions- und Emissionssituation getestet.

Da verhältnismäßig viele Emissionsprofile sowie kontinuierliche Immissionsmessungen über einen längeren Zeitraum im Raum Duisburg vorlagen, eignete sich diese Region besonders gut, um exemplarisch zu untersuchen, ob mittels PMF identifizierte „virtuelle Quellprofile“ Ähnlichkeit mit Emissionsprofilen einzelner Produktionsstätten in dieser Region haben. Da für die in Frage kommenden Emissionsquellen keine PCB-Emissionsprofile verfügbar sind, wurde die Auswertung auf PCDD/F beschränkt.

Abbildung 23 zeigt einen Kartenausschnitt des westlichen Ruhrgebiets, in den die ungefähre Lage der Messorte sowie einige zu Beginn der Messreihen noch relevante PCDD/F-Emissionsquellen eingezeichnet sind. Drei Immissions-Messorte weisen längere Zeitreihen auf, die für eine PMF-Modellierung geeignet sind. Diese Messorte liegen im Umkreis weniger Kilometer von größeren Emittenten entfernt, zu denen in erster Linie Sinteranlagen sowie eine Wälzanlage zur Aufbereitung nichteisenhaltiger Industriestäube zählen. Diese Anlagen waren bis Ende der 1990er Jahre substantielle PCDD/F-Emittenten, wurden zwischenzeitlich aber mit effizienten Minderungstechnologien nachgerüstet. Der Erfolg dieser Minderungsmaßnahmen ist an dem starken Rückgang der Immissionsbelastungen an den nahegelegenen Messorten ablesbar.

Abbildung 23: Kartenausschnitt Ruhrgebiet mit Messorten und ausgewählten Emissionsquellen



Schwarze Punkte: Emissionsquellen, graue Punkte: Immissions-Messorte; eingefügte Grafiken zeigen Zeitreihen der Gesamt-PCDD/F-Immission für die jeweiligen Messorte; Karte: Openstreetmaps

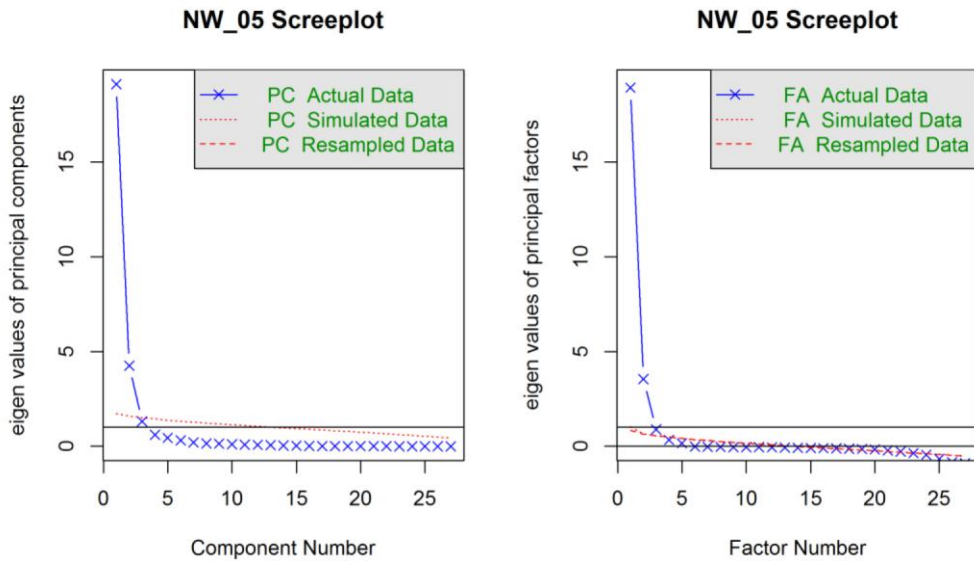
Der Quellenidentifizierungs- und quantifizierungsansatz wurde zuerst für den Messort mit der höchsten Belastung (NW\_05) durchgeführt.

## 7.1 PMF-Modellierung NW\_05 (Wanheim, Duisburg)

Der PCDD/F-Immissions-Datensatz für den Messort NW\_05 wies eine Reihe von Fehlwerten auf, die vor der PMF-Modellierung durch Imputation ergänzt werden mussten. In erster Linie betraf dies das Kongener F10 (16% Fehlwerte, 9,1% BGn), welches gleichzeitig als OCDF-Homolog vorhanden ist. Insgesamt betrug der Anteil der Imputationen im Mittel 2,4%, der Anteil an Werten, die durch BGn ersetzt wurden, 2,9%.

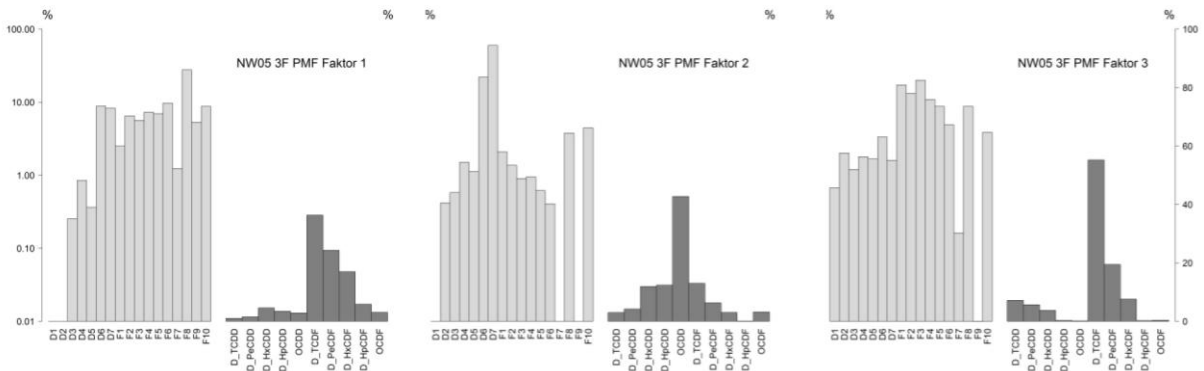
Mit dem so vorbereiteten Datensatz wurde anschließend, wie im Methodenteil beschrieben, der Test auf die sinnvoll extrahierbare Zahl der Faktoren durchgeführt. Der erhaltene erweiterte Scree-Plot ist in Abbildung 24 dargestellt. Danach ergaben sich 3 Faktoren als sinnvolle Datenaggregation. Demensprechend wurde die PMF-Modellierung zunächst mit 3 vorgegebenen Faktoren durchgeführt.

Abbildung 24: Erweiterte Scree-Plots zur Ermittlung der maximal möglichen Faktorzahl



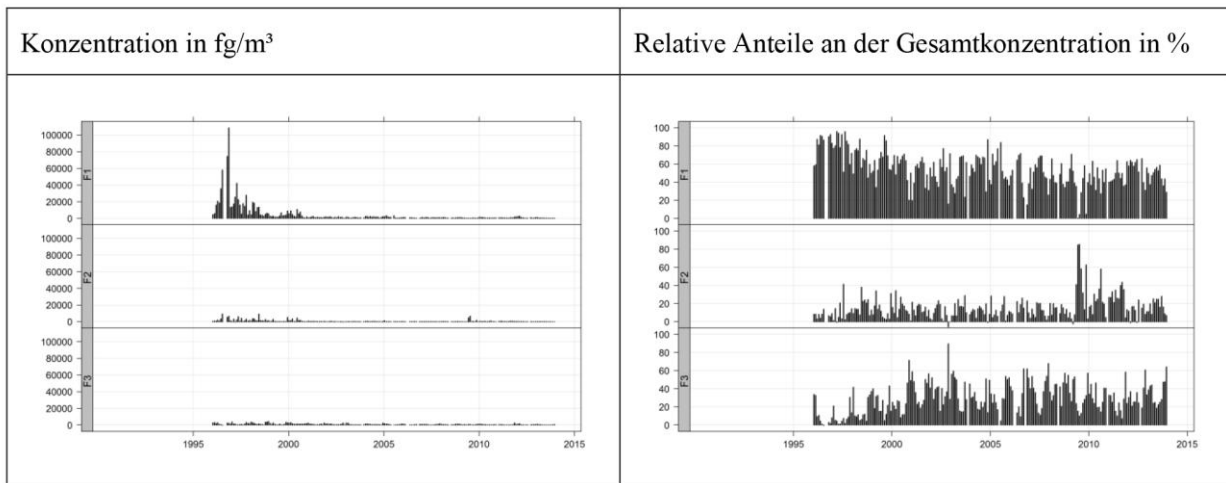
Die Ergebnisse dieser Modellierung sind in mehreren Grafiken dargestellt. Abbildung 25 zeigt zunächst die erhaltenen Profile. Dabei sind Kongeneren- und Homologenprofil jeweils separat normiert. Zwei der Faktoren (NW05-F1 und NW05-F3) sind PCDF-dominiert. NW05-F2 ist durch hohe Anteile der höherchlorierten PCDD gekennzeichnet.

Abbildung 25: Faktorprofile für das 3-Faktoren-Modell (PCDD/F, NW\_05)



Aus den Konzentrationszeitreihen (Abbildung 26) geht hervor, dass Faktor 1 dominierend ist, zumindest solange die Immissionsbelastung extrem hoch war (Medianwert 1996-1998: ca. 17.500 fg/m<sup>3</sup> Gesamt PCDD/F). Der ebenfalls in Abbildung 26 aufgeführte relative Anteil der Faktoren an der Gesamtkonzentration zeigt, dass mit dem Rückgang der Immissionskonzentration auch die Bedeutung von Faktor 1 abgenommen hat, aber immer noch in der Größenordnung von 50% der in den letzten Jahren gemessenen Immissionskonzentrationen liegt (Medianwert 2010 bis 2013: ca. 1.350 fg/m<sup>3</sup> Gesamt-PCDD/F).

Abbildung 26: Faktor-Konzentrationszeitreihen (absolut und relativ) für das 3-Faktoren-Modell (PCDD/F, NW\_05)



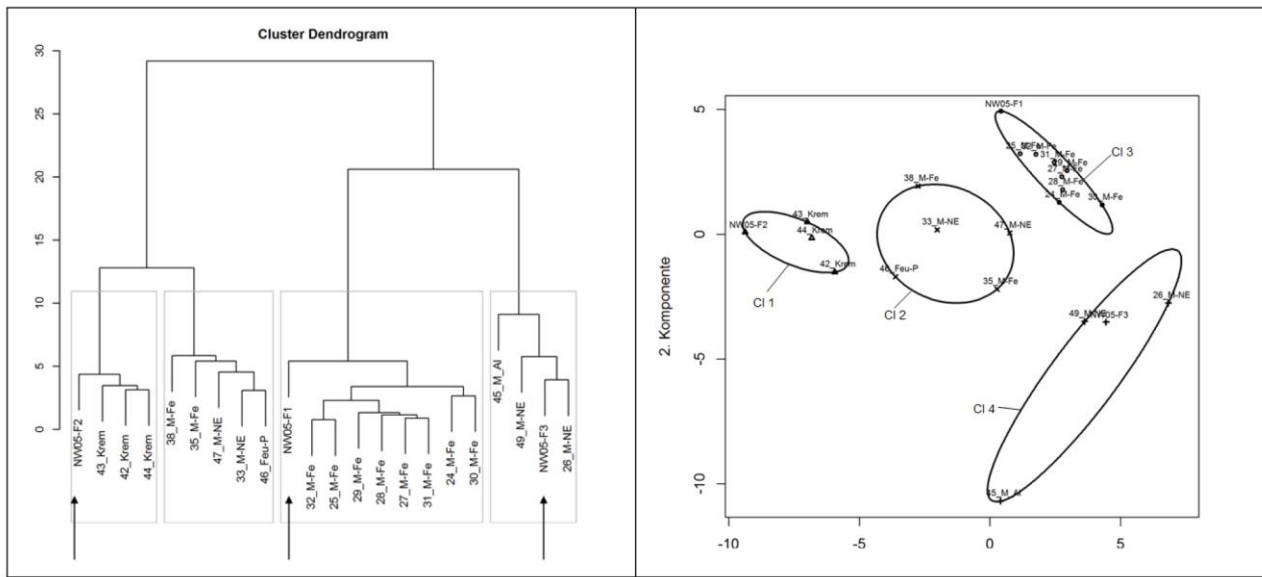
In Tabelle 17 sind den drei Faktorprofilen diejenigen der Emissionsprofile von Anlagen in NW zugeordnet, zu denen sich jeweils die geringsten Aitchison-II-Distanzen ergeben. Dabei wird dem dominanten Faktor NW05-F1 sowohl für das Gesamtprofil, wie auch im Vergleich der Teilprofile die Anlage NW\_EMI\_02 (Sinteranlage Hüttenheim) zugewiesen. Angesichts der relativen Lage zwischen Messort und Anlage (vgl. Abbildung 23) und der typischen Hauptwindrichtung aus Südwesten erscheint dies plausibel, wenngleich diese Anlage weiter vom Messort entfernt liegt als das Wälzrohr. Letzteres wird im Vergleich der Homologenprofile dem Faktor NW05-F3 zugeteilt, das Gesamt- bzw. Kongenerenprofil dieses Faktors ähnelt aber mehr dem der speziellen Sinteranlage NW\_EMI\_03, die nordwestlich des Messortes liegt. Die Profile des Faktors NW05-F2 schließlich sind durchgängig dem Emissionsprofil eines Krematoriums mit Standort Dortmund zugewiesen.

Tabelle 17: Minimale Aitchison-II-Distanzen für PMF-Faktor/Emissionsprofil-Paare (NW\_05, PCDD/F)

PMF-Faktor	Gesamt	d	Kongenerere	d	Homologe	d
NW05-F1	NW_EMI_02 (25_M-Fe)	2,8	NW_EMI_02 (25_M-Fe)	2,1	NW_EMI_02 (25_M-Fe)	1,5
NW05-F2	NW_EMUI_11 (42_Krem)	3,9	NW_EMUI_11 (42_Krem)	2,7	NW_EMI_11b (44_Krem)	2,1
NW05-F3	NW_EMI_03 (26_M-NE)	3,9	NW_EMI_03 (26_M-NE)	2,3	NW_EMI_15 (47_M-NE)	2,1

In Abbildung 27 sind die Ergebnisse einer Clusteranalyse (bezogen auf das Gesamtprofil) wiedergegeben. Pfeile markieren die Anordnung der drei PMF-Faktoren. NW05-F1 clustert mit den Sinteranlagen-Profilen im Cluster 3, bildet innerhalb dieses Clusters aber eine eigene Untergruppe. Auch aus dem MDS-Diagramm wird deutlich, dass sich die Sinteranlagen-Profile im Cluster 3 untereinander größere Ähnlichkeiten aufweisen als mit dem Faktorprofil. Dieses liegt aber eindeutig in der Region der Sinterprofile. Somit ist die Zuordnung des Faktors zur Emissionsquelle NW\_EMI\_02 sehr wahrscheinlich. Lägen die Messdaten in höherer Zeitauflösung vor, ließe sich dies unter Hinzunahme von Windrichtungsdaten noch genauer prüfen.

Abbildung 27: Dendrogramm und MDS-Plot der Clusteranalyse (3-Faktoren-Modell ;PCDD/F, NW\_05, Gesamtdaten)

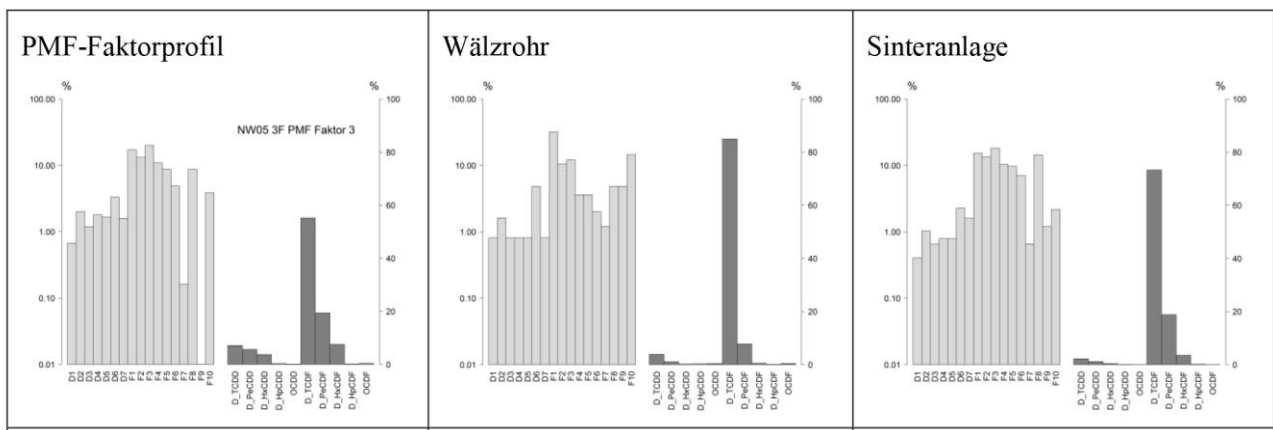


Der Faktor NW05-F2 findet sich im Dendrogramm und im MDS-Plot bei den Profilen des Krematoriums, die einen eigenen Cluster bilden. Sicher hat das Dortmunder Krematorium angesichts der gut 50 Kilometer betragenden Entfernung hier nicht zur Immission beigetragen, aber es ist denkbar, dass es auch im Duisburger Raum Emissionsquellen mit ähnlichem Profil gab bzw. gibt.

Der dritte Faktor schließlich findet sich im Cluster 4 zusammen mit einem anderen Profil des Wälzrohrs NW\_EMI\_15 (49\_M-NE) und dem speziellen Sinteranlagenprofil (NW\_EMI\_03 bzw. 26\_M-NE), zu dem der geringste Abstand besteht. Abbildung 28 zeigt die beiden Emissionsprofile im Vergleich zum Faktorprofil. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Kongenerenprofil des Faktors eher mit dem der Sinteranlage (NW\_EMI\_03 übereinstimmt. Eine zum Vergleich durchgeführte Clusteranalyse (ohne Abbildung) bezogen auf das Homolgenprofil ergab, wie aus den in Tabelle 17 dargestellten Distanzen zu erwarten, eine Assoziierung mit dem Wälzrohrprofil 47\_M-NE.

Beide Anlagen verarbeiteten Stäube zur Rückgewinnung von NE-Metallen, insofern ist eine Ähnlichkeit der Profile nachvollziehbar. Der Faktor NW05-F3 stellt offenbar einen Mischfaktor dar, der die Emissionen beider Anlagen abbildet.

Abbildung 28: Vergleich der Profile für PMF Faktor NW05-F3 mit Emissionsprofilen



Angesichts des in den ersten Messjahren weit überwiegenden Anteils der durch den Faktor NW05-F1 abgebildeten Emissionsquelle stellte sich die Frage, ob die Quellenzuordnung auch für die Zeit nach der

Umsetzung von Minderungsmaßnahmen noch erhalten bleibt. Zur Beantwortung dieser Frage wurde eine erneute 3-Faktoren PMF, beginnend mit den Daten ab Januar 2001 durchgeführt. Die Profile der drei Faktoren dieser „B“-Modellierung sind denen des „A“-Modells für die Gesamtdaten grundsätzlich ähnlich, zeigen aber auch einige Abweichungen voneinander. Da die Nummer der Faktoren von der Modell-Software willkürlich gewählt wird, musste zunächst die korrekte Zuordnung getroffen werden (vgl. Abbildung 29):

- ▶ F1 (A) wird zu F2 (B),
- ▶ F2 (A) wird zu F3 (B)
- ▶ F3 (A) wird zu F1 (B).

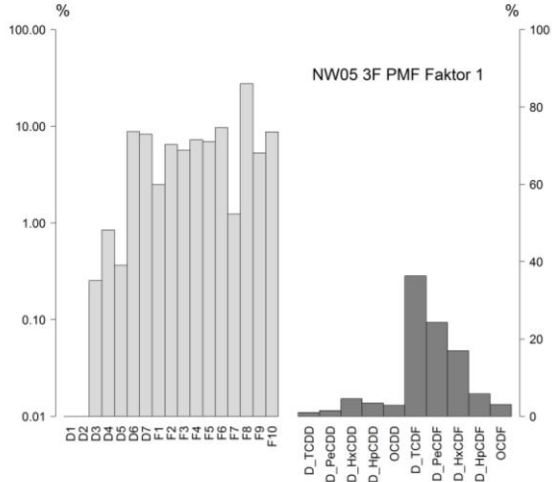
Die Zuordnung der Emissionsprofile anhand der minimalen Aitchison-II-Distanzen ist in Tabelle 18 wiedergegeben. Auch für die Zeit nach 2001 wird ein Faktor wieder durchgängig mit Sinteranlagen-Emissionen assoziiert (NW05-F2(B)). Dieser entspricht dem im Gesamtdatenmodell dominierenden Faktor, trägt nach 2001 aber nur noch ca. 23% zur Gesamtbelastung bei. Ebenfalls konstant ist die Zuordnung der Krematoriumsprofile zu dem mit NW05-F2 korrespondierenden Faktor NW05-F3(B), der ca. 31% der Belastung umfasst.

**Tabelle 18: Minimale Aitchison-II-Distanzen für PMF-Faktor/Emissionsprofil-Paare (NW\_05, PCDD/F)**

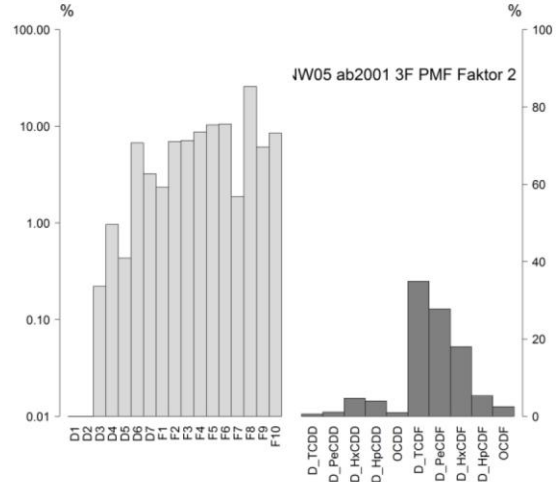
PMF-Faktor	Gesamt	d	Kongenere	D	Homologe	d
NW05-F1(B)	NW_EMI_05 (33_M-NE)	3,5	NW_EMI_14 (46_Feu-P)	3,7	NW_EMI_07 (35_M-Fe)	1,31
NW05-F2(B)	NW_EMI_02 (25_M-Fe)	3,5	NW_EMI_04b (29_M-Fe)	2,3	NW_EMI_02 (25_M-Fe)	2,0
NW05-F3(B)	NW_EMUI_11 (42_Krem)	5,0	NW_EMUI_11 (42_Krem)	2,9	NW_EMUI_11 (42_Krem)	2,6

Abbildung 29: Vergleich der Faktor-Profile für Gesamtdatensatz A und zeitlich beschränktem Datensatz B (3-Faktoren-Modell ;PCDD/F, NW\_05)

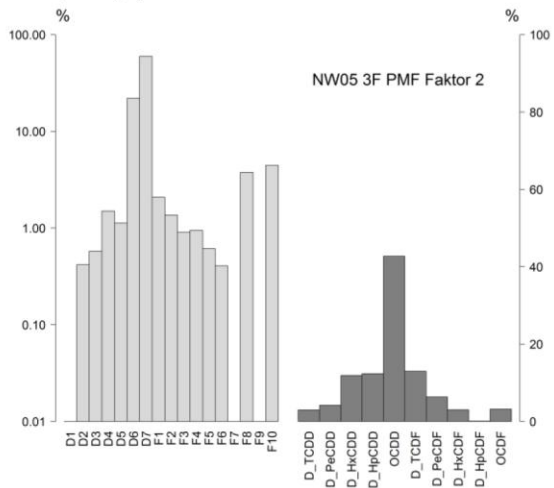
**A-Modell (Gesamtdatensatz)**  
**NW05-F1(A)**



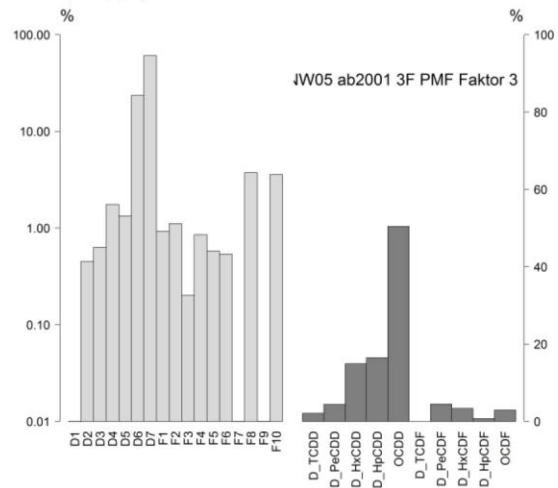
**B-Modell (Daten ab 2001)**  
**NW05-F2(B)**



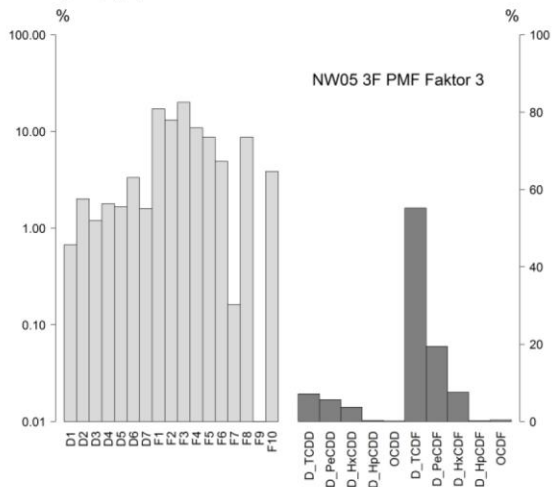
**NW05-F2(A)**



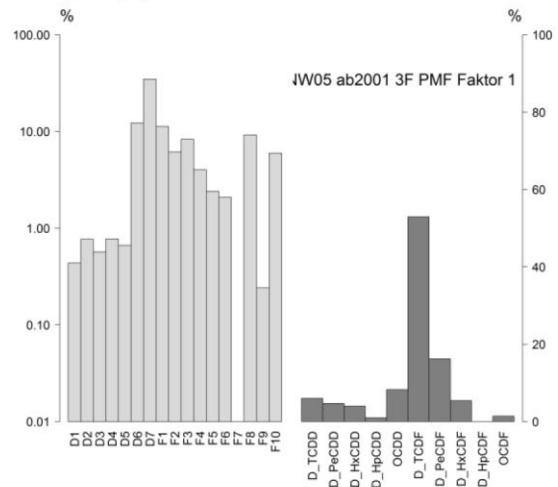
**NW05-F3(B)**



**NW05-F3(A)**



**NW05-F1(B)**



Mehrdeutig hingegen sind die Emissionsprofile, die dem Faktor NW05-F1(B) zugewiesen wurden, der mit ca. 46% nunmehr der Hauptfaktor ist: neben einem Winderhitzer (aus einer NE-Metallgewinnungsanlage, NW\_EMI\_05) werden bei Bezug auf die Kongenere das Profile einer Papierfabrik-Feuerungsanlage (NW\_EMI\_14) und im Falle der Homologen die Gießhallen-Emissionen eines Hochofens (NW\_EMI\_07) zugeordnet. Von diesen Anlagen befindet sich lediglich NW\_EMI\_05 in unmittelbarer Nähe des Messortes.

Die Clusteranalyse brachte hierzu auch keine weitere Klärung, da das Faktorprofil einem Cluster (CL2) mit verschiedenen Emissionsquellen, darunter neben den bereits genannten Anlagen ein Koksofen, aber auch die Wälzanlage, zugeteilt wird (Abbildung 30). Auch bei Bezug auf Kongeneren- oder Homologenprofil blieb die Zuordnung dieses Faktors mehrdeutig. Ebenso konnten weder aus der zeitlichen Entwicklung noch der saisonalen Aktivitätsverteilung weitere Rückschlüsse gezogen werden.

Abbildung 30: Dendrogramm und MDS-Plot der Clusteranalyse (3-Faktoren-Modell ;PCDD/F, NW\_05, Daten ab 2001)

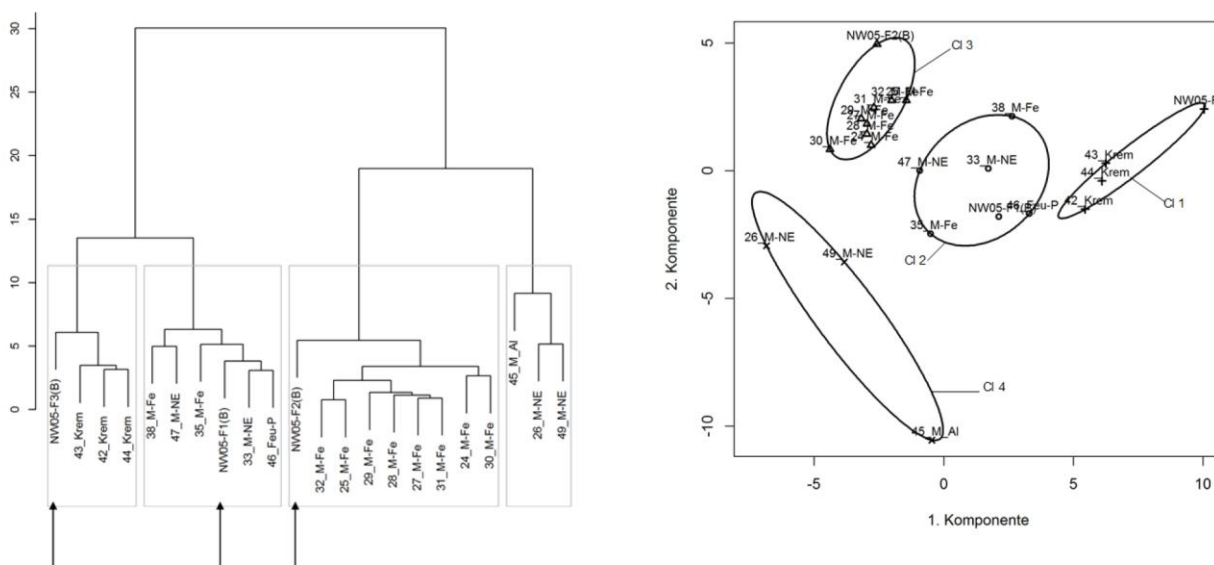
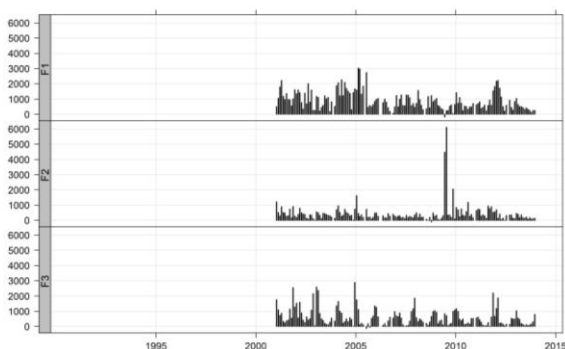
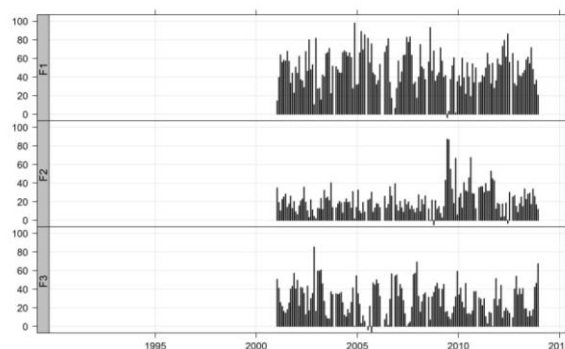


Abbildung 31: Zeitreihen der Faktorbeiträge (3-Faktoren-Modell ;PCDD/F, NW\_05, Daten ab 2001)

Faktorbeiträge in fg/m<sup>3</sup>



Relative Faktorbeiträge in %



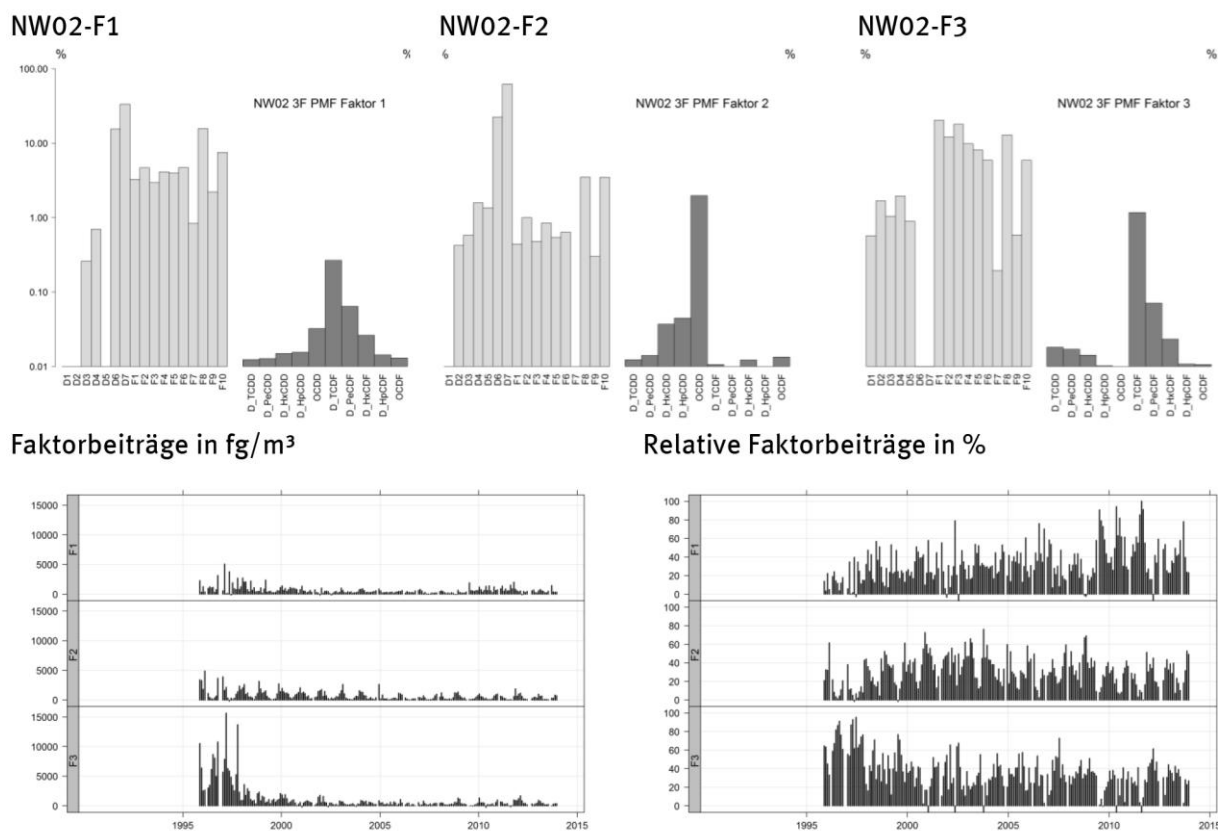
Das Ergebnis zeigt, dass ohne einen klar dominierenden Quelleinfluss die Zuordnung der Faktorprofile zu potentiellen Quellen schwieriger wird, und Verwechslungen in einer Situation mit mehreren in Frage kommenden Quellen nicht auszuschließen sind.

Das Ergebnis zeigt, dass ohne einen klar dominierenden Quelleinfluss die Zuordnung der Faktorprofile zu potentiellen Quellen schwieriger wird, und Verwechslungen in einer Situation mit mehreren in Frage kommenden Quellen nicht auszuschließen sind.

## 7.2 PMF-Modellierung NW\_02 (Buchholz, Duisburg)

Der Datensatz vom Messort Buchholz enthält einen Konzentrationsausreißer (06/2009), der ebenso wie ein Datensatz ohne Homologenprofil (11/2004) vorab entfernt wurde. Der Test auf Faktorenanzahl mit dem erweiterten Scree-Plot-Verfahren ergab für die Daten des Messortes NW\_02 eine Zahl von 3 Faktoren. Abbildung 32 zeigt die erhaltenen Profile und die Zeitreihen der absoluten und relativen Faktorbeiträge.

Abbildung 32: PMF-Faktorprofile und –zeitreihen Messortes NW\_02 (Duisburg-Buchholz)



Die Faktorprofile sind jenen vom Messort NW05 im Grundmuster ähnlich. Die Zuordnung der Emissionsquellen anhand der minimalen Distanzen (Tabelle 19) bestätigt dies. Wieder wird für einen Faktor das Sinteranlagenprofil der Anlage in Duisburg-Hüttenheim, für einen anderen ein Krematoriumsprofil zugeordnet. Die Zuweisungen für den dritten, bis zum Jahr 2001 dominierenden Faktor sind wie bei der Modellierung der Daten ab 2001 für NW05 uneinheitlich und deuten auf ein Mischprofil für Emissionen aus der NE-Sinteranlage (NW\_EMI\_03) und dem Wälzrohr (NW\_EMI\_15) hin.

Tabelle 19: Minimale Aitchison-II-Distanzen für PMF-Faktor/Emissionsprofil-Paare (NW\_02, PCDD/F)

PMF-Faktor	Gesamt	d	Kongenere	D	Homologe	d
NW02-F1	NW_EMI_02 (25_M-Fe)	4,0	NW_EMI_02 (25_M-Fe)	3,1	NW_EMI_02 (25_M-Fe)	1,8
NW02-F2	NW_EMI_11a (43_Krem)	6,2	NW_EMI_11a (43_Krem)	3,3	NW_EMI_11a (43_Krem)	5,2
NW02-F3	NW_EMI_01 (24_M-Fe)	3,9	NW_EMI_03 (26_M-NĒ)	2,4	NW_EMI_15 (47_M-NĒ)	2,1

Die Tatsache, dass trotz der größeren Entfernung zur Sinteranlage Hüttenheim auch an diesem Messort noch ein deutliches Signal dieser Anlage extrahiert werden konnte, bestätigt die Interpretation, die für den entsprechenden Faktor des Messortes NW\_05 vorgenommen wurde. Die Mehrdeutigkeit der Zuordnungen für den Faktor NW02-F3 allerdings indiziert, dass das Auflösungsvermögen der Methode unter den vorgegebenen Bedingungen (verfügbare Immissionsdaten und Emissionsprofile) beschränkt ist.

### 7.3 PMF-Modellierung NW\_03 (Meiderich, Duisburg)

Als letzter Messort dieses Fallbeispiels wurde der Messort NW\_03 (Duisburg-Meiderich) untersucht, der näher an dem nördlichen Stahlwerk gelegen ist. Obwohl die Hauptwindrichtung in NW eher südwestlich geprägt ist, gibt es doch auch häufig nordwestliche Strömungen, so dass ein Einfluss des Stahlwerks auf diesen Messort wahrscheinlich ist. NW\_03 war in der Vergangenheit im Vergleich zu den anderen beiden Messorten geringer belastet, aber auch dort konnte man den Rückgang der Immissionen über die letzten zwei Jahrzehnte gut verfolgen.

Die erweiterte Scree-Plot-Auswertung ergab eine maximale Faktorzahl von 4, wobei allerdings die Hauptkomponentenanalyse nur 2 Komponenten vorschlägt. Offenbar ist dieser Datensatz stärker verrauscht, so dass die verschiedenen Testmethoden zu unterschiedlichen Ergebnissen kamen. Da die EPA-PMF eine Mindestzahl von drei Faktoren verlangt, wurde die Modellierung entsprechend der höheren Empfehlung aus dem Scree-Test mit vier Faktoren durchgeführt.

Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen die Faktorprofile bzw. den zeitlichen Verlauf der Faktorbeiträge, Tabelle 20 die zugeordneten Emissionsprofile entsprechend der minimalen Aitchison-II-Distanzen. Zwei der Faktorprofile (NW03-F3 und NW03-F4) werden dabei, allerdings mit relativ hohen Distanzmaßen, erneut Emissionsprofilen von Krematorien zugewiesen. Zum Faktor NW03-F1 stellen sich ein Sinteranlagenprofil (die genaue Ortslage dieser Anlage ist unbekannt) sowie das Emissionsprofil aus einem der nordwestlich des Messortes gelegenen Hochöfen. Der zweite Faktor NW03-F2 wird mit dem Winderhitzer (NW\_EMI\_05) bzw. Koksofenemissionen (NW\_EMI\_09) assoziiert. Wie an dem geringen Distanzwert von 0,9 erkennbar ist, ergab sich für letztere Profilpaarung eine hohe Entsprechung der Homologenprofile.

Ausgehend von der relativen Ortslage der Quellen und des Messortes erscheint eine Beeinflussung durch den Winderhitzer unwahrscheinlich. Der Koksofen hingegen gehört zu dem nordwestlich gelegenen Stahlwerk, in dem sich auch der zum Faktor NW03-F1 zugeordnete Hochofen befindet.

Abbildung 33: PMF-Faktorprofile der Daten vom Messort NW\_03 (Duisburg-Meiderich)

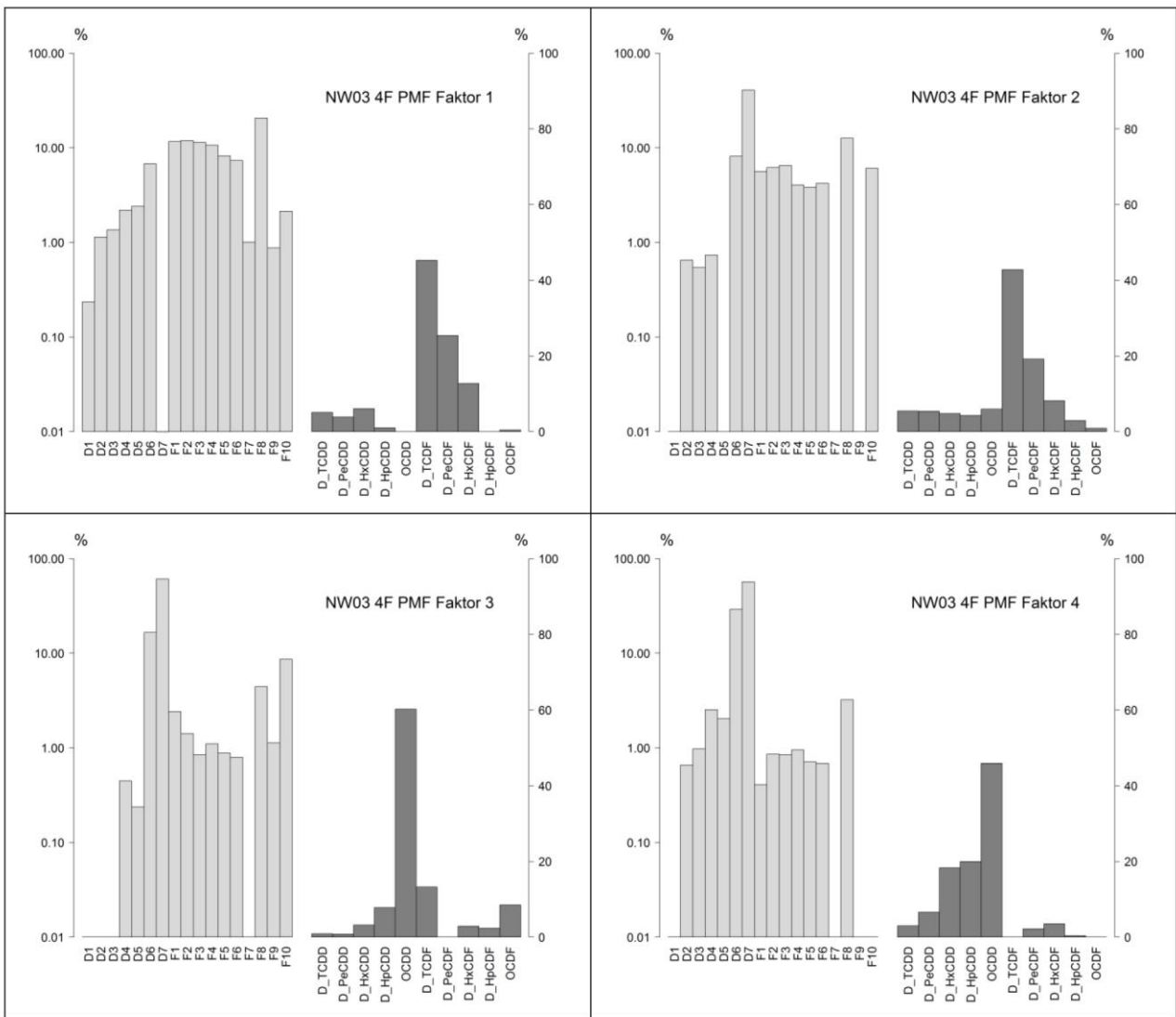


Abbildung 34: Zeitreihen der Faktorbeiträge NW\_03 (Duisburg-Meiderich)

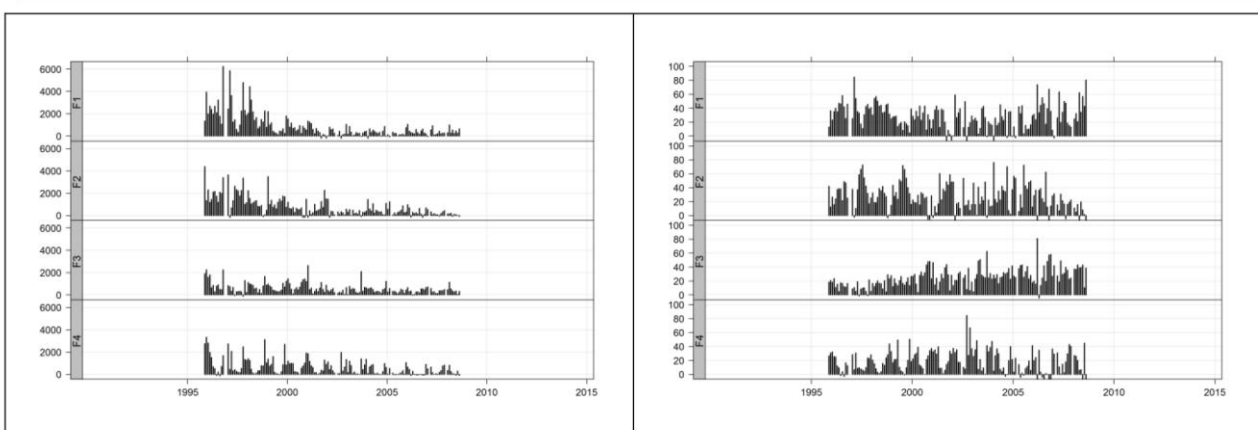


Tabelle 20: Minimale Aitchison-II-Distanzen für PMF-Faktor/Emissionsprofil-Paare (NW\_03, Duisburg-Meiderich)

PMF-Faktor	Gesamt	d	Kongenerere	D	Homologe	d
NW03-F1	NW_EMI_01 (24_M-Fe)	2,6	NW_EMI_01 (24_M-Fe)	1,8	NW_EMI_07 (35_M-Fe)	1,8
NW03-F2	NW_EMI_05 (33_M-NE)	3,7	NW_EMI_05 (33_M-NE)	2,3	NW_EMI_09 (37_M-Fe)	0,9
NW03-F3	NW_EMI_11a (43_Krem)	4,6	NW_EMI_11b (44_Krem)	2,8	NW_EMI_11a (43_Krem)	2,8
NW03-F4	NW_EMI_11a (43_Krem)	5,0	NW_EMI_11a (43_Krem)	3,4	NW_EMI_11a (43_Krem)	3,1

## 7.4 Schlussfolgerungen zur Fallstudie „Duisburg“

Die Fallstudie zur Anwendung der PMF-Rezeptormodellierung in Kopplung mit Emissionsprofilen anhand von industrienahen Messorten in NW hat aufgezeigt, dass die Quellenidentifizierung und -quantifizierung von PCDD/F-Emissionsquellen zumindest dann plausible Ergebnisse erbringt, wenn eine Quelle die Immissionsbelastung klar dominiert. In allen Fallbeispielen konnte ein Unterschied zwischen den industriellen und nicht industriellen Quellen festgestellt werden, wenngleich letztere auch nicht konkret identifizierbar waren.

In einer Mischsituation aus mehreren potentiellen Quellen wurden unklare Zuordnungen erhalten, einerseits wegen einer zu geringen Trennschärfe der Faktorprofile (vermutlich wesentlich durch die über einen Monat integrierende Probenahme bedingt) und andererseits wegen der insgesamt hohen Ähnlichkeit der PCDD/F-Emissionsprofile. Ohne weitere Zusatzinformationen, wie z.B. Windrichtungsauswertungen, bzw. anhand selektiverer Marker-komponenten konnte in diesen Fällen keine Entscheidung über die tatsächlich einwirkende Quelle getroffen werden.

## 8 Auswertung der Immissions- und Depositionsdaten

Die Immissions- und Depositionsdaten wurden, für die Messorte im quellfernen Raum sowie im (vor-)städtischen Hintergrund, einer intensiven Detailanalyse mittels Profilvergleichen und Clusteranalysen unterzogen. Diese Detailanalysen sind im TEIL C des Berichtes einzusehen. Die wesentlichen Ergebnisse daraus sind in diesem Kapitel, nach der Darstellung übergeordneter Auswertungen hinsichtlich Belastungen und Trends, zusammenfassend wiedergegeben (Abschnitt 8.7).

TEIL C enthält auch die Ergebnisse der PMF-Analysen, die an dafür geeigneten Datensätzen vorgenommen wurden. Die Vergleiche der daraus erhaltenen Profile mit den Emissionsprofilen sind in Kapitel 9 dargestellt

### 8.1 Datenverfügbarkeit

Auch nach den im vorliegenden Projekt vorgenommenen Datenergänzungen waren die verfügbaren Daten räumlich, zeitlich und in Hinblick auf die erfassten Komponenten sehr inhomogen, was Vergleiche und Ableitung generalisierender Aussagen sehr erschwerte. An den meisten Messorten wurden jeweils nur zeitlich begrenzte Messkampagnen durchgeführt, wobei der Großteil dieser Projekte in der Zeit vor dem Jahr 2005 stattgefunden hat. Längere Messreihen existieren nur für wenige Standorte in HE, NW, ST, TH sowie im UBA-Messnetz (hier aber lediglich Indikator-PCB). Nur UBA, NW und ST führen ihre Messungen auch noch aktuell durch, wobei aber zwischen den Messnetzen Unterschiede hinsichtlich der jeweils gemessenen Komponenten, Kompartimente, Probenahmefrequenzen und –methoden bestehen.

### 8.2 WHO<sub>2005</sub>-TEQ-bezogene Trends

Aus den verfügbaren längeren Messreihen ist für die Periode vor dem Jahr 2000 in der Regel eine schnelle Abnahme der Belastungen ersichtlich, die sich in der Folgezeit verlangsamt und ab etwa 2005 zu stagnierenden Niveaus führte. Dieser Trend war bei den Immissionen zumeist deutlicher ausgeprägt als bei Depositionen. Mittlere jährliche Änderungsraten der Belastung für die Zeit ab 2005 sind nachfolgend in Tabelle 21 zusammengestellt.

Für quellferne Regionen lässt sich ein Trend bis in die Gegenwart nur anhand der Messdaten vom Messort NW\_20 (Simmerath, Eifel) und vom Messort ST\_18 (Zartau) ableiten, jeweils jedoch nur für die Deposition. Die PCDD/F-Deposition (in WHO<sub>2005</sub>-TEQ) am Messort NW\_20 weist, über die gesamte Messzeit (2002-2013) betrachtet und inklusive aller Extremwerte, einen geringen, aber signifikanten ansteigenden Trend (0,2 pg/m<sup>2</sup>d) auf, der unter Auslassen der ersten Messjahre nicht mehr nachweisbar ist. Die dl-PCB-Deposition weist auch nach analoger Bereinigung einen gerade eben signifikanten, durchschnittlichen jährlichen Anstieg von 0,03 pg/m<sup>2</sup>d /WHO<sub>2005</sub>-TEQ) auf. Am Messort ST\_18 (2005-2013) ist weder für PCDD/F noch für dl-PCB ein signifikanter Trend erkennbar.

Die in Erfurt (TH\_02) sowie an städtischen Messorten in Sachsen-Anhalt erhobenen Messungen zeigen nach 2005 zumeist keinen signifikanten Trend. Ausnahme ist ST\_06 (Aschersleben) mit signifikant abnehmenden PCDD/F-Depositionen. Weiterhin liegen für PCDD/F und PCB sowohl in Immission als auch Deposition abnehmende Belastungen am Messort NW\_01 (Dortmund) vor, welche auf die Wirkung von Emissionsminderungsmaßnahmen im Dortmunder Hafengebiet (P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011) zurückzuführen sein dürften. Am Messort NW\_07 (Essen) findet sich dagegen eine signifikante, leicht ansteigende Tendenz der PCB-Belastung. Für Messorte in Hessen existieren für die betrachtete Periode zu wenige Messwerte, um eine Trendaussage sinnvoll ableiten zu können.

Tabelle 21: Mittlere jährliche Änderungsraten der TEQ-Belastung seit 2005 für Messorte mit Langzeitbeobachtungen

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

MW: Mittelwert der jährlichen Änderungsrate; CI: Konfidenzintervall der jährlichen Änderungsrate (95%; jeweils unterer und oberer Wert angegeben); nv: nicht verfügbar, ns: nicht signifikant; \*\*\*, \*\*, \*:signifikant für  $p < 0,001, 0,01$  bzw.  $0,05$   
negative Koeffizienten sind kursiv gedruckt; Fettdruck: signifikante Trends; berechnet mit openair (Carslaw and Ropkins 2012)

### 8.3 WHO<sub>2005</sub>-TEQ-bezogene Belastungsniveaus

Abbildung 35 und Abbildung 36 stellen die Belastungsniveaus für die auswertbaren Messorte in Form von Boxplot-Grafiken vergleichend nebeneinander. Dabei wurden, um die jüngere und nicht die historische Belastung abzubilden, nur Daten ab 2005 berücksichtigt. Die relativ geringe Anzahl an Messorten und die geringe Zahl der diesen zugeordneten Einzelmessungen zeigen einerseits, dass die Messaktivitäten einiger Bundesländer etwa ab diesem Zeitpunkt zurückgefahren wurden, andererseits, dass oft (wie im Falle des UBA-Messnetzes) die toxikologisch relevanten dl-PCB nicht mitgemessen wurden.

Die Belastungen mit PCDD/F-Immissionen sind in Städten und an quellfernen Messorten nicht signifikant verschieden. Die medianen Belastungen liegen im quellfernen Raum zwischen 5 und 25 fg/m<sup>3</sup>, in den Städten zwischen 12 und 16 fg/m<sup>3</sup>.

Bei den PCB-Immissionen liegen für die Messorte in NW höhere Belastungen (Mediane 5,4 bzw. 6,8 fg/m<sup>3</sup>) vor als an quellfernen Standorten in NI (NI 2008/2009) bzw. in TH (Erfurt, Mediane 1,5 bis 2,1 fg/m<sup>3</sup>).

Die Mediane der Depositionen liegen sowohl für PCDD/F, als auch für PCB für die meisten städtischen Messorte (Mediane PCDD/F: 0,75 bis 4,0 pg/m<sup>2</sup>d; PCB:0,3 bis 2,6 pg/m<sup>2</sup>d) höher als im ländlich-quellfernen Bereich (Mediane PCDD/F:0,7 bis 1,6 pg/m<sup>2</sup>d; Mediane PCB: 0,3 bis 0,6 pg/m<sup>2</sup>d). Ausnahmen bilden die als vorstädtisch eingestuft Messorte in NI, deren TEQ-Depositionswerte in etwa denen der quellfernen Messorte gleichen. Auffällig ist weiterhin die erhöhte PCDD/F-Deposition an der ländlichen Hintergrundstation in NW (NW20, Simmerath Eifel), die mit der im städtischen Raum beobachteten Deposition vergleichbar ist (Median 4,7 pg/m<sup>2</sup>d). Bei den PCB-Depositionen liegt am Messort NW20 ebenfalls eine vergleichsweise hohe Belastung (Median 0,57 pg/m<sup>2</sup>d) auf dem Niveau der städtischen Messorte in Sachsen-Anhalt vor; sie ist aber noch geringer als an den städtischen Messorten in NW (Medianbereich für alle (vor)städtischen Messorte: 0,3 bis 2,6 pg/m<sup>2</sup>d).

Die städtischen Messorte in NW heben sich weiterhin durch erhöhte PCB-Immission und –Deposition von den anderen Städten ab; für Dortmund (NW01) erklärt sich dies durch Zunahme der Belastung in der Dekade 2000-2010, vermutlich im Zusammenhang mit den bekanntgewordenen Emissionen aus dem Dortmunder Hafengebiet (P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011).

Abbildung 35: Boxplots der WHO-TEQ-Belastungen für ländlich-quellferne und städtische Messorte ab 2005-PCDD/F und PCB-Immissionen

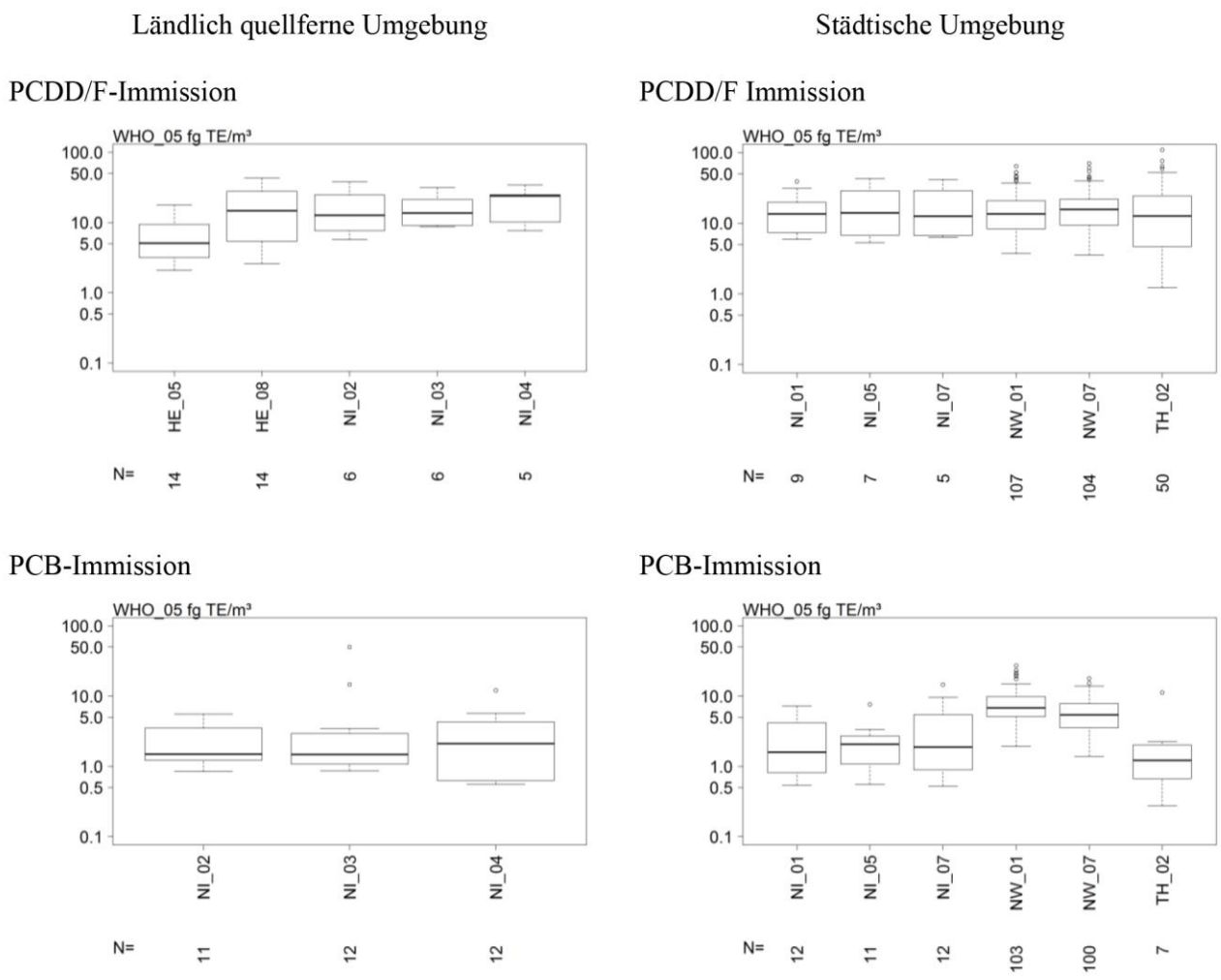
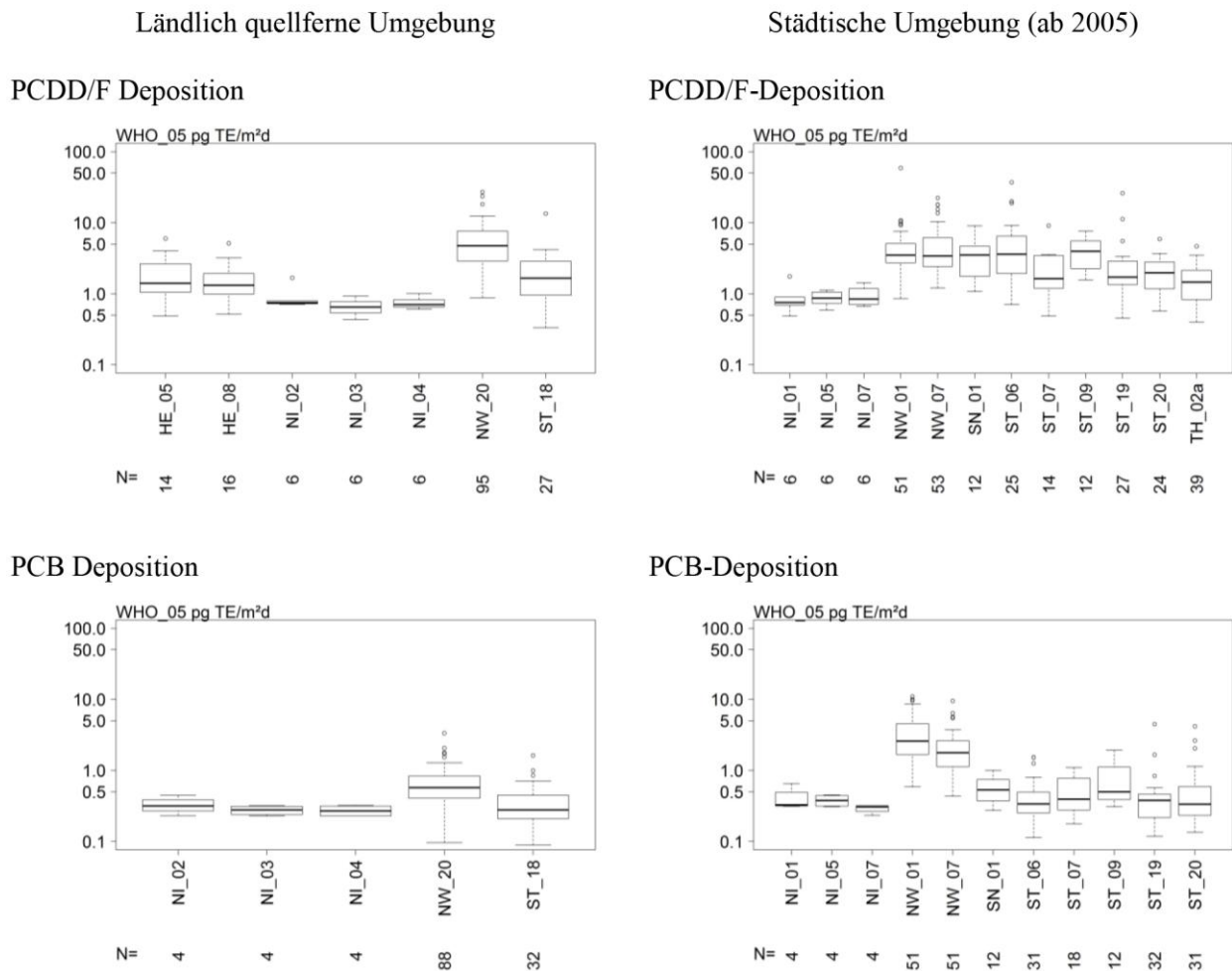


Abbildung 36: Boxplots der WHO-TEQ-Belastungen für ländlich-quellferne und städtische Messorte ab 2005-PCDD/F und PCB-Depositionen



Hinweis: an den Messorten NW01 und NW 02, wird die Deposition in 2-monatigem Abstand ermittelt.

## 8.4 Korrelation dl-PCB-TEQ mit Gesamt-PCB

Angesichts der geringen Zahl von dl-PCB-Messungen im quellfernen Raum lag es nahe zu prüfen, ob eine Abschätzung der TEQ-Belastung durch die häufiger gemessene PCB-Gesamtbelastung (= Summe Indikator-PCB\*5) möglich ist. Abbildung 37 zeigt Streudiagramme zwischen den PCB-TEQ- und Gesamt-PCB-Werten von Messungen an quellfernen (Kategorien L,H und L,S) bzw. städtischen (V,H und S,H) Messorten. Eingezeichnet sind weiterhin die Regressionsgeraden, deren Konfidenzbereiche sowie die Regressionsgleichungen.

Für den kleineren, ausreißer-bereinigten Datensatz der ländlich-quellfernen Messungen berechnete sich eine Steigung von 8,8 fg TEQ/ng Gesamt-PCB, während aus den städtischen Messdaten eine Steigung von 5,8 bzw. 3,4 fg TEQ/ ng Gesamt-PCB resultierte. Für die Geraden werden nur moderate Regressionskoeffizienten (0,57 bzw. 0,39) und entsprechend große Konfidenzbereiche erhalten. Noch wesentlich geringere Regressionskoeffizienten werden für eine analoge Auftragung der Depositionen erhalten. Für eine hinreichend sichere Abschätzung der TEQ-Belastung durch PCB sind Messungen der Indikator-PCB somit nicht ausreichend.

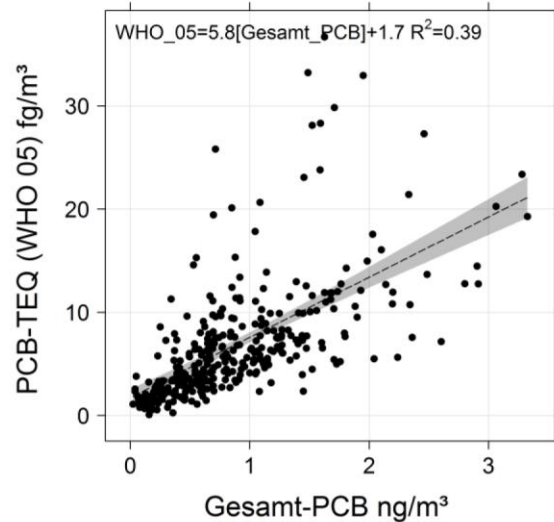
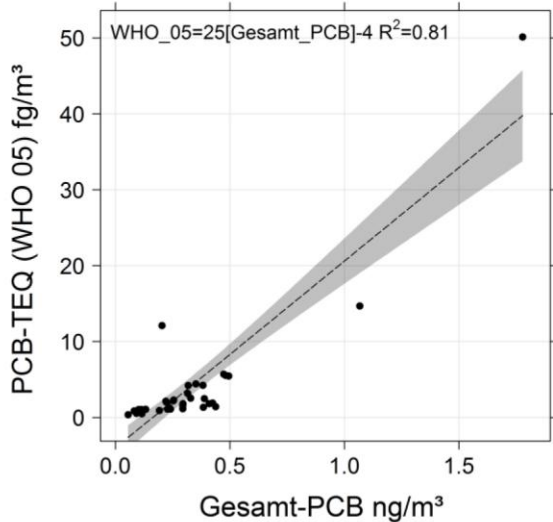
Abbildung 37: Streudiagramme und Regressionsparameter für Gesamt-PCB und PCB-TEQ (Immissionen)

Ländlich, quellfern

Städtische Umgebung

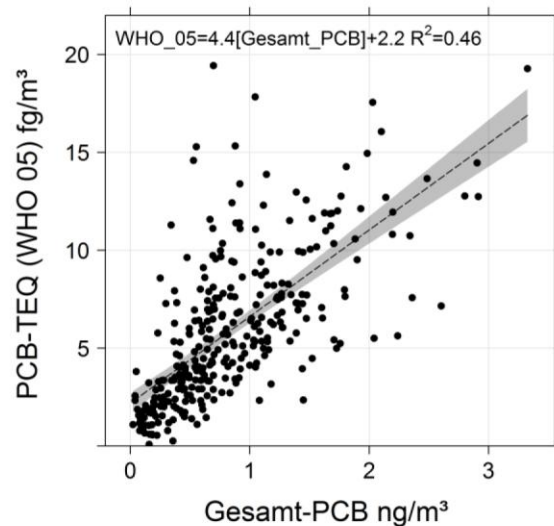
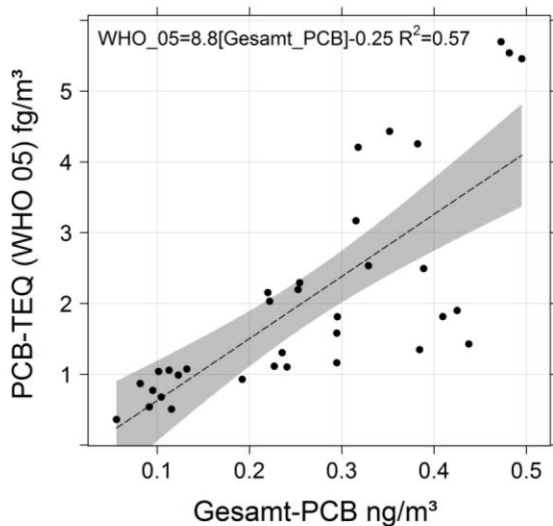
Alle Daten

Alle Daten



PCB-TEQ < 10 fg/m<sup>3</sup>

PCB-TEQ < 20 fg/m<sup>3</sup>



Nur Messwerte oberhalb Bestimmungsgrenzen berücksichtigt

### 8.5 Anteile der PCDD/F und dl-PCB am TEQ

Die durchschnittlichen Belastungen für die jüngere Zeitperiode ab 2005, ausgedrückt in WHO<sub>2005</sub>-TEQ-Werten, werden an allen betrachteten Messorten, an denen sowohl PCDD/F als auch dl-PCB erhoben wurden, überwiegend durch den Eintrag von PCDD/F hervorgerufen. Über alle Messungen seit 2005 gemittelt beträgt der mittlere Anteil der dl-PCB am Gesamt-WHO<sub>2005</sub>-TEQ der Immission 27% (Interquartil-Bereich: 11,7-40,6%, Maximum 84,5%, B<sub>Gn</sub> nicht berücksichtigt). Überschreitungen des PCB-Anteils von

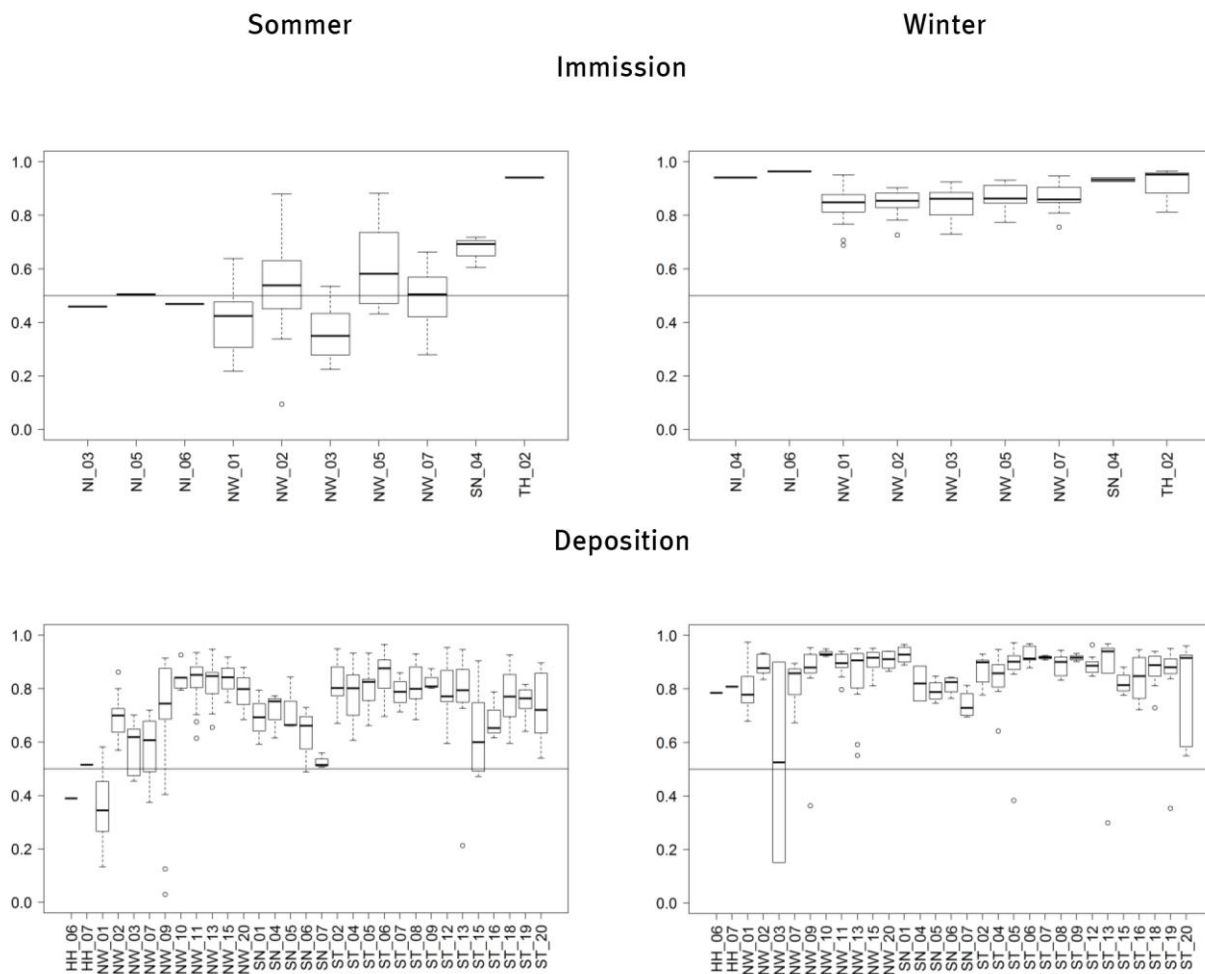
50% am Gesamt-TEQ sind nur im städtischen Umfeld vorhanden (10,7% aller Beobachtungen) und treten aufgrund der gegensätzlichen saisonalen Konzentrationsverläufe überwiegend in der warmen Jahreszeit auf. Für die Deposition zeigt sich ein ähnliches Bild mit etwas geringeren mittleren Verhältnissen (23% (Interquartil-Bereich: 18%-31,5%, Maximum 87%, Anteil der Beobachtungen mit mehr als 50% dl-PCB-Beitrag: ca. 5%).

In Abbildung 38 werden die Anteile der PCDD/F am Gesamt-TEQ nach Messorten unterteilt und jeweils für Sommer und Winter dargestellt (Bezugszeitraum 2005-2013). Es ist klar zu erkennen, dass nur im Sommer damit zu rechnen ist, dass die dl-PCB ähnlich hohe oder sogar höhere Anteile am Gesamt-TEQ erreichen. Bei den Immissionswerten stechen die Messorte NW\_01 (Dortmund, städtischer Hintergrund) und NW\_03 (Duisburg-Meiderich) hervor, bei denen sich im Sommer das normale Verhältnis überwiegend umkehrt. An anderen Messorten in NW und NI wird im Mittel etwa Parität erreicht. Wegen der kurzen Messzeit sind die Daten für NI auf je ein Datenpaar beschränkt, so dass sich nur ein Verhältniswert, aber keine statistische Verteilung anzeigen lässt. Diese Daten sind zugleich jedoch die einzigen, die für die Immission eine Abschätzung für weniger städtisch geprägte, quellfernere Messorte zulassen, da an den sonstigen Hintergrund-Messorten dl-PCB in Immissionsproben nicht gemessen wurden.

Für die Deposition stellte sich die Datenverfügbarkeit besser dar. Wie die Grafiken zeigen, tragen aber hierbei auch im Sommer überwiegend die PCDD/F den Hauptteil der TEQ-Belastung ein. Dies gilt auch für quellferne Messorte. Die einzige relevante Ausnahme ist wiederum der Messort Dortmund. Wie in der Detailauswertung in Teil C näher beschrieben, dürften die erhöhten PCB-Freisetzungen aus dem Dortmunder Hafengebiet (P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011) dafür ursächlich sein.

In diesem Zusammenhang ist auch eine weitere kürzlich publizierte Untersuchung der PCDD/F- und PCB-Belastung von Fegeproben interessant, die in NW an Straßen mit unterschiedlicher Distanz zu bekannten emissionsverursachenden Prozessen gewonnen wurden (Klees, et al. 2015). Diese Studie, durchgeführt anhand von Proben, die überwiegend im Frühjahr (2010 bzw. 2011) gesammelt wurden, findet einen mittleren Anteil der dl-PCB von  $58 \pm 18$  % am Gesamt-TEQ; lediglich in unmittelbarer Nähe zu PCDD/F-Emissionsquellen überwiegt der TEQ-Beitrag der PCDD/F. Als Ursache für diesen untypischen Befund vermuten die Autoren eine stärkere Retention der PCBs im Straßenstaub, der auch als „ubiquitärer Passivsammler“ bezeichnet wird.

Abbildung 38: Boxplots des PCDD/F-Anteils am Gesamt-TEQ (nach Messort und saisonal)

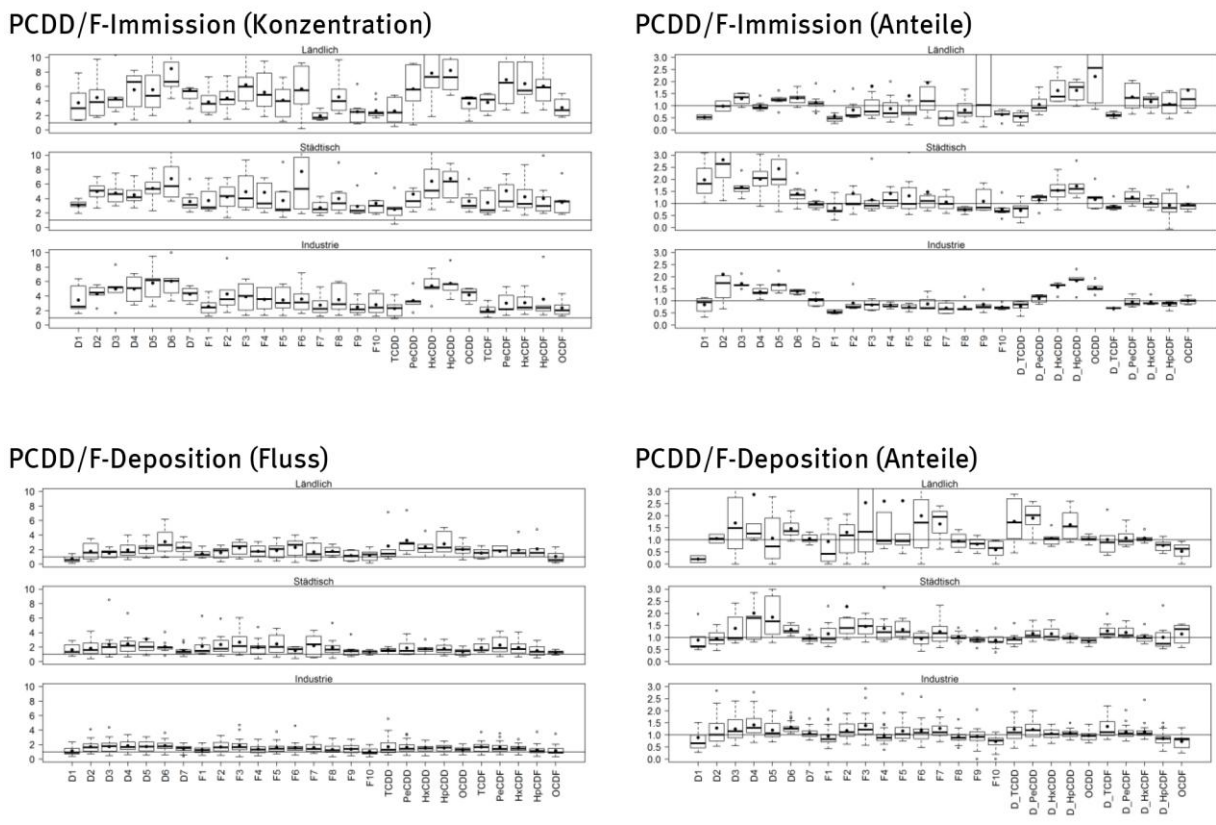


Daten ab 2005; nur Messwerte > BGN berücksichtigt

## 8.6 Saisonale Variation der Einzelstoffe und Profile

Abbildung 39 (PCDD/F) und Abbildung 40 (PCB) zeigen für alle Einzelkongenere bzw. Homologensummen die Verhältnisse zwischen Sommer- und Winterwerten. Dabei wird für PCDD/F das Verhältnis Winter zu Sommer und für PCB, wegen des entgegengesetzten saisonalen Verhaltens der Immissionen, das Verhältnis Sommer zu Winter angegeben. Für die Berechnung wurden zunächst für jeden Messort die jeweiligen saisonalen Medianwerte berechnet und durch einander dividiert. Die Boxplots zeigen die Variation der sich daraus ergebenden Messort-Stoff-Verhältnis-Matrix, aufgeteilt nach den Messort-Klassifizierungen (Ländlich: L,H und L,S; Städtisch: V,H und S,H; Industrie: alle Messorte mit Industriebelastung). In die Berechnung gingen ausschließlich Messwerte oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze ein. Als Bezugsperiode wurde der Zeitraum ab 2000 gewählt, um einerseits die Zeitspanne, in der die PCDD/F-Emissionen noch sehr hoch waren, auszuschließen, aber andererseits auch noch genügend lange Zeiträume der Mitte des letzten Jahrzehnts beendeten Langzeitmessungen mit zu erfassen. Die Anzahl der jeweils in den Boxplots erfassten Verhältniswerte liegt im Bereich zwischen 1 (z.B. bei den PCB-Homologen für ländliche Standorte) und 25 (Kongenere PCB-Deposition an industriell belasteten Messorten).

Abbildung 39: Boxplots der saisonalen Konzentrations- bzw. Profilanteil-Verhältnisse (Daten ab 2000; -PCCD/F; Winter zu Sommer)



Balken: Median; Gefüllter Punkt: Mittelwert; Box: Interquartilbereich; Whisker: 10- bzw. 90-Perzentil

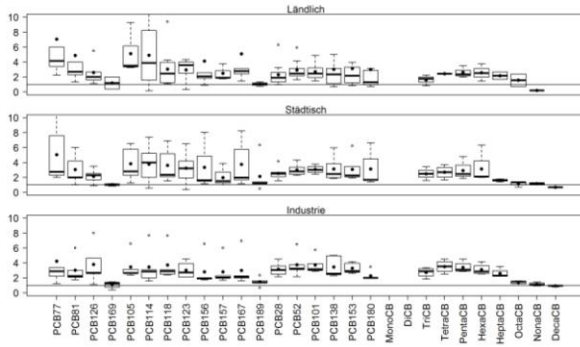
Es ist ersichtlich, dass der saisonale Effekt bei den Immissions-Konzentrationen für beide Stoffklassen stärker ausgeprägt ist als für die Depositionen. Das W/S-Verhältnis für PCDD/F fällt dabei wiederum insgesamt höher aus als das S/W-Verhältnis für PCB.

Bei den PCDD/F erhöhen sich im Winter die PCDD-Konzentrationen stärker als die Konzentration der Furane; dies schlägt sich entsprechend in den Profilen in einem Zuwachs der PCDD-Anteile und geringerer Erhöhung bzw. Erniedrigung der Anteile für PCD-Furane nieder. Dies ist an den industriell belasteten Messorten besonders deutlich ausgeprägt, während der Effekt im städtischen und ländlichen Bereich durch höhere Varianzen weniger signifikant ausfällt. Auffällig ist, dass im ländlichen Bereich der Anteil von OCDD im Homologenprofil im Winter stärker zunimmt als im städtischen oder industriell geprägten Umfeld, während es als Kongener betrachtet (D7) kaum zwischen Winter und Sommer variiert. Dies bedeutet, dass die Sommer-Winter-Veränderung der D7-Konzentration durchschnittlich gleichläufig ist mit der entsprechenden Veränderung der 2,3,7,8-PCDD/F-Kongenerensumme. Zwischen der Summe aller Homologen, also der  $Cl_{4,8}$  PCDD/F-Gesamtkonzentration und dem OCDD besteht dieser durchschnittliche lineare Zusammenhang hingegen nicht.

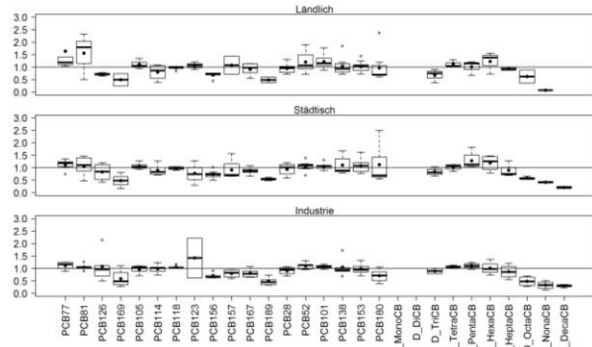
Für die PCDD/F-Depositionen sind die Änderungen im Profil grundsätzlich ähnlich, aber weniger deutlich ausgeprägt. Für OCDD bzw. D7 ergibt sich hier allerdings in allen Umgebungen ein mittleres W/S-Verhältnis nahe eins.

Abbildung 40: Boxplots der saisonalen Konzentrations- bzw. Profilanteils-Verhältnisse (Daten ab 2000; PCB; Sommer zu Winter)

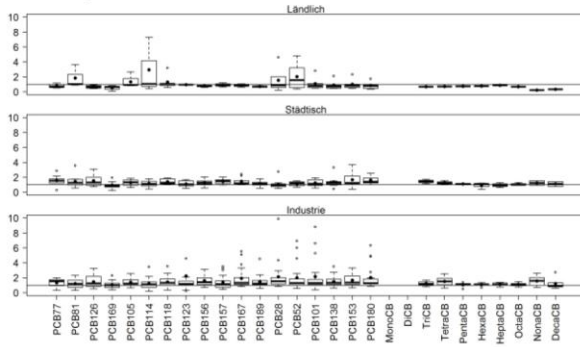
PCB-Immission (Konzentration)



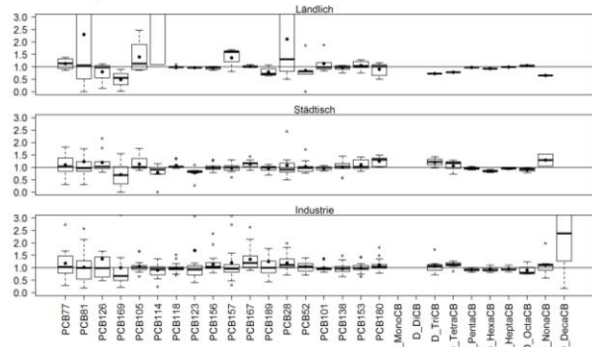
PCB-Immission (Anteile)



PCB-Deposition (Flussrate)



PCB-Deposition (Anteile)



Bei der PCB-Immission gibt es einen zwischen den S/W-Verhältnissen für Konzentration und Profil ähnlichen Verlauf der Homologen. Eine im Vergleich zu HeptaCB bis DecaCB stärkere Zunahme der Konzentration gering chlorierter PCB (Ausnahme bei TriCB) geht mit deren Anteilserhöhung bzw. Verringerung einher. Ein analoger Verlauf ist auch für die ersten vier dl-Kongenerere zu erkennen. Die Zusammensetzung der Indikator-Kongenerere ändert sich hingegen deutlich weniger.

Bei der PCB-Deposition schließlich gibt es zwischen Sommer und Winter weder in der Depositionsrate noch den Profilen signifikante Unterschiede.

### 8.7 Multivariate Profilauswertungen (Zusammenfassung der Detailauswertungen aus TEIL C)

Die anhand der Stoffprofile (auf 100% normierte relative Anteile der Kongenerere bzw. Homologensummen) durchgeführten Ähnlichkeitsanalysen und darauf basierenden Clustergruppierungen sowie PMF-Faktormodelle ergaben nachfolgende Erkenntnisse:

*PCDD/F-Immission:*

Die PCDD/F-Immissionsprofile zeigen, wie das Belastungsniveau generell, eine saisonale Variabilität, die sich besonders markant im Homologenprofil am OCDD/TCDF-Verhältnis zeigt. Diese liegt in der kalten Jahreszeit deutlich auf der Seite des OCDD und verringert sich in der warmen Jahreszeit zu Parität oder sogar geringem TCDF-Überhang. Aus den mittleren Jahresgängen für Messorte mit Langzeit-Daten geht allgemein hervor, dass die Anteile der PCDD und PCDF einander entgegengesetzte Verläufe zeigen, erstere im Winter, letztere im Sommer erhöht.

Für quellferne Standorte im regionalen Hintergrund (HE, NI, ST, UBA) erwiesen sich diese Profile insgesamt als sehr ähnlich, so dass (basierend auf den hessischen Daten) ein regionsübergreifendes

Hintergrundreferenzprofil (bzw. jeweils je ein Winter und Sommerprofil) abgeleitet werden konnte. Da die Messungen in HE in 2006 eingestellt wurden, und die letzte Kurzzeit-Untersuchung im Jahr 2008/2009 in Niedersachsen durchgeführt worden ist, gibt es zurzeit keine aktuellen Daten zur PCDD/F-Immissionsbelastung für quellferne Standorte.

Im vorstädtischen und städtischen Umfeld ist eine größere Variabilität der Profilverfassungen vorhanden, die durch saisonale Einflüsse und durch Unterschiede zwischen Messperioden hervorgerufen wurden. Auffallend sind z.B. sporadische, nicht saisonal bedingte Beobachtungen mit extrem hohen OCDD-Anteilen.

Insgesamt ergaben die Auswertungen eine deutliche Stadt-zu-Stadt-Variabilität, so dass kein „typisches“ Profil ableitbar ist.

PMF-Faktormodelle ergaben für die drei mit dieser Methode auswertbaren Datenreihen (NW\_01 Dortmund, NW\_07 Essen und TH\_02 Erfurt) zwei jeweils korrespondierende Faktoren (von insgesamt drei bzw. vier Faktoren): Einen den TEQ-Eintrag dominierenden und hauptsächlich in der kühleren Jahreszeit beitragenden Faktor, sowie einen durch höhere Anteile niederchlorierter PCDF gekennzeichneten Faktor, dessen Homologenprofil auf thermische Emissionsquellen hinweist. Letzterer und auch die anderen Faktoren zeigen keine saisonale Prävalenz.

#### *PCDD/F-Deposition:*

Die Datenlage hinsichtlich der PCDD/F-Deposition stellte sich insgesamt als sehr inhomogen dar, so dass letztlich auch hierfür kaum generalisierende Aussagen getroffen werden konnten.

Messdaten quellferner Standorte enthielten z.T. Probleme mit der Datenqualität (HE), oder wiesen in ihrer Zusammensetzung Besonderheiten auf (NW). Alle übrigen verfügbaren Datengruppen zeigten ebenfalls eine merkliche Ort-zu-Ort Varianz der Zusammensetzung, so dass sich kein „typisches Hintergrundprofil“ für die PCDD/F-Deposition festlegen ließ.

Die Homologenprofile für den Messort NW\_20 (Simmerath, Eifel) unterscheiden sich von allen anderen durch sehr hohe OCDD-Anteile und eine Zunahme der Beiträge vom TCDF zum OCDF. Diese Besonderheit geht zudem mit einem im Vergleich zu anderen Messorten im quellfernen Bereich erhöhten Depositionseintrag einher. Somit kann diese Messreihe, die neben den Daten aus Sachsen-Anhalt (ST\_18, Zartau) die einzige gegenwärtig noch aktive weitergeführte Messung für diese Standort-Kategorie darstellt, nicht über NW hinaus als repräsentativ für angesehen werden. PMF-Analysen der Daten für NW\_20 und ST\_18 unterstreichen diese Unterschiede.

Auch die PCDD/F-Depositionsmessungen an städtischen Messorten warteten mit verschiedenen Auffälligkeiten auf. So wiesen die Auswertungen für den Messort NW\_01 (Dortmund) auf einen lokalen Quellprozess mit hoher Emission an Tetra-, Penta- und Hexa-PCDD hin, der nur etwa bis zum Jahrtausendwechsel aktiv gewesen ist. Dies koinzidiert mit der in Dortmund im Jahre 2001 stillgelegten Stahlindustrie.

Weiterhin ergab die PMF-Modellierung sowohl für Dortmund als auch für Essen (NW\_07) einen Faktor, dessen Homologenprofil gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Cluster-Profilen vom ca. 130 km entfernten in südöstlicher Richtung gelegenen quellfernen Messort NW\_20 (Simmerath, Eifel) zeigt. Dies könnte einerseits durch unabhängig voneinander gleichartige lokale Quelleinflüsse erklärt werden. Andererseits käme auch eine großräumig wirksame, möglicherweise außerhalb von NRW liegende Quelle oder ein zur Homogenisierung der Profile führender atmosphärischer Quellprozess als Ursache in Frage. Eindeutige Aussagen sind aber allein auf dem vorliegenden Datensatz basierend nicht möglich.

#### *PCB-Immission:*

Die für die quellfernen Messorte vorliegenden Messdaten waren wegen unterschiedlicher Erfassung der Teilprofile nur sehr beschränkt vergleichbar. Aus Analysen der dl-Kongeneren-Profile einerseits und Homologenprofile andererseits ergab sich der Eindruck einer zwischen Nord- und Süddeutschland

vorhandenen Differenzierung. Eine Festlegung für diese Regionen generell anwendbarer Referenzprofile war angesichts des geringen Datenumfanges jedoch nicht möglich. Keiner der verfügbaren Datensätze eignete sich für die PMF-Faktoranalyse.

*PCB-Deposition:*

Wie bei den PCB-Immissionen erschwerten die unterschiedlichen Messstrategien in den verschiedenen Messprogrammen die vergleichende Auswertung.

Für die Messungen an quellfernen Orten stellten sich die Profile jeweils messortbezogen als zeitlich homogen dar. Größere Unterschiede erkennt man in der Regel im dl-Kongenerenspektrum. Im Vergleich zeigten sich zwei Datengruppen mit jeweils ähnlichem Indikator-PCB-Profil (NW/UBA und NI/ST), wobei sich die zugehörigen dl-PCB-Zusammensetzungen jedoch so deutlich unterschieden, dass insgesamt keine Schlüsse auf regionaltypische Profile gezogen werden konnten. Dies zeigte auch insbesondere der Vergleich zwischen den verfügbaren längeren Messreihen aus NW (NW\_20, Simmerath, Eifel) und ST (ST\_18, Zartau).

Aus den PMF-Analysen resultierte für den Messort NW\_20 ein gegenläufiger zeitlicher Trend für die drei aufgelösten Faktoren. Einer der Faktoren dominierte seit etwa 2007 den Gesamteintrag, nach kontinuierlichem Anstieg, der sich erst ab ca. 2012 abflacht. Dieser Faktor ist durch hohe Anteile an Penta- und Hexa-PCB im Homologenprofil gekennzeichnet. Die Faktoren für ST\_18 zeigten keine vergleichbare Charakteristik; seit 2005 ist eine kontinuierliche Abnahme der Gesamtbelastung zu verzeichnen, zu der die drei aufgelösten Faktoren mittlerweile zu etwa gleichen Teilen beitragen.

Auch bei den PCB-Depositionen für städtische Messorte reduzierte sich der auswertbare Datenbestand auf Messungen aus ST und NW. Die ebenfalls für einen längeren Zeitraum durchgeführte Messreihe in Erfurt (TH\_02) erwies sich aufgrund von unzureichender Datenqualität (Anteil Fehlwerte und BGn-Ersetzungen) für die vorliegenden Zwecke als qualitativ ungeeignet.

Wie bereits bei den PCB-Immissionen wiesen auch die PCB-Depositionen am Messort NW\_01 (Dortmund) auf einen Einfluss durch temporär (2004-2010) hohe lokale Emissionen hin. Abgesehen davon fanden sich recht gut übereinstimmende PCB-Profile für beide NW-Messorte (Dortmund und Essen), die sich aber deutlich von den Profilen der ST-Daten unterscheiden. Innerhalb der Daten aus ST sind die Messungen vom Messort ST\_09 (Eisleben) deutlich unterscheidbar von den sonstigen erhobenen PCB-Depositionen.

## 9 Vergleich der PMF-Faktorprofile mit Emissionsprofilen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus Kapitel 6 (Auswertung der Emissionsprofile) und Kapitel 8 (Auswertung der Immissions/Depositionsdaten) zusammengeführt. Dabei konzentriert sich die weitere Betrachtung auf die aus den Immissions- und Depositionsdaten abgeleiteten PMF-Faktorprofile, die die auf den Messort einwirkenden virtuellen Quellprofile darstellen. Wie in der Methodendarstellung (s. 5.4.2) erläutert, sind diese virtuellen Quellprofile nicht unbedingt mit Emissionsprofilen gleichsetzbar, da auch solche Profile von der PMF gebildet werden, die im wesentlichen durch atmosphärenchemische Umwandlung von Schadstoffkomponenten hervorgehen und dann nur indirekt auf die tatsächlichen Emissionsquellen verweisen.

Die Zuordnung der Faktorprofile zu Emissionsprofilen birgt einige Komplikationen. Beide Profiltypen können unvollständig sein, d.h. fehlende Anteilswerte für einige Komponenten aufweisen. Dies wurde durch Verwendung der Aitchison-II-Distanz aufgefangen. Speziell im Fall der Emissionsprofile traten jedoch auch komplett fehlende Teilprofile für Kongenere oder Homologe auf. Ein Vergleich der Distanzen mit Bezug auf das Gesamtprofil kann hierbei zu unrealistisch geringen Distanzen führen. Daher waren separate Auswertungen mit Bezug auf Gesamt-, Kongeneren- und Homologenprofile vorzunehmen. Die maximal zulässigen Fehlwerte in jedem der Teilprofile wurden auf drei (Kongenerenprofil) bzw. zwei (Homologenprofil) festgelegt. Daraus ergab sich, dass die berücksichtigten Gesamtprofile (Emission) maximal 5 Fehlstellen aufweisen.

Um der Übersichtlichkeit willen wurden nicht alle denkbaren Profilpaare berücksichtigt, sondern nur diejenigen, für die sich jeweils minimale Distanzen ergeben. Je nach Bezugs-Teilprofil (Gesamt/Kongenere/Homologe) konnten sich für ein Faktorprofil hierbei unterschiedliche Zuordnungen zu Emissionsprofilen ergeben.

Die Profil-Paarungen mit der jeweils geringsten Distanz wurden anschließend exemplarisch weiter untersucht. Dabei wurde auch das jeweils „zweitbeste“ korrespondierende Emissionsprofil in den Vergleich mit einbezogen, um sicherzustellen, dass nicht allein aufgrund der zahlenmäßig scharfen Distanzberechnung ein ggf. plausibleres Profil mit nur geringfügig höherer Distanz übersehen wird.

### 9.1 PCDD/F-Immission

Der Vergleich der PMF-Faktorprofile für die PCDD/F-Immission erbrachte die in Tabelle 22 gezeigten Zuordnungen. Dabei sind die Paarungen mit der jeweils geringsten Distanz durch Fettdruck gekennzeichnet.

Sowohl bezüglich des Gesamt-, als auch des Kongenerenprofils wurden Paarungen mit den geringsten Distanzen für den Faktor NW07-F1 gefunden. Beide zugewiesene Emissionsprofile gehören zu Anlagen der sekundären Metallherstellung. Für das Homologenprofil wird allerdings auf eine Holzfeuerung verwiesen. Auch die jeweils zweitbesten Emissionsprofile entstammten, diesmal für alle Teilprofile, dem Bereich Metallindustrie: Sinteranlage (Gesamtprofil), Sek. Kupferanlage (Kongenere und Homologe). Die Profilpaarungen für Gesamtprofil und Kongenere sind in Abbildung 41 wiedergegeben.

Beim Vergleich der Homologenprofile wurde die geringste Distanz (0,7) für das Faktor/Emissionsprofil-Paar NW01-F2/SN\_EMI\_04 erhalten. Dieses Emissionsprofil stammt von einer Messung im Abgas eines sächsischen Krematoriums. Das zweitbeste Profil entstammt hier einer Restholzverbrennung.

Tabelle 22 PMF-Faktor (PCDD/F-Immission)/Emissionsprofil-Zuordnungen

PMF-Faktor	Gesamt	d	Kongenere	d	Homologe	d
IMM BY_Umluft-F1	BY_EMI_01 (Rein)	3,2	BY_EMI_01 (Rein)	2,2	ST_EMI_133 (So)	2,2
IMM BY_Umluft-F2	BY_EMI_01 (Rein)	4,9	ST_EMI_05 (K-Bk)	2,4	BY_EMI_01 (Rein)	2,9
IMM BY_Umluft-F3	ST_EMI_16 (Feu)	4,0	NW_EMI_11b (Krem)	2,9	ST_EMI_16 (Feu)	1,8
IMM HE_04-F1	BY_EMI_01 (Rein)	4,3	ST_EMI_124 (K-Bk)	2,4	BY_EMI_01 (Rein)	2,2
IMM HE_04-F2	ST_EMI_16 (Feu)	2,3	TW_EMI_09a (M-FeEaf)	1,5	CH_EMI_10 (Feu-H)	1,2
IMM HE_04-F3	ST_EMI_114 (M-FeEaf)	3,0	ST_EMI_114 (M-FeEaf)	2,2	NW_EMI_08 (M-Fe)	1,2
IMM HE_08-F1	ST_EMI_16 (Feu)	2,2	ST_EMI_13 (Feu-R)	1,5	ST_EMI_16 (Feu)	1,0
IMM HE_08-F2	NW_EMI_11 (Krem)	3,2	ST_EMI_109 (So)	2,2	NW_EMI_11b (Krem)	1,4
IMM HE_08-F3	ST_EMI_133 (So)	2,8	BY_EMI_01 (Rein)	2,0	ST_EMI_133 (So)	1,8
IMM NW_01-F1	ST_EMI_133 (So)	3,3	ST_EMI_133 (So)	2,6	BY_EMI_01 (Rein)	2,0
<b>IMM NW_01-F2</b>	ST_EMI_111 (M-Cu)	3,3	SN_EMI_06 (M-NE)	2,4	<b>SN_EMI_04 (Krem)</b>	<b>0,7</b>
IMM NW_01-F3	ST_EMI_109 (So)	5,1	SN_EMI_09 (Schr)	3,7	ST_EMI_05 (K-Bk)	1,9
IMM NW_01-F4	ST_EMI_119 (M-Fe)	3,2	ES_EMI_01 (Feu-K)	2,5	ST_EMI_119 (M-Fe)	1,4
<b>IMM NW_07-F1</b>	<b>ST_EMI_111 (M-Cu)</b>	<b>2,0</b>	<b>TW_EMI_04 (M-Al)</b>	<b>1,4</b>	CH_EMI_09 (Feu-H)	1,0
IMM NW_07-F2	ST_EMI_133 (So))	3,4	ST_EMI_124 (k-Bk)	2,4	ST_EMI_133 (So)	2,4
IMM NW_07-F3	NW_EMI_11b (Krem)	3,4	ST_EMI_122 (So-Asph)	2,8	CH_EMI_04 (Feu-H)	1,3
IMM NW_07-F4	ST_EMI_16 (Feu)	3,4	ES_EMI_01 (Feu-K))	2,4	CH_EMI_10 (Feu-H)	1,2
IMM TH_02-F1	ST_EMI_133 (So)	3,3	BY_EMI_01 (Rein)	2,7	ST_EMI_133 (So)	1,7
IMM TH_02-F2	ST_EMI_119 (M-Fe)	2,7	TW_EMI_09 (M-Fe-Eaf)	2,2	MW_EMI_10b (Krem)	1,3
IMM TH_02-F3	BY_EMI_01 (Rein)	3,6	ST_EMI_02 (Feu-R)	2,5	BY_EMI_01 (Rein)	2,0

Die genannten in NW gelegenen Messorte wurden selbstverständlich niemals von den zugeordneten, in Ostdeutschland bzw. der Schweiz und Taiwan gelegenen Emissionsquellen beeinflusst. Da aber die möglicherweise tatsächlich ursächlichen Quellprofile von Anlagen aus der näheren Umgebung des Messortes nicht Bestandteil der verfügbaren Emissionsdaten waren, erfolgte durch die Ähnlichkeitsvergleiche die Zuordnung des „nächstbesten“ Profils. In den Zuordnungen zeigten sich somit anlagentyp-bezogene Übereinstimmungen der zugeordneten Emissionsprofile. Dies sei im Folgenden für die Messorte NW\_07 und NW\_01 weiter erörtert:

#### NW 07 (Essen)

Alle Emissionsprofile, die dem Faktorprofil NW07-F1 am ähnlichsten sind, entstammen dem Bereich der metallurgischen Industrie. Tatsächlich befindet sich in Hauptwindrichtung ca. 1,5 km westlich des Messortes NW\_07 eine Aluminiumschmelze. Das Emissionsregister NRW 1996 verzeichnet für die Stadt Essen eine PCDD/F-Emission von 52 mg ITE (von insgesamt 109 mg ITE) aus Anlagen der Kategorie „Stahl, Eisen und sonstige Metalle“. In den Registern 2004 und 2008, welche Angaben zu einzelnen Anlagen umfassen, sind für das Aluminiumwerk keine PCDD/F-Emissionen registriert. Als größter industrieller Emittent ist mit jeweils 11 (von 56) bzw. 470 (von 578) mg ITE/a ein Müllheizkraftwerk verzeichnet, das 2,5 km nordöstlich des Messortes liegt. Da die abgasgebundenen Emissionen dieser Anlage über einen 200 Meter hohen Kamin entweichen, ist eine substantielle Einwirkung auf den Messort unwahrscheinlich.

Die Entwicklung der Emissionen der Aluminiumschmelze passt plausibel zu dem Zeitverlauf des PMF-Faktors, der zu Beginn der Messungen im Jahr 1997 noch hohe Beiträge (Gesamt-PCDD/F ca. 1500 fg/m<sup>3</sup>) liefert, dann aber bis zum Jahr 2002 auf geringes Niveau (< 100 fg/m<sup>3</sup>) abfällt (vgl. Teil C, Abbildung 119). Allerdings werden diesem Faktor seit etwa 2010 wieder höhere Werte von etwa 200-300 fg/m<sup>3</sup> zugeschrieben, was etwa 27% der gesamten im PMF-Modell abgebildeten PCDD/F-Konzentration (als Summe PCDD/F) ausmacht (der TEQ-Beitrag diese Faktors über den gesamten Messzeitraum liegt bei 25%).

Die den übrigen Faktorprofilen zugewiesenen Emissionsdaten bilden allesamt Emissionen aus verschiedenartigen Feuerungsanlagen ab. Für den Faktor NW07-F2, der mit ca 30% zur Gesamt-PCDD/F-Immission und mit knapp 37% zum WHO<sub>2005</sub>-TEQ-Eintrag beiträgt, ließ sich aus der starken saisonalen Variation mit wenig Sommer- und überwiegender Winteraktivität darauf schließen, dass hierfür die Heizaktivitäten in der Stadt verantwortlich sein könnten. Selbst zu den bestmöglich zugeordneten Emissionsprofilen (Räucheranlage bzw. mit Braunkohle befeuerter Kaminofen) bestehen allerdings relativ große Distanzen, so dass sich hierzu keine weiteren Aussagen machen lassen.

Wie bereits bei der PMF-Analyse festgestellt, ähnelt der Faktor NW07-F3, der bezogen auf die Gesamt-PCDD/F-Konzentration ca. 32%, bezogen auf den TEQ-Eintrag ca. 21% ausmacht, dem Sommer-Referenzprofil. Die hierfür ausgerechneten Aitchison-II-Distanzen betragen 2,7/2,4/1,2 und sind somit etwas geringer als die in Tabelle 22 ausgewiesenen Distanzen zum besten übereinstimmenden Emissionsprofil. Somit könnte dieser Faktor den „überregionalen Hintergrund“, also den nicht durch lokale Quellen beeinflussten Anteil der Immissionskonzentration abbilden.

Faktor NW07-F4 ähnelt vom zeitlichen Verlauf dem ersten Faktor, der der Aluminiumschmelze zugeordnet wurde. Eine naheliegende Vermutung wäre, dass dieser Faktor diffus aufgewirbelte Ablagerungen widerspiegelt. Angesichts des sehr unterschiedlichen Profils erscheint dies jedoch nicht plausibel. Die gemäß Tabelle 22 zugeordneten Profile eines Kraftwerkes, Kohlekraftwerkes bzw. industrieller Holzfeuerung weisen in die Richtung Verbrennungsanlagen.

Insgesamt ergibt sich somit, unter den zuvor beschriebenen Annahmen, für den Messort Essen-Vogelheim die in Tabelle 23 dargestellte Quellenaufteilung.

Tabelle 23 Qualitative und quantitative Quellenzuordnung für NW\_07 (Essen-Vogelheim)

PMF-Faktor	Zugeordnete Quellen *)	Anteil an Gesamt-PCDD/F	Anteil an WHO <sub>2005</sub> -TEQ
NW07-F1	Aluminiumwerk	27%	25%
NW07-F2	Hausbrand	29%	37%
NW07-F3	Überregionaler Hintergrund	32%	21%
NW07-F4	Industrielle Verbrennungsanlagen	12%	17%

Angegebene Anteile sind Durchschnittswerte für den Zeitraum 1998 bis 2013; \*) tentativ, siehe Text

NW\_01 (Dortmund)

Auch für den Messort NW\_01 wurde ein Faktor mit Winter-Dominanz gefunden (NW01-F1). Die dem Faktor zugewiesenen Emissionsprofile einer Räucheranlage bzw. chemischen Reinigung stützen - allerdings wenig überzeugend - die Annahme, dass dieser Faktor die Heizaktivitäten und somit Hausbrandemissionen abbildet.

Beide dem Faktorprofil NW01-F2 zugeordnete Quellen, Krematorium bzw. Restholzfeuerung, sind als „Biomasse-Verbrennungsanlagen“ vergleichbar. Das städtische Krematorium Dortmund befindet sich ca. sechs Kilometer südöstlich des Messortes und kann daher durchaus (zumindest in früheren Jahren vor Einführung der heute vorgeschriebenen Abgasreinigungsanlagen) zur PCDD/F-Belastung dieses Messortes beigetragen haben. Emissionsmessungen für diese Anlage lagen zwar vor, datieren aber auf das Jahr 2003 und charakterisieren somit den Betrieb nach Errichtung des mit moderner Filtertechnik ausgestatteten Neubaus im Jahr 1999 (Krematorium Dortmund GmbH 2015). Der Zeitverlauf der Faktorbeiträge (vgl. Teil C, Abbildung 117) passt zwar in etwa mit dieser Entwicklung zusammen, aber die absoluten Beiträge von anfänglich mehr als 2000 fg/m<sup>3</sup> erscheinen für diese Art Emissionsquelle und der Entfernung zum Messort recht hoch. Die mit Bezug auf Gesamt- bzw. Kongenerenprofil ähnlichsten (allerdings mit hohen Distanzen errechneten) Emissionsprofile gehören dagegen wieder zum Metallurgie-Sektor, was zu diesem Messort (ca. 1,5 km westlich der ehemaligen Westfalenhütte) und ebenfalls zu Verlauf und Höhe der Faktorbeiträge besser passt. Es ist jedoch insgesamt festzustellen, dass die Methode ohne Berücksichtigung von externem Zusatzwissen für diesen Faktor keine schlüssige Identifizierung erlaubt.

Auch die dem Faktor NW01-F3 zugeordneten Emissionsprofile (Thermische Nachverbrennung einer Tapetenbeschichtungsanlage, Schredderanlage für Stahlschrott bzw. braunkohle-befuerter Kaminofen) lassen keine Rückschlüsse auf die tatsächliche Quelle zu. Im zeitlichen Verlauf (Teil C, Abbildung 117) ist auffallend, dass der Faktor zu Beginn der Messreihe einige sehr hohe Beiträge aufweist, die ab dem Jahr 1997 aber auf moderatem Niveau (ca 1000 fg/m<sup>3</sup>) bleiben und bis 2013 nur leicht abfallen. Auch dieser Faktor variiert saisonal, wobei im Sommer aber höhere Konzentrationen auftreten als beim Faktor NW01-F1. Auf das Gesamtprofil bezogen ergibt sich eine etwas geringere Distanz (4,5) zum Immissions-Sommer-Referenzprofil. Dieses ist auch das zweitbeste Profil bei Auswertung der Kongeneren (d=3,8), weist aber mit d= 2,5 einen größeren Distanzzuwachs bei Betrachtung des Homologenprofils auf.

Dem vierten Faktor NW01-F4 werden wiederum Profile aus dem Bereich Eisen und Stahl sowie ein Kraftwerksprofil zugewiesen. Das Konzentrationsniveau dieses Faktors ist am Geringsten und fällt im Lauf der Jahre 1998 bis 2003 weiter ab.

Eine gute Übereinstimmung mit einem der PCDD/F-Referenzprofile liegt für keinen der Faktoren vor.

Abgesehen von dem hypothetisch die Emissionen des nahegelegenen Stahlwerks abbildenden Faktors NW01-F2 und dem wegen seines winterlichen Schwerpunktes möglicherweise als Hausbrand-Einfluss erklärbaren Faktor NW01-F1 konnte somit die Faktoraufteilung für diesen Messort nicht plausibel

interpretiert werden. Tabelle 24 gibt einen zusammenfassenden Überblick zu der Quellenzuordnung für diesen Messort.

Tabelle 24 Qualitative und quantitative Quellenzuordnung für NW\_01 (Dortmund)

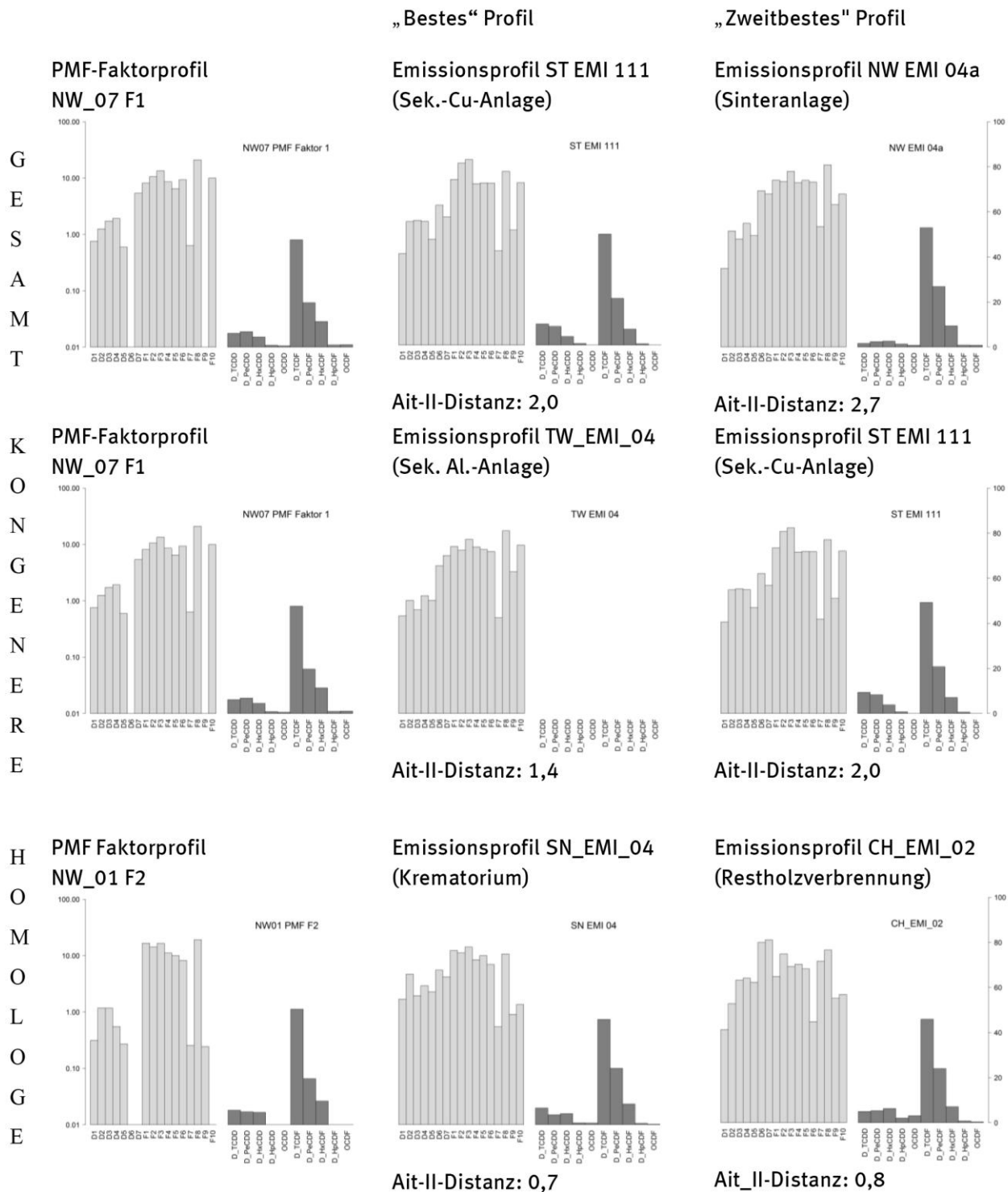
PMF-Faktor	Zugeordnete Quellen *)	Anteil an Gesamt-PCDD/F	Anteil an WHO <sub>2005</sub> -TEQ
NW01-F1	Hausbrand	21%	27%
NW02-F2	Stahlwerk	37%	37%
NW03-F3	Unbekannt	31%	24%
NW04-F4	Unbekannt	12%	12%

Angegebene Anteile sind Durchschnittswerte für den Zeitraum 1998 bis 2013; \*) tentativ, siehe Text

#### Andere Messorte

Weitere auffällige Emissionszuweisungen sind bei HE04-F3 und TH02-F2 mit überwiegend der Metallindustrie entstammenden Profilen zu erkennen. Im Fall des Profils für HE04-F3, das zu dem quellfernen Messort Hüfelden gehört, ist dies eher unerwartet. Beim Erfurter Profil TH02-F2 scheint eine Assoziierung zu industriellen Quellen anhand des zwischen 1994 und 2003 deutlich rückläufigen Faktorbeitrages nicht unplausibel. Auch in diesen Fällen wäre weiteres Hintergrundwissen zur Belastungssituation in den Jahren der Messung für weitere Aufschlüsse notwendig.

Abbildung 41: Vergleich ausgewählter Faktorprofile mit den besten und zweitbesten zugeordneten Emissionsprofilen (PCDD/F-Immission)



## 9.2 PCDD/F-Deposition

Die Ergebnisse der für die PMF-Faktorprofile der PCDD/F-Depositionsdaten analog durchgeführten Auswertung zeigt Tabelle 25. Im Folgenden werden die Zuordnungen für die einzelnen Messorte diskutiert.

### ST\_18 (Zartau, Waldstation)

Beim Vergleich über das Gesamtprofil errechnet sich für das Paar des PMF-Faktors „ST18-F1“ (Messort Zartau, Waldstation) mit einem Emissionsprofil für Altholzverbrennungsanlagen (CH\_EMI\_10) die geringste Distanz. Dasselbe Emissionsprofil wird auch bei den Teilprofilen zugewiesen, und selbst das zweitbeste Emissionsprofil für die Gesamtanpassung gehört zu dieser Anlagenklasse. Es erscheint nicht grundsätzlich unplausibel, dass an diesem von dörflicher Besiedlung umgebenen quellfernen Messort die Holzverbrennung, einen merklichen Beitrag zur (insgesamt geringen) PCDD/F-Deposition leisten kann. Auch der saisonale Schwerpunkt auf den Wintermonaten, der für die Depositionsbeiträge dieses Faktors ermittelt wird (vgl. Teil , Abbildung 85), spricht für diese Annahme.

### NW\_20 (Simmmerath, Eifel)

Der Zuordnungsvergleich bezogen auf das Homologenprofil weist als beste aller Paarungen eine gute Übereinstimmung für den Faktor NW20-F3 mit einem der PCP-Profile (LIT\_EMI\_151) aus. Dasselbe Profil wird auch beim Abgleich von Gesamt- und Kongenerenprofil zugewiesen, wenngleich mit relativ hohen Distanzen. Trotzdem bedeutet dies, dass kein anderes Emissionsprofil besser passt. Auch wenn die Berechnung unter Auslassung dieses PCP-Profiles wiederholt wird, ergibt sich als zweitbeste Zuordnung eines der anderen beiden PCP-Profile. Nach Ausschluss aller PCP-Profile ergibt sich die Zuordnung einer Holzfeuerung mit nur mäßiger Übereinstimmung (Distanz 4,3).

Das PCDD/F-Depositionsprofil hat sich in der Detailauswertung als sehr unterschiedlich zu Profilen erwiesen, die an quellfernen Standorten gemessen wurden. Ob hier nun tatsächlich ein Zusammenhang mit ggf. im Messort-Umfeld in der Vergangenheit erhöhter PCP-Anwendung besteht, lässt sich anhand der vorliegenden Daten allein sicher nicht klären.

### NW\_01 (Dortmund)

Bezogen auf die Kongenere wird der beste Faktor/Emissions-Fit für das PMF-Profil NW01-F3 ausgewiesen und das Profil „NW\_EMI\_04e“ (Eisenerz-Sinteranlage) zugeteilt. Auch die „zweitbeste“ Übereinstimmung ergibt sich mit einem Sinteranlagen-Profil („NW\_EMI\_04d“).

Die Sinteranlagen sind zwar im selben Bundesland, aber nicht lokal in der Nähe des Messortes NW\_01 angesiedelt. Da sich die Emissionsprofile verschiedener Eisenerz-Sinteranlagen als untereinander sehr vergleichbar und auch im zeitlichen Kontext als stabil erweisen (s. 6.1.2.1), und auch nahe (ca. zwei Kilometer östlich) dem Messort NW\_01 bis zum Jahr 2001 ein aktives Stahlwerk existierte, erscheint diese Zuordnung plausibel. Die Vermutung, dass dieser Faktor mit den Emissionen aus dem Dortmunder Stahlwerk in Zusammenhang stehen könnte, wird auch durch den aus der PMF-Analyse hervorgegangenen zeitlichen Verlauf des NW01-F3-Faktorbeitrages (anfangs hohe, zwischen 1997 und 2001 stark zurückgehende Belastung) gestützt (s. Teil C, Abbildung 132).

Abbildung 42 zeigt in der mittleren Reihe die drei Profile im Vergleich. Die relativ gute Übereinstimmung der Kongeneren-Anteile im Faktorprofil mit denen des Sinteranlagen-Profiles ist offensichtlich. Weniger gut passt das Homologenprofil überein. Bezogen auf dieses Teilprofil wird dem PMF-Faktor eine Sekundär-Kupferanlage (ST\_EMI\_113), und als zweitbeste Relation mit geringfügig größerer Distanz das Profil eines Koksofens zugeordnet. Auch mit Bezug auf das Gesamtprofil wird das Profil der Sekundärkupferanlage als bester Fit gefunden. Somit deuten alle Profile in Richtung Metallurgie, und mit dem Hintergrundwissen zum Messort gelingt für diesen Faktor somit eine weitgehend plausible Quellenzuordnung.

Für die beiden anderen Faktoren dieses Messortes NW\_01 allerdings werden Emissionsprofile nur mit moderater bis schlechter Profil-Übereinstimmung zugeordnet. Für NW01-F1 ergibt sich sowohl für das

Gesamtprofil, als auch für das Homologenprofil die Zuordnung einer industriellen Holzverbrennung (CH\_EMI\_03), für das Kongenerenprofil wird eine Hausbrand-Profil (ST\_EMI\_05) ausgewählt (Brennstoff Braunkohle). Mit dem Faktor NW01-F2 korrespondieren die Profile für Chemische Reinigungen (BY\_EMI\_01), Asphaltmischanlage (ST\_EMI\_122) bzw. Krematorium (NW\_EMI\_11). Das Krematoriumsprofil stammt vom Dortmunder Krematorium, das seinen Standort ca. 6 km südöstlich des Messortes hat und somit (in der Periode vor der Modernisierung) im Prinzip Einfluss auf die Depositionen gehabt haben kann. Auch die Betrachtung bei den PCDD/F-Immissionen hatte bereits einen Hinweis auf Krematoriumsabgase ergeben. Letztlich muss die Interpretation hier aber ohne zusätzliche Information über z. B. die windrichtungsbezogenen Beiträge vage bleiben.

Die Emissionsprofile, die den PMF-Faktoren, welche mit dem Teildatensatz ab 2001 erhalten werden, entsprechen im Hinblick auf die Anlagentypen den Profilen für den Gesamtdatensatz. Trotz des Rückganges des „Stahlindustrie-Faktors“ wird offensichtlich auch in der Folgezeit in der Deposition weiterhin ein ähnliches Profil angetroffen. Da auf dem Gelände Westfalenhütte in Jahren nach der Stilllegung Abbau- und Abrissaktivitäten stattfanden, ist eine diffuse Aufwirbelung von abgelagertem Staub wahrscheinlich eine Ursache.

#### NW\_07 (Essen)

Angesichts der Befunde bezüglich möglicher PCDD/F-Immissionsbeiträge durch das Aluminiumwerk in Essen wäre zu erwarten, dass sich dies auch in der Deposition zeigt. Bei insgesamt nur sehr mäßiger Übereinstimmung der Profile ergibt die Ähnlichkeitsanalyse für einen der Faktoren (NW07-F3) tatsächlich eine Zuordnung zu metallurgischen Emissionsprofilen (vgl. Tabelle 25), wobei das Kongenerenprofil zu einer Stahlschmelze, das Homologenprofil zu einer Sekundärkupferproduktionsanlage assoziiert wird. Der Zeitverlauf der Faktorbeiträge (Teil C, Abbildung 134) entspricht grundsätzlich dem des entsprechenden Immissions-Faktors NW07-F1 (Teil C, Abbildung 119): Rückgang der Depositionswerte zwischen Messbeginn 1999 und 2001, danach relativ konstante Deposition, und erneuter Anstieg ab 2010, seit Anfang 2013 wieder rückläufig. Im Mittel über die gesamte Messzeit trägt dieser Faktor mit knapp 33% zum TEQ-Eintrag durch PCDD/F-Deposition bei.

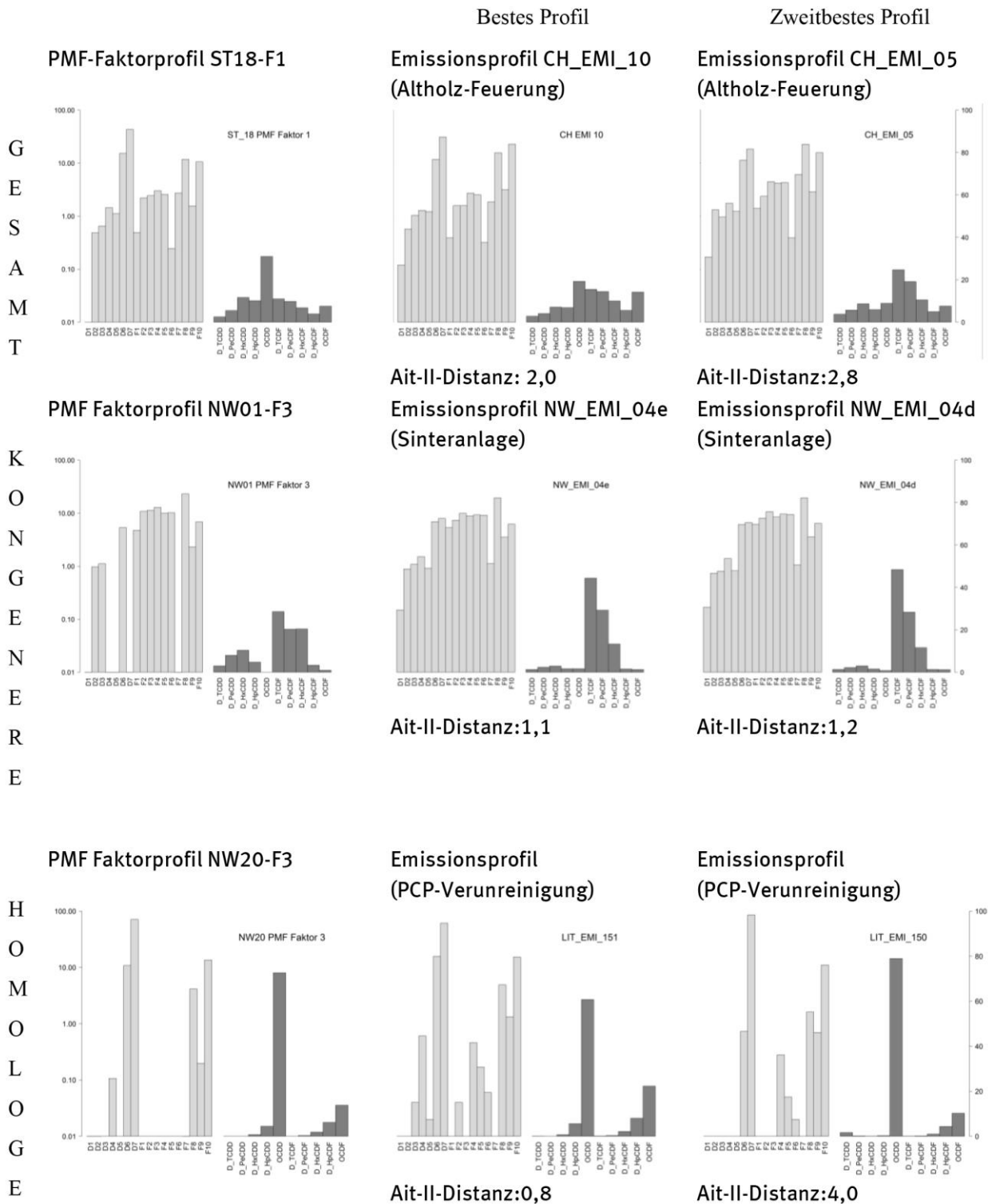
Auch der Faktor NW07-F1 (TEQ-Anteil ca. 53%), der den Profilen von verschiedenen Feuerungsanlagen (Kraftwerk, Abfallverbrennung, Holzverbrennung für Waldhackschnitzel) zugeordnet wird, weist einen ähnlichen Zeitverlauf auf, allerdings ohne den prägnanten Anstieg der letzten Jahre. Die Dominanz von OCDD im Homologenprofil dieses Faktors spricht gegen eine metallurgische Anlage. Von den drei Faktoren hat dieser Faktor den höchsten Anteil an Winter-Beiträgen, insofern wäre eine Verbindung mit Heizungsaktivitäten plausibel. Hohe OCDD-Anteile wurden bei Kaminofen-Experimenten in der Asche insbesondere bei Holz-, aber auch bei Kohleverbrennung gefunden (Thanner and Moche 2002). Da im Ruhrgebiet der Anteil an Kohleverbrennung für die Raumheizung traditionell hoch ist, erscheint ein Eintrag von Kohlenasche in die Depositionsproben denkbar. Hierbei könnten ggf. diffuse Freisetzungen aus dem nordöstlich gelegenen Müllheizkraftwerk eine Rolle spielen.

Eine plausible Erklärung für die Zuordnungen zum dritten Faktor NW07-F2 (ca. 15% Anteil am WHO<sub>2005</sub>-TEQ), konnte nicht gefunden werden

Tabelle 25 PMF-Faktor (PCDD/F-Deposition)/Emissionsprofil-Zuordnungen

PMF-Faktor	Gesamt	d	Kongenere	d	Homologe	d
DEP NW01-F1	CH_EMI_03 (Feu-H)	5,4	ST_EMI_05 (K-Bk)	3,7	CH_EMI_03 (Feu-H)	2,7
DEP NW01-F2	BY_EMI_01 (Rein)	2,6	ST_EMI_122 (So-Asph)	1,6	NW_EMI_11a (Krem)	1,6
DEP NW01-F3	ST_EMI_113 (M-Cu)	2,7	<b>NW_EMI_04e (M-Fe)</b>	<b>1,1</b>	ST_EMI_113 (M-Cu)	1,1
DEP NW01ab2001-F1	ST_EMI_133 (So)	3,5	BY_EMI_01 (Rein)	2,0	ST_EMI_133 (So)	2,5
DEP NW01ab2001-F2	CH_EMI_03 (Feu-H)	4,5	ST_EMI_05 (K-Bk)	3,4	CH_EMI_03 (Feu-H)	1,7
DEP NW01ab2001-F3	ST_EMI_114 (M-FeEaf)	3,0	ST_EMI_114 (M-FeEaf)	1,7	ST_EMI_113 (M-Cu)	1,2
DEP NW07-F1	ST_EMI_16 (Feu)	3,3	ST_EMI_02 (Feu-R)	1,6	CH_EMI_03 (Feu-H)	1,8
DEP NW07-F2	CH_EMI_03 (Feu-H)	6,4	Lit_EMI_151 (PCP)	5,0	CH_EMI_03 (Feu-H)	2,1
DEP NW07-F3	ST_EMI_108 (Feu-R)	3,5	ST_EMI_114 (M-FeEaf)	2,7	ST_EMI_113 (M-Cu)	1,2
DEP NW20-F1	CH_EMI_03 (Feu-H)	4,7	CH_EMI_03 (Feu-H)	4,0	ST_EMI_16 (Feu)	2,1
DEP NW20-F2	ST_EMI_16 (Feu)	3,7	NW_EMI_11a (Krem)	2,9	ST_EMI_16 (Feu)	1,7
DEP NW20-F3	Lit_EMI_151 (PCP)	4,8	Lit_EMI_151 (PCP)	5,7	<b>Lit_EMI_151 (PCP)</b>	<b>0,8</b>
DEP ST18-F1	<b>CH_EMI_10 (Feu-H)</b>	<b>2,0</b>	CH_EMI_04 (Feu-H)	1,6	CH_EMI_10 (Feu-H)	1,3
DEP ST18-F2	CH_EMI_04 (Feu-H)	4,5	CH_EMI_04 (Feu-H)	4,0	ST_EMI_01a (Zem)	1,7
DEP ST18-F3	CH_EMI_04 (Feu-H)	2,7	NW_EMI_11a (Krem)	2,1	CH_EMI_04 (Feu-H)	1,5

Abbildung 42: Vergleich ausgewählter Faktorprofile mit den besten und zweitbesten zugeordneten Emissionsprofilen (PCDD/F-Deposition)



### 9.3 PCB-Immission

Sowohl auf der Seite der Immissions-PMF-Faktoren als auch emissionsseitig stehen für PCB deutlich weniger Daten zur Verfügung als bei den PCDD/F. Da die Emissionsprofile zudem hinsichtlich der jeweils erfassten Komponenten sehr unterschiedlich sind, ist eine Auswertung mit Bezug auf das Gesamtprofil nicht sinnvoll. Die Auswertungen wurden daher jeweils auf die drei Teilprofile (dl-Kongener, Indikator-Kongener und soweit möglich der Kombination von dl und Indikatorkongeneren) durchgeführt. Für die Auswertung nach Homologenprofil stehen emissionsseitig ausschließlich die Profile für technische PCB-Mischungen zur Verfügung, so dass diese zwangsläufig als „best fit“ resultieren müssen.

Tabelle 26 PMF-Faktor (PCB-Immission)/Emissionsprofil-Zuordnungen

PMF-Faktor	dl-Kongener	d	Ind.-Kongener	d	dl & Ind-Kongener	d
NW01-F1	ST_EMI_121 (So-Ziegel)	1.9	<b>ST_EMI_131 (Krem)</b>	<b>0.5</b>	ST_EMI_121 (So-Ziegel)	2.4
NW01-F2	LIT_EMI_05 (Clophen T64)	1.5	ST_EMI_107 (Feu-H)	0.7	LIT_EMI_05 (Clophen T64)	1.7
NW01-F3	ST_EMI_103 (Feu-Bk)	2.9	ST_EMI_05a (M-Fe)	1.1	ST_EMI_103 (Feu-Bk)	4.3
NW07-F1	ST_EMI_122 (So-Asph)	2.3	ST_EMI_114 (M-FeEaf)	0.9	ST_EMI_122 (So-Asph)	2.5
NW07-F2	<b>ST_EMI_05a (M-Fe)</b>	<b>0.6</b>	ST_EMI_05b (Feu)	0.6	<b>ST_EMI_05a (M-Fe)</b>	<b>1.5</b>
NW07-F3	ST_EMI_103 (Feu-Bk)	1.8	ST_EMI_08 (Krem)	0.7	ST_EMI_121 (So-Ziegel)	3.0

Immissionsseitig konnten nur die Messreihen der städtischen Standorte in NW einer PMF-Analyse unterzogen werden, so dass lediglich sechs Faktoren für den Abgleich mit den Emissionsprofilen verfügbar waren. Wie Tabelle 26 zeigt, umfassen die „besten“ Profil-Paarungen bei den Indikator-Kongeneren minimale Distanzen im Bereich zwischen 0,5 und 1,1. Dies bedeutet, dass für alle PMF-Faktoren recht gut passende Emissionsprofile gefunden wurden. Etwas größer ist der Bereich der minimalen Distanzen bei den dl-Kongeneren.

Im Fall der Faktoren für den Messort NW\_01 erhält man sowohl für die dl-Kongener als auch bei Bezug auf das kombinierte Profil die gleiche Zuordnungs-Konstellation mit den Emissionsprofilen ST\_EMI\_121 (Ziegelwerk), LIT\_EMI\_05 (Clophen T64) und ST\_EMI\_103 (Heizwerk). Die entsprechenden Distanzwerte sind allerdings, abgesehen von den Paarungen mit dem Clophen-Profil, relativ hoch, so dass nur von mäßiger Übereinstimmung der Teilprofile ausgegangen werden kann.

Dass das dl-Kongeneren-Profil des Faktors NW01-F2 einem PCB-Produktprofil zugewiesen wird, ist mit Blick auf die bekanntgewordenen PCB-Freisetzungen im Dortmunder Hafengebiet (P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011) nachvollziehbar.

Betrachtet man nur die Indikator-Kongener, werden andere Zuordnungen erhalten: ST\_EMI\_131 (Krematorium), ST\_EMI\_107 (Holzfeuerung), und ST\_EMI\_05a (Eisen und Stahl). Das Profilpaar NW01-F1/ST\_EMI\_131 hat hierbei die geringste Distanz (0,5) und ist in

Abbildung 44 (untere Reihe) dargestellt. Als zweitbestes Emissionsprofil mit etwas höherem Distanzwert von 0,6 erweist sich die Emission eines mit Holz betriebenen Kaminofens. Dies ist eine Konstellation, die zuvor ähnlich auch bei der Diskussion der PCDD/F-Immission aufgetreten ist und kann als zusätzlicher Hinweis gelten, dass das Krematorium möglicherweise eine der für den Messort Dortmund in der Vergangenheit relevanten Quellen gewesen ist.

Die zum Faktor NW01-F3 zugeordneten Emissionsprofile sind nicht plausibel interpretierbar. Der Faktor hat von allen die deutlichste Gewichtung auf sommerliche Emissionsaktivität, daher scheint eine Emission aus einer typischerweise ganzjährig betriebenen Feuerungsanlage eher unwahrscheinlich.

#### NW\_07 (Essen-Vogelheim)

Die Profil-Paarungen für den Messort NW\_07 bergen z. T. überraschende Einsichten:

Zunächst unerwartet ist, dass der mit NW01-F2 korrespondierende Faktor NW07-F1, dessen Kongenerenprofil sehr ähnlich ist (Ait\_II-Distanz von 1,4 für Gesamtprofil und <1 für alle Teilprofile, vgl. Teil C, Abbildung 144), nicht ebenfalls der Emission von technischem PCB beigeordnet wird. Eine Prüfung der Distanz für diese alternative Paarung (Kongenerenprofil) ergibt einen Wert von 2,5, der nur etwas höher ist, als die in Tabelle 26 ausgewiesene Minimaldistanz von 2,3. Bezogen auf das Gesamtprofil ergibt sich jedoch ein Wert von 6,1, was deutlich über dem für das „Asphalt“-Profil ermittelten Distanzwert liegt. Die Frage musste daher offen bleiben.

Von den weiteren Faktoren für den Messort NW\_07 wird dem Faktor NW07-F2 das Emissionsprofil ST\_EMI\_05a zugewiesen, welches im Jahre 1997 an einer nicht näher bezeichneten Anlage der Eisen- und Stahlindustrie ermittelt wurde. Dieses Profilpaar hat die geringste Distanz im Bereich der dl-Kongeneren und auch bei dem kombinierten dl- und Indikatorkongenerenprofil. Da für PCDD/F-Immissionen bereits das in der Nähe befindliche Aluminiumwerk als ein potentieller Emittent identifiziert wurde, liegt es nahe zu vermuten, dass auch eine gewisse PCB-Emission zeitgleich stattgefunden haben könnte. Der Vergleich der Zeitreihen für die beiden Faktoren (PCDD/F: NW07-F1; PCB: NW07-F2) erbringt in der Tat einen weitgehend synchronen Verlauf (Abbildung 43), ein starkes Indiz für dieselbe zu Grunde liegende Emissionsquelle. Der Zeitverlauf macht auch deutlich, dass es nach Jahren sehr geringer Emissionen in den letzten Jahren wieder zu einer Erhöhung der Emissionen gekommen sein muss.

Die besten Übereinstimmungen für den dritten PMF-Faktor dieses Messortes NW07-F3 liefert der dl-Kongeneren-Distanzwert von 1,8 (zu ST\_EMI\_103, Heizkraftwerk) bzw. bei den Indikator-PCB ein Krematoriums-Profil. Die deutlich ausgeprägte, für PCB typische Saisonalität dieses Faktors (Teil C, Abbildung 145) weist aber eher auf eine Quelle hin, deren Emissionen durch erhöhte Außentemperaturen vergrößert werden. Dies ist für ein Heizkraftwerk nicht plausibel.

Abbildung 43: Vergleich der Zeitreihen für die PMF-Faktoren NW07-F1 (PCDD/F) und NW07-F2 (PCB)

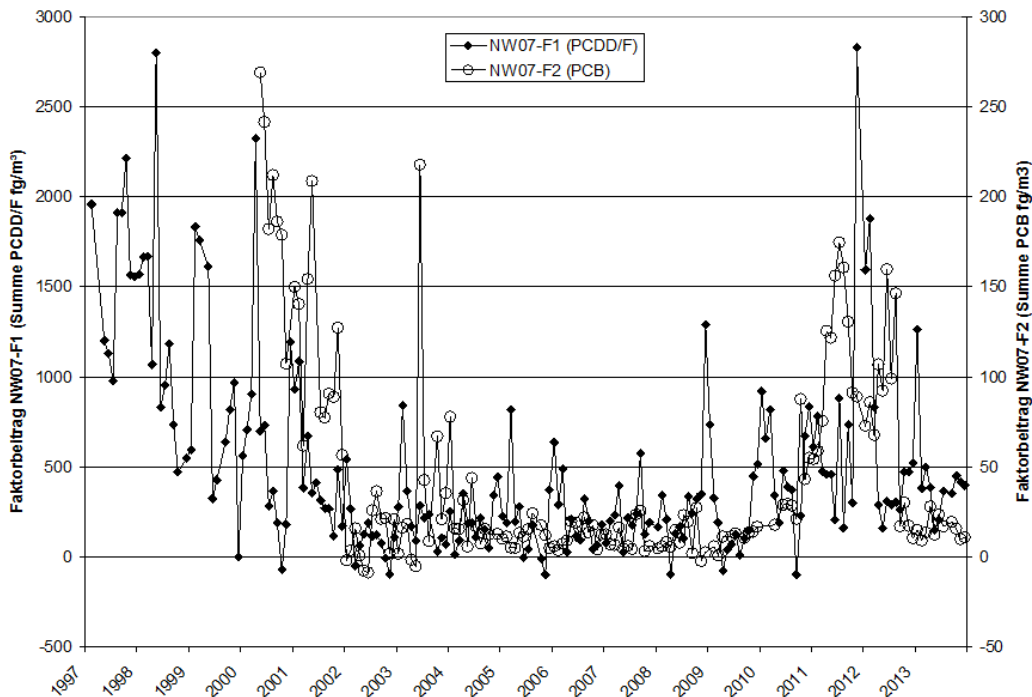
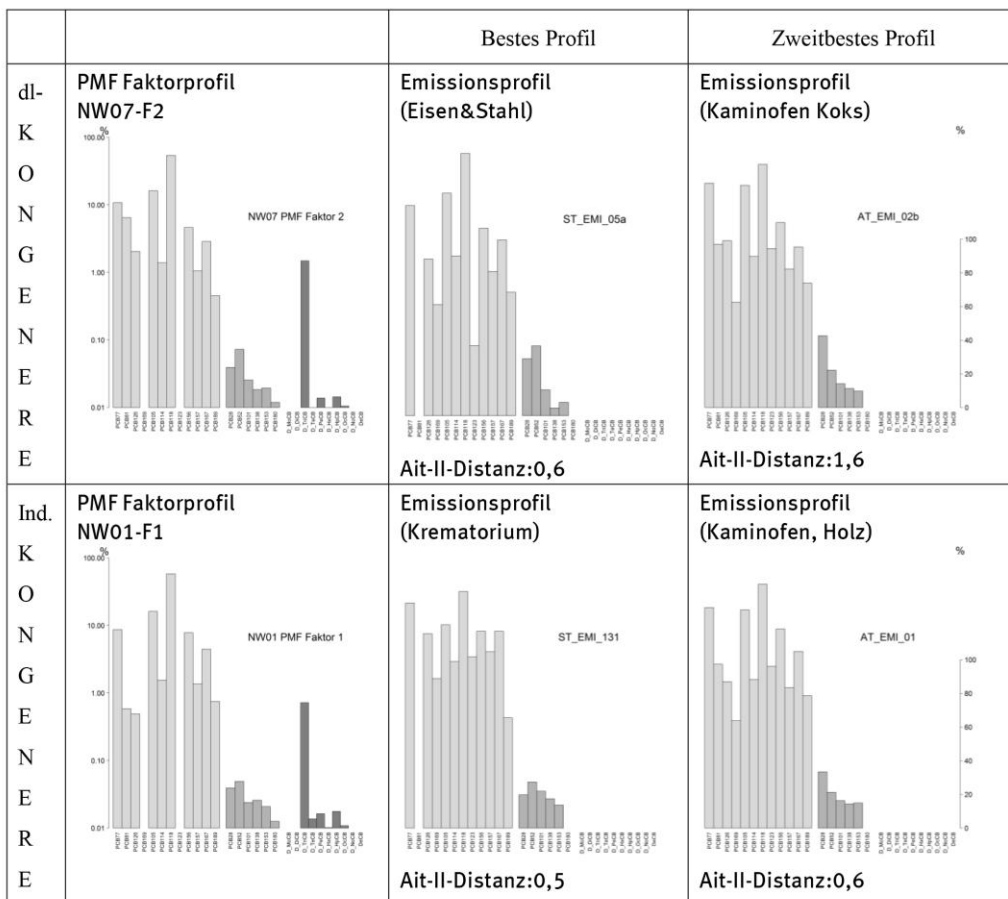


Abbildung 44: Vergleich ausgewählter Faktorprofile mit den besten und zweitbesten zugeordneten Emissionsprofilen (PCB-Immission)



## 9.4 PCB-Deposition

Für die Profilvergleiche der PCB-Deposition gelten dieselben emissionsseitigen Beschränkungen wie bei der PCB-Immission. Auch hier werden daher die Vergleiche schwerpunktmäßig für die Kongeneren durchgeführt. Bei der Deposition gibt es allerdings zusätzlich zu den Faktoren der städtischen Standorte auch Faktormodelle für die quellfernen Messorte in NW und ST. Die jeweils zu den PMF-Faktoren am besten passenden Emissionsprofile sind in Tabelle 27 wiedergegeben.

Tabelle 27 PMF-Faktor (PCB-Deposition)/Emissionsprofil-Zuordnungen

PMF-Faktor	dl-Kongenerere	d	Ind.-Kongenerere	d	dl & Ind Kongenerere	d
NW_01-F1	LIT_EMI_05 (Clophen T64)	1.9	LIT_EMI_04 (Clophen A60)	2.2	LIT_EMI_05 (Clophen T64)	5.9
NW_01-F2	ST_EMI_05a (M-Fe)	1.8	ST_EMI_114 (M-FeEaf)	0.6	TH_EMI_01 (ngbA)	2.5
<b>NW_01-F3</b>	<b>ST_EMI_122 (So-Asph)</b>	<b>1.3</b>	LIT_EMI_05 (Clophen T64)	0.9	ST_EMI_122 (So-Asph)	2.8
<b>NW_07-F1</b>	ST_EMI_05a (M-Fe)	2.4	<b>ST_EMI_113 (M-Cu)</b>	<b>0.3</b>	TH_EMI_01 (ngbA)	3.3
NW_07-F2	LIT_EMI_05 (Clophen T64)	2.1	LIT_EMI_05 (Clophen T64)	0.8	LIT_EMI_05 (Clophen T64)	2.5
NW_07-F3	AT_EMI_01 (K-H)	1.9	ST_EMI_107 (Feu-H)	0.4	ST_EMI_110 (Feu-KM)	3.2
NW_20-F1	ST_EMI_121 (So-Ziegel)	2.8	ST_EMI_121 (So-Ziegel)	0.4	ST_EMI_121 (So-Ziegel)	2.8
NW_20-F2	ST_EMI_113 (M-Cu)	2.8	ST_EMI_01a (Zem)	0.7	ST_EMI_110 (Feu-KM)	3.0
NW_20-F3	LIT_EMI_05 (Clophen T64)	1.6	LIT_EMI_04 (Clophen A60)	0.9	LIT_EMI_05 (Clophen T64)	2.6
ST_18-F1	ST_EMI_05a (M-Fe)	2.2	ST_EMI_106 (Feu-H)	0.5	ST_EMI_05a (M-Fe)	2.9
<b>ST_18-F2</b>	ST_EMI_103 (Feu-Bk)	1.5	ST_EMI_05b (Feu)	0.4	<b>AT_EMI_01 (K-H)</b>	<b>2.1</b>
ST_18-F3	AT_EMI_01 (K-H)	2.5	TH_EMI_01 (ngbA)	0.4	AT_EMI_01 (K-H)	3.0

Sowohl für NW\_01 (Dortmund) als auch für NW\_07 (Essen) und für den quellfernen Messort NW\_20 (Simmerath, Eifel) wird jeweils ein Faktor mit Profilen für technisches PCB assoziiert, wenngleich z. T. nur mit moderaten Ähnlichkeiten. Weiterhin findet sich für NW\_07 abermals ein Faktor (NW07-F1), dem metallurgische Profile zugeordnet werden.

Für die beiden städtischen Messorte sind diese Interpretationen im Zusammenhang mit den vorstehend beschriebenen Ergebnissen für die anderen Kompartimente plausibel.

Bereits bei der PMF-Modellierung ist die gute Übereinstimmung der Faktorprofile NW01-F1 und NW07-F2 deutlich geworden. (TEIL C, Abbildung 162). Der zeitliche Verlauf für diese beiden Faktoren unterscheidet sich allerdings durch den zwischenzeitlichen Anstieg der Depositionen in Dortmund (2004-2010) aufgrund der erhöhten Emissionen aus dem Hafengebiet (P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011). Es ist daher denkbar, dass an beiden Messorten eine ähnliche Grundbelastung mit Emissionen aus PCB-Reservoirs vorliegt, zu der sich in Dortmund dann vorübergehend zusätzlichen Einträge mit ähnlicher Profildzusammensetzung überlagert haben.

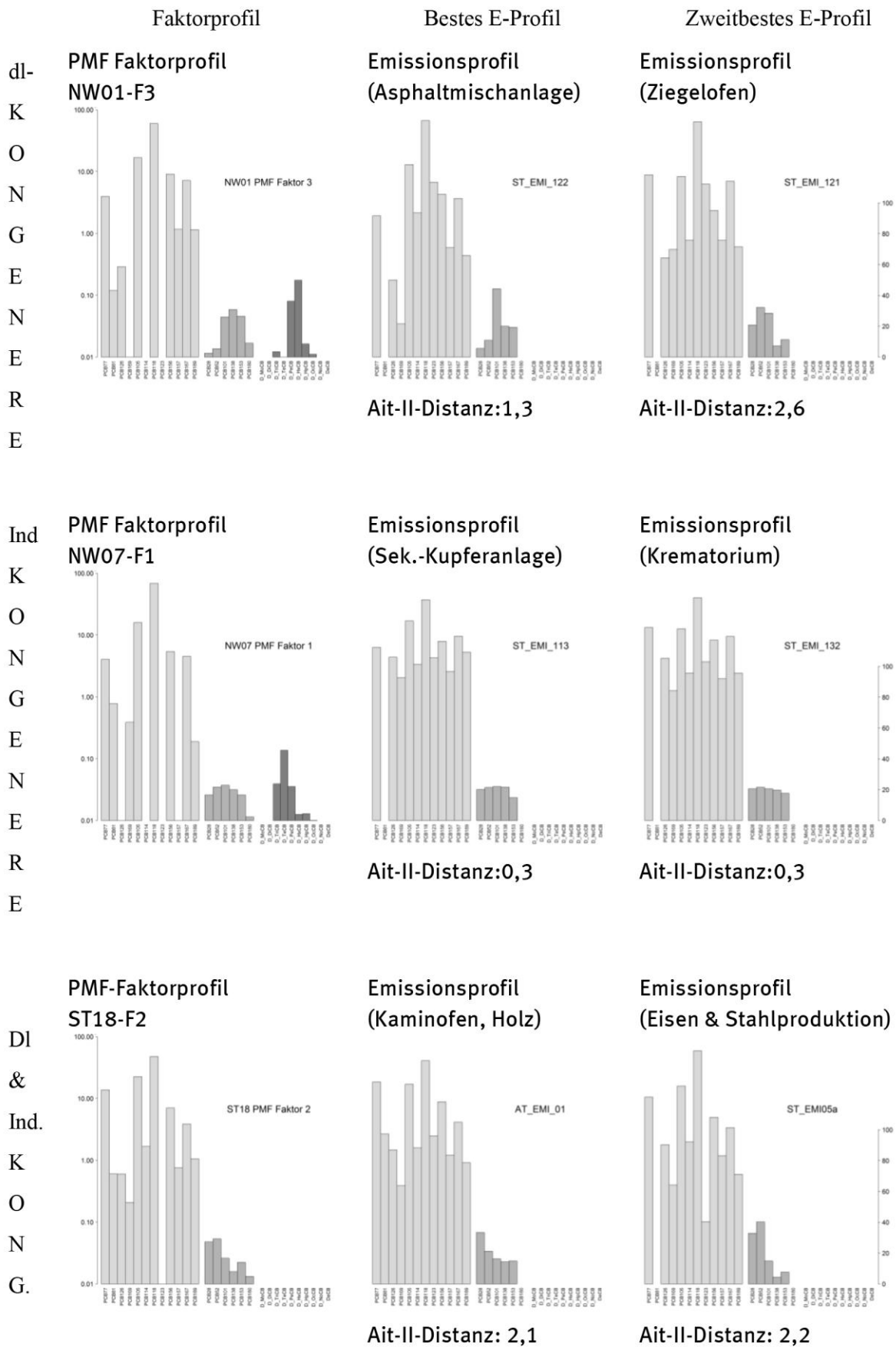
Der Zeitverlauf des Faktors NW07-F1, der Assoziation zu metallurgischen Emissionsprofilen aufweist (Teil C, Abbildung 163), deckt sich ebenfalls mit den Zeitverläufen für die entsprechend interpretierten PCDD/F- und PCB-Immissionsfaktoren (siehe vorher, Abbildung 43). Dieser Befund stützt damit die Vermutung, dass die in unabhängigen PMF-Modellierungen ermittelten Faktorprofile zu einer Emissionsquelle gehören, die sowohl PCDD/F als auch PCB in beiden Kompartimenten beeinflusst.

Der Eintrag „technischer PCB“ mit der Deposition am Messort NW\_20 (Faktor NW20-F3) ist insofern von besonderer Relevanz, als die PMF-Modellierung für diesen Faktor über die Messzeit stetig ansteigende absolute und relative Beiträge ergibt und das Profil zugleich über den gesamten Messzeitraum gemittelt den zweithöchsten Anteil am dl-PCB TEQ ausmacht (ca 42%, vgl. Teil C, Abbildung 96 und Abbildung 97). Trotz der abnehmenden bzw. konstanten Beiträge der anderen Faktoren führt der Faktor NW20-F3 insgesamt so zu dem als signifikant ermittelten positiven Trend der PCB-Depositionen an diesem Messort (vgl. Tabelle 21), wobei die jüngsten hier analysierten Daten von 2013 allerdings wieder einen leichten Rückgang anzeigen.

Für den Messort ST\_18 schließlich werden den Faktorprofilen unterschiedliche Emissionsprofile zugeordnet, aus denen sich kein klares Bild ergibt. Insgesamt ist eine Häufung von Feuerungs- bzw Hausbrandprofilen feststellbar. Letzteres steht in Übereinstimmung mit den auch für PCDD/F-Depositionen erhaltenen Zurodnungen. Da die Datenmatrix wegen der dreimonatigen Probenahme insgesamt kleiner ist als an den Messorten in NW und auch bedingt durch die Integration über diese langen Probenahmezeiträume weniger Variabilität enthält, sind die mittels PMF extrahierbaren Faktorprofile zwangsläufig weniger aussagekräftig.

Für die in Tabelle 27 durch Fettdruck indizierten Profilpaarungen (geringste Distanzen der jeweiligen Spalte in Tabelle 27) sind die PMF- und Emissionsprofile exemplarisch in Abbildung 45 wiedergegeben. Wie schon zuvor ist zu jedem PMF-Profil auch das Emissionsprofil gezeigt, für welches die nächsthöhere Distanz ermittelt wird („zweitbestes E-Profil“).

Abbildung 45: Vergleich ausgewählter Faktorprofile mit den besten und zweitbesten zugeordneten Emissionsprofilen (PCB-Deposition)



## 9.5 Zusammenfassung der PMF-Faktor /Emissionsprofil-Vergleiche

Mangels geeigneter, für die Emissionsquellen spezifischer Tracerkomponenten ist eine unmittelbare Interpretation der mittels Positiv-Matrix-Faktorisierung ermittelten Faktoren (rezeptorseitige Quellprofile) kaum möglich. Wie die Auswertungen der verfügbaren Emissionsprofile gezeigt haben, lassen sich im Falle der PCDD/F lediglich thermische von nicht-thermisch bedingten Quellen (Pentachlorphenol) direkt unterscheiden. Daher wurde in dieser Studie versucht, die Faktorprofile durch objektive Ähnlichkeitsvergleiche einem plausiblen/wahrscheinlichen Quelltyp zuzuordnen.

Dazu wurde jeder PMF-Faktor mit allen verfügbaren Emissionsprofilen verglichen, wobei sowohl die Teilprofile jeweils einzeln als auch zusammengesetzte Profile separat untersucht wurden. Je Faktor wurde schließlich das Emissionsprofil, welches die geringste Aitchison-II-Distanz aufweist, ausgegeben. Da die zu Grunde gelegten Emissionsmessungen in der Regel sowohl örtlich als auch zeitlich nicht in Zusammenhang mit den Immissionsmessungen standen, bedeutet eine gute Übereinstimmung nicht, dass die jeweilige spezifische Quelle tatsächlich ursächlich für die Belastung am Messort ist. Sofern die zugeordneten Emissionsprofile aber aus „Anlagentypen“ stammen, die im Umfeld des Messortes ebenfalls anzutreffen sind bzw. zur Zeit der Messungen anzutreffen waren, konnte zumindest eine Plausibilitätsannahme zur Quellenidentifizierung erfolgen.

Bei den Auswertungen zeigte sich, dass dies in einigen Fällen recht überzeugend möglich ist. Das prägnanteste Beispiel ist die Identifizierung der Aluminium-Schmelze in Essen als eine sowohl die PCDD/F- als auch PCB-Belastung in beiden Kompartimenten, Immission und Deposition mit bestimmende Emissionsquelle für den Messort NW\_07 (Essen-Vogelheim). Jede der vier unabhängig voneinander durchgeführten PMF-Modellierungen für die Stoffklassen/Kompartiment-Kombinationen ergab jeweils einen Faktor, der beim Ähnlichkeitsvergleich mit der Sammlung an Emissionsprofilen Hinweise auf eine metallurgische Anlage als dazugehörige Quelle lieferte. Ein Abgleich der Zeitverläufe der entsprechenden Faktoren zeigte weiterhin einen über die Jahre weitgehend synchronen Verlauf, der durch anfangs abnehmende Belastung und nach einigen Jahren konstant geringer Werte durch erneute Zunahme seit etwa 2010 gekennzeichnet ist.

Ein weiteres Beispiel für plausible Quellenzuordnung ist ein PCDD/F-Depositionsfaktor für den Messort NW01 (Dortmund), der aufgrund des zeitlichen Verlaufes der Faktorbeiträge mit einer nur in den Jahren vor 2001 aktiven Quelle in Verbindung gebracht werden kann. Der Vergleich des Kongeneren-Teilprofils mit den Emissionsprofilen weist diesem Faktor sowohl als bestes als auch als zweitbestes Profil die Emissionsprofile von Eisenerz-Sinteranlagen zu. Das Homologenprofil korrespondiert hingegen mit dem Emissionsprofil einer Sekundär-Kupferanlage bzw., als zweitbestem Fit, mit Koksofen-Emissionen, und damit erneut einer Anlage aus dem Bereich Eisen und Stahl.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der Messort in Dortmund ca. 2 km westlich der im Jahre 2001 geschlossenen Westfalenhütte liegt, konnte der Faktor somit mit hoher Plausibilität als „Stahlindustrie“-Faktor interpretiert werden. Für den Messort NW\_01 konnte somit der Anteil, den das Stahlwerk an der PCDD/F-Deposition bis zu seiner Stilllegung gehabt hat, auch quantifiziert werden. Eine Kontroll-Modellierung der Daten ab 2001 bestätigte diese Interpretation und zeigte, dass auch nach der Stilllegung in der Deposition das Stahlwerksmuster weiterhin anzutreffen war, vermutlich bedingt durch die Abbau- und Abrissaktivitäten sowie Aufwirbelungen der zurückgebliebenen Brachfläche.

Auch für weitere Faktoren der PCDD/F-Immission und -Deposition konnten durch die Zuordnung Indizien für die die Belastung verursachenden Emissionsprozesse gefunden werden. So findet sich für den Messort NW\_20 (Simmerath, Eifel) eine Zuordnung des quantitativ maßgebenden Faktors für die PCDD/F-Deposition zu einem der Pentachlorphenol-Profile. Weiterhin indizieren mehrere Zuweisungen von Holzfeuerungs-Profilen zu Faktoren am regionalen Hintergrund-Messort ST\_18 (Zartau) einen möglichen relevanten Beitrag aus der Holverbrennung zu den dortigen PCDD/F-Depositionen. Insgesamt müssen diese Hinweise aber ohne Hinzunahme weiterer Informationen spekulativ bleiben.

Für die Faktoren, die aus PCB-Immissions- und Depositionsmessungen abgeleitet werden konnten, ergaben sich durch den Vergleich mit Emissionsprofilen kaum plausible Hinweise auf die tatsächlich relevanten Quellen. Lediglich im Fall von Dortmund, wo in den letzten Jahren erhöhte PCB-Freisetzen bei der Handhabung von Transformatorenöle bekannt geworden sind, liefert der Vergleich der PMF-Faktoren mit den Emissionsprofilen eine plausible Zuordnung von Clophen-Profilen.

## 10 Diskussion und Schlussfolgerungen

Die vorliegende Studie umfasst eine intensive explorative Datensichtung- und -analyse von PCDD/F- und PCB- Messdaten des Bundes und der Länder für das Kompartiment „Luft“, also Emissions-, Immissions- und Depositionsdaten. Diese Daten, die primär der Ermittlung von integralen PCDD/F und PCB Belastungsniveaus durch Immission und Deposition dienen, wurden mit Hilfe verschiedener Methoden statistisch im Hinblick auf die zu Grunde liegenden Quellen/Quellprozesse untersucht. Dies geschah vor dem Hintergrund der immer wieder auftretenden Grenzwertüberschreitungen in Lebensmitteln, die eventuell durch Transporte der Schadstoffe über die Luft mit begründet sein könnten. Daher standen insbesondere die Schadstoffeinträge an nicht durch bereits bekannte Emittenten belasteten Messorten in ländlich-quellferner bzw. städtischer Umgebung im Mittelpunkt der vorliegenden Untersuchungen.

Aus den Ergebnissen konnten eine Reihe von Schlussfolgerungen gezogen werden, die im Folgenden abgeleitet und diskutiert werden.

**Die in dieser Studie angewendete statistische Methodik zur Quellenidentifizierung ist trotz der weitgehenden Beschränkung auf die traditionell gemessenen Stoffprofile in der Lage, für dominante Ursachen plausible Hinweise zu liefern und deren Anteil an der Belastung zu quantifizieren.**

- ▶ Dies wird belegt durch die „Vorstudie“ anhand der industrienahen Messorte in Duisburg sowie durch die Identifizierungen von lokal relevanten Quellen in Dortmund (ehemaliges Stahlwerk, Freisetzung technischer PCB), Essen (Aluminiumwerk und PCB) und Eifel (PCP).
- ▶ Für Messorte ohne unmittelbar im Umfeld vorhandene relevante Quellen erbringt die Methode jedoch nur erste Hinweise, aber keine substantiellen Belege für mögliche Quellen und Quellprozesse.
- ▶ Gründe für diese Limitierungen sind gänzlich fehlende oder die reale Mischstruktur der Emissionsquellen nicht realistisch widerspiegelnde Quellprofile, die unvermeidlichen messtechnischen und modellimmanenten Unsicherheiten, die zu unscharfen Profilen führen, und ggf. atmosphärische Transformationsprozesse (Tysklind, et al. 1993, Anderson and Hites 1996, Cleverly, et al. 2007), die die Emissionsprofile von den immissionsseitigen Zusammensetzungen entkoppeln. Weiterhin fehlt aufgrund der geringen Zeitauflösung der Messdaten die Möglichkeit der Zuordnung von Herkunftsregionen über Windrichtungs- oder Trajektorienanalysen.

**Trotz erheblicher Erweiterung des zu Beginn der Studie vorliegenden Datenbestandes begrenzen die Datenqualität und –verfügbarkeit die Möglichkeiten der Auswertung, so dass insgesamt nur sehr wenige generalisierbare Aussagen abgeleitet werden können.**

- ▶ Der Datenbestand für Immission und Deposition ist, auch nach umfangreicher Ergänzung mit weiteren Daten aus den Bundesländern, hinsichtlich Datenqualität, zeitlicher und räumlicher Verteilung sowie Vollständigkeit der Komponenten extrem variabel.
- ▶ Neben (soweit wie möglich im Projektverlauf behobenen) echten Datenfehlern besteht ein grundsätzliches Problem vieler Teildatensätze in hohen Anteilen an Werten unterhalb der BGN bzw. fehlenden Werten, die die Qualität der Stoffspektren für die statistische Auswertung im Hinblick auf Quellen mindern.
- ▶ Viele Messprogramme umfassen nur relativ kurze Zeiträume und liefern so zwar Momentaufnahmen der Belastungen, sind aber für erweiterte Auswertungen nur begrenzt verwendbar. Es existieren nur wenige längere Messreihen für die hier relevanten Messort-Typen (quellfern/städtischer Hintergrund), da sich die Messprogramme in der Regel an möglichen Belastungsschwerpunkten orientieren. Mit der Einstellung der Messungen in Hessen (2006) und Thüringen (2010) liegen bis in die Gegenwart weitergeführte Messungen nur noch für Sachsen-Anhalt und Nordrhein-Westfalen vor.
- ▶ Lediglich an städtischen (und industriell belasteten) Messorten in NW werden sowohl Immissions- und Depositionsproben für beide Stoffklassen erhoben. Für den ländlich-quellfernen Bereich beschränken sich damit die aktuell verfügbaren Messwerte auf die an zwei Messorten (Zartau in ST,

Simmerath in NW) ermittelte Deposition. Die im UBA-Messnetz für den regionalen Hintergrund erhobenen Daten ergänzen dies lediglich für die Indikator-PCB, wobei sich aufgrund unterschiedlicher Probenahme-Verfahren Fragen zur Vergleichbarkeit der Messergebnisse ergeben.

**Auch nach Ergänzung durch weitere Messdaten aus den Bundesländern und der Literatur ist der Bestand an Emissionsprofilen weiterhin sehr beschränkt.**

- ▶ Die Limitierungen gelten insbesondere im Hinblick auf nicht-thermische Quellprozesse und PCB-Emissionen.
- ▶ Nur für wenige Anlagentypen liegen hinreichend Messdaten vor, um Aussagen über typische Emissionsprofile machen zu können.
- ▶ Viele Messungen sind singular, z.T. veraltet oder qualitativ ungenügend zur Nutzung als „typische“ Emissionsprofile.
- ▶ Letzteres trifft auch auf Emissionsmessungen zu, die im Rahmen der regelmäßigen Emissionsüberwachung zur Kontrolle der Einhaltung von Grenzwerten durchgeführt werden, da es hierfür meist genügt, konservativ die Gesamtemission zu ermitteln.
- ▶ Mangels entsprechender Messverpflichtungen werden PCB-Emissionsmessungen für industrielle Anlagen z. T. nur im Rahmen spezieller Messprogramme erhoben, die nicht immer öffentlich zugänglich sind. Aus der wissenschaftlichen Literatur geht insbesondere die Bedeutung des Bereiches der sekundären Stahlherstellung als relevante Quelle hervor (Odabasi, et al. 2009, Antunes, et al. 2012, Liu, et al. 2012, Aydin, et al. 2014). Für Deutschland liegen Informationen lediglich von den Badischen Stahlwerken Kehl vor, die insgesamt vergleichsweise geringe Abgaskonzentrationen und Emissionsfaktoren aufzeigen (Apfel and Zhang 2010).

**Durch die Beendigung mehrerer Langzeitmessreihen sowie die vielfach anzutreffende Beschränkung auf die Messung von Indikator-PCB kann eine Einschätzung der Belastung mit Toxizitätsäquivalenten und deren zeitlicher Trends für die letzten 10 Jahre (ab 2005) nur auf der Basis limitierter Information gemacht werden.**

- ▶ Der Eintrag von Toxizitätsäquivalenten wird für alle Messorte ganzjährig im Mittel durch die PCDD/F dominiert. Dies gilt für Immission wie auch für die Deposition. Bedingt durch die entgegengesetzte saisonale Variation verringert sich die PCDD/F-Dominanz im Sommer. Dies ist deutlicher in den Immissionsproben als in der Deposition. Soweit sich das anhand der verfügbaren jüngeren Messwerte (nach 2005) auswerten lässt, kann es im quellfernen Raum zu Parität der Anteile von PCDD/F und PCB in der Immission, nicht aber in der Deposition kommen. Lediglich für einige städtische und industriell belastete Messorte überwiegt im Sommer der PCB-Anteil am TEQ-Wert in der Immission. Kürzlich veröffentlichte Daten zur Belastung von Straßenstaub (Probenahme überwiegend im Frühjahr) zeigen für diese Kompartimente allerdings - auch im ländlichen Umfeld - ein leichtes Übergewicht des PCB-Anteils am TEQ an (ca. 60 %), sofern keine besondere Belastungssituation mit PCDD/F vorliegt (Klees, et al. 2015).
- ▶ Anhand der Messorte mit Langzeitbeobachtungen lassen sich für die letzten 10 Jahre keine signifikanten Trends bei der WHO<sub>2005</sub>-TEQ-Belastung durch PCDD/F, sowohl Immission wie Deposition, errechnen.
- ▶ Im Fall der PCB sind in städtischer Umgebung je nach lokaler Situation sowohl signifikant abnehmende als auch zunehmende, zumeist aber keine Trends erkennbar.
- ▶ Für die beiden quellfernen Messorte mit Depositionsmessungen wird eine geringfügige Zunahme (NW) bzw. kein signifikanter Trend (ST) der PCB-TEQ-Deposition ausgewiesen. Eine Trendabschätzung der TEQ-Einträge für die PCB-Immission an quellfernen Messorten ist mangels entsprechender Messreihen nicht möglich. Da die PCB-TEQ und die aus Indikator-PCB abschätzbaren Gesamt-PCB-Konzentrationen nicht ausreichend korrelieren, ist auch eine ersatzweise Abschätzung der TEQ-Einträge aus den Gesamt-PCB-Belastungen nicht möglich.

**Die explorativen Auswertungen mit multivariaten Ähnlichkeitsanalysen der Immissions/Depositions-Profilmuster für regionale bzw. urbane Messdaten zeigen für die einzelnen Stoffklassen (PCDD/F, PCB) z. T. deutliche saisonale und örtliche Variationen der Stoffprofile. Eine großräumige Übertragbarkeit zwischen Messorten mit vergleichbarer Belastungssituation ist somit nicht generell möglich.**

- ▶ Lediglich im Fall der PCDD/F Immission für quellferne Gebiete sind die an den dafür verfügbaren Messorten (überwiegend HE, daneben BY, UBA, NI), anzutreffenden Profile vergleichsweise einheitlich. Dabei ist eine saisonale Verschiebung der Profilanteile bei verschiedenen Komponenten, insbesondere im Homologenprofil zu höheren OCDD-TCDF-Verhältnissen in der kalten Jahreszeit, festzustellen. Dies bedeutet, dass die gleichzeitig saisonal zu beobachtende Erhöhung der Konzentrationen, die zumindest teilweise meteorologisch bedingt ist, von Prozessen begleitet wird, die einzelne Komponenten unter- bzw. überproportional ansteigen lassen.

**Eine signifikante Rolle von Holzfeuerungen auf die allgemeine PCDD/F-Immission und Deposition kann weder belegt noch ausgeschlossen werden.**

- ▶ Für einen PMF-Faktor (Deposition) des in einem Waldgebiet befindlichen Messortes ST\_18 (Zartau) finden sich Ähnlichkeiten mit den Emissionsprofilen industrieller Holzverbrennungsanlagen. Da dieser Faktor saisonal vor allem im Winter beiträgt, erscheint diese Zuordnung plausibel, müsste aber durch lokale Untersuchungen, z. B. zum Holzverbrennungsanteil im Feinstaub, erhärtet werden.
- ▶ Auch die PMF-Faktormodellierung der PCDD/F-Immissionsdaten der im ländlichen Raum lokalisierten hessischen Messorte (Hünfelden und Riedstadt, nur bis 2006) erbringt jeweils einen überwiegend im Winter aktiven Faktor, der für beide Messorte ein sehr ähnliches Profil mit erhöhtem OCDD-(Homologen)-Anteil aufweist. Ein Beitrag durch Hausbrand und insbesondere Holzverbrennung lässt sich jedoch durch den Vergleich mit den verfügbaren Emissionsprofilen für Kaminöfen bzw. industriellen Holzfeuerungsanlagen nicht bestätigen. Diese Profile weisen überwiegend einen dominanten Beitrag an TCDF im Homologenprofil auf.

Ein vergleichsweise hoher TCDF-Gehalt hat sich in Prüfstandsversuchen (Hedman, Näslund and Marklund 2006) als aussagekräftiger Indikator für gute Luftzufuhr und Verbrennung erwiesen, während höher chlorierte PCDD eher bei schlechten Verbrennungsbedingungen, Schwelzuständen und in Aschen gefunden wurden.

In einer Feldstudie zur PCDD/F-Emission aus holz- und kohlebefeuerter Hausheizungen (Hübner, Boos and Prey 2005) wurden starke Einflüsse auf die PCDD/F-Emissionsfaktoren durch den Wartungszustand, die Betriebsweise und die Verwendung von Anzündhilfen oder Fremdbrennstoffen festgestellt. Leider wurden zu diesen Messungen keine Profildaten veröffentlicht.

Eine kürzlich in Italien durchgeführte Feldstudie an zwei Orten mit unterschiedlich starkem Einfluss von Holzfeuerungen (Piazzalunga, et al. 2013) findet deutliche Unterschiede in den PCDD/F-Immissions-Profilen (erhöhte Tetra- bis HexaCDF-Anteile). Ein Abgleich dieses „Holzfeuerungs-Immissionsprofils“ erbringt aber weder mit den in dieser Studie ermittelten medianen Immissions-Clusterprofilen (Distanzen 2,7 bis 8,2) noch den PCDD/F-Faktorprofilen (Distanzen 2,5 bis 8,5) eine hinreichende Übereinstimmung.

Da es schwierig und mit extremen Aufwand verbunden ist, alle denkbaren ungünstigen Betriebsbedingungen nachzustellen, ist es wahrscheinlich, dass kein an Einzelöfen ermitteltes PCDD/F-Emissionsprofil genügend typisch für den Quelltyp „Holzbefeuerte Hausheizungen“ ist, um als Referenz zur Quellenidentifizierung zu dienen.

Abhilfe könnten hier eventuell gezielte Immissions-/Depositions-Messungen in einer von

holzbetriebenen Heizungen stark belasteten Region bieten, um ein oder mehrere hierfür typische rezeptorbezogene „Quellprofile“ (als Ergebnis einer PMF-Faktoranalyse) zu ermitteln, welche den weiten Bereich unterschiedlicher Verbrennungsbedingungen integral abbilden. Mit Hilfe eines (oder ggf. mehrerer) solcher Profile könnte es dann ggf. möglich sein, den Beitrag von Holzfeuerungen auch an anderen Messorten mit größerer Sicherheit zu ermitteln.

**An quellfernen Messorten ist die Intensität und Zusammensetzung der PCDD/F- und PCB-Deposition regional deutlich verschieden; eine Übertragung von den Messorten mit fortlaufenden Monitoringprogrammen (Eifel in NW, Zartau in ST) auf andere quellferne Standorte ist nicht möglich.**

- ▶ Das in NW durch dominanten OCDD-Anteil (~65%) und Anstieg der PCDF-Anteile im Homologenprofil mit zunehmendem Chlorierungsgrad (Median OCDF/D\_TCDF<sup>7</sup> = 4,3 bei einem OCDF-Anteil im Homologenprofil von ca. 11%) gekennzeichnete Profil ist sehr charakteristisch. Ähnlich hohe OCDF-Anteile sind zwar auch gelegentlich in Depositions- und Immissions-Profilen quellnaher Messorte in NW (Raum Duisburg) zu finden, das OCDF/D\_TCDF-Verhältnis ist dort jedoch signifikant geringer (Median < 1). Ein Luftmassen-Transport über die ca. 100 km Distanz zwischen dem industrialisierten westlichen Ruhrgebiet und dem quellfernen Messort benötigte in der Regel weniger als 2 Tage, in denen sich die TCDF-Konzentration um 70 - 90% verringern müsste, um – bei unverändertem OCDF - das beobachtete Verhältnis zu ergeben. Neuere Studien zur Reaktion von 2,3,7,8-TCDF mit OH Radikalen (Sun, et al. 2012) ergaben eine atmosphärische Lebensdauer von ca. 12 Tagen, was diesen Mechanismus als Erklärung unwahrscheinlich erscheinen lässt.
- ▶ Der durch die PMF-Modellierung aus den Depositionsdaten gebildete Faktor, der diesen Profilverlauf am deutlichsten abbildet, wird im Homologenbereich mit geringer Distanz dem Pentachlorphenol-Profil (Masunaga, Takasuga and Nakashini 2001) zugewiesen. Die gleiche Faktor-Emissionsprofil-Paarung erfolgt auch, allerdings mit höherer Distanz, bezogen auf das Kongenerenspektrum. Die Depositions-Beiträge dieses Faktors zeigen zwischen Messbeginn 2002 und 2012 einen stetigen, signifikanten Anstieg, seitdem einen leichten Rückgang. Für eine von landwirtschaftlichen Aktivitäten umgebenen Messort ist eine frühere intensive Anwendung von PCP oder auch das Ausbringen anderer Pflanzenschutzmittel, die ggf. unter Einwirkung von Umwelteinflüssen dieses Profil bilden (Holt, et al. 2008), nicht völlig unplausibel. Allerdings spricht gegen einen solchen lokalen Ursprung, dass ein analoges Profil bereits vor Aufnahme der Probenahmen in der Eifel an der früheren Hintergrundstation „Osenberg“ angetroffen wurde (s. Teil C, Abbildung 79). Daher kann es sich hierbei auch um einen großräumigen Effekt handeln, z. B. durch Import aus den in Hauptwindrichtung westlich gelegenen Nachbarländern. Ohne weitere Informationen lässt sich dies aber nicht abschließend beurteilen.
- ▶ Die faktorielle Aufteilung der PCB-Deposition am Messort NW\_20 weist auf das Profil technischer PCB als Hauptquelle hin. Die Depositions-Beiträge dieses Faktors zeigen zwischen Messbeginn 2002 und 2012 einen stetigen, signifikanten Anstieg, seitdem einen leichten Rückgang.
- ▶ Im Gegensatz dazu sind die PCB-Depositionen in ST deutlich geringer (vgl. Abbildung 36) und auch zeitlich konstant; die Faktorprofile werden unterschiedlichen Emissionsprofilen zugeordnet, woraus sich, ähnlich wie bei den PCDD/F-Depositionen, Hinweise auf (Hausbrand)-Feuerungen ergeben. Da allerdings signifikante Sommer-Winter-Unterschiede weder in der Höhe der PCB-Deposition noch in

<sup>7</sup> Da die 2,3,7,8-TCDF-Konzentration in den hier betrachteten Daten nur wenig zur TCDF-Homologensumme beiträgt, ist das OCDF/D\_TCDF-Verhältnis nur geringfügig höher als das OCDF/TCDF-Verhältnis

den PCB-Profilen bestehen (Abbildung 40), ist ein tatsächlicher Einfluss durch Heizungsaktivitäten fragwürdig.

## 11 Empfehlungen

Aus den im vorangegangenen Kapitel dargestellten Befunden und Schlussfolgerungen können Empfehlungen abgeleitet werden, was im Hinblick auf eine zukünftig verbesserte Quellenidentifizierung und –quantifizierung getan werden müsste. Handlungsfelder existieren dabei sowohl im Hinblick auf die Datenverfügbarkeit, die Datenqualität als auch die Verbesserungen der Vorgehensweise bei der Quellenzuordnung.

### *Datenverfügbarkeit Immission/Deposition:*

Die Studie hat deutlich aufgezeigt, dass es derzeit zu wenige Messreihen an quellfernen Orten gibt. Mit lediglich noch zwei Messorten in Sachsen Anhalt bzw. Nordrhein-Westfalen ist eine Einschätzung der Situation für andere ländliche Gebiete, insbesondere für solche mit extensiver Viehwirtschaft, nicht möglich.

Weiterhin hat sich anhand der städtischen Messorte in NW gezeigt, dass Messorte, die grundsätzlich als „städtischer Hintergrund“ eingestuft sind, im Falle der PCDD/F und vor allem PCB erheblich belastet sein können, wenn entsprechende gewerbliche Aktivitäten im Stadtgebiet existieren. Somit sind alle derzeit noch beprobten städtische Messorte in NW möglicherweise typisch für industriell geprägte urbane Regionen, aber nicht unbedingt typisch für Städte mit anderer Struktur. Abgesehen von den genannten Städten in NW werden derzeit nur noch PCDD/F- und PCB-Depositionsmessungen, jedoch keine Immissionsmessungen in Sachsen-Anhalt fortgeführt. Es ist unklar, inwieweit diese Städte als Muster für ähnlich strukturierte Stadtgebiete in anderen Regionen Deutschlands dienen können.

Es wäre daher sinnvoll, an bestehenden oder neu festzulegenden Messorten Messungen der PCDD/F und dl-PCB aufzunehmen bzw. die laufenden Messprogramme um ggf. fehlende Kompartimente/Stoffklassen zu ergänzen. Um die Möglichkeit von Trendabschätzungen zu bieten wäre eine Fortführung der Messungen für mindestens fünf Jahre erforderlich.

Während für die Überwachung der Belastung mit Blick auf die Jahresmittelwerte eine integrierende Probenahme (Monats- oder Quartalswerte) ausreichend ist und sich vermutlich für die Depositionserfassung auch nicht wesentlich verringern lässt, sollte die Probenahmedauer bei Immissionsmessungen kürzer sein, um die so erzeugten Daten besser für Quellenzuordnungen nutzen zu können. Ideal sind Proben auf Tagesbasis. Zumindest sollten die Einzelproben nicht über mehr als drei Tage integrierend gesammelt werden. Etwa 60 bis 90 solcher Kurzzeitproben pro Jahr werden benötigt, um hinreichend sichere Aussagen über Quellbeiträge im Jahresmittel machen zu können. Alternativ sind intensivere Kampagnen im Sommer und Winter möglich, die jeweils 20 bis 30 Proben bereitstellen. Der Gesamtmessbedarf kann bei entsprechender Konzeption ggf. weiter reduziert werden, wenn die Daten mehrerer Messorte für die Analyse der Quellbeiträge zusammengefasst werden. Für die PCB-Immission wäre ggf. der Einsatz von Passivsammlern vorteilhaft.

Das Stoffspektrum sollte neben den derzeit üblichen Kongeneren und Homologensummen möglichst um Markersubstanzen ergänzt werden, die helfen können, Quelltypen/-prozesse zu identifizieren. Welche Marker dies sind, konnte in der vorliegenden Studie nicht in erschöpfender Tiefe recherchiert werden; daher wird empfohlen, dies zum Gegenstand einer gezielten Literaturstudie zu machen.

### *Datenverfügbarkeit Emission*

Auch im Bereich der Emissionen bestehen Erkenntnislücken, da viele der verfügbaren Messdaten veraltet oder qualitativ mangelbehaftet sind. Insbesondere zu PCB-Emissionen aus industriellen Anlagen liegen kaum Erkenntnisse vor; vor allem der Bereich der sekundären Stahlerzeugung aus Schrotten wird in der Literatur in diesem Zusammenhang als ein wichtiger Sektor benannt.

Eine Sichtung der in den Ländern vorliegenden und im Rahmen der regelmäßigen Anlagenüberwachung produzierten Emissionsmessberichte könnte helfen, einige Lücken zu schließen bzw. als Grundlage für die Konzeption weiterer gezielter Emissionsmessungen an relevanten Anlagentypen dienen. Mit Blick auf die

Quellenzuordnung wären auch hier Messungen erweiterter Stoffspektren zur Identifizierung von Markersubstanzen sinnvoll.

### *Datenqualität*

Eine zentrale Frage ist die nach der Vergleichbarkeit der in den unterschiedlichen Messnetzen verwendeten Probnahmemethoden. Dies betrifft vor allem auch die Messung der PCB-Deposition, die aufgrund des ggf. hohen und temperaturabhängigen Anteils an trockener Deposition (Adsorption an Oberflächen) besondere Herausforderungen stellt.

Die vorliegende Studie zeigte auch, dass die zur Verfügung gestellten Daten teilweise fehlerbehaftet waren und ggf. zum Ausschluss für die weitere Auswertung führten. Zur Minimierung von Datenausreißern und Übertragungsfehlern wird eine Harmonisierung der Datenerfassung und –speicherung, evtl. verknüpft mit ersten Datenanalysen, empfohlen.

Die Bestimmung der Messwert-Unsicherheit der erhobenen Messwerte sollte erweitert werden. In der vorliegenden Studie konnte mangels besserer Information nur eine pauschale Unsicherheit angenommen werden. Im Hinblick auf eine bessere Beurteilungsmöglichkeit der Belastungsdaten, aber auch für eine Unsicherheitsabschätzung von Emissionsprofilen wäre eine Angabe der (erweiterten) Messunsicherheit zu allen Messwerten hilfreich. Diese Information ist auch für statistische Auswertungszwecke, z. B. der Quellenzuordnung mittels Positiv-Matrix-Faktorisierung, nützlich und notwendig.

### *Quellenzuordnung*

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

Insbesondere die Hypothese, dass Hausbrandemissionen hierzu einen relevanten Beitrag leisten, kann nicht schlüssig belegt, aber auch nicht widerlegt werden. Das liegt, neben der Limitierung in der Datenverfügbarkeit von Immissions- und Depositionsmessungen für quellferne Messorte, auch maßgeblich daran, dass es an geeigneten Emissions-Referenzprofilen fehlt, mit denen die immissionsseitig durch Rezeptormodelle ermittelten „virtuelle Quellprofile“ verglichen werden können. Angesichts der großen Variationsbreite der Emissionen, die die Emissionsquelle „Hausbrand“ aufweisen kann und der räumlich diffusen Verteilung und Mischung dieser unterschiedlichen Teilquellen ist ein solches Referenz-Emissionsprofil möglicherweise auch mit höherem Aufwand an Prüfstands- oder Feldmessungen nicht herstellbar. Ein alternativer Ansatz könnte sein, Immissionsmessungen in einer bekanntermaßen durch Hausbrandemissionen stark beaufschlagten Region durchzuführen, diese Daten einer PMF-Analyse zu unterziehen und dieses so ermittelte Profil der lokalen Hauptquelle als Referenzprofil zu nutzen. Auch in diesem Fall wären voraussichtlich mehrere derartige Experimente notwendig, um die Variationsbreite der „virtuellen Quellprofile“ abzuschätzen.

Grundsätzlich denkbar wäre weiterhin eine Quellenzuordnung durch Nutzung von Chemie-Transport Ausbreitungsmodellen (CTM). Moderne Modelle sind in der Lage, die modellierte Immissionskonzentration eines Stoffes entsprechend der ursprünglichen Quellen aufzuteilen (Kranenburg, et al. 2013).

Voraussetzungen für eine realistische Modellierung, insbesondere der TEQ-Belastung, wären allerdings kongeneren-spezifische Emissionsfaktoren und ein Chemie-Modul, das die wesentlichen atmosphärischen Wechselwirkungen hinreichend gut abbildet. Eine erste CTM-Modellierung anhand von vier 2,3,7,8-Kongeneren (Shatalov, et al. 2012) mit dem EMEP-MSCE-POP-Model erbrachte für Messorte in Schweden einen 5 bis 30fach gegenüber den Messungen unterschätzten Eintrag. Erst durch nachträgliche Anpassung der Emissionsfrachten konnte der Unsicherheitsbereich der Modellvorhersage auf einen Faktor von 3 zumindest für die maßgeblichen Windsektoren gesenkt werden. Eine Förderung von Forschungsprojekten, die in diese Richtung gehen, ist somit mittel- bis langfristig sicherlich sinnvoll.

## TEIL C

# 12 Detailauswertung der Immissions-und Depositionsdaten (Clusteranalysen, PMF-Modellierungen)

Aus der in Kapitel 2 dargestellten Bestandsaufnahme zu den verfügbaren Daten ist bereits ersichtlich, dass die Messung von PCDD/F und PCB in Deutschland nicht in einer Weise erfolgt ist, dass sich daraus unmittelbar ein kohärentes Bild der zeitlichen und räumlichen Unterschiede ablesen ließe. Die räumlichen Unterschiede lassen sich nur bei Zusammenschau von Daten ermitteln, die zu teilweise sehr verschiedenen Zeitpunkten erhoben wurden. Demgegenüber muss sich die Ableitung zeitlicher Trends auf einige wenige Regionen beschränken, für die entsprechend lange Messreihen bestehen. Daher wurde zunächst untersucht, inwieweit eine Übertragbarkeit der Belastungssituation zwischen ähnlich einzustufenden Standorten gegeben ist, aus der dann ggf. generalisierbare Aussagen abgeleitet werden können.

Ein Weg, zu generalisierbaren Aussagen zu gelangen besteht in der Klassifizierung der Probenahmeorte hinsichtlich ihrer räumlichen Nähe zu (potentiellen) Quellen. Diese Klassifizierung wurde, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, für alle Standorte auf der Basis der jeweils verfügbaren Informationen aus den Messnetzen oder einer eigenen Einschätzung anhand von Luftbildern vorgenommen.

Die Kategorisierung unterscheidet dabei die Standorte zum einen hinsichtlich ihrer räumlichen Nähe zu städtischen Gebieten mit der Sequenz L, H-L, S-V, H-S, H, und zum anderen zusätzlich, ob eine (potentielle) Emissionsquelle in räumlicher Nähe vorhanden ist bzw. war (Kategorien L, I-V, I-S, I bzw. S, V-I, I).

In Erwägung, dass die Grenzen zwischen den Messort-Umgebungs/Belastungs-Klassen fließend verlaufen, wurden die Messorte mit den Einstufungen „L, H“ und „L, S“, sowie „V, H“ und „S, H“ jeweils zusammen betrachtet. Messorte mit Industrieinfluss wurden nicht berücksichtigt.

Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über die verfügbaren Daten für die einzelnen Stationsklassen gegeben. Ziel war es dabei, insbesondere für den quellfernen Bereich zu evaluieren, ob Messergebnisse so zusammengefasst werden können, dass sich repräsentative Gesamtaussagen ableiten lassen.

Bei allen folgenden Auswertungen wurden z. T. auch zusammenfassende Summenparameter (TEQ-Werte nach WHO<sub>2005</sub>, Homologensummen, im Fall von PCB auch Gesamt-PCB als Summe der Indikator-PCB multipliziert mit Faktor 5) angegeben. TEQ-Werte wurden nur für Beobachtungen berechnet, in denen maximal drei (PCDD/F) bzw. zwei (PCB) der zum TEQ beitragenden Kongenere im Stoffspektrum fehlen. Bei den anderen Summenwerten wurde keine weitere Einschränkung vorgenommen. Weiterhin erfolgte die Auswertung, soweit nicht anders lautend, auf der Basis der Variablen „MW.05BG“, also den ggf. um die halbe Nachweisgrenze ergänzten Messdaten.

## 12.1 Quellferne Standorte „ländlicher Hintergrund, LH“ und „ländlich stadtnah, LS“

### 12.1.1 PCDD/F Immission

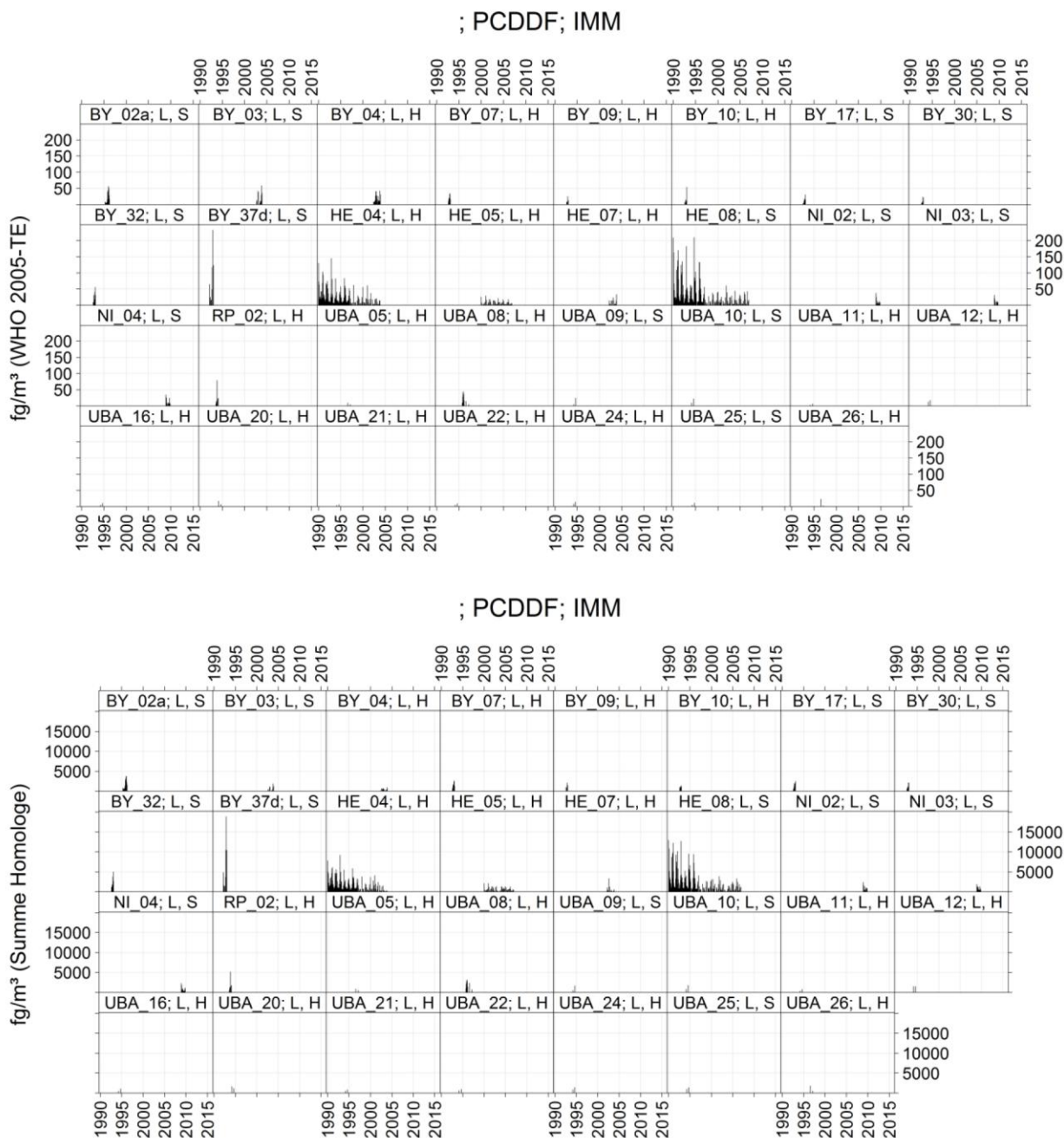
#### Übersicht

Abbildung 46 zeigt die Zeitreihen für die PCDD/F Immission, die für die verschiedenen Messorte mit diesen Klassifizierungen verfügbar sind. Sowohl für TEQ wie für Homologensumme ergibt sich das gleiche Bild: abgesehen von einigen wenigen Messungen in den 1990er Jahren an UBA-Stationen, Rheinland-Pfalz und Bayern und jüngeren Daten aus Niedersachsen existieren längere Zeitreihen lediglich aus Hessen. Dabei zeigen die in die 1990er Jahre zurückreichenden Zeitreihen der Messorte HE\_04 (Hünfelden) und HE\_08 (Riedstadt) einen deutlichen Trend zu fallenden Konzentrationen. Nach Abbruch der Hünfelden-Messreihe

wurden bis 2006 die Messungen im ländlichen Hintergrund an den Orten Jossgrund (HE\_05) und Lampertheim (HE\_07) fortgeführt. Nahezu an allen anderen Stationen wurden, unabhängig vom Messzeitpunkt, in etwa so geringe Immissionskonzentrationen gefunden, wie sie an den hessischen Messorten erst ab etwa 2005 ermittelt wurden. Ausnahme hiervon ist der Messort „BY\_37d“ (Augsburg).

Die beiden hessischen Stationen HE\_04 und HE\_08 waren demgemäß früher erheblich höher belastet als die meisten der nur jeweils kurzzeitig untersuchten Standorte.

Abbildung 46: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen für TEQ und Homologsummen für alle LH- und LS Messorte



Das an einem bestimmten Punkt beobachtbare Konzentrationsniveau von Luftschadstoffen ist grundsätzlich sowohl durch den mehr oder weniger starken Einfluss von Schadstoffquellen als auch von den orographisch-

meteorologischen Verhältnissen abhängig, die eine von Ort zu Ort variable durchschnittliche Verdünnung der eingetragenen Schadstoffe bewirken. Für Hünfelden ist somit denkbar, dass eine insgesamt in der großräumigen Umgebung vergleichsweise erhöhte Emissionsquellstärke (wie sie für Hessen angesichts der Industrieaktivitäten im Rhein-Main-Gebiet anzunehmen ist) und aufgrund der Orographie schlechtere Verdünnungsverhältnisse für die vergleichsweise höheren PCDDF-Konzentrationen verantwortlich war. Am Messort Riedstadt ist dieser Effekt vermutlich durch die Nähe zu städtischen Gebieten verstärkt; zugleich ist ein erhöhter lokaler Quelleinfluss möglich. Da die meteorologischen Bedingungen über den hier zu betrachtenden Zeitraum von ca. 20 Jahren sich kaum so stark geändert haben dürften, ist der zeitliche Verlauf an den beiden hessischen Stationen wahrscheinlich durch den Rückgang der (großräumigen und lokalen) Emissionen bedingt.

**Durchschnittliche KH-Profile; Distanzanalyse**

In Abbildung 47 sind die gemittelten Kongeneren- bzw. Homologenprofile (Medianwerte) für die vier Standort-Gruppen Hessen, UBA, Niedersachsen und Bayern dargestellt. Weiterhin wurde der LS-Messort HE\_08 zunächst nicht einbezogen, da er offensichtlich stärker belastet war als Hünfelden (HE\_04).

Aus dem Vergleich ergab sich unabhängig von Ort und Zeitpunkt der Messungen eine augenscheinlich weitgehende Übereinstimmung der Muster, mit einem prägnanten OCDD-Anteil von ca. 50% bezogen auf die Kongenere und ca. 30% bezogen auf die Homologensummen. Trotz der probeninternen Normierung, durch welche die Fluktuationen der Konzentrationen heraus gerechnet werden, blieb aber eine deutliche Variabilität der Profilanteile (in Abbildung 47 durch Fehlerbalken kenntlich gemacht, die den Bereich zwischen dem 10-Perzentil (P10) und dem 90-Perzentil (P90) umfassen). Diese Variabilität kann einerseits durch tatsächlich zeitweise auftretende Unterschiede in der PCDD/F-Zusammensetzung verursacht sein, andererseits aber auch auf der Gesamt-Messunsicherheit beruhen.

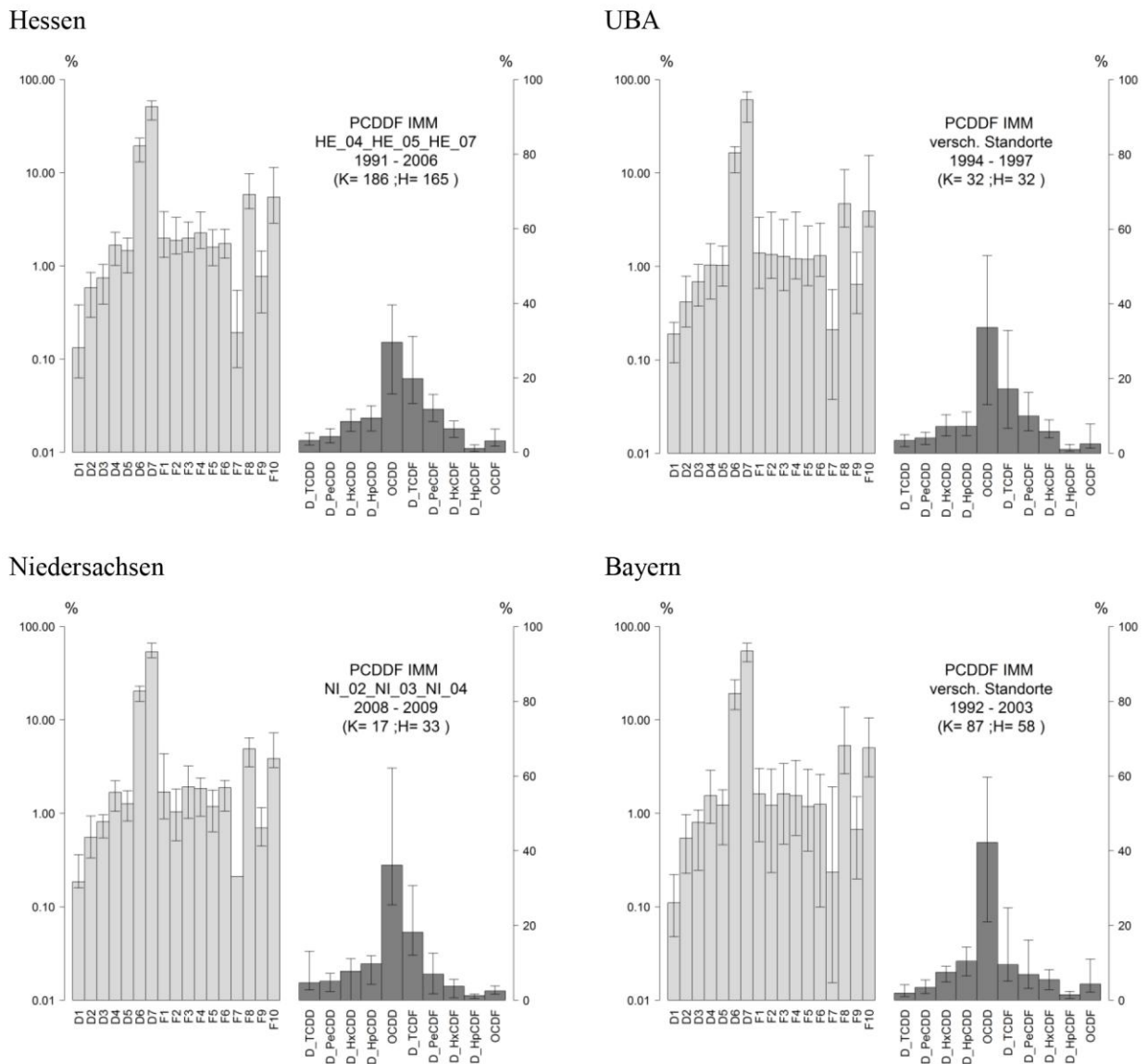
Um die Ähnlichkeit/Unähnlichkeit zwischen den ermittelten medianen-Profilen zu quantifizieren wurde weiterhin eine Distanzanalyse durchgeführt. Tabelle 28 zeigt zunächst die Verteilung der Distanzwerte, die man erhält, wenn alle verfügbaren PCDDF-Immissionsdaten bzw. alle Daten für Messorte, die als LH bzw. LS kategorisiert sind, analysiert werden.

Tabelle 28: Verteilung der Aitchison-Distanzwerte (KH-Profile) für PCDDF-Immissionsmessungen

Datengruppe	Profil	N	Min	P25	Median	Mittelwert	P75	Max
Alle PCDD/F-Immissions-Messungen	Gesamt	2434	0,0 <sup>(1)</sup>	2,9	3,8	4,1	5,2	17,4
	Kongenere	2394	0,0	2,3	3,0	3,1	3,8	13,3
	Homologe	2329	0,0	1,4	1,9	2,1	2,5	10,4
Alle LH/LS-Messorte zusammen	Gesamt	494	0,3	3,1	4,4	4,5	5,7	12,3
	Kongenere	476	0,4	2,3	3,1	3,2	4,0	10,8
	Homologe	434	0,2	1,3	1,8	1,9	2,4	6,9

<sup>(1)</sup>resultiert aus 2 NRW-Datensatzpaaren mit identischen Werten (Mittelwert aus 2-Monatsprobe auf die Einzelmonate verteilt)

Abbildung 47: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Vergleich der Kongeneren- und Homologenprofile für Hessen, UBA, Niedersachsen, Bayern



Die resultierenden Werte für die vier in Abbildung 47 gezeigten Datengruppen sind in Tabelle 29 aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Distanzen der KH-Profil-Mediane für die untersuchten Untergruppen deutlich geringer sind als die durchschnittlichen Distanzen der Einzelbeobachtungen und zumeist deutlich geringer sind als das jeweilige 25-Perzentil der Tabelle 28 gezeigten Verteilungen.

Tabelle 29: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Aitchison-Distanz (KH-Profil, Mediane) für ausgewählte Datengruppen

Datengruppe	Profil	UBA-Messnetz	NI 02/03/04	Bayern
HE_04 /05/07	Gesamt	1,1	1,3	1,4
	Kongenere	1,0	0,9	0,7
	Homologe	0,4	0,9	1,2
UBA-Messnetz	Gesamt		1,2	1,5
	Kongenere		0,8	0,8
	Homologe		0,8	1,2
NI 02/03/04	Gesamt			1,6
	Kongenere			0,8
	Homologe			1,4

Die deutliche Abnahme der Konzentrationen, die aus der Zeitreihe für die hessische LH-Station in Hünfelden hervorgeht, spricht allerdings dafür, dass sich die Quelleinflüsse seit den 1990er Jahren verändert haben, und dementsprechend möglicherweise eine Veränderung des Immissionsprofils durch Vergleich dieser beiden Zeiträume sichtbar gemacht werden kann.

Um diese Hypothese zu prüfen, wurden die KH-Profile für HE\_04 jeweils für den Zeitraum von Beginn der Messungen bis Ende 1995 (N=72) und ab 2001 bis zum Ende der Messreihe (N=22) separat berechnet. Die Mediane der Konzentrationen in diesen Bezugsperioden und die mittleren Distanzen sind in Tabelle 30 wiedergegeben. Letztere sind vergleichbar mit den Distanzen, die für die medianen Profile der Datengruppen HE-UBA-NI (Tabelle 29, Zeile 1) ermittelt wurden. Im Durchschnitt unterscheiden sich die PCDDF-Profile älterer und jüngerer Messwerte am Messort Hünfelden somit nicht mehr als Profile, die an Standorten in unterschiedlichen Regionen gefunden werden.

Tabelle 30: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Konzentrationen am Messort HE\_04 vor 1996 bzw. ab 2001

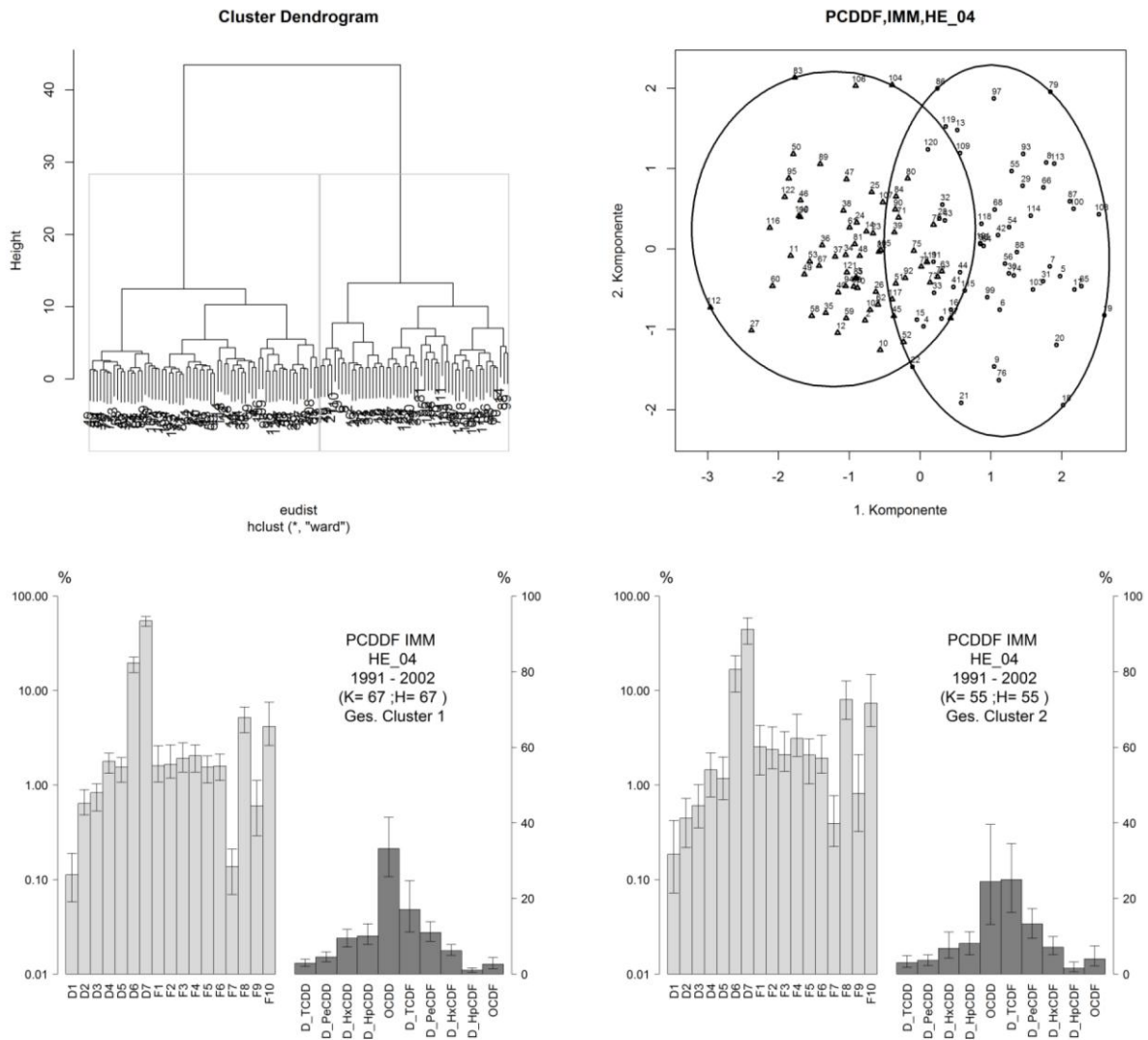
Datengruppe	Summe PCDD/F fg/m <sup>3</sup>	TEQ WHO <sub>2005</sub> fg/m <sup>3</sup>	N	Profil	Distanz
HE_04, vor 1996	1830	23,5	72	Gesamt	1,0
				Kongenere	0,8
				Homologe	0,6
HE_04, ab 2001	365	12,4	20		

### Cluster-Analyse HE\_04 (Hünfelden)

Die vorhandene Variabilität der Profile legt jedoch nahe, dass es innerhalb einer Datengruppe Messbeobachtungen geben muss, die sich mehr oder weniger ähneln. Solche Gruppen sich ähnelnder Beobachtungen können mit dem multivariaten statistischen Verfahren der Clusteranalyse isoliert werden, die sich die Unterschiede im Distanzmaß zwischen den Einzelbeobachtungen zu Nutze macht. Eine solche Clusteranalyse wurde daher mit den gesamten für HE04 vorliegenden KH-Profildaten durchgeführt. Die Vorgehensweise ist im Detail im Methodenanhang (5.3.2) beschrieben.

Abbildung 48 zeigt das erhaltene Cluster-Dendrogramm für Clusterung nach Gesamtprofil sowie das MDS-Diagramm, in dem die abgegrenzten Clustergruppen kenntlich gemacht sind. Weiterhin sind die medianen Profilanteile für die beiden Hauptcluster dargestellt.

Abbildung 48: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Dendrogramm, PCA-Plot sowie Hauptcluster-Profile für die Daten des Messortes HE\_04



Reihenfolge der Cluster-Nummerierung wie im Dendrogramm gezeigt von links nach rechts; Kongenere und Homologe separat normiert; Medianwerte +/- 10- bzw. 90-Perzentil;

Aus den Profilgrafiken geht ein merkbarer Unterschied der Zusammensetzung hervor, der sich von Clustergruppe 1 zu Clustergruppe 2 z. B. in einer Zunahme der Anteile an TCDF (von 17% auf 25%) zu Lasten insbesondere des OCDD (Rückgang von 33% auf 24%) äußert. Außer bei D1 nehmen von Cluster 1 nach Cluster 2 alle Dioxinanteile ab, alle Furananteile zu. Dieser Trend ist auch bei separater Clusterung nach Kongeneren- bzw. Homologenprofil vorhanden.

Eine Sichtung der zeitlichen Zuordnung der Clustergruppen zu den Messwerten zeigt eine saisonale Verteilung der Clustergruppen (vgl. Abbildung 49) mit einer höheren Prävalenz für Clustergruppe 1 im Winterhalbjahr und für Clustergruppe 2 im Sommerhalbjahr. Tatsächlich ergibt eine Betrachtung der mittleren Jahressgänge für die KH-Anteile der Einzelkomponenten, dass die PCDD und PCDF –mit Ausnahme des D1– jeweils entgegengesetztes saisonales Verhalten zeigen (Abbildung 50, unten), wobei PCDD-Anteile im Sommer geringer und PCDF-Anteile höher sind als in der kalten Jahreszeit. Damit laufen

die PCDD-Anteile synchron zum Jahrgang der Immissionskonzentrationen (Abbildung 50, oberes Diagramm). Die Clusteranalyse trennt das KH-Profil somit in zwei Unterprofile auf, die die Zusammensetzung der PCDD/F Immissionen in der wärmeren bzw. kühleren Jahreshälfte repräsentieren.

Für alle Clusteransätze erhält man jeweils ähnliche saisonale Verteilungen (Tabelle 31). Eine weitergehende Analyse der nächsten zwei untergeordneten Cluster erbrachte zwar eine noch etwas deutlichere saisonale Aufspaltung, aber darüber hinaus keine wesentlichen zusätzlichen Erkenntnisse, daher wird darauf hier nicht näher eingegangen.

Tabelle 31: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Clusteranalyse HE\_04; Verteilung der Beobachtungen auf Cluster und Saison

Clustering nach	HE_04, Cluster 1		HE_04, Cluster 2	
	Sommer halbjahr	Winter halbjahr	Sommer halbjahr	Winter halbjahr
Gesamt	17	50	45	10
Kongenerere	15	54	51	10
Homologe	8	40	54	20

Abbildung 49: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Saisonale Verteilung der durch Clusteranalyse erhaltenen Datengruppen

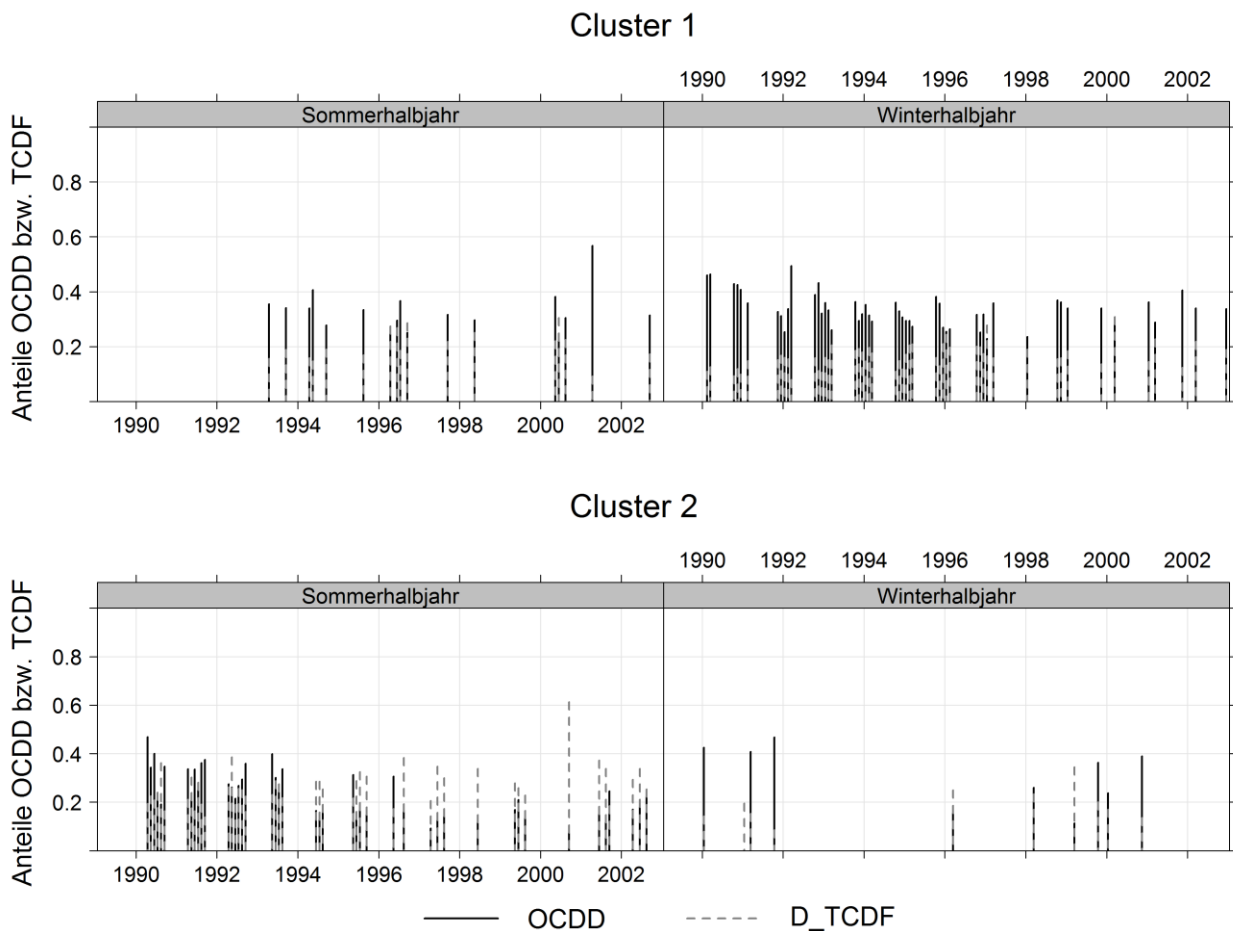
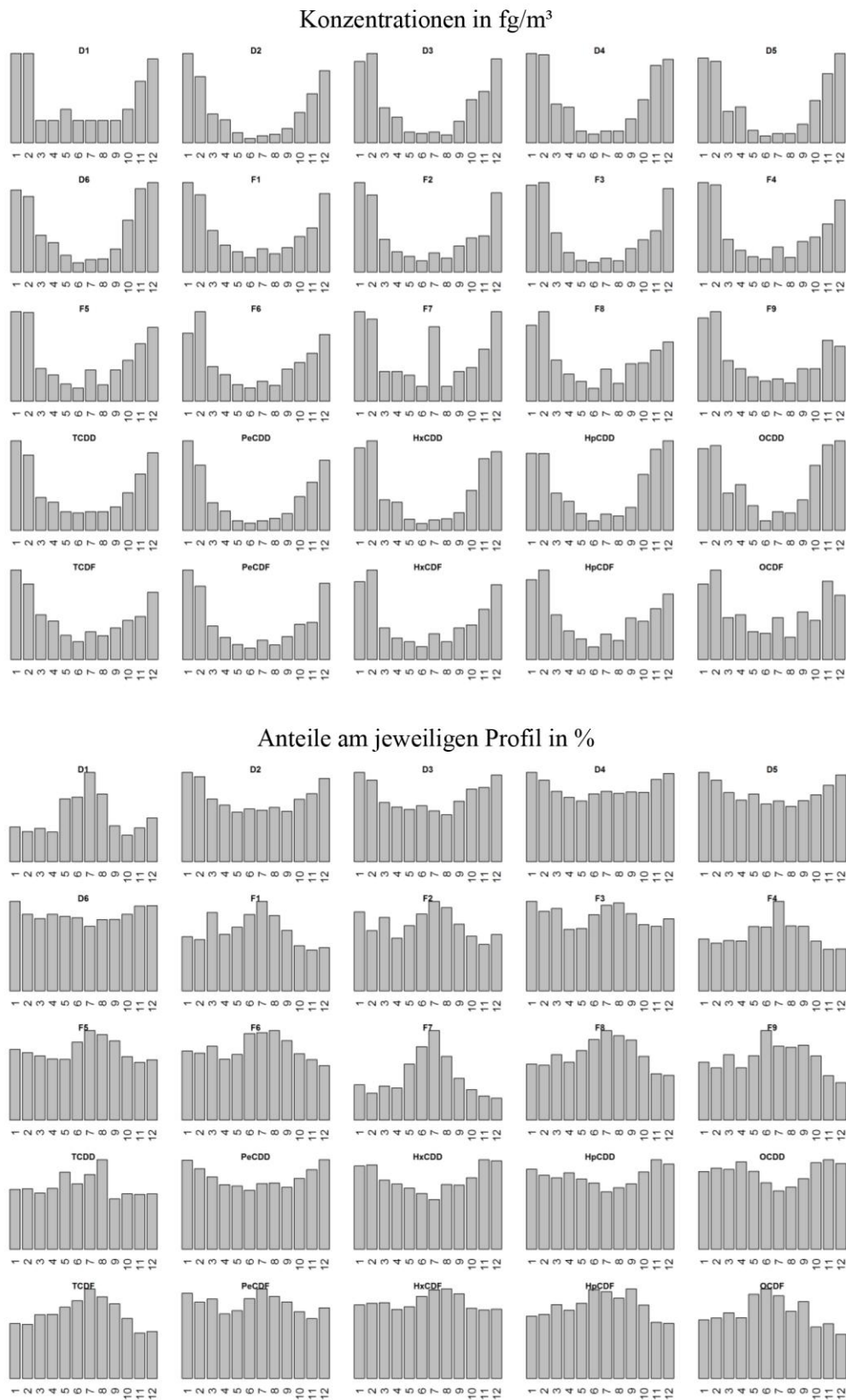


Abbildung 50: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Jahrgänge der Konzentrationen bzw. Profilanteile am Messort HE\_04



Oben: Konz. ( $\text{fg}/\text{m}^3$ ); unten: Profilanteile (%). Skalierung der Teilgrafiken am jeweiligen Maximum orientiert

### Cluster-Analyse HE\_08 (Riedstadt)

Wegen der im Vergleich zum Messort Hünfelden erhöhten Immissionsbelastung wurden bei den bisherigen Analysen die Daten aus Riedstadt (HE\_08) nicht berücksichtigt. Im Folgenden wurde daher untersucht, ob sich Hinweise auf unterschiedliche Quelleinflüsse finden lassen, die die unterschiedliche Immissionsituation z. T. erklären könnten.

Die Clusteranalyse der Riedstadt-Daten erbringt ein äquivalentes Ergebnis zu den für HE\_04 erhaltenen Resultaten. Betrachtet man die zwei Hauptcluster, so zeigen diese erneut deutliche saisonale Schwerpunkte (s. Abbildung 51), die zugehörigen Profile weisen mittlere Aitchison-Distanzen von 1,9/1,6/1,0 (Gesamt/Kongenere/Homologe) auf, was ebenfalls vergleichbar mit den Ergebnissen für Hünfelden ist.

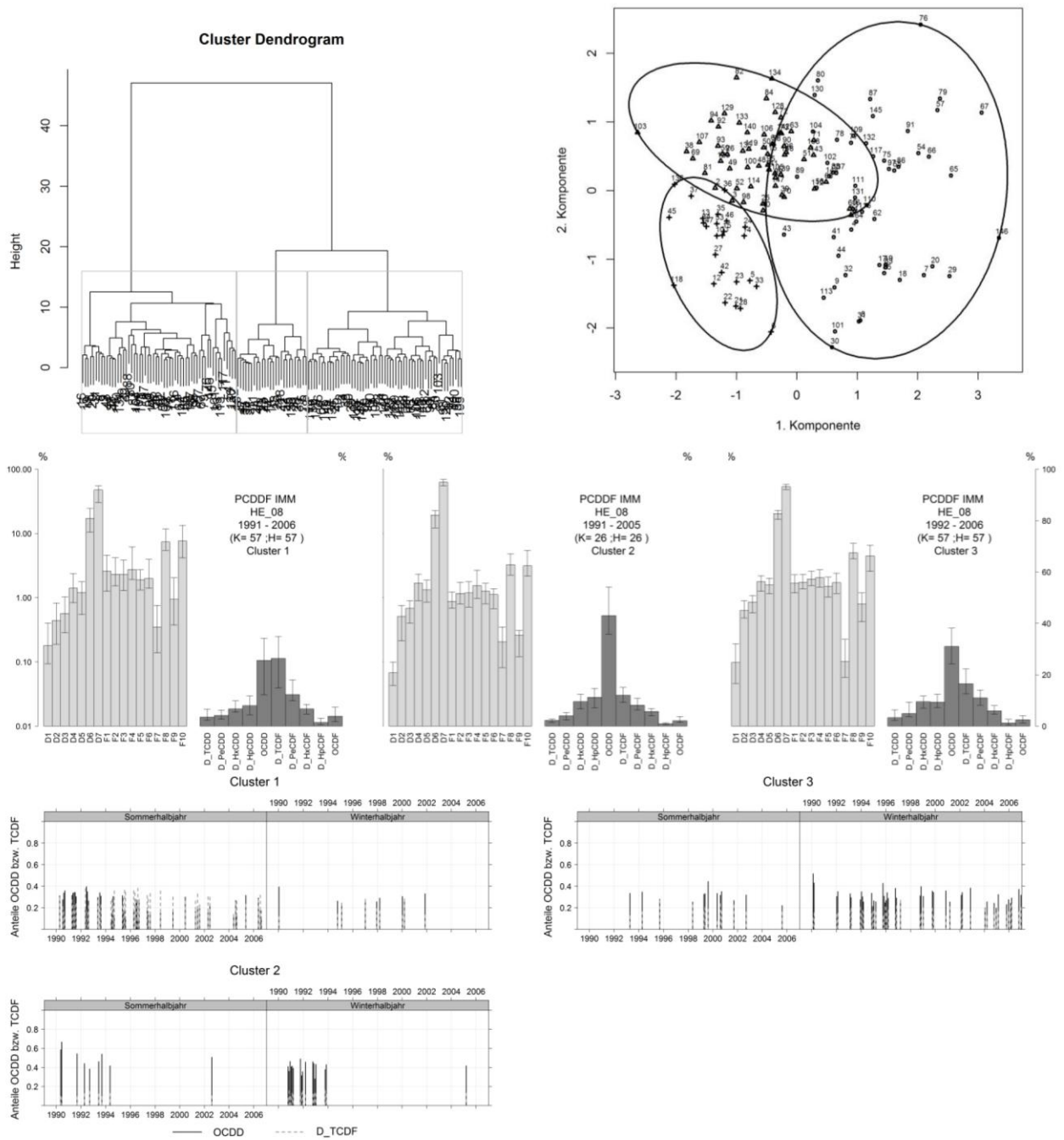
Die Verteilung der Beobachtungen bei separater Clusterung nach Kongeneren- bzw. Homologenprofil ist Tabelle 32 zu entnehmen und ist auch für Riedstadt konsistent.

Tabelle 32: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Clusteranalyse HE\_08; Verteilung der Beobachtungen auf Cluster und Jahreszeit

Cluster	HE_08, Cluster 1 (TCDF hoch)		HE_08, Cluster 2 (OCDD hoch)	
	Sommer halbjahr	Winter halbjahr	Sommer halbjahr	Winter halbjahr
Gesamtprofil	48	9	22	61
Kongenere	42	6	32	68
Homologe	43	22	27	48

Das Dendrogramm legt allerdings eine Aufteilung in drei Cluster nahe. Cluster 1 und Cluster 3 korrespondieren zu den saisonal unterschiedenen Clustern für den Messort HE04. Wie der MDS-Plot zeigt, liegen die Beobachtungen des Clusters 2 überwiegend im Quadranten mit negativen Werten für beide Koordinaten und haben kaum Überlappung mit den anderen Clustergruppen. Zeitlich gesehen umfassen diese Daten fast ausschließlich Beobachtungen aus der Messperiode vor 1994, wobei Messungen aus dem Winterhalbjahr überwiegen. Das Homologenprofil ist dabei durch einen auffällig hohen OCDD-Anteil (Median >40%) gekennzeichnet.

Abbildung 51: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort HE\_08 (Riedstadt)



Reihenfolge der Cluster-Nummerierung wie im Dendrogramm gezeigt von links nach rechts; Kongenere und Homologe separat normiert; Fehlerbalken im Profil: Medianwerte +/- 10- bzw. 90-Perzentil;

## Vergleich HE\_04 (Hüfelden) und HE\_08 (Riedstadt)

### *Distanzvergleich frühere mit jüngeren Beobachtungen*

Angesichts der seit den 90er Jahren stark abnehmenden Trends der Immissionsbelastung stellt sich die Frage, ob sich deutlichere Unterschiede zwischen den beiden Messorten HE\_04 und HE\_08 während der Periode höherer Konzentrationen als bei den jüngeren Messungen finden lassen. Tabelle 33 sind die mittleren Immissionskonzentrationen für die beiden Standorte und die Messperioden vor 1996 und nach 2000 zu entnehmen.

**Tabelle 33: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Mittlere Immissionskonzentrationen an den Messorten HE\_04 und HE\_08**

Messort		Summe PCDDF		WHO-05-TEQ	
		Vor 1996 Median (MW)	Nach 2000 Median (MW)	Vor 1996 Median (MW)	Nach 2000 Median (MW)
HE_04 Hüfelden	fg/m <sup>3</sup> #	1830 (2396) N=72	365 (910) N=20	23,5 (34,3) N=72	12,4 (14,6) N=20
HE_08 Riedstadt	fg/m <sup>3</sup> #	3070 (3902) N=71	969 (1151) N=41	32.5 (53,7) N=71	13.3 (17.0) N=41
<b>HE_08/HE_04</b>		<b>1,7 (1,7)</b>	<b>2,7 (1,3)</b>	<b>1.4 (1,6)</b>	<b>1,1 (1.2)</b>

Für die Berechnung wurden die ggf. durch die halbe Bestimmungsgrenze ergänzten Messwerte verwendet

Im Ergebnis zeigt sich, dass die mittleren Profile für die beiden Messorte einander sehr ähnlich sind (Aitchison-Distanz der medianen Profile für die Zeiträume vor 1996: 0,3; nach 2000: 0,7, 1991-2006: 0,3). Auch ein Vergleich der Hauptcluster-Gruppen zeigt mit Distanzen von 0,6/0,5/0,3 (Sommer-Cluster 1) bzw. 0,4/0,3/0,2 (Winter-Cluster 2) eine im Mittel sehr hohe Ähnlichkeit der medianen Profile.

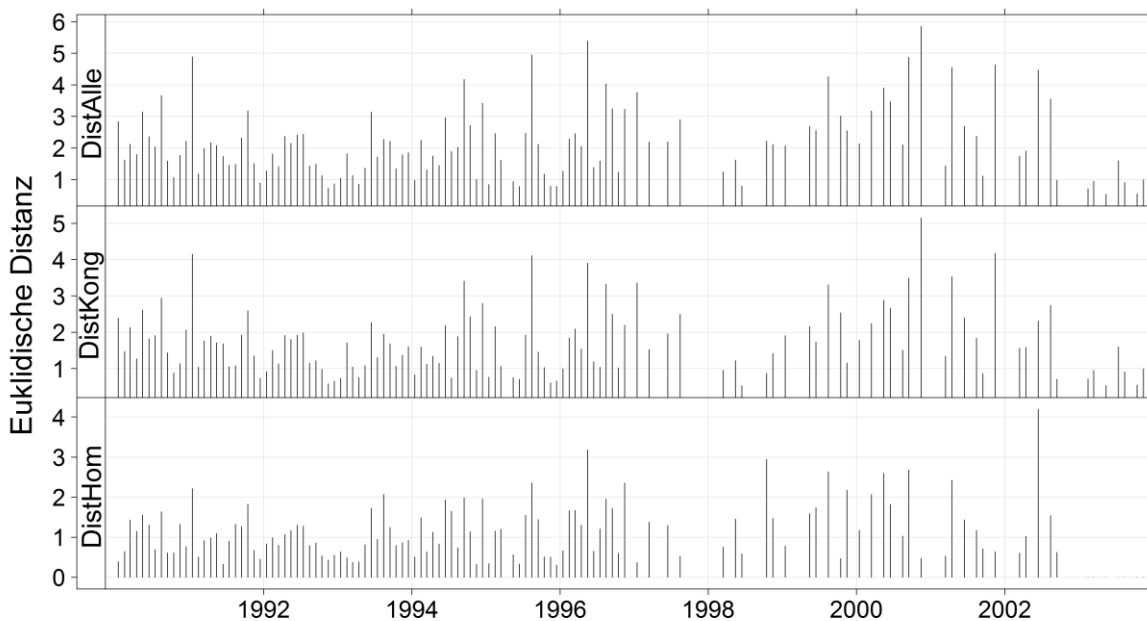
### *Zeitliche Entwicklung der Distanzen von zeitgleichen Messungen*

Da die Messungen an den Standorten HE\_04 und HE\_08 (Entfernung Luftlinie ca. 60 km) über einen längeren Zeitraum hinweg simultan durchgeführt wurden, bot es sich an, jeweils die Aitchison-Distanzen der Beobachtungspaare zu berechnen und sich deren zeitliche Entwicklung anzusehen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Immissionsmessungen in Hessen in der Regel als 3-Tage-Probenahme mit einem Abstand von ca. 14 Tagen durchgeführt wurden. In dem der Auswertung zu Grunde liegenden Arbeitsdatensatz wurden jeweils mehrere dieser Messungen entsprechend ihrem Messzeitpunkt zu einem Kalendermonat zugeordnet und gemittelt. Somit decken die demselben Kalendermonat entsprechenden Daten für die beiden Messorte nicht notwendigerweise exakt dieselben Messperioden ab.

Das Ergebnis der Distanz-Zeitreihen-Auswertung ist in Abbildung 52 dargestellt. Dabei wurden die Distanzen jeweils für das gesamte Profil und für das Kongeneren- bzw. Homologenprofil getrennt gerechnet. Im zeitlichen Verlauf zeigen sich zwischen diesen Berechnungsarten kaum Unterschiede, lediglich die Höhe der Distanzwerte ist wegen der unterschiedlichen Anzahl der berücksichtigten Komponenten unterschiedlich.

Der zeitliche Verlauf selbst zeigt keinen klaren Trend. Obwohl die Profile, wie zuvor gezeigt, im Mittel einander ähnlich sind (Median/Mittelwert der Gesamtdistanz 2,0 bzw. 2,1), treten bei den zeitgleichen Beobachtungen durchaus erhebliche Unterschiede der PCDD/F-Zusammensetzungen auf. Erst nach dem Jahr 2001 deutet sich eine Tendenz zu abnehmenden Distanzen, also zu höherer Ähnlichkeit auch der Einzelbeobachtungen an.

Abbildung 52: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen Distanzen für Messwerte von HE\_08 und HE\_04



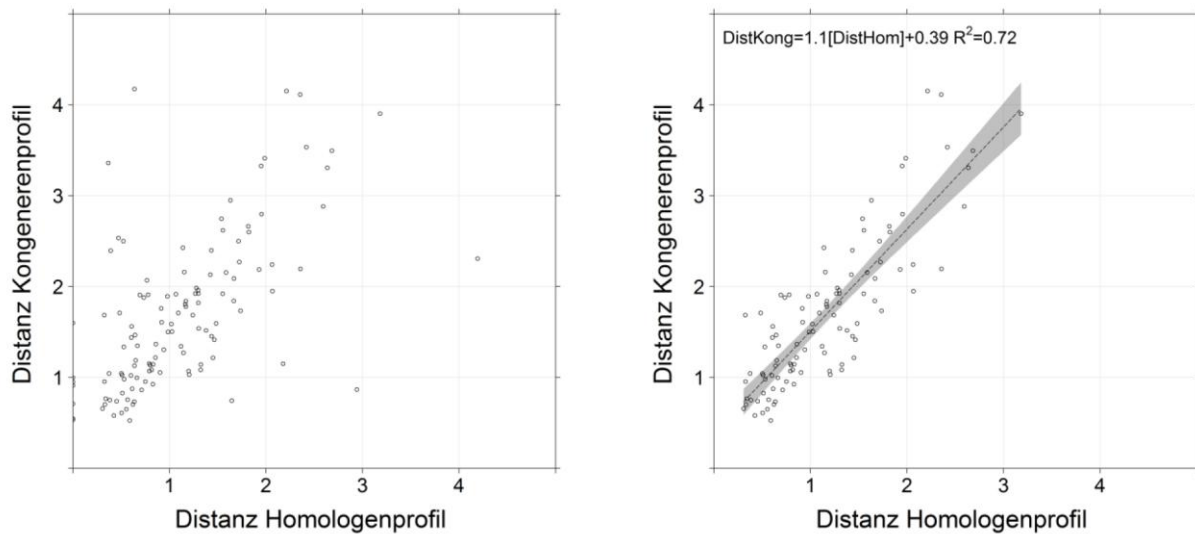
Die lückenhafteren Daten ab 1997 beruhen auf ausgesonderten Datensatz-Dubletten

Saisonal betrachtet finden sich die wenigsten hohen Distanzwerte (>3) im Winter, zwischen den anderen Jahreszeiten besteht in dieser Hinsicht kein deutlicher Unterschied. Dies ist plausibel, da sich in den Wintermonaten, bedingt durch den geringeren atmosphärischen Austausch, eine regionale Gleichverteilung von Schadstoffen in der unteren Troposphäre ausbilden kann. Gleichzeitig bewirkt der Anstieg der Konzentrationen eine geringere Messunsicherheit, wodurch ebenfalls die Distanzen zwischen den Beobachtungen reduziert werden.

In diese punktuelle Distanzberechnung fließen neben der schon erwähnten Ungenauigkeit bei der zeitlichen Zuordnung auch alle zufälligen analytischen Fehler und ggf. fehlende und durch BGN geschätzte Messwerte besonders stark ein. Eine vergleichende Kontrollrechnung ohne BG-Ersatzwerte ergab jedoch kein grundsätzlich anderes Bild.

Abbildung 53 zeigt ein Streudiagramm, welches die mit dem Kongeneren bzw. Homologenprofil errechneten Distanzen miteinander vergleicht. Es ist eine deutliche Korrelation zu erkennen ( $r^2$  ohne Ausreißer 0,72, Steigung 1,06). Das heißt, für einen Großteil der Messungen beinhalten die beiden Profile analoge Information, sind also teilweise redundant, obwohl für die Homologenprofile zuvor der Anteil der gemessenen Kongenere herausgerechnet wurde.

Abbildung 53: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Vergleich HE\_04/HE\_08: Streudiagramm der mit Kongener und Homologenprofil berechneten Distanzwerte



Links: Streudiagramm aller Daten; rechts: Streudiagramm bereinigt um Ausreißer mit Regressionsgerade

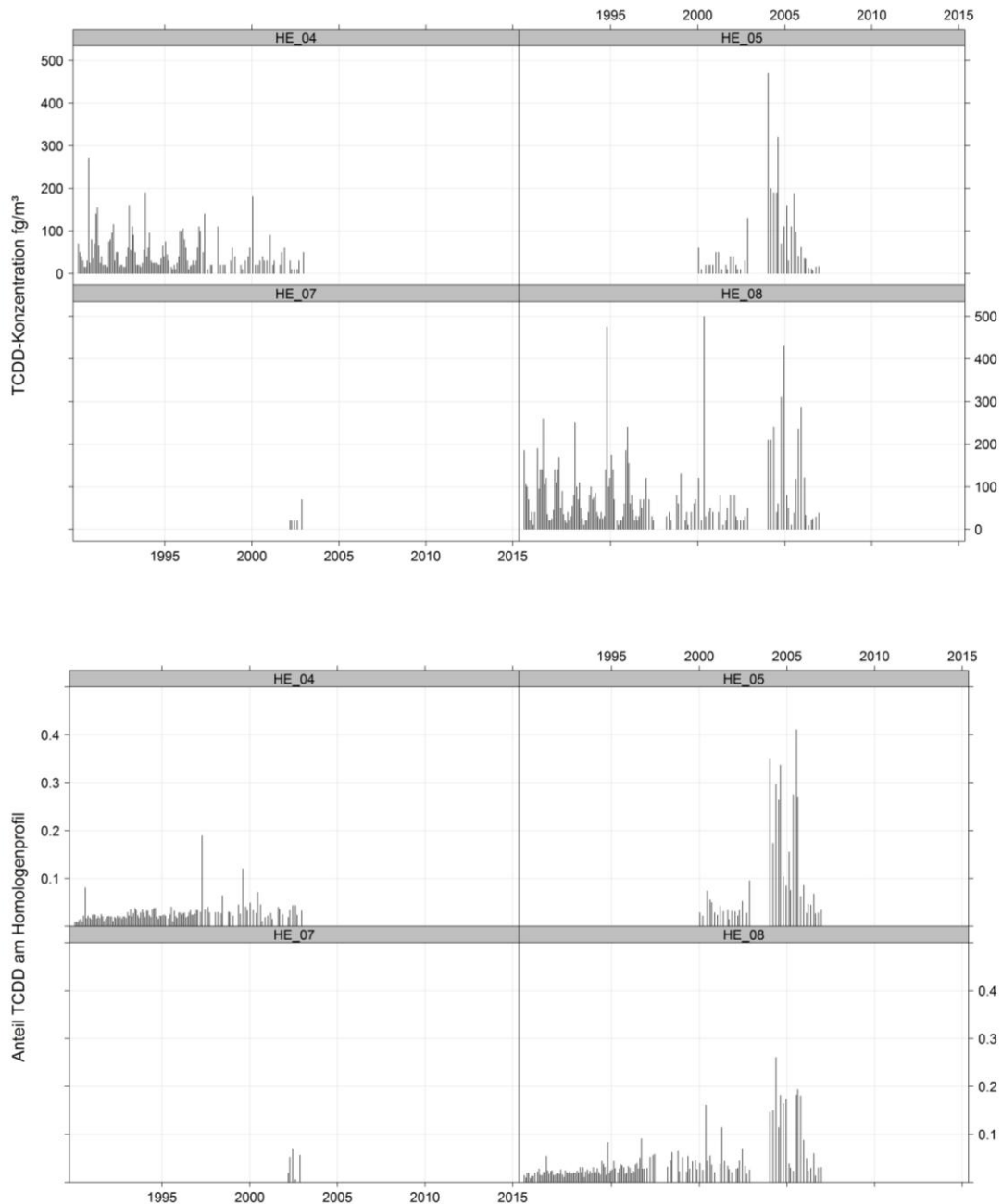
*Clusteranalyse zusammengeführter Daten*

Angesichts der grundsätzlichen Ähnlichkeit der Ergebnisse für HE\_04 und HE\_08 wurde für eine Clusteranalyse der zusammengeführten Daten keine wesentliche Abweichung erwartet.

Bei der Clustering wurden allerdings 4 Cluster aufgetrennt. Cluster CL1 besteht aus lediglich zehn Beobachtungen, die ein besonderes, im Mittel durch hohe TCDD-Beiträge geprägtes Profil, aber keinen saisonalen Schwerpunkt aufweisen. Er enthält lediglich eine Probe vom Messort HE\_04, neun Beobachtungen stammen vom Messort HE\_08- Riedstadt, darunter befinden sich sechs Proben des Jahres 2004. Die übrigen Proben stammen aus den Jahren 2000 (1) bzw. 2005 (2).

Abbildung 54 zeigt die Zeitreihen für die TCDD-Konzentration bzw. den TCDD-Profilanteil für die vier hessischen Messorte.

Abbildung 54: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der TCDD-Konzentration für HE\_04/05/07/08



Die Lücke im Jahr 2003 beruht auf in der POP-Dioxin-Datenbank fehlenden Daten für die PCDD/F-Homologensummen

Regelmäßig erhöhte Konzentrationen sind in allen Messungen (außer für HE\_07) erkennbar, gehen aber bis zum Jahr 2002 in der Regel nicht mit erhöhten Profilanteilen einher. Deutlich ist aber, dass an den Orten Jossgrund (HE\_05) und Riedstadt (HE\_08) ab dem Jahr 2004 erheblich erhöhte TCDD-Anteile gemessen wurden, die erst ab 2006 wieder das frühere Niveau erreichen.

Bereits der Original-Messbericht (Eurofins GfA 2005) diskutiert die offensichtlich vom Üblichen abweichenden erhöhten TCDD- (und teilweise auch PeCDD-) Werte, wobei auch analytische Probleme als mögliche Ursache erwähnt werden, da dieser Effekt unabhängig vom Messort auftrat. Da die Konzentrationen der anderen PCDD/F-Homologensummen und das übrige Homologen-Profil ansonsten

nicht ungewöhnlich erscheinen, wurden die TCDD-Werte für die Jahre 2003 bis 2005 auf „NA“ gesetzt. Alle nachfolgenden Auswertungen erfolgen mit dem so modifizierten Datensatz.

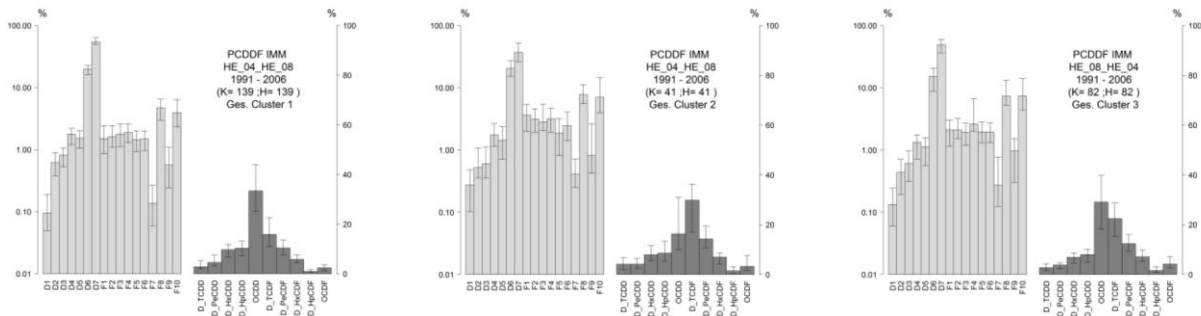
Die gemeinsame Cluster-Analyse der Daten für die beiden Messorte erbringt, abgesehen von einem weiteren Cluster für Messwerte ohne Homologe, nunmehr in allen Cluster-Varianten nur drei Hauptgruppen (Profile siehe Abbildung 55), in denen die Beobachtungen bezogen auf die Standorte jeweils gleichmäßig verteilt sind. Dies bestätigt, dass die Unterschiede in den Profilen zwischen den Standorten so gering sind, dass keine Unterteilung nach Messorten erfolgt.

**Tabelle 34: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Clusteranalyse HE\_04/08; Verteilung der Beobachtungen auf Cluster und Saison**

Cluster	HE04/08 TCDF niedrig		HE_04/08 TCDF hoch		HE_04/08 TCDF dominant	
	Sommer halbjahr	Winter halbjahr	Sommer Halbjahr	Winter halbjahr	Sommer halbjahr	Winter halbjahr
Gesamtprofil	36	103	64	18	32	9
Kongenere	15	38	30	84	95	16
Homologe <sup>a)</sup>	50	85	36	34	46	11

Auch die Clusterung getrennt nach Distanzen der Kongeneren- und Homologenprofile ergibt ein weitgehend konsistentes Bild (Tabelle 34). Dabei sind die „Sommer“-Profile wiederum durch höhere PCDF-Anteile gekennzeichnet, insbesondere eine Clustergruppe weist im Vergleich nochmals erhöhte PCDF-Beiträge auf, die zu einer Dominanz der TCDF-Homologensumme führen.

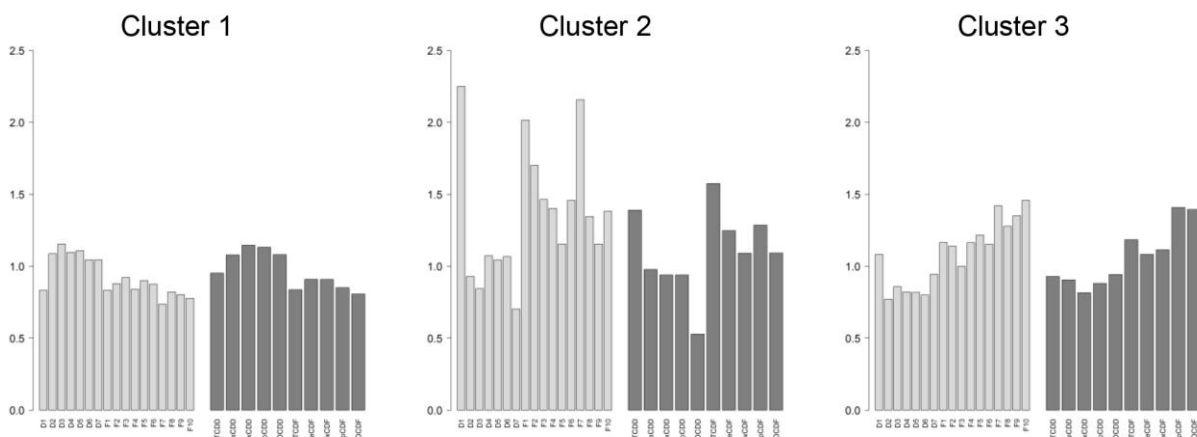
Abbildung 55: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); aus gemeinsamer Clusteranalyse für die Messorte HE\_04 und HE\_08 abgeleitete PCDD/F-Profile



Clustering basierend auf Distanzen der Gesamt-Profile

In Abbildung 56 sind die Werte aufgetragen, die man erhält, wenn die medianen Profilanteile der Clustergruppen zu den medianen Profilanteilen für den gesamten vereinigten Datensatz der Messorte HE\_04 und HE\_08 ins Verhältnis setzt. Dies zeigt insbesondere, dass es auch in den Kongeneren-Profilen der Clustergruppe Unterschiede gibt, die im logarithmischen Maßstab nur andeutungsweise erkennbar sind. In der Regel liegen die Verhältniswerte zwischen 0,5 und 1,5 und damit im Bereich eines Faktors 2 vom jeweiligen durchschnittlichen (medianen) Profilwert. Lediglich im Cluster 2 stechen größere Verhältnisse für die Kongenere D1, F1 und F7 heraus.

Abbildung 56: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Verhältnis der Cluster-Profile zum Median-Profil HE04/08



**PMF-Modellierung der hessischen Daten (HE\_04, HE\_05, HE\_07, HE\_08)**

Mit den Daten der als „L, H“ klassifizierten Messorte HE\_04 (Hünfelden), HE\_05 (Jossgrund), HE\_07 (Lampertheim) wurde eine PMF-Modellierung mit dem kombinierten Datensatz durchgeführt, da die Datensätze der Messorte HE\_05 und HE\_07 für einzelne PMF-Modelle nicht umfangreich genug sind. Weitere Modelle wurden separat für HE\_04 und HE\_08 sowie für alle vier Messorte gemeinsam erstellt. Wegen zu hoher Anteile an durch BGn ersetzt bzw. fehlenden Werten mussten die Komponenten D1 und F7 von der Modellierung ausgeschlossen werden.

Die Scree-Plot-Analyse gab abgesehen von HE\_08 für alle Modellierungen eine Auflösung von 3 Faktoren vor. Dies entspricht der Mindestanzahl an Faktoren, die das verwendete EPA-PMF-Modell akzeptiert. Im Fall der Modellierung von HE08 wären gemäß Scree-Plot-Auswertung lediglich zwei Faktoren sinnvoll gewesen.

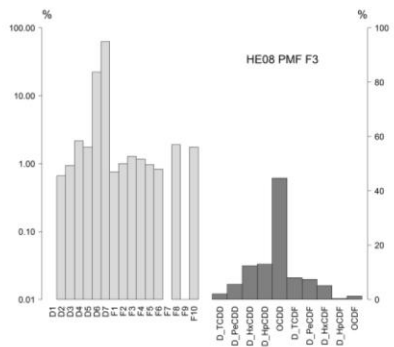
Abbildung 57 zeigt 2 Gruppen von Faktoren, die visuell einander ähnlicher sind (Spalten 1 und 2), und eine Gruppe mit Faktoren, die je nach Modell deutlichere Unterschiede zeigen. Die Aitchison-II-Distanzen zwischen den Profilen der Spalten variieren zwischen 0,5 (Profilpaar He040507-F2/HE04-F2) und 2,4 (Profilpaar (HE08-F1/HE04-F2), wodurch die weitgehende Ähnlichkeit bestätigt wird.

Im Modell des Gesamtdatensatzes setzt sich offensichtlich für den Faktor HE04050708-F1 das Profil des Faktors HE08-F1 (Spalte 3 in Abbildung 57) durch.

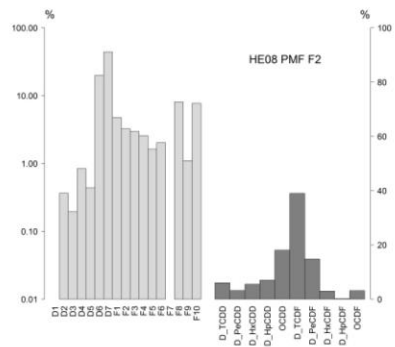
Ein Blick auf die weiteren Modellergebnisse für den Gesamtdatensatz HE\_04050708 (Abbildung 58) zeigt, dass dieser Faktor nur den geringsten Beitrag von ca. 23% an der Gesamtkonzentration hat, während die beiden anderen Faktoren wesentlicher sind. Diese Anteile bleiben im Faktormodell der gesamten Zeitreihe auch in den jüngeren Messjahren bei zurückgegangenen Konzentrationen in etwa gleich; ein separat erstelltes 3-Faktormodell nur mit den Daten ab 2001 zeigt allerdings eine annähernde Gleichverteilung der Faktoren bezogen auf Gesamt-PCDDF ( 33,5%, 34,9%, 31,6%)

Abbildung 57: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Mediane Profile PMF-Faktoren

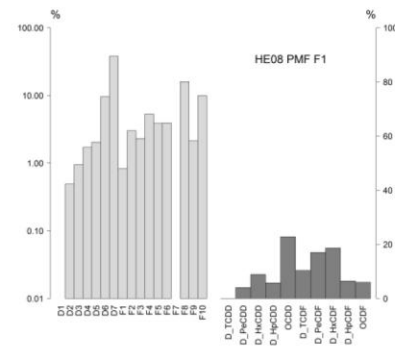
HE\_08-F1



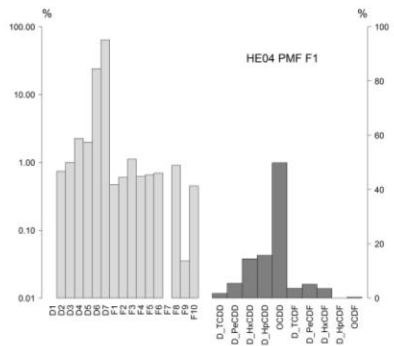
HE\_08-F2



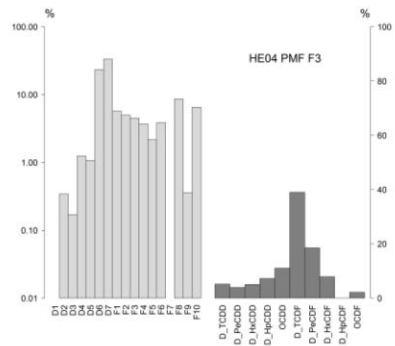
HE\_08-F3



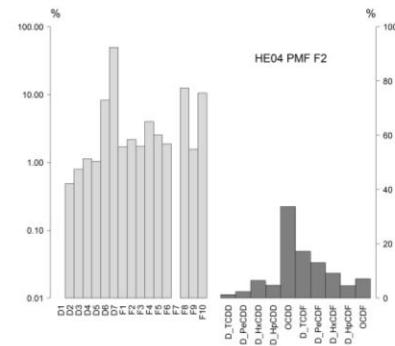
HE\_04-F1



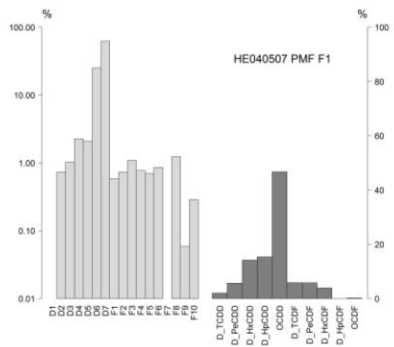
HE\_04-F3



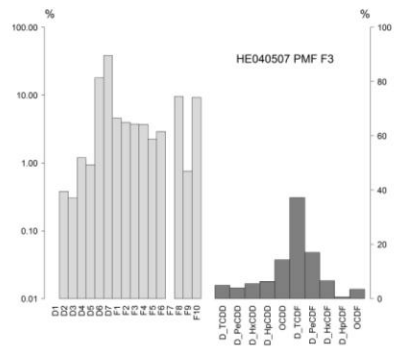
HE\_04-F2



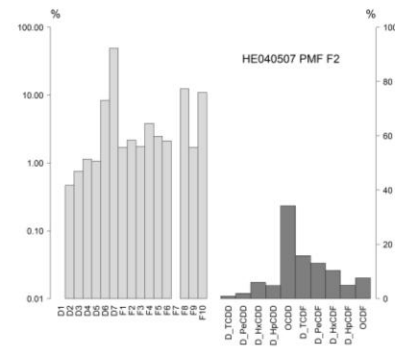
HE\_040507-F1



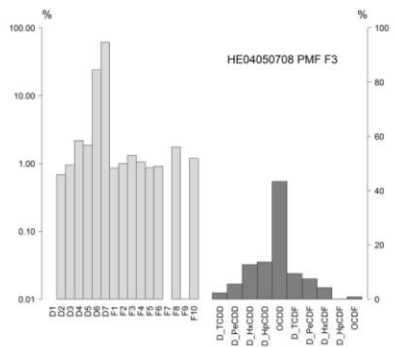
HE\_040507-F3



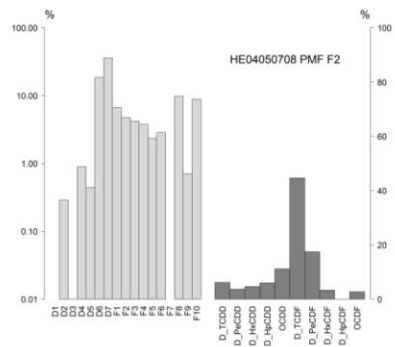
HE\_040507-F2



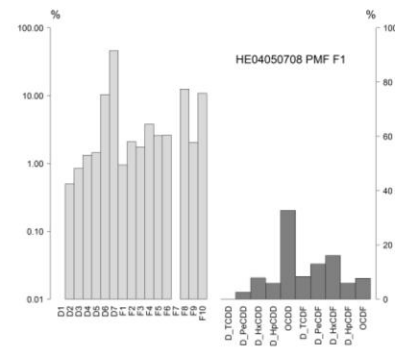
HE\_04050708-F3



HE\_04050708-F2



HE\_04050708-F1



Bemerkenswert ist, dass der Faktor HE04050708-F3 sowohl die Gesamt-PCDD/F-Immission als auch die Toxizitätsäquivalente dominiert, und zu letzteren mit 64% beiträgt. Im Modell der Daten ab 2001 verringert sich der TEQ-Anteil dieses Faktors auf 60,9%.

Saisonal sind deutliche Unterschiede in den Beiträgen der Faktoren erkennbar, die zunächst mit generell höheren Beiträgen im Winter der üblicherweise beobachteten und auf meteorologische Bedingungen (höherer Anteil austauscharmer Wetterlagen) zurückgeführte Saisonalität der PCDD/F-Immissionen (und auch anderer Luftschadstoffe) entspricht. Allerdings ist ebenfalls offensichtlich, dass die Herbst- und Winteranteile im Faktor HE04050708-F3 im Vergleich zu den anderen Faktoren überproportional ansteigen, und gleichzeitig ein sehr geringer Beitrag im Sommer vorliegt. Dies spricht für einen starken saisonalen Unterschied hinsichtlich der mit den Faktoren korrespondierenden Quellen und könnte ein Indiz dafür sein, dass Faktor HE04050708-F3 den Einfluss von lediglich in der kalten Jahreszeit aktiven Quellen, wie z. B. Emissionen aus Raumheizungen widerspiegelt. Der hohe OCDD-Anteil im Homologenprofil für diesen Faktor ist konsistent mit den durchschnittlichen, für das Winterhalbjahr abgeleiteten Profilen, findet sich jedoch in den für Kaminöfen verfügbaren Emissionsprofilen (s. Anhang) nicht wieder. Gegen die Raumheizungs-Hypothese spräche auch der deutliche Rückgang der Faktorbeiträge zwischen 1991 und 1997, sofern sich hierin nicht eine grundlegende Umstrukturierung hinsichtlich der Technologie und/oder Brennstoffe widerspiegelt.

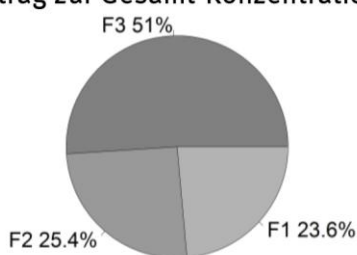
Komplementär weist der stärker im Frühjahr und Sommer beitragende Faktor HE04050708-F2 ein umgekehrtes OCDD/D-TCDF-Verhältnis auf. Im Homologenprofil von Faktor HE04050708-F1 schließlich dominiert wiederum OCDD, es sind aber noch höhere Anteile an niederchlorierten PCDF und geringere an niederchlorierten PCDD vorhanden.

Ein Überhang der PCDF gegenüber PCDD, allerdings in der Regel bei geringen OCDD Anteilen, wird typischerweise mit Emissionen aus industriellen Verbrennungs bzw. Produktionsprozessen in Verbindung gebracht (Buekens, et al. 2000, Klees, et al. 2015).

Über diese grobe Interpretation hinaus konnte, wegen fehlender spezifischer Marker, aus den Faktorprofilen alleine nicht auf Quelltypen bzw. konkrete Emissionsquellen geschlossen werden.

Abbildung 58: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der PMF-Modellierung für Gesamtdaten HE\_04/05/07/08

Beitrag zur Gesamt-Konzentration:



Beitrag zum WHO<sub>2005</sub> TEQ:

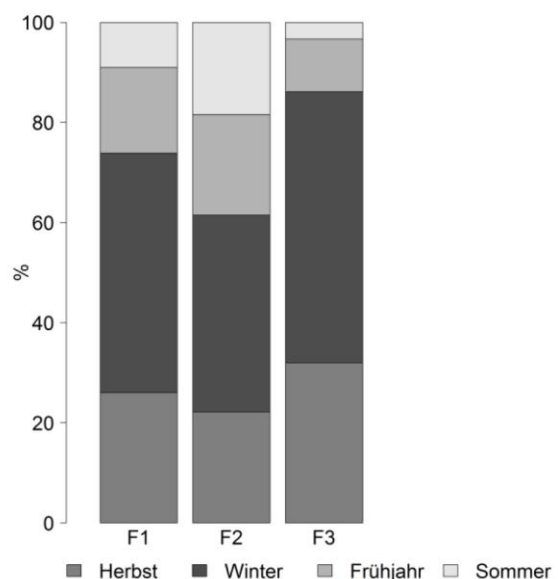
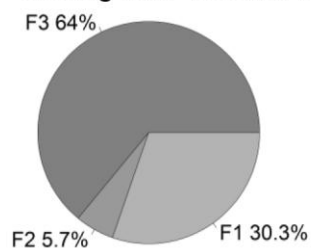
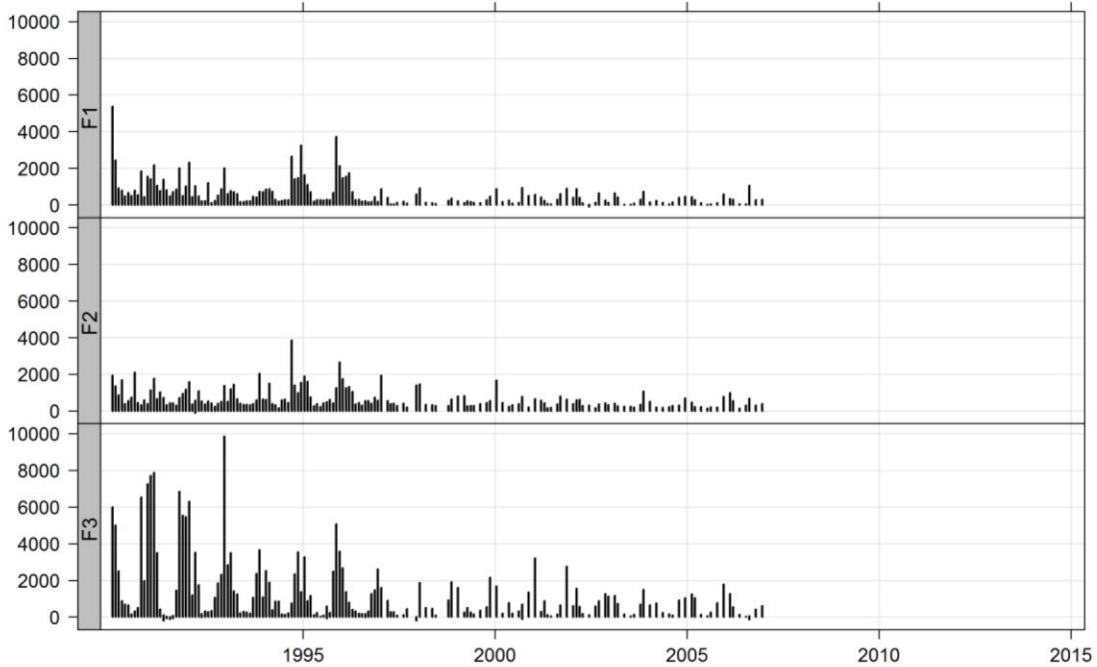
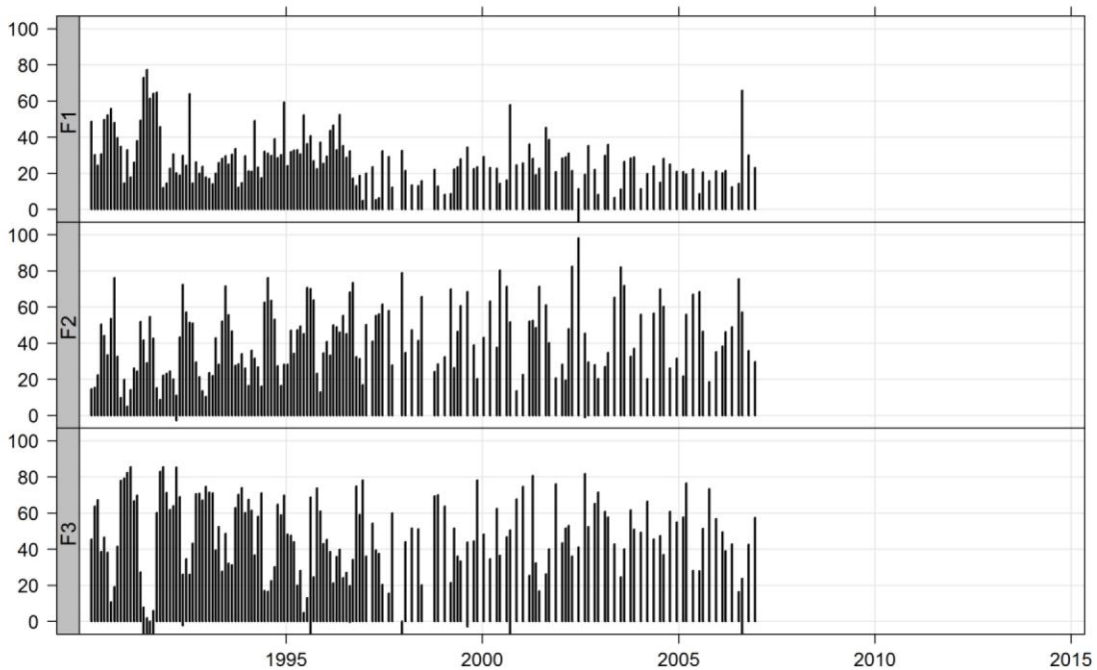


Abbildung 59: PCDD/F-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der Faktorbeiträge Gesamtdaten HE\_04/05/07/08

Faktorkonzentration in fg/m<sup>3</sup>



Rel. Beiträge in % der modellierten PCDD/F-Gesamtimmision



## Schlussfolgerungen PCDDF-Immissionen

Zusammenfassend lassen sich für die als LH und LS-eingestuften Messorte folgende Feststellungen machen:

- ▶ Die längsten Messreihen aus Hessen an den Orten Hünfelden (HE\_04), Jossgrund (HE\_05), Lampertheim (HE\_07) und Riedstadt (HE\_08) weisen –abgesehen von der festgestellten und vermutlich analytisch bedingten Erhöhung des TCDD-Anteils in den Jahren 2004 und 2005- trotz unterschiedlichem Belastungsniveau sehr gut vergleichbare PCDD/F Profile auf.
- ▶ Die gute Vergleichbarkeit gilt unabhängig vom Zeitpunkt der Datenerhebung. Da im Zeitraum der in Hessen durchgeführten Langzeit-Messreihen (1991 bis 2006) eine deutliche Abnahme der Immissionskonzentrationen verzeichnet worden ist, kann aus der Konstanz der Zusammensetzung gefolgert werden, dass es im Verlauf des großräumigen atmosphärischen Transportes zu einer Homogenisierung des PCDD/F-Profiles kommt.
- ▶ Durch multivariate Clusteranalysen der Messdaten für die Messorte HE\_04 und HE\_08 konnten allerdings Untergruppen abgetrennt werden, die sich in der Zusammensetzung der Profile deutlich unterscheiden und einen saisonalen Einfluss auf die PCDD/F Zusammensetzung sichtbar machen. Dieser ist durch eine Zunahme der Furananteile bzw. Abnahme der Dioxinanteile (insbes. OCDD) in den Sommermonaten gekennzeichnet, wobei zugleich die Konzentrationen geringer werden.
- ▶ Die an anderen Messorten im Bundesgebiet (Niedersachsen, Sachsen-Anhalt sowie an unterschiedlichen Standorten des UBA-Messnetzes) im Rahmen kurzzeitiger Programme gemessenen Profile sind im Mittel mit denen aus Hessen ebenfalls recht gut vergleichbar.
- ▶ Eine PMF-Faktoranalyse der hessischen Messwerte erbringt drei Faktoren. Die Profile für zwei Faktoren korrespondieren zu den abgeleiteten saisonalen Sommer/Winterprofilen, der dritte weist durch höhere Anteile an PCDF auf eine mögliche Einwirkung aus industriell-thermischen Quellen hin. Der für den TEQ-Eintrag maßgebliche Faktor mit dominantem OCDD-Anteil trägt hauptsächlich in der kalten Jahreszeit und kaum im Sommer bei, woraus auf eine mögliche Verknüpfung zu Heizaktivitäten geschlossen werden kann. Ein erster visueller Vergleich mit verfügbaren Emissionsprofilen für Hausbrandfeuerungen (s. Anhang) ergibt allerdings keine Übereinstimmung.

## Referenzprofile

Insgesamt folgt somit, dass das an den hessischen Messorten anzutreffende durchschnittliche PCDD/F-Immissions-Profil eine gute Repräsentanz für die anderen hier untersuchten quellenfernen Messorte im Bundesgebiet hat und somit als „typisches Hintergrundprofil“ zum Vergleich herangezogen werden könnte. Bei Vergleich mit Daten, die nicht über alle Jahreszeiten gemittelt werden können, ist ggf. auf „Sommer“— bzw. „Winterprofile“ abzustellen. Die prozentualen Anteile (Mediane) für diese Referenzprofile, die aus einer gemeinsamen Analyse der Daten für die vier hessischen Messorte HE04/05/07/08 errechnet worden sind, sind in Tabelle 35 bzw. Tabelle 36 zusammengefasst und in Abbildung 60 graphisch wiedergegeben. Sommer- bzw. Winterprofile basieren dabei allerdings nicht auf der Clustergruppierung, da diese ja jeweils mit einigen Datensätzen aus anderen Jahreszeiten „kontaminiert“ sind, sondern sind durch Vorgruppierung für die Monate des Sommerhalbjahres (April bis September) bzw. Winterhalbjahres (Oktober bis März) ermittelt worden.

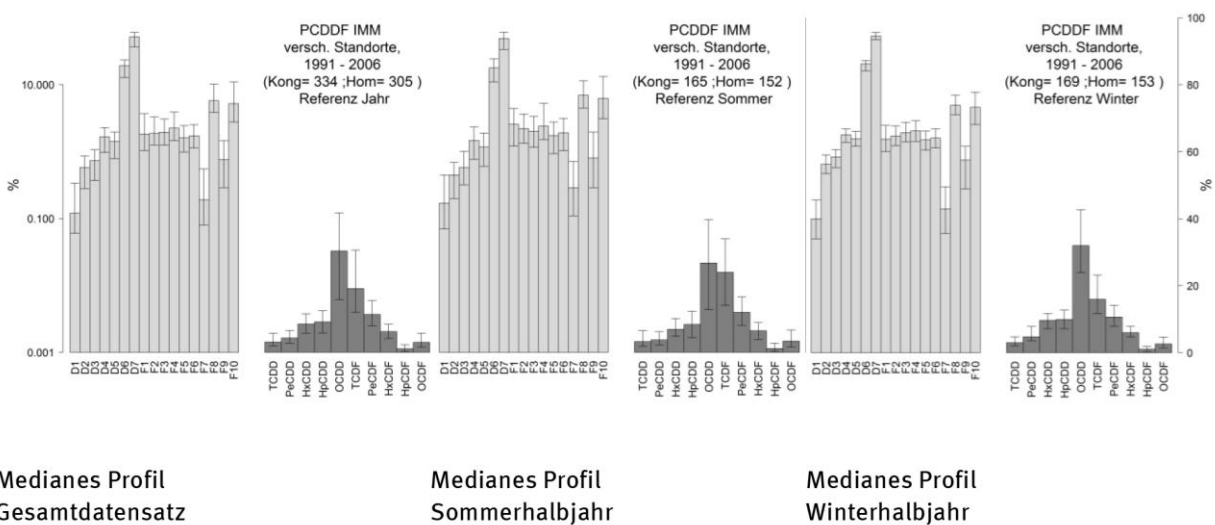
Tabelle 35: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Kongeneren-Referenzprofil für quellferne Standorte

Kongener	Ganzjahr			Sommer			Winter		
	P10	Median	P90	P10	Median	P90	P10	Median	P90
D1	0.1	<b>0.1</b>	0.3	0.1	<b>0.2</b>	0.4	0	<b>0.1</b>	0.2
D2	0.3	<b>0.6</b>	0.9	0.2	<b>0.4</b>	0.7	0.5	<b>0.6</b>	0.9
D3	0.4	<b>0.7</b>	1.1	0.3	<b>0.6</b>	1	0.6	<b>0.8</b>	1.1
D4	1	<b>1.7</b>	2.3	0.8	<b>1.5</b>	2.3	1.4	<b>1.8</b>	2.2
D5	0.8	<b>1.4</b>	2	0.6	<b>1.2</b>	1.9	1.2	<b>1.6</b>	2
D6	12.8	<b>19.3</b>	23.3	11	<b>17.7</b>	24.2	16.1	<b>20.5</b>	23
D7	36.5	<b>51.7</b>	60.7	33.5	<b>49.2</b>	60.8	47.2	<b>53.1</b>	60.3
F1	1	<b>1.8</b>	3.7	1.2	<b>2.5</b>	4.4	1	<b>1.5</b>	2.5
F2	1.3	<b>1.9</b>	3.3	1.3	<b>2.2</b>	3.6	1.2	<b>1.7</b>	2.4
F3	1.2	<b>2</b>	3.1	1.2	<b>2</b>	3.4	1.4	<b>1.9</b>	2.7
F4	1.5	<b>2.2</b>	3.9	1.5	<b>2.4</b>	5.3	1.4	<b>2</b>	2.9
F5	1	<b>1.6</b>	2.5	0.9	<b>1.7</b>	2.8	1.1	<b>1.5</b>	2
F6	1.1	<b>1.7</b>	2.5	1	<b>1.9</b>	3.1	1.1	<b>1.6</b>	2.2
F7	0.1	<b>0.2</b>	0.6	0.1	<b>0.3</b>	0.7	0.1	<b>0.1</b>	0.3
F8	3.9	<b>5.8</b>	10.2	4.5	<b>7</b>	11.4	3.6	<b>4.9</b>	7
F9	0.3	<b>0.8</b>	1.4	0.3	<b>0.8</b>	2	0.3	<b>0.8</b>	1.2
F10	2.8	<b>5.2</b>	11	3.1	<b>6.3</b>	13.3	2.5	<b>4.6</b>	7.8

Tabelle 36: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Homologen-Referenzprofil für quellferne Standorte

Kongener	Ganzjahr			Sommer			Winter		
	P10	Median	P90	P10	Median	P90	P10	Median	P90
TCDD	1.9	<b>3.1</b>	5.7	1.8	<b>3.2</b>	6.6	2.1	<b>3</b>	4.8
PeCDD	2.7	<b>4.3</b>	6.5	2.3	<b>3.8</b>	6.2	3.7	<b>4.8</b>	7.8
HxCDD	5.8	<b>8.5</b>	11.6	4.8	<b>6.9</b>	10.2	7.2	<b>9.7</b>	11.7
HpCDD	5.8	<b>9.1</b>	12.5	4.5	<b>8.4</b>	12.3	7.2	<b>9.9</b>	12.7
OCDD	15.8	<b>30.3</b>	41.7	12.8	<b>26.7</b>	39.7	24	<b>32</b>	42.7
TCDF	12.1	<b>19.1</b>	30.6	14	<b>23.9</b>	34	11.7	<b>16</b>	23.2
PeCDF	7.9	<b>11.4</b>	15.4	8	<b>12</b>	16.5	7.9	<b>10.7</b>	14.2
HxCDF	4.2	<b>6.2</b>	8.4	3.9	<b>6.5</b>	8.9	4.8	<b>6</b>	7.9
HpCDF	0.3	<b>1.1</b>	2.3	0.3	<b>1.2</b>	2.8	0.4	<b>1.1</b>	1.9
OCDF	1.6	<b>3</b>	5.7	1.7	<b>3.4</b>	6.7	1.5	<b>2.6</b>	4.7

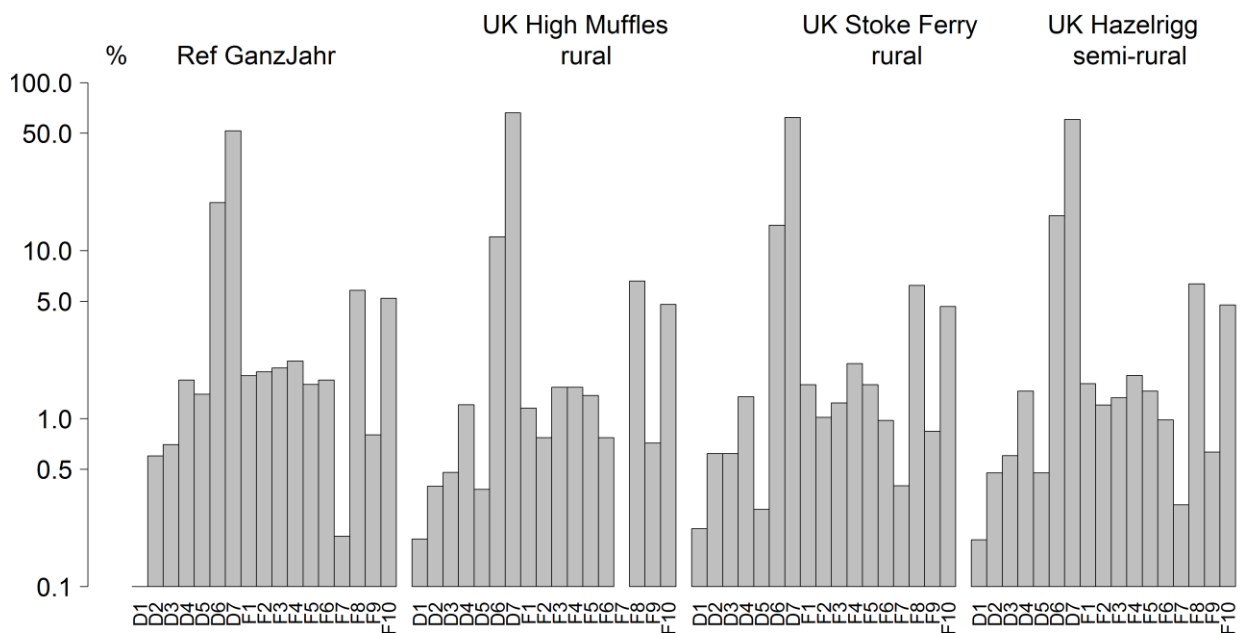
Abbildung 60: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); aus gemeinsamer Clusteranalyse für die Messorte HE\_04 und HE\_08 abgeleitete PCDD/F-Profile



Ein Vergleich des Ganzjahres-Referenzprofils mit PCDD/F-Kongeneren-Profilen, die aus Langzeitmessungen in Großbritannien stammen [Katsyannis, et al. 2010], ist Abbildung 61 zu entnehmen.

Bei prinzipiell ähnlichen Anteilen insbesondere der dominierenden Kongenere sind doch auch einige Unterschiede erkennbar, z.B. geringere D5 und F2-Anteile. Die Aitchison-Distanzen zum Ganzjahr-Referenzprofil (bezogen auf das Kongenerenprofil) liegen bei 2,8, 2,1 bzw. 1,5 für die drei englischen Messorte High Muffles, Stoke Ferry bzw. Hazelrigg und damit etwa im Bereich zwischen dem P25 und P50 der Verteilung aller LH-LS-Profile. Die UK-Profile untereinander sind sich mit Distanzen zwischen 0,5 und 1,3 allerdings ähnlicher. Neben tatsächlich verschiedenen Quelleinflüssen können hierbei auch unterschiedliche Prozeduren bei Probenahme und Analytik hineinspielen.

Abbildung 61: PCDDF-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Vergleich Referenzprofil mit Daten aus Großbritannien (Kongenerenprofil)



## 12.1.2 PCDD/F Deposition

### Übersicht

Im Falle der PCDD/F Depositionen sind längere Messreihen aus Hessen, NRW und Sachsen-Anhalt verfügbar (Abbildung 62). Die Daten enthalten eine Reihe von Auffälligkeiten:

- ▶ auffallend viele „Spikes“ mit höheren Konzentrationen in den NRW-Daten, darunter eine ungewöhnlich hohe TEQ-Deposition ca. ein halbes Jahr nach Beginn der Messreihe am Messort NW\_22 (Osenberg, Jan-März 1999); dabei handelt es sich gemäß der Originaldateien vom LANUV um gemessene Daten, nicht etwa um ergänzte BGn,
- ▶ ein geringer, aber signifikanter Anstieg der WHO05-TEQ-Deposition um 0,2 pg/m<sup>2</sup>d pro Jahr am Messort NW\_20 (Simmerath, Eifel) zwischen 2002 und 2013, berücksichtigt man nur den Zeitraum ab 2005, ergibt sich keine signifikante Änderung der Depositionsrate mehr,
- ▶ insbesondere gegenüber den Daten aus NW deutlich geringere TEQ-Deposition in Sachsen-Anhalt; im Vergleich zu den Messwerten aus Hessen stimmen die Messungen aus ST mit den zuletzt in Hessen gefundenen Werten besser überein;
- ▶ ein deutlicher Unterschied bei den Homologensummen zwischen den Messungen in NRW- und Hessen; dieser ist insbesondere durch die höher chlorierten Hepta- und Octa-PCDD/F bedingt. Entsprechendes findet sich auch in den Werten der höherchlorierten Einzelkongenere, ist jedoch wegen der dafür anzusetzenden geringen TE-Faktoren für den TEQ weniger relevant.
- ▶ insgesamt eine deutlich höhere Variabilität sowohl hinsichtlich der Konzentrationsniveaus als auch der relativen Anteile in den Profilen.

Neben den aufgeführten Langzeit Messreihen liegen nur noch vereinzelte Daten aus anderen Regionen (Bayern, Bremen, Niedersachsen und Rheinland-Pfalz) sowie von der UBA-Station Zingst vor. Für die Messorte BY\_03 und BY\_04 existieren wiederum nur Kongenerendaten.

### Hessen

Mit Blick auf die bei den PCDD/F-Immissionsdaten angetroffene Problematik der TCDD-Anteile wurden die entsprechenden Depositionsdaten auf analoge Profilverzerrungen geprüft.

Abbildung 63 zeigt Zeitreihen für die Anteile der Homologensummen am Homologenprofil für die Messorte HE\_04, HE\_05, HE\_07 und HE\_08. Die Anteile TCDD weisen moderat erhöhte Werte im fraglichen Zeitraum 2004/2005 auf. Das 90-Perzentil (P90) für alle Daten von LH/LS-Messorten (N=371) liegt bei ca. 5%; nur ein Datensatz hat mehr als 30% TCDD-Anteil.

Eine Sichtung der Daten im Hinblick auf BGn-ersetzte Werte bzw. Fehlstellen ergab allerdings für die Messreihen an den Messorten HE\_04 und HE\_08 Überschreitungen des 50% Einschlusskriteriums für eine größere Zahl an Komponenten.

In den Daten für den Messort Hünfelden haben D1, D2, D3, F7 und F9 über 50% BGn-ersetzte Werte, mehr als 50% fehlende Werte liegen für F2, F4 und TCDD vor. Auch für die Komponenten D4, D5 und F10/OCDF beträgt der Anteil an geschätzten Werten noch über 30%.

Ähnlich ist die Datenlage für den Messort HE\_08: D1,D2,D3, F7 und F9 weisen mehr als 50% BGn-Ersetzungen auf, bei F2, F4 und TCDD überschreitet der Anteil an fehlenden Daten diese Marke.

Abbildung 62: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen für TEQ und Homologensummen für alle LH und LS-Messorte

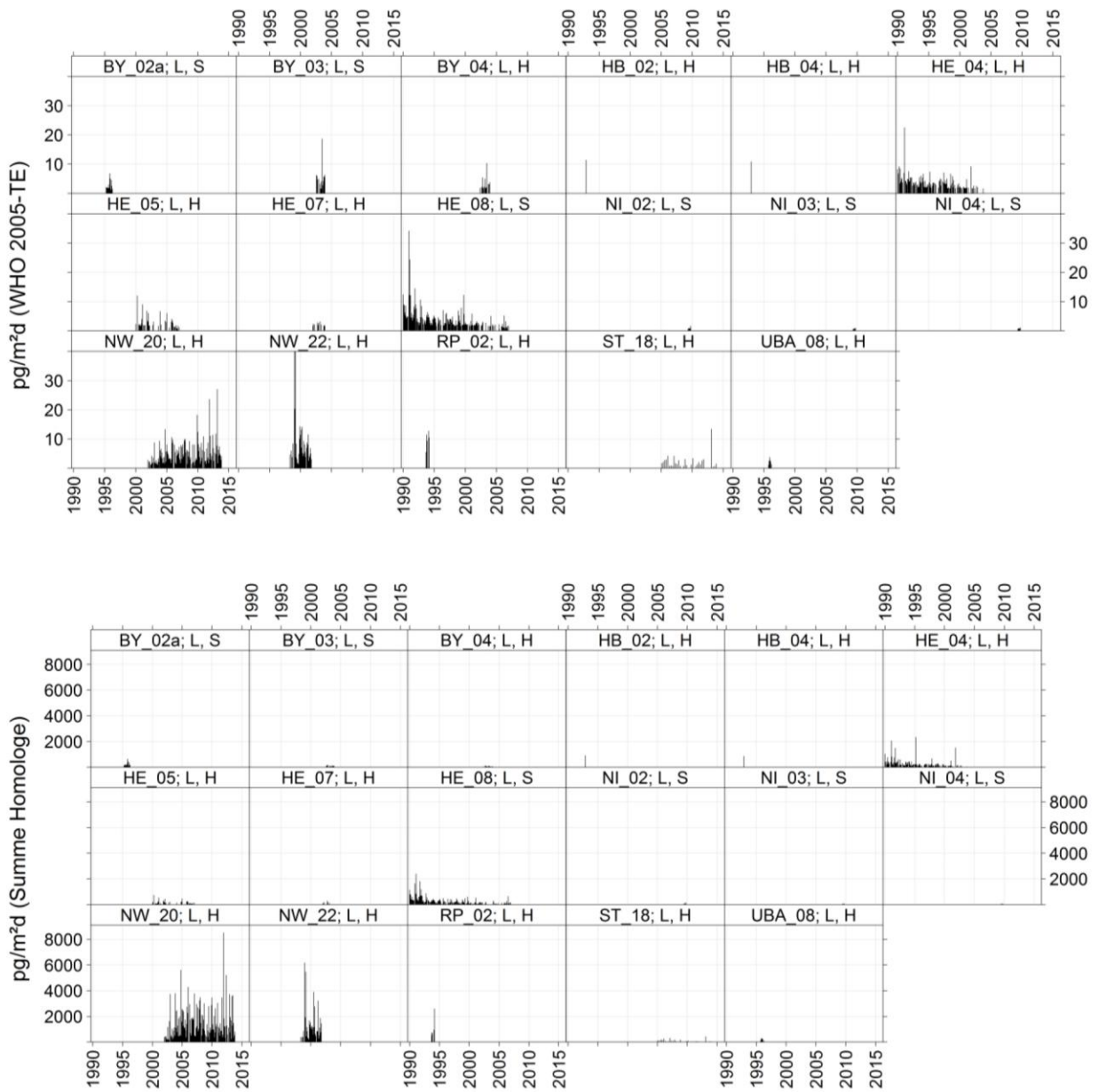
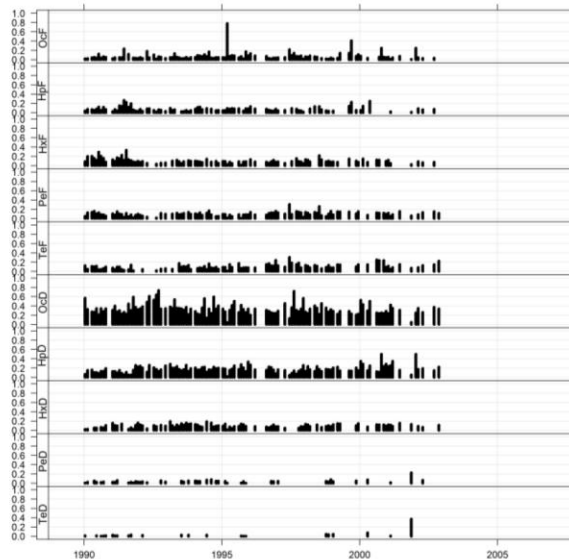
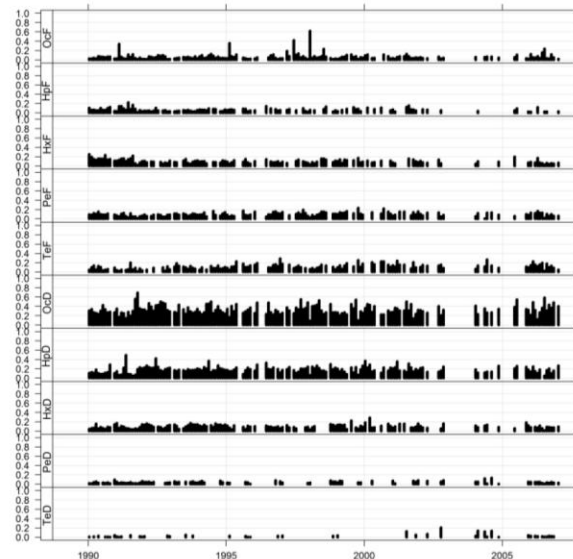


Abbildung 63: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen für Anteile am Homologenprofil; Messorte HE\_04 und HE\_08

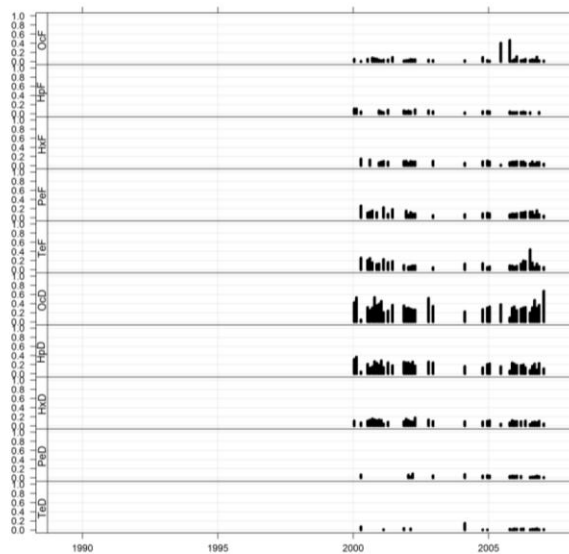
HE\_04, Hünfelden



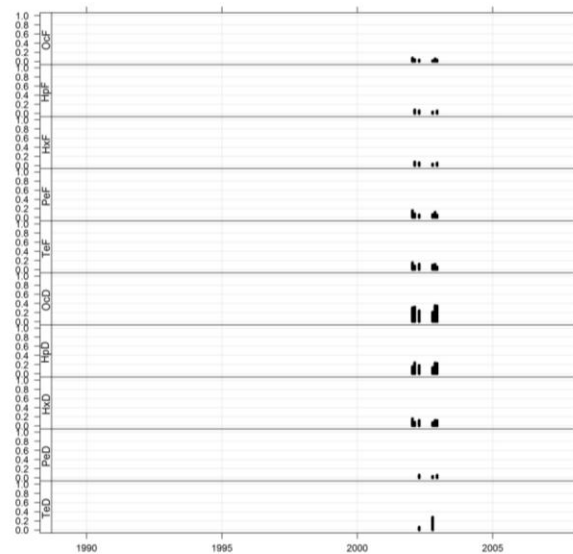
HE\_08, Riedstadt



HE\_05, Jossgrund



HE\_07, Lampertheim



Weiterhin sind für OCDF einige deutlich erhöhte Anteile erkennbar (mit Maximum von ca. 78% in der Messreihe HE\_04). In orientierenden Clusteranalysen bilden die dazugehörigen Datensätze eigene Cluster (HE\_04) oder erhöhen den P90-Wert des OCDF-Anteiles (HE04/05/07; HE\_08). Bezogen auf alle LH/LS-Messorte liegt der P90-Wert des OCDF-Anteils bei 12%; insgesamt 37 Beobachtungen (in der Mehrzahl aus NW) überschreiten diesen Wert, nur 6 Datensätze weisen mehr als 30%-Anteil auf, davon fünf von hessischen Messorten, einer von der NW-Hintergrundstation Eifel (NW\_20).

Auch bei den Messorten der anderen Stationskategorien sind derartig hohe OCDF-Anteile selten, insgesamt findet man sie nur in zehn weiteren Messdatensätzen, die allerdings alle industrienähe Standorte sind. Darunter sind vier Messungen vom gleichen Standort (ST\_05, Hettstedt) in Sachsen-Anhalt aus den Jahren 1996, 1997 und 2002; alle anderen gehören zu unterschiedlichen Orten und Zeiten. Mit Aitchison-Distanzen zwischen 1,8 und 8,0 (Median:4,7) erweisen sich die Profile dieser Beobachtungen zumeist als sehr

unähnlich zueinander. Auch die vier Profile des Messortes Hettstedt (ST\_05) aus Sachsen-Anhalt sind mit Distanzen zwischen 1,8 und 2,8 voneinander vergleichsweise verschieden.

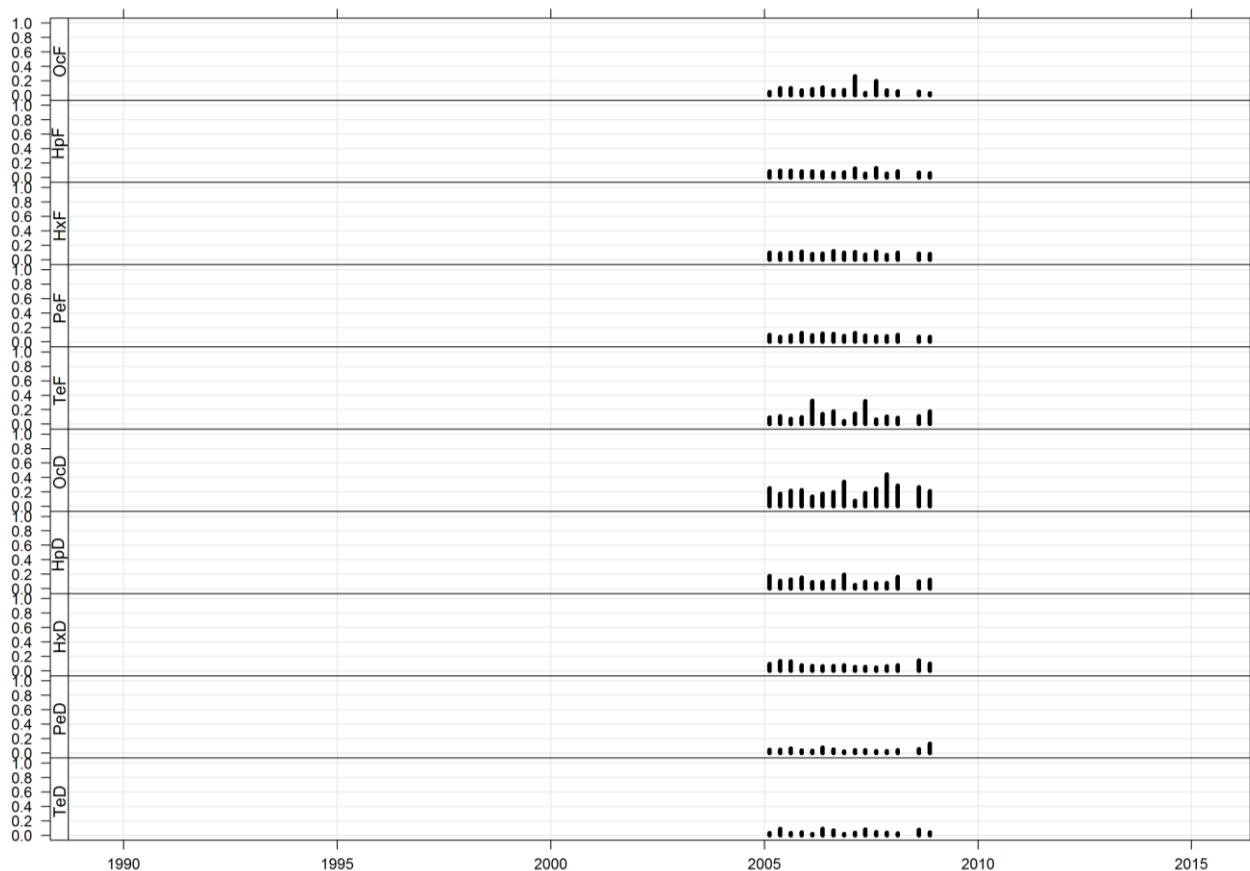
Aufgrund dieser Sachlage erscheint es wenig wahrscheinlich, dass die an den LH/LS gemachten Beobachtungen mit erhöhten OCDF-Anteilen von mehr als 30% auf einen definierbaren Quelleintrag zurückzuführen sind. Die entsprechenden sechs Datensätze für LH/LS-Messorte wurden daher von der weiteren Auswertung ausgeschlossen.

Schließlich ist noch eine weitere Besonderheit bei den hessischen PCDDF-Depositions-Daten zu verzeichnen: die Messwerte sind in der POP-Dioxin-Datenbank teilweise auf die Vorkomma-Ziffer beschränkt, teilweise nur mit einer Nachkommastelle, jeweils auf „5er“ Vielfache gerundet, angegeben. Diese Quantelung, die vermutlich als Artefakt der Datenprozessierung entstanden ist, äußert sich insbesondere beim Vergleich von Medianwerten (z.B. im Jahresgang der Einzelkongenere und Homologensummen, s. weiter unten) durch scheinbar exakt gleiche Mittelwerte. Die Datenqualität der hessischen PCDD/F-Depositionsdaten ist dadurch im Hinblick auf die Profilauswertungen merklich eingeschränkt.

### Sachsen-Anhalt

Für den Messort ST\_18 (Zartau) liegen PCDDF-Depositions-Messwerte aus den Jahren 2005 bis 2008 in Form von Quartalswerten vor. Innerhalb dieser Zeitreihe (Abbildung 64) fanden sich keine auffällig überhöhten Homologen-Anteile.

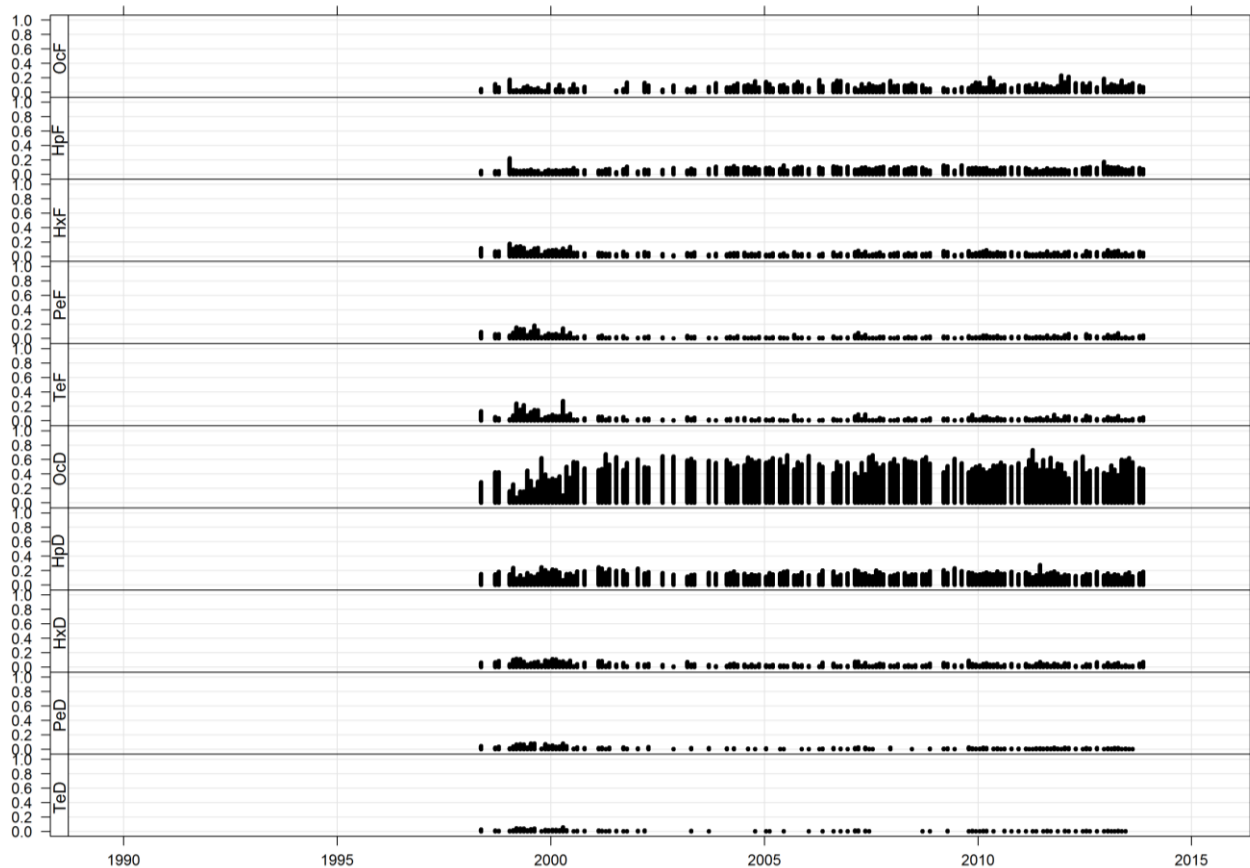
Abbildung 64: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen für Anteile am Homologenprofil; Messort ST\_18



In den Zeitreihen der Homologenprofile (vgl. Abbildung 65) von den LH-Messorten in NW gibt es keine Homologen mit sporadisch auffällig überhöhten Anteilen. Allerdings sind generell die OCDD-Anteile sehr hoch und im Vergleich zu den Messdaten aus Hessen ist ab etwa 2002 eine Umkehr der rel. Bedeutung der PCDF-Homologensummen zu erkennen (Anstieg der Anteile vom TCDF zum OCDF).

Auch die Daten für den Messort NW\_20 (Simmerath, Eifel) weisen für die Komponenten D1, D2 und F7 erhöhte Anteile (>50%) von BGN-Ersetzungen und für TCDD 50% Fehlwerte auf.

Abbildung 65: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen für Anteile am Homologenprofil; Messorte NW\_22 und NW\_20

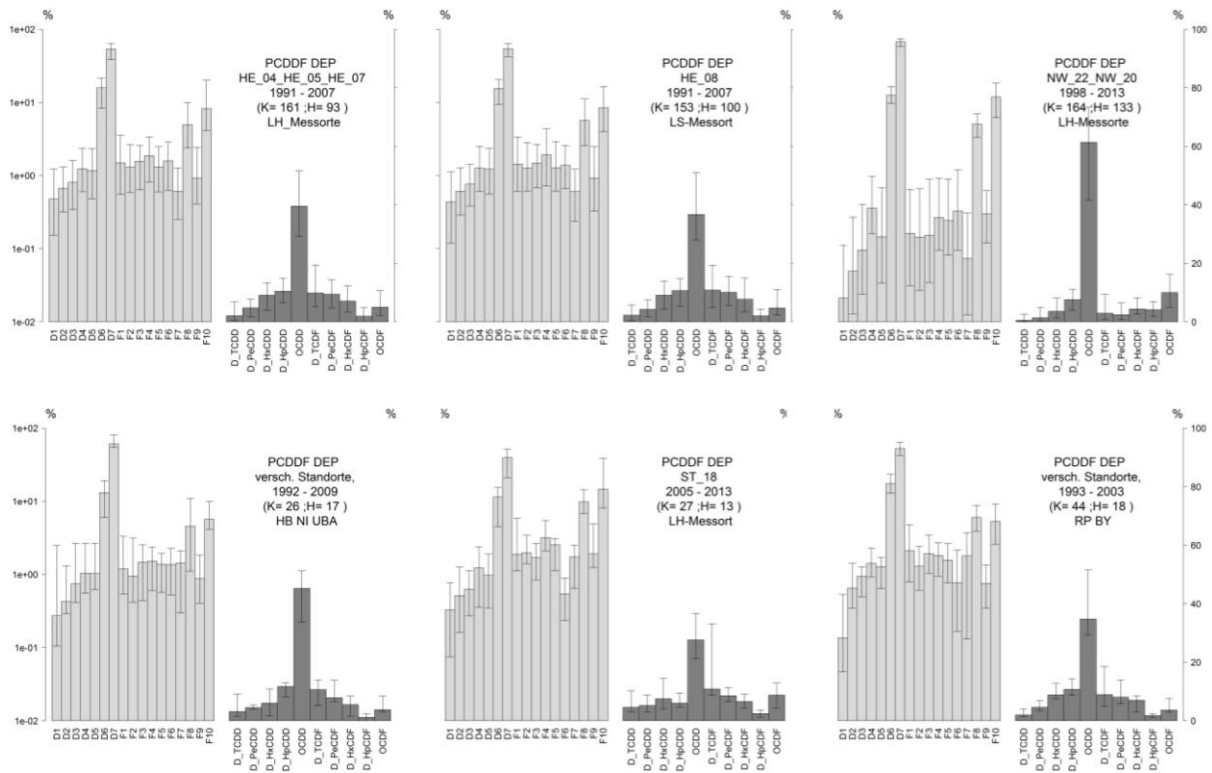


Bis 2001: NW\_22 (Osenberg), ab 2002: NW\_20 (Simmerath, Eifel)

### Durchschnittliche KH-Profile; Distanzanalyse

Für einen ersten Vergleich der Profile sind in Abbildung 66 die KH-Profile für fünf Messort-Gruppen dargestellt. Dies umfassen jeweils die Langzeit-Daten aus NRW, Hessen und Sachsen-Anhalt sowie zusammengefasste Daten für kontinental geprägte (Bayern, Rheinland-Pfalz) bzw. norddeutsche Standorte (Niedersachsen, Bremen, Zingst). Dabei wurde beim Homologenprofil für ST\_18 (Zartau) nur der Zeitraum vor 2009 berücksichtigt, da ab 2009 nur noch Kongeneren-, aber keine Homologendaten mehr vorliegen. Da in ST nur 3-Monatsproben erhoben wurden, ist die Anzahl der Datensätze entsprechend geringer als in den anderen Ländern.

Abbildung 66: PCDD/F-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Vergleich der Kongenerenprofile



Homologenprofil nur bis 2008

Kongeneren und Homologen summen jeweils separat normiert; aufgetragen sind die Medianwerte der %-Anteile

Kongeneren und Homologen summen jeweils separat normiert; aufgetragen sind die Medianwerte der %-Anteile

Aus den Grafiken wird bereits deutlich, dass es bei der PCDD/F-Deposition im quellfernen Raum höhere Variation der Profile gibt als bei der Immission. Insbesondere die in NRW gemessenen Profile heben sich von den anderen deutlich ab.

Tabelle 37 zeigt die Aitchison-Distanzmaße, die sich aus dem Vergleich der medianen KH-Profile für die ausgewählten Datengruppen ergeben. Zur Bewertung wurde wiederum die Verteilung aller Beobachtungsdistanzen innerhalb aller verfügbarer PCDD/F-Depositionsdaten einerseits, und innerhalb der für LH/LS-Messorte gebildeten Untergruppe andererseits herangezogen (Tabelle 38). Aus dem Vergleich geht hervor, dass sich die Daten aus NRW im Mittel erheblich von den anderen Datengruppen unterscheiden, die ihrerseits besser untereinander besser vergleichbar sind (Distanzwerte im P25-Bereich der Distanz-Gesamtverteilungen). Auffallend gut stimmen die Profile der hessischen „LH“-Messorte (HE\_04/05/07) mit dem „LS“-Messort (HE\_08) überein. Im Vergleich zu den Immissionsdaten liegt jedoch insgesamt eine geringere Homogenität der Profile vor.

Tabelle 37: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Aitchison Distanz der KH-Profile (Mediane) für ausgewählte Datengruppen

Datengruppe	HE_08	NW_20/22	ST_18	HB,NI, UBA_08	BY, RP
HE_04 /05/07	0,4	5,6	2,5	1,5	2,0
	0,2	4,2	2,2	1,2	1,9
	0,3	2,5	1,2	0,8	0,3
HE_08	0	5,5	2,4	1,5	1,9
		4,1	2,0	1,2	1,9
		2,6	1,0	0,9	0,3
NW_20/22		0	5,9	5,8	6,0
			4,4	4,2	4,6
			2,8	3,0	2,7
ST_18			0	2,6	2,4
			2,2	1,9	
			1,4	1,4	
HB,NI, UBA_08				0	1,6
				1,3	
				0,9	

Werteformat: oben: Gesamtprofil; Mitte: nur Kongenere, unten: nur Homologe

Tabelle 38: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Verteilung der Aitchison-Distanzwerte (KH-Profile)

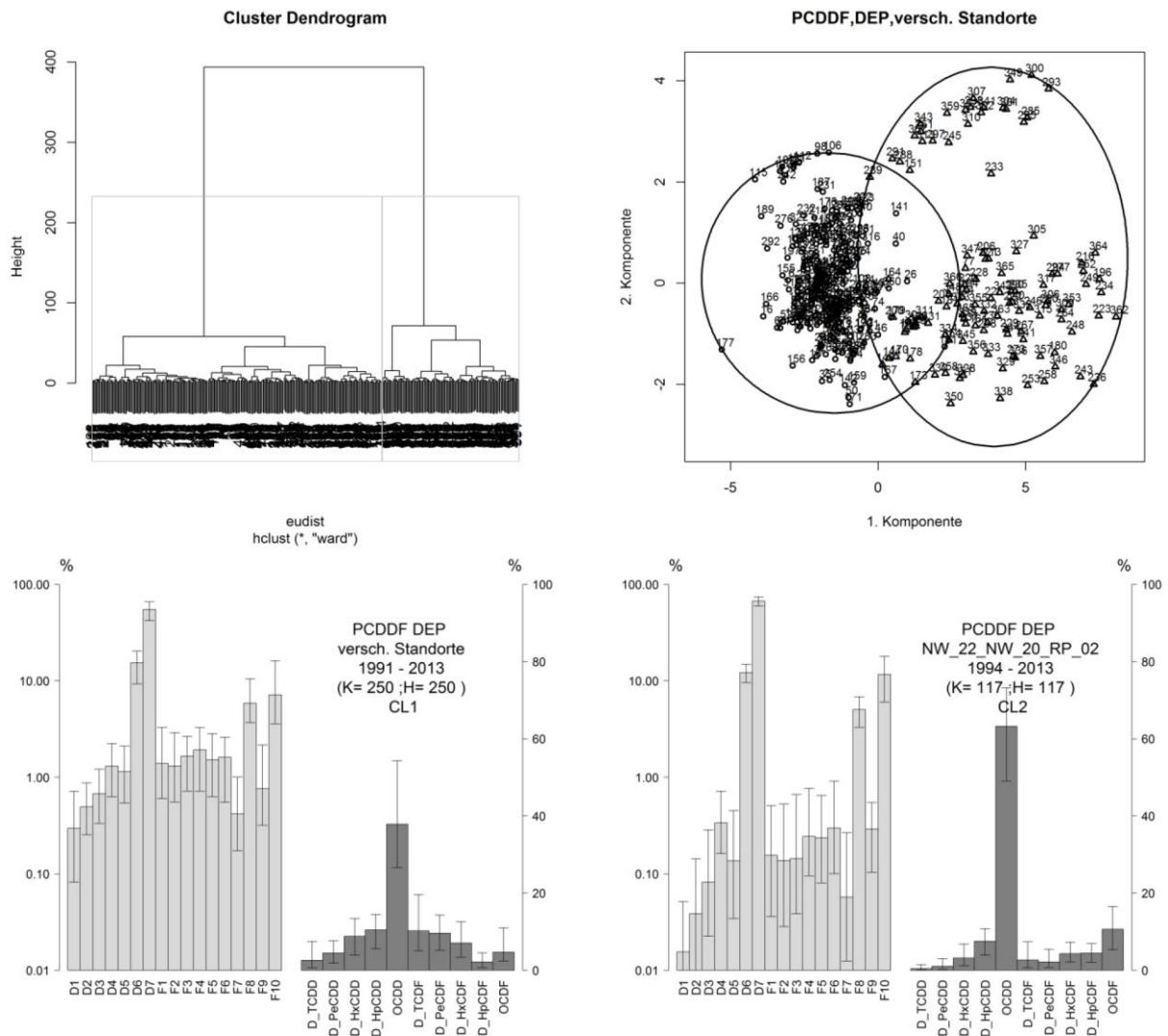
Datengruppe	N	Min	P25	Median	Mittelwert	P75	Max
Alle PCDD/F- Depositions- Messungen	3237	0,0 <sup>a)</sup>	4,2	5,2	5,4	6,4	16,3
		0 <sup>a)</sup>	3,1	3,9	4,0	4,7	12,8
		0,06	1,8	2,4	2,6	3,1	11,4
Alle LH/LS- Messorte zusammen	580	0,0	4,4	5,6	5,9	7,2	15,5
		0 <sup>a)</sup>	2,9	3,9	4,2	5,2	12,4
		0,2	2,1	2,7	2,9	3,6	8,4

<sup>a)</sup> Dubletten in Teilprofilen verm. aufgrund gerundeter Messwerte; Werteformat: oben: Distanz für Gesamtprofil; Mitte: nur für Kongenere, unten: nur für Homologe

### Cluster-Analyse Analyse aller LH-LS-Messdaten

Angesichts der auffälligen Unterschiede zwischen den medianen Profilen wurde erwartet, dass eine Clustering des gesamten Datenpools ebenfalls eine entsprechende Aufspaltung zeigt. Wie Abbildung 67 zeigt, ergeben sich zwei Hauptcluster, deren mediane Profile denen aus NW (Cluster 2) bzw. der anderen Messorte gleichen. Tatsächlich trennen die beiden Cluster bis auf wenige „Irrläufer“ exakt die Messungen aus NRW von den übrigen Daten ab.

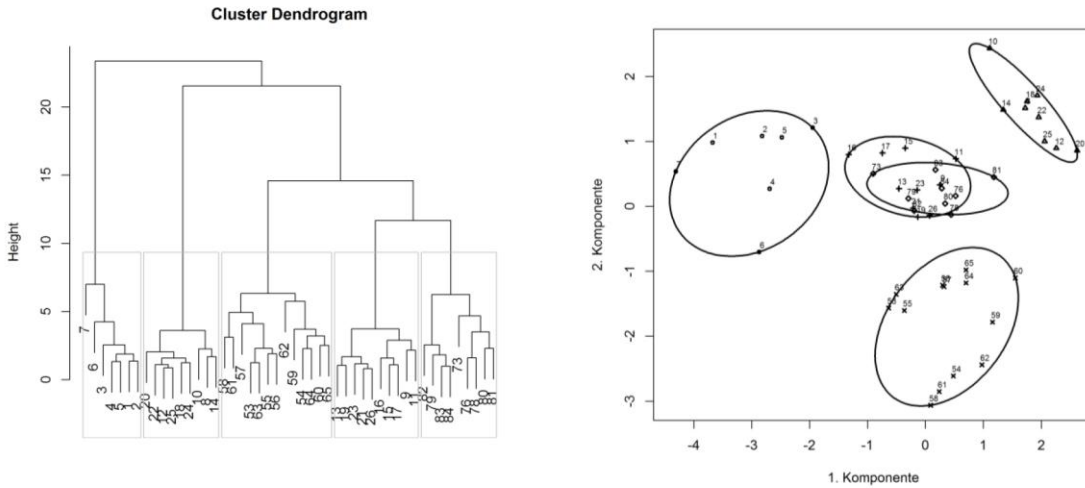
Abbildung 67: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Clusteranalyse aller Messdaten von LH-LS Messorten



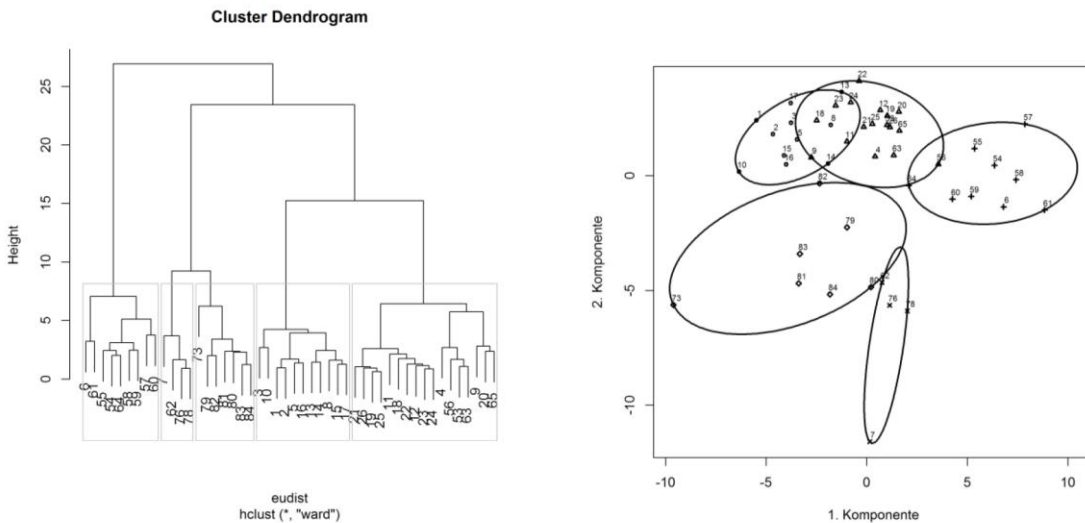
Eine weitergehende Auflösung des 1. Clusters ergab keine klare Zuordnung nach Messorten bzw. Messenetzen mehr. Die im MDS-Diagramm erkennbare kleinere Untergruppe im Cluster 2 (hohe Werte für die zweite MDS-Komponente) entspricht 24 Messungen aus NW, bei denen eine Fehlstelle für die Komponente D1 vorlag.

Lässt man die NW Daten heraus, lassen sich ebenfalls keine eindeutigen Trennungen der Messorte ausmachen, da in allen Unterclustern immer auch Daten aus Hessen vertreten sind. Erst eine Analyse der Daten, die weder aus Hessen noch aus NRW stammen (Abbildung 68: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse LH-LS-Messorte ohne NRW und HE

Aitchison-Distanz



Aitchison-II Distanz (keine Berücksichtigung von Fehlwerten im Profil)



), führte zu Clustern, die sich im Wesentlichen nach Messregionen bzw. Messnetzen aufspalten.

Im MDS-Diagramm überlagern sich die zu Cluster 4 und Cluster 5 gehörenden Beobachtungen, während alle übrigen Datengruppen separat liegen.

Die Separierung beruht allerdings teilweise auf den in einigen der Teildatensätzen vorhandenen Fehlwerten. Bei Clustering mittels der Aitchison-II-Distanzen ergibt sich eine weniger strikte Trennung der Messorte zwischen den Clustern. Tabelle 39 zeigt die Zuordnung der Messorte zu den Clustergruppen bei Verwendung der beiden Distanzmaße.

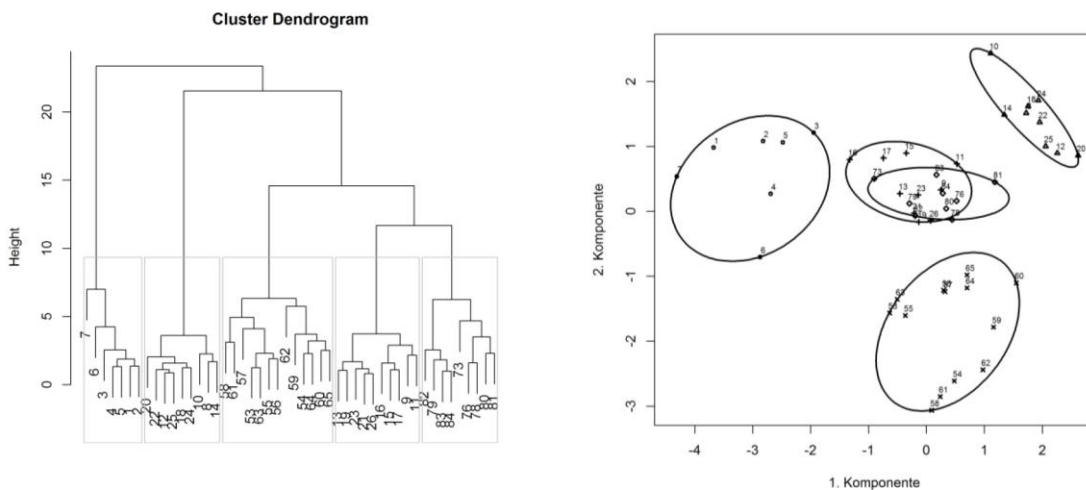
Aus diesen Ergebnissen folgt insgesamt, dass die Unterschiede zwischen den punktuell erhobenen Daten hinreichend sind, um sie zu identifizieren und zu trennen.

Tabelle 39: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); zu den Clustergruppen zugeordnete Messorte

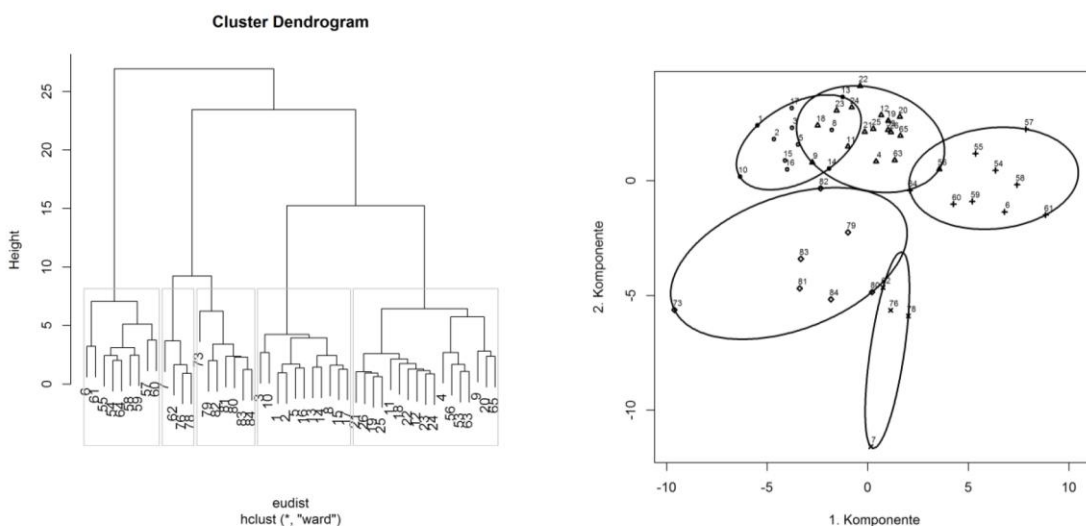
Cluster	1	2	3	4	5
Aitchison-Distanz	HB_02, HB_04, RP_02	BY_02a	ST_18	UBA_08 (BY_02a)	NI_02, NI_03, NI_04
Aitchison-II-Distanz	ST_18 (RP_02)	NI_02, NI_04 RP_02, ST_18	NI_02, NI_03, NI_04	BY_02a, RP_02 UBA_08 HB_02, HB_04	BY_02a, RP_02 UBA_08, ST_18

Abbildung 68: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse LH-LS-Messorte ohne NRW und HE

Aitchison-Distanz



Aitchison-II Distanz (keine Berücksichtigung von Fehlwerten im Profil)



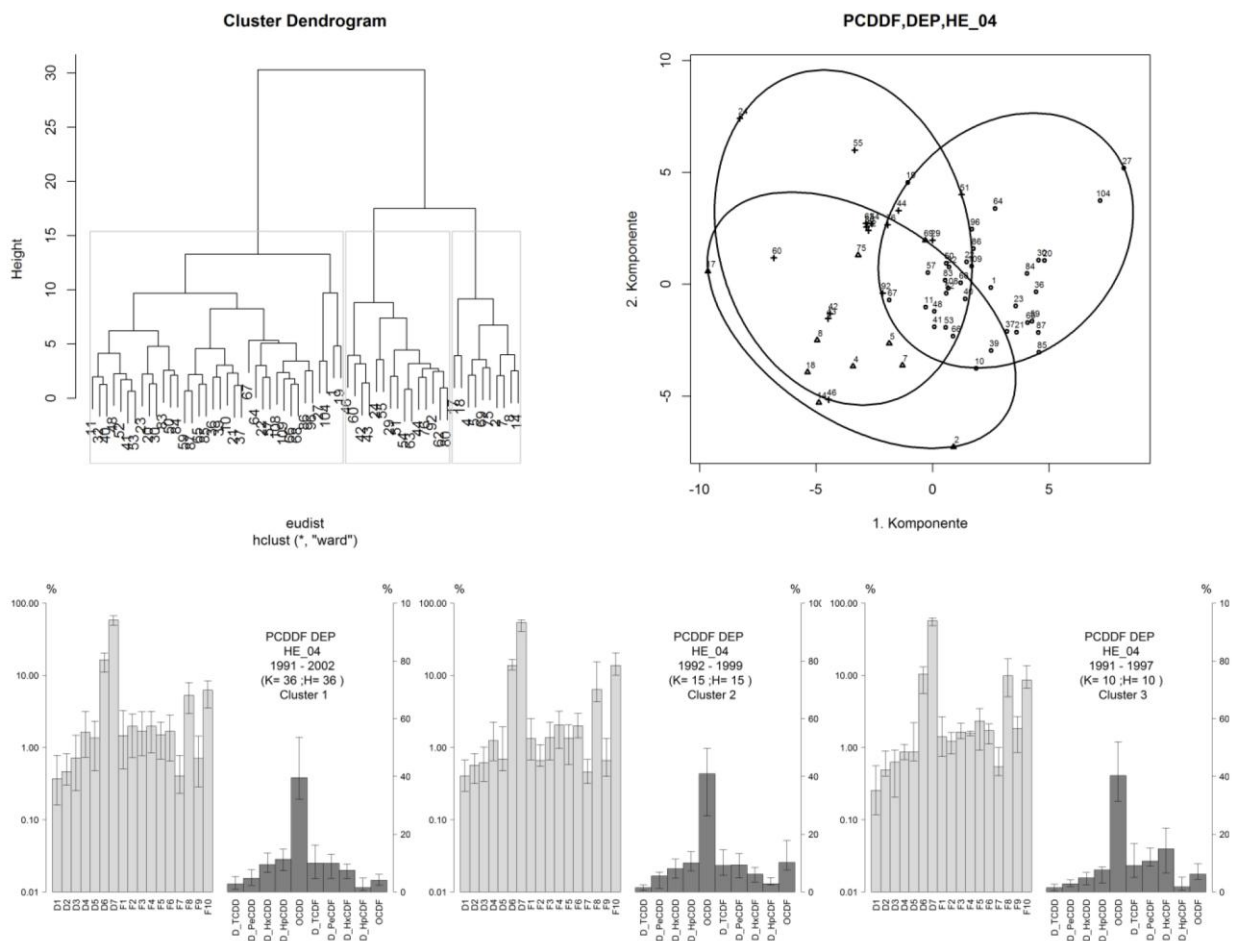
### Cluster-Analyse HE\_04 (Hünfelden)

Angesichts der für die hessischen Daten vorgefundenen Datenqualitätsprobleme stellte sich die Frage, ob und inwieweit die Daten vor der Clusteranalyse bereinigt werden sollten. Neben der Option, keinerlei Bereinigung durchzuführen gibt es zwei weitere mögliche Stufen:

- a) Entfernen aller Beobachtungen, die in den Teilprofilen zu viele Fehlstellen enthalten,
- b) Zusätzlich Entfernen derjenigen Komponenten, die zu hohe Anteile an BGn-Ersatzwerten oder Fehlwerte aufweisen.

Die zweite Bereinigungsvariante lässt die resultierenden Clusterprofile sehr unvollständig werden, was einen späteren Vergleich mit vollständigeren Profilen aus anderen Datensätzen erschwert. Daher wurde hier die erste Variante gewählt, durch die die ursprünglich 117 Beobachtungen umfassenden Messungen auf 61 Datensätze reduziert wird. Als Distanzmaß wurde wiederum die Aitchison-II-Distanz verwendet, um den Einfluss noch vorhandener Datenlücken zu reduzieren.

Abbildung 69: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort HE\_04

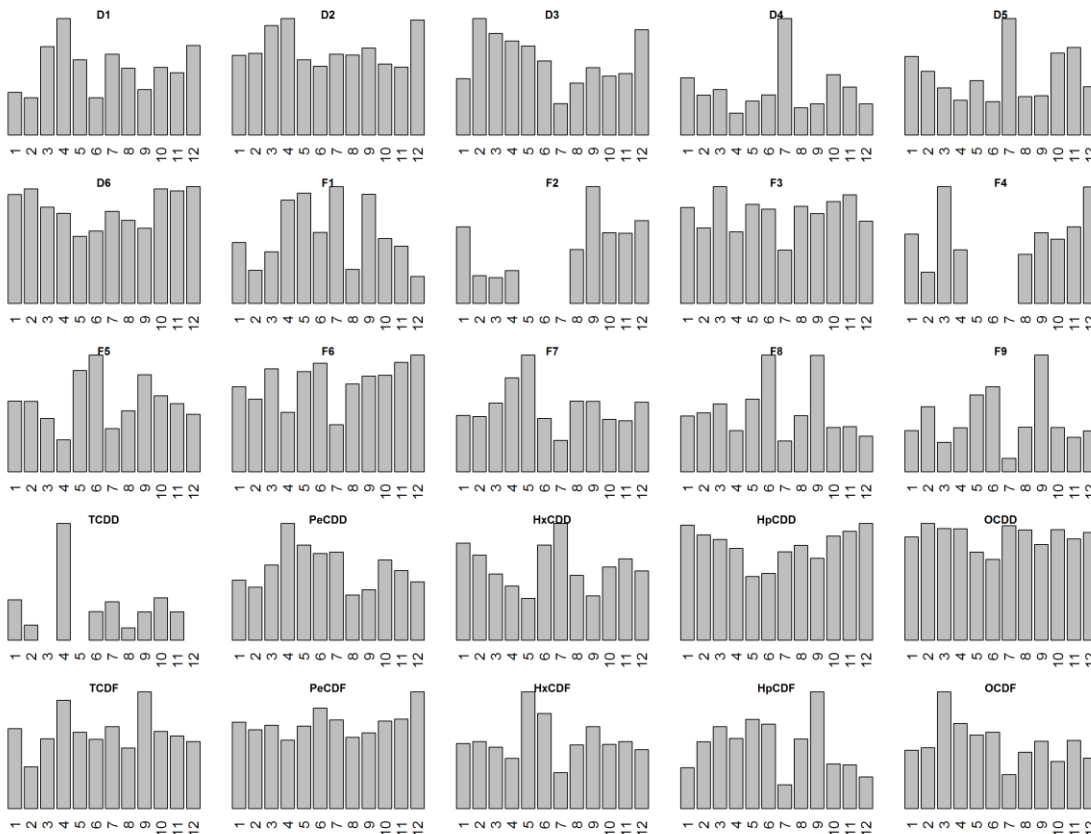


Die drei medianen Profile für die getrennten Hauptcluster sind durch verschiedene Charakteristika zu unterscheiden. Bei nahezu gleichem OCDD-Anteil in den Homologenprofilen aller drei Clusterprofile variieren die Anteile der übrigen Homologen. Von Cluster 1 zu Cluster 2 steigt der Anteil an OCDF merkbar an, im Profil von Cluster 3 sind die Anteile weiterer PCDF-Homologensummen (insbesondere HexaCDF und HeptaCDF) erhöht, während alle PCDD-Homologen außer OCDD zurückgehen.

Aus der jahreszeitlichen Zuordnung der Cluster (Abbildung 70) ergibt sich ein uneinheitliches Bild, mit etwas höherer Häufigkeit von Winterwerten im Cluster 1 (S/W=9:27) und Überhang im Sommer bei Cluster 3 (S/W=8:2).

Die Jahresgänge der (als Median berechneten) Profilanteile für die Einzelkongenere und Homologensummen sind in Abbildung 70 dargestellt. Im Gegensatz zu den Immissionsprofilen zeigen sich hier keine klaren Verläufe. Diese liegt auch an der bereits in der Vorprüfung erwähnten Quantelung der zu Grunde liegenden Messdaten.

**Abbildung 70: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Jahresgang der Profilanteile für Einzelkongenere und Homologensummen (HE\_04)**



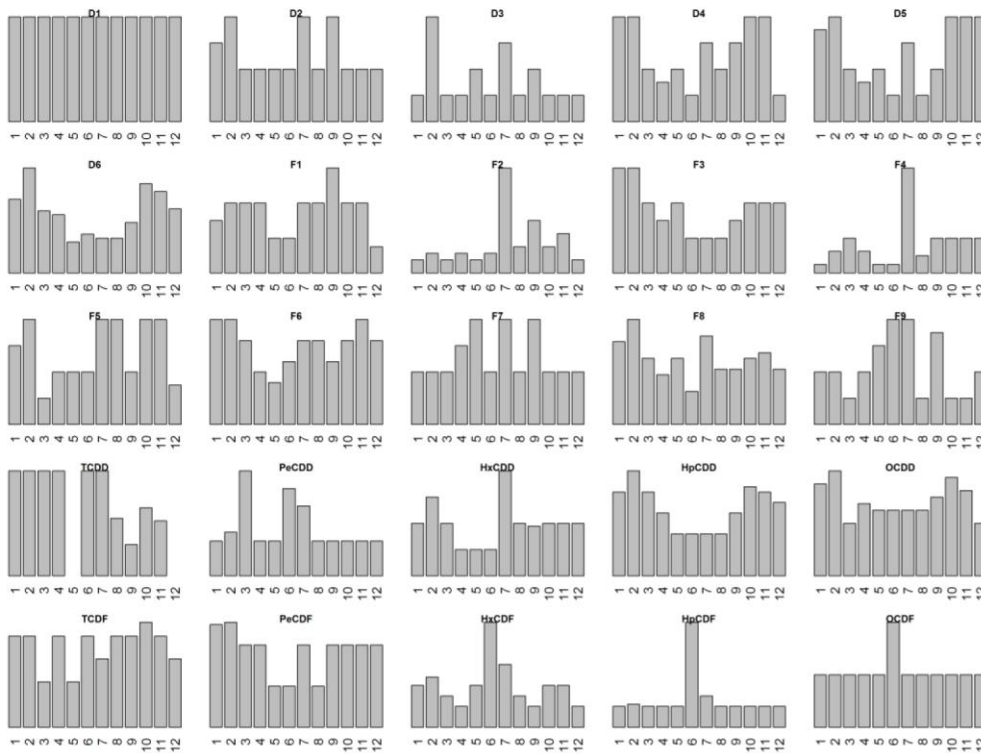
Skalierung der Teildiagramme am jeweiligen Maximum orientiert; Datengrundlage: KHMW.05BG (%);

Wie die entsprechenden mit den Depositionswerten selbst (in  $\text{pg}/\text{m}^2\text{d}$ ) erstellten Jahresgänge in Abbildung 71 (oben) zeigen, führt die Quantelung bei Verwendung des Medians zu Ergebnissen, die sehr oft zwischen den Monaten konstant bleiben und so nicht sinnvoll interpretierbar sind. Eine Verwendung des arithmetischen Mittelwertes (Abbildung 71, unten) führt zwar zu einer höheren Variabilität, aber keinen grundsätzlich besser zu verstehenden Mustern.

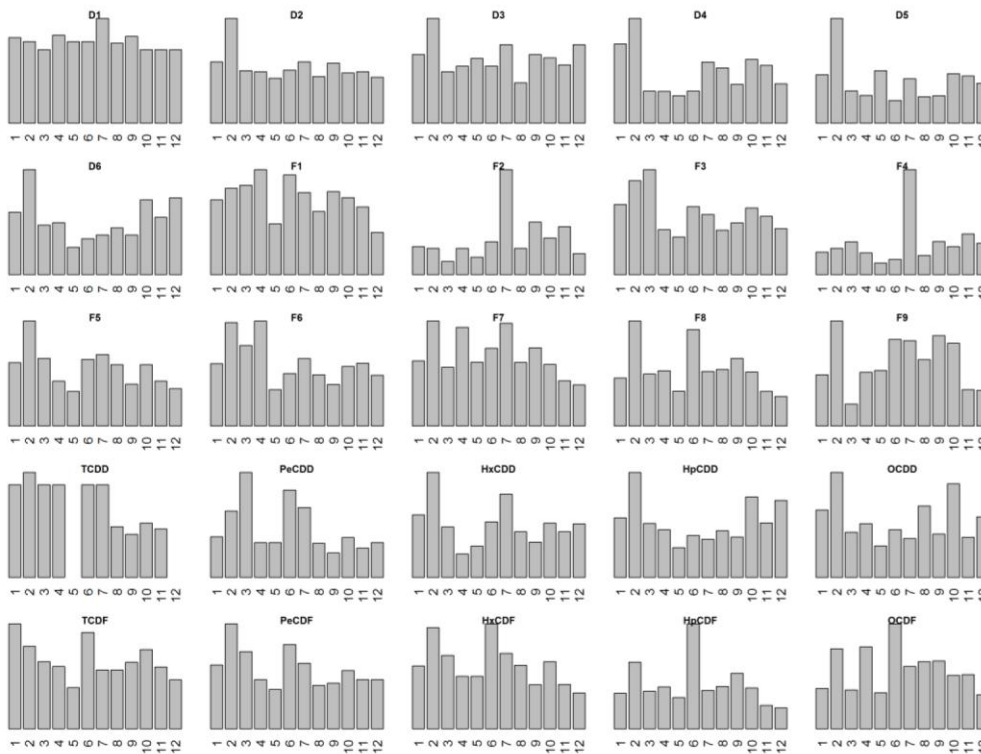
Insgesamt erscheinen die Messwerte vom Messort HE\_04 daher nicht geeignet, um als Bezugsmaßstab für ein typisches Hintergrundprofil der PCDD/F-Deposition dienen zu können.

Abbildung 71: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Jahresgang der Depositionswerte - Vergleich Mediane mit Mittelwerten

Mediane



Mittelwerte



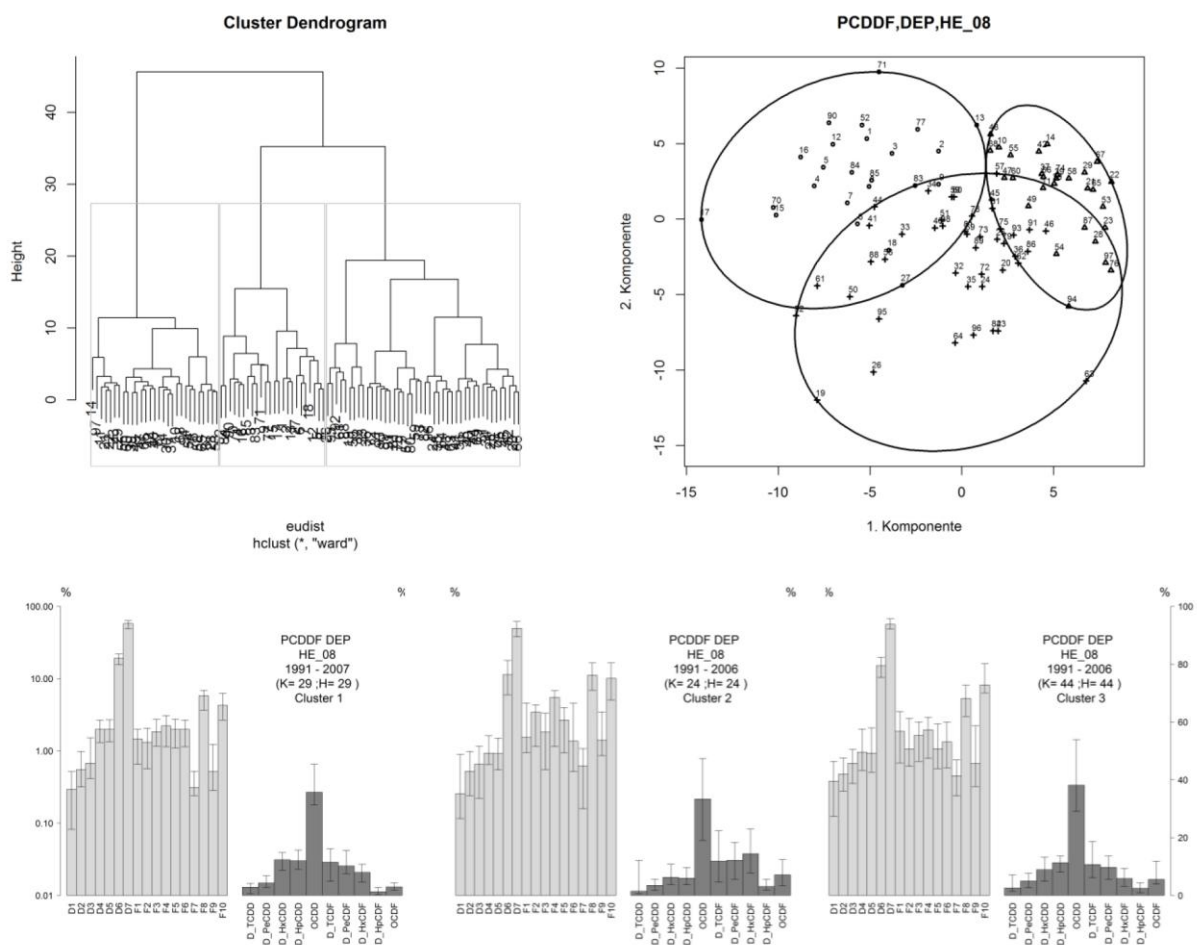
Skalierung der Teildiagramme am jeweiligen Maximum orientiert; Datengrundlage: MW.05BG; pg/m<sup>2</sup>d

### Cluster-Analyse HE\_08 (Riedstadt)

Die Clusteranalyse der Messreihe vom Messort Riedstadt wird analog zu der zuvor beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt; die Datenbereinigung reduziert den auszuwertenden Teildatensatz von 155 auf 98 Beobachtungen. Eine Einzelbeobachtung vom Juli 2006 erweist sich durch ein Homologenprofil, das nahezu keine anderen Komponenten als OCDD und OCDF aufweist, als extrem abseits liegend und wird daher als Ausreißer entfernt.

Das Dendrogramm legt wieder eine Unterteilung in 3 Hauptgruppen nahe (siehe Abbildung 72). Die medianen Clusterprofile ähneln im Homologenbereich jenen vom Messort HE\_04. (Aitchison-II-Distanzen der korrespondierenden Paare zwischen 0,51 und 0,89).

Abbildung 72: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort HE\_08



Die Zuordnung der Cluster zu den Jahreszeiten weist Cluster 1 als wintergeprägt (S/W=9:27) aus, während Cluster 2 etwas mehr Sommerdaten umfasst (S/W=15:9). Eine klare Zuordnung hinsichtlich der Messperioden ist lediglich für Cluster 2 gegeben, der Messungen aus der Zeit mit den höchsten Depositionsbelastungen umfasst. Somit erscheint es plausibel, dass das Profil von Cluster 2, welches erhöhte Homologenwerte im PCDF-Bereich aufweist, stärker von - möglicherweise lokalen - Emissionsquellen beeinflusst gewesen sein könnte.

Abbildung 73: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); zeitliche Verteilung der in den Clustern zusammengefassten Beobachtungen

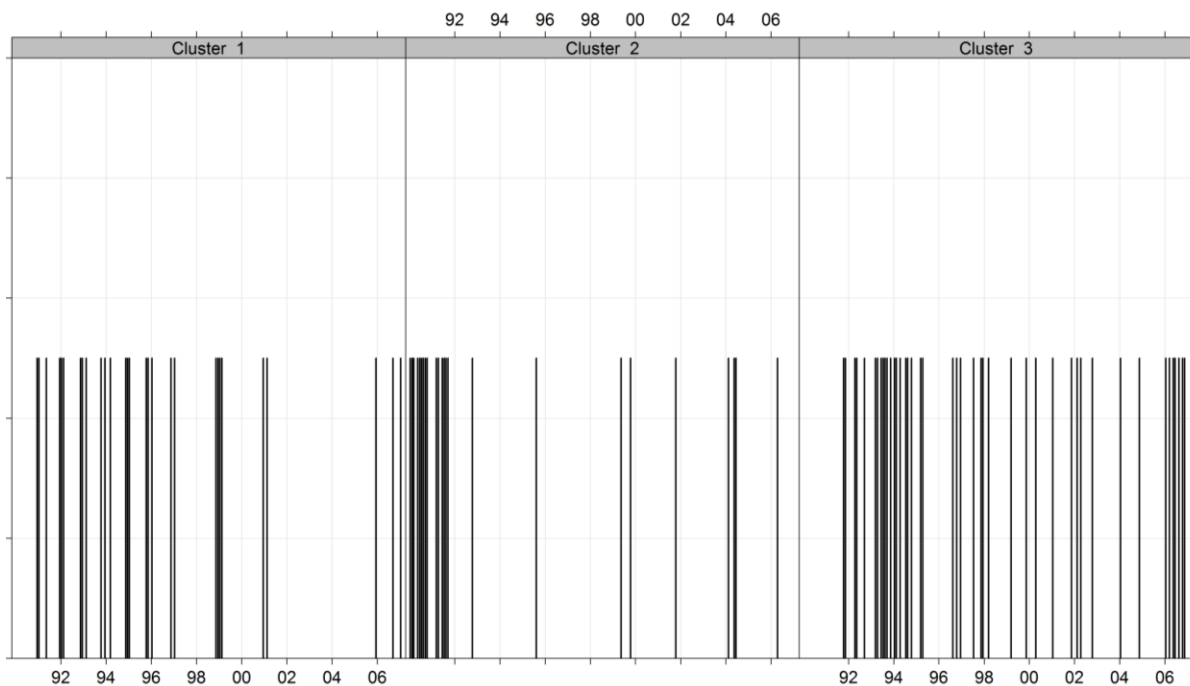
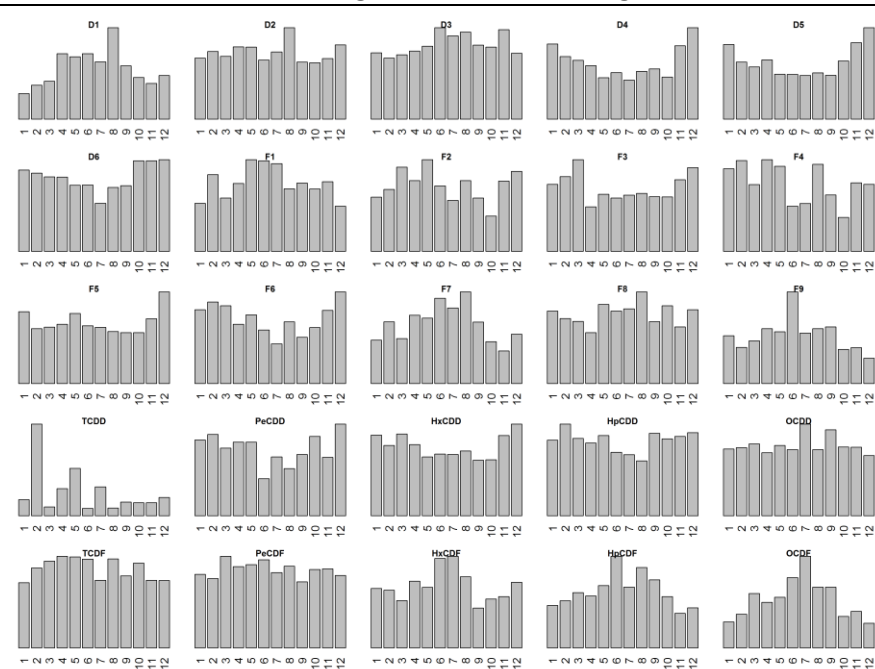


Abbildung 74 zeigt die relativen Jahrgänge der Einzelkongenere und Homologensummen. Wie schon für den Messort HE\_04 erwähnt, sind auch hier die zu Grunde liegenden Messwerte z. T. gequantelt, was sich aber hier wegen der höheren Depositionsbelastung und der darum zumeist zweistelligen Vorkomma-Werte nicht so stark auswirkt. So sind hier Strukturen erkennbar, die denen der Jahrgänge für die Immission gleichen, wenngleich insgesamt weniger einheitlich: Zunahme der Anteile an PCDF im Sommer, Zunahme der PCDD-Anteile in der kalten Jahreszeit.

Abbildung 74: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Jahrgänge der Einzelkongenere und –homologensummen für den Messort HE\_08



Aus diesen Ergebnissen folgt insgesamt, dass im Gegensatz zur Vorgehensweise bei der Immission die Daten vom Messort HE\_08 nicht in ein ggf. ableitbares Referenzprofil für quellferne Messorte übernommen werden sollten.

### Vergleich der Messorte HE\_04 und HE\_08

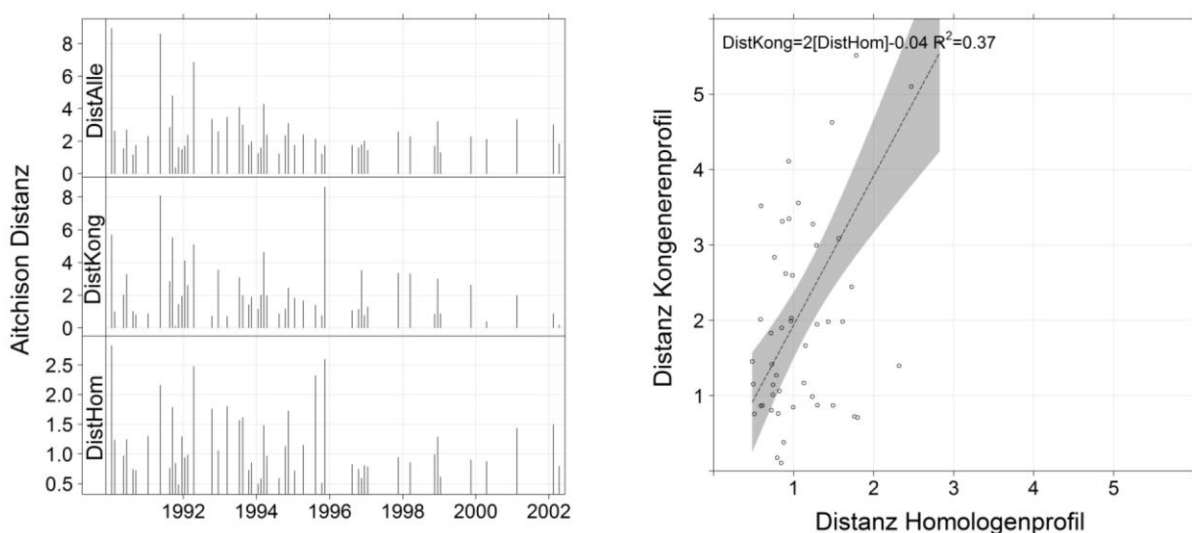
#### Cluster-Analyse der vereinigten Daten der Messorte HE\_04 und HE\_08

Angesichts der grundsätzlichen Ähnlichkeiten der Ergebnisse für die einzeln analysierten Daten der Messorte HE\_04 und HE\_08 erbringt die Analyse der zusammengefassten Datensätze lediglich eine Bestätigung sowohl was die Charakteristika der Profile als auch die jahreszeitliche Abhängigkeit betrifft. Bedingt durch die Mischung der Daten fallen die Merkmale der Profile allerdings weniger prägnant aus als für die Einzelanalyse von HE\_08.

#### Zeitreihe der Distanzen zeitgleicher Messungen

Analog zur Vorgehensweise bei den PCDD/F-Immissionen wurden die Punkt-zu-Punkt-Distanzen der Zeitreihen für gleiche Kalendermonate berechnet (vgl. Abbildung 75). Anders als bei den Immissionen beruhen die Depositionsmesswerte auf längerer Probenahme über in der Regel 30 Tage, so dass die zeitliche Synchronität hier eher als bei den Monatsmitteln der Immissionen gewährleistet ist. Es zeigt sich jedoch auch für die Depositionen, dass die Distanzen zeitgleicher Messungen erheblichen Schwankungen unterliegen, also die PCDDF-Zusammensetzungen sich mal mehr und mal weniger ähneln. Im zeitlichen Verlauf gibt es insgesamt einen leichten Trend abnehmender Distanzen, also zunehmender Ähnlichkeit der Profile. Das Streudiagramm zeigt rechnerisch keine nennenswerte Korrelation

Abbildung 75: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen und Streudiagramm der Distanzen für zeitgleiche Messwerte von HE\_08 und HE\_04



Grafiken erzeugt mit openair ((Carslaw & Ropkins, 2012))

Garfiken erzeugt mit openair (Carslaw and Ropkins 2012)

### Cluster-Analyse ST\_18 (Zartau)

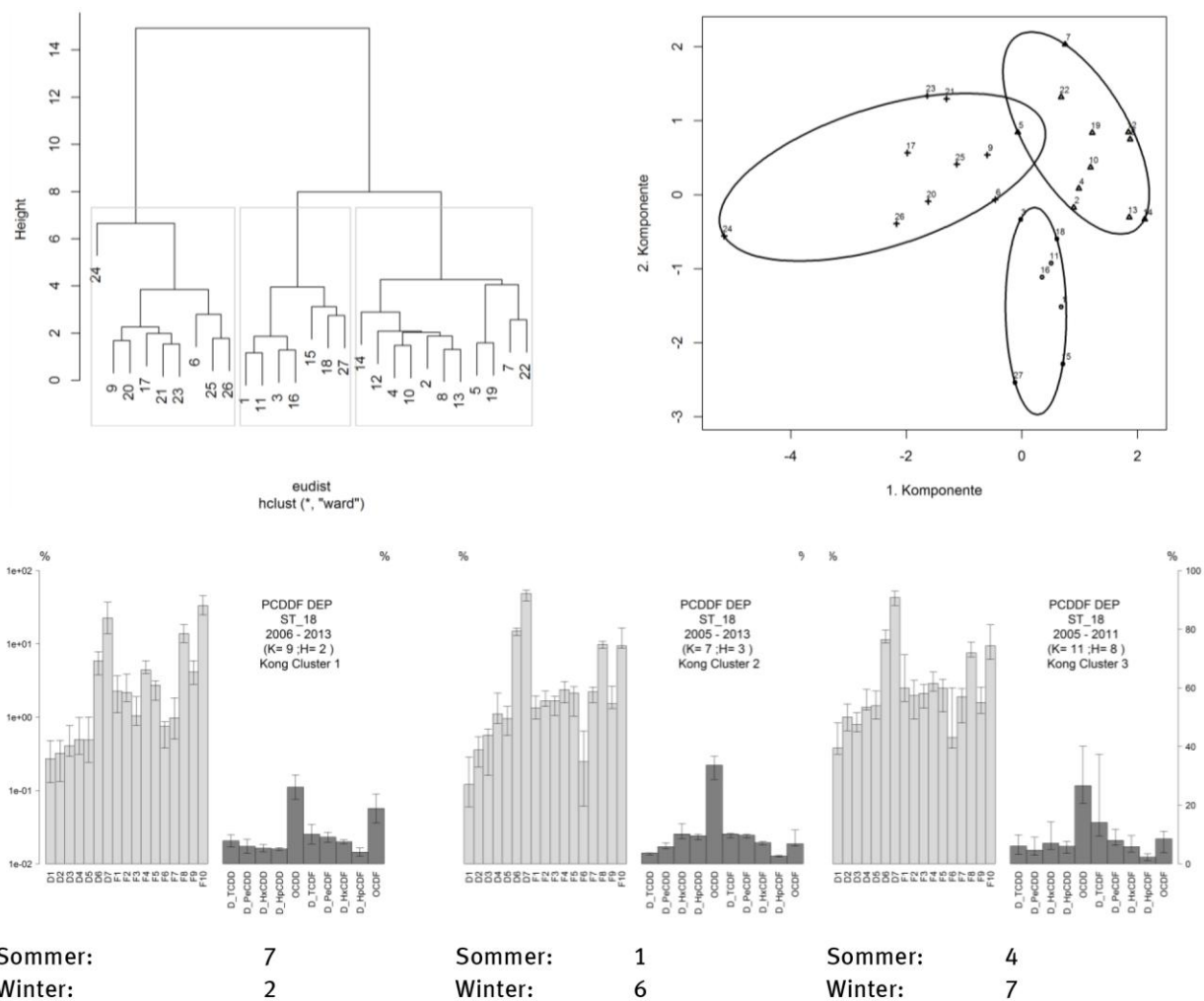
Neben Hessen und NRW wurden weitere PCDD/F-Depositionsdaten für einen längeren Zeitraum (2005-2013) nur in Sachsen-Anhalt (ST) erhoben, wobei der Messort Zartau (ST\_18) den einzigen quellfernen Standort (Kategorie LH) darstellt. Wie der in Abbildung 62 (s. oben) gezeigte Vergleich der Zeitreihen für

die PCDD/F-Summe bzw. TEQ-Werte zeigt, sind die in ST gefundenen Depositionen erheblich niedriger als in NRW.

In ST wurden jeweils Probenahmen über drei Monate durchgeführt, so dass der Datenbestand vergleichsweise geringer (N=28) und auch die zeitliche Variabilität schlechter aufgelöst ist als für die anderen Messreihen. Die Daten wurden im Arbeitsdatenbestand jeweils dem zentralen Monat des Probenahmezeitraums zugeordnet (Februar, Mai, August, November). Etwas erschwerend für die Auswertung kommt hinzu, dass ab dem Jahr 2010 nur noch Kongeneren-Daten übermittelt wurden. Um den gesamten Datensatz zu erfassen, konnte hier die Cluster-Analyse nicht wie zuvor über die Distanzen für das Gesamtprofil, sondern nur bezogen auf das Kongeneren-Profil durchgeführt werden. Bei Gesamtprofil-Clustering trennten sich ansonsten automatisch die zwei Datengruppen mit/ohne Homologensummen.

Abbildung 76 zeigt das Ergebnis der Clusteranalyse. Die drei Hauptcluster unterscheiden sich sowohl im Kongeneren- als auch im Homologenprofil deutlich. Im Cluster 1 hebt sich ein einzelner Datensatz ab, der durch höchste OCDF und F9-Konzentrationen gekennzeichnet ist. Für diesen Cluster, der auch für die anderen PCDF vergleichsweise hohe Anteile im Homologencluster aufweist, ergibt sich eine saisonale Häufung im Sommerhalbjahr, wobei die geringe Anzahl an Beobachtungen diese Aussage relativ unsicher macht.

Abbildung 76: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Dendrogramm und Hauptcluster-Profile Messort ST\_18



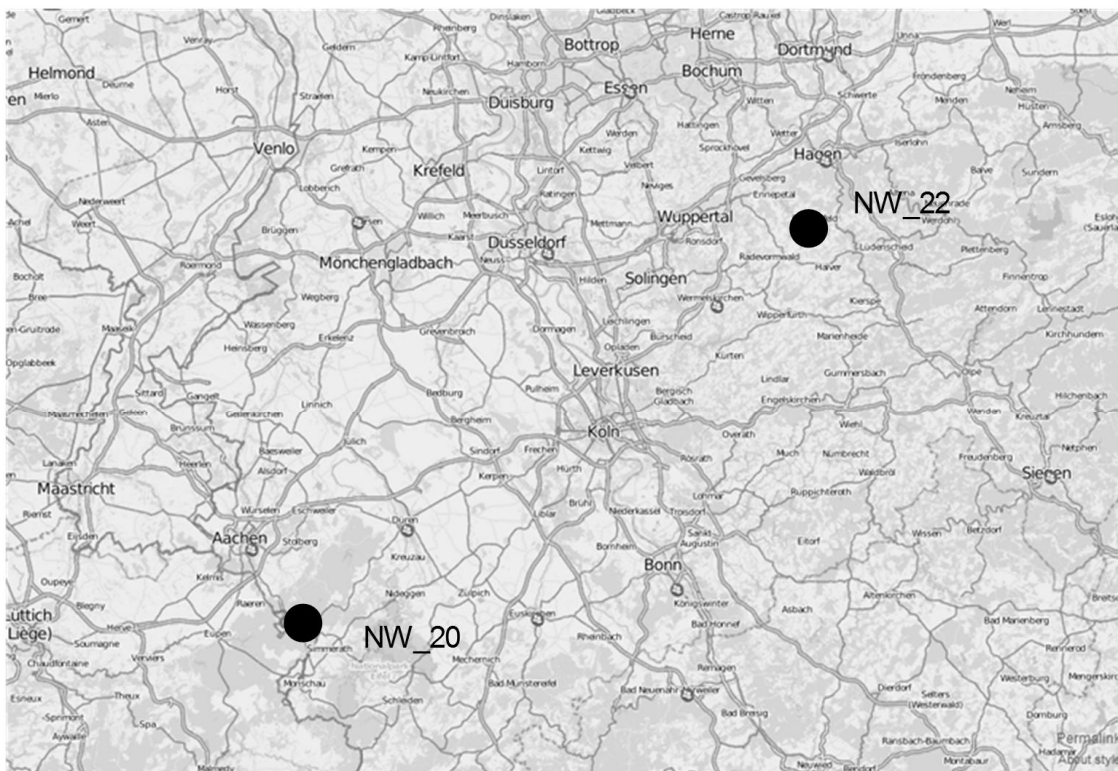
## Cluster-Analyse NW\_20 (Simmerath) und NW\_22 (Osenberg)

Schon der Vergleich der durchschnittlichen Profile, die an den verschiedenen, als quellfern bzw. als wenig belastet eingestuften Messorten erhalten wurden, zeigte, dass in NRW PCDDF-Zusammensetzungen gefunden werden, die sich von anderen vergleichbaren Messorten deutlich unterscheiden. Die Messreihe im ländlichen Hintergrund wurde im Jahr 1998 in Osenberg begonnen, und ab 2002 in der Nähe von Simmerath (Eifel) weitergeführt. Abbildung 77 zeigt einen Kartenausschnitt, in den die ungefähre Lage der beiden Messorte eingetragen ist.

Die Daten weisen allerdings z. T. erheblich Anteile an BGn-Ersetzungen und Fehlwerten auf. So sind für NW\_20 weniger als 50% Messwerte bei den Komponenten D1, D2, F7 und TCDD vorhanden; auch die D1-Werte für NW\_22 sind zu fast 80% BGn-Ersetzungen, weiterhin liegen mehr als 45% BGn/Fehlwerte bei den Komponenten D2, F7 und F9 vor. Insbesondere die Fehlwerte von D1 beeinflussen merklich das Clusterergebnis, daher wurde diese Komponente ausgeschlossen.

Orientierende Analysen ergaben eine weitgehende Separierung der Daten nach Messort, so dass weitere Auswertungen für die beiden Messorte getrennt durchgeführt wurden.

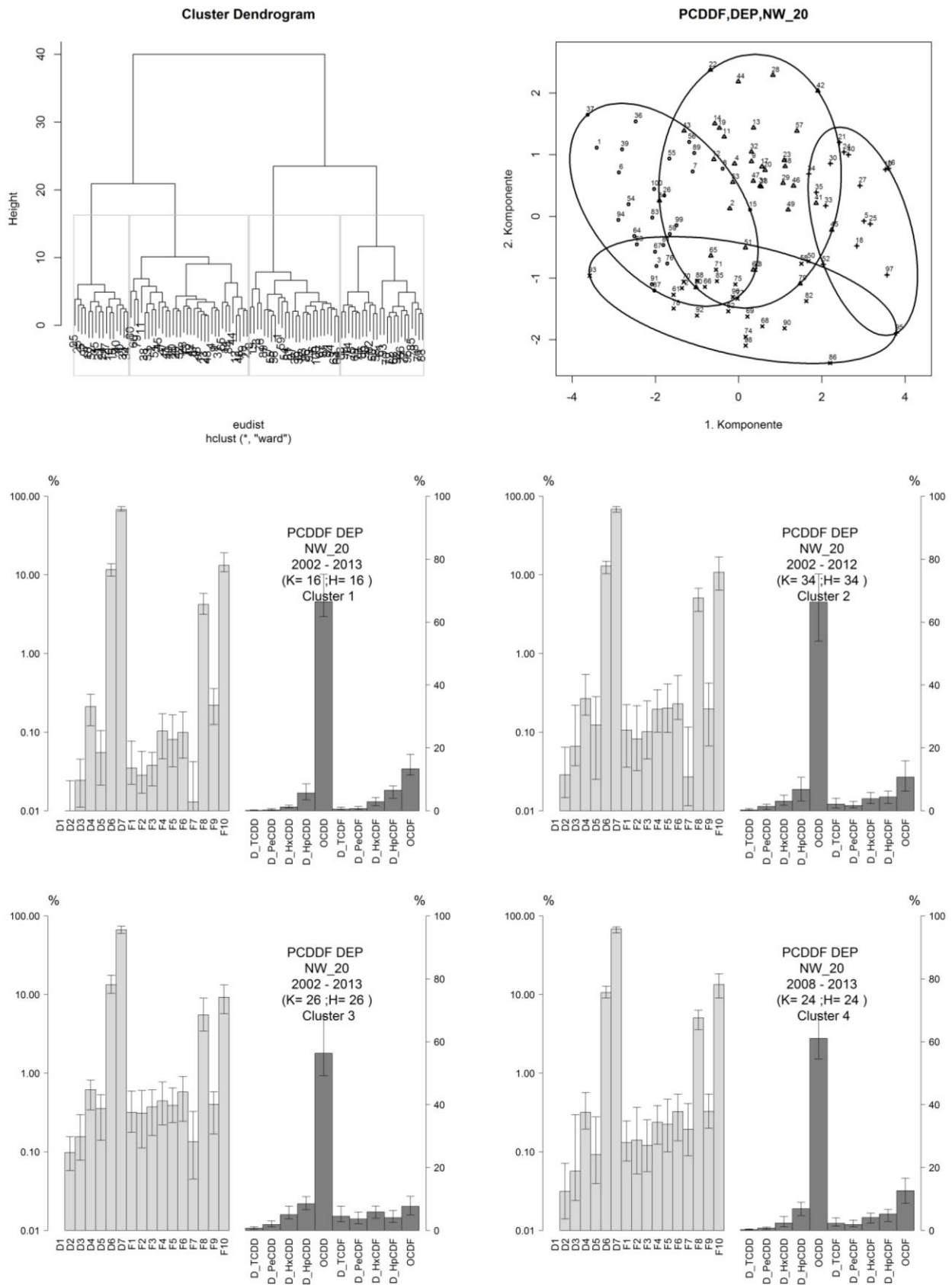
Abbildung 77: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Lage der Messorte NW\_20 (Simmerath, Eifel) und NW\_22 (Osenberg)



Karte: openstreetmap

Das Dendrogramm für die Daten des Messortes NW\_20 identifiziert im Wesentlichen zwei Haupt- und vier Untercluster. Die medianen Profile der Cluster zeigen insbesondere im Homologenbereich eine grundsätzliche Ähnlichkeit untereinander; die Clusterung basiert daher hauptsächlich auf der Variabilität der Kongenerenanteile. Im MDS-Plot überschneiden sich die Bereiche aller Clustergruppen, insgesamt sind die Daten daher als vergleichsweise homogen anzusehen.

Abbildung 78: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messorte NW20 (Simmerath, Eifel)

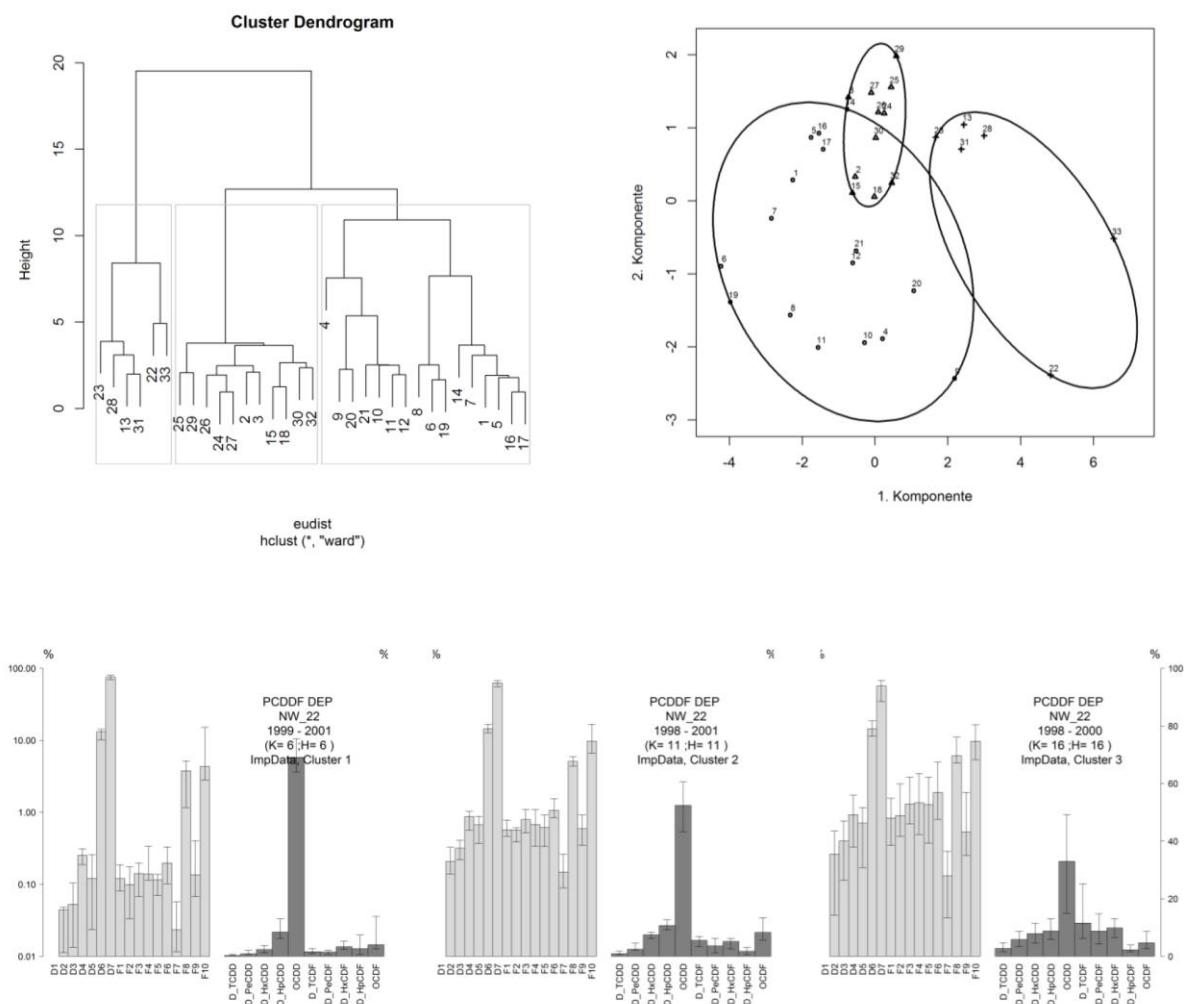


Vergleicht man die Aitchison-Distanzen zwischen den Clustergruppen mit jenen, die man für die vier Jahreszeiten ermitteln kann, so erweisen sich die saisonalen Differenzen als deutlich geringer. Die Saisonalität ergibt somit weniger unterschiedliche Profile, als durch die Clusteranalyse hervorgebracht wird. Daraus folgt, dass andere, nicht-saisonale Einflüsse einen größeren Einfluss auf die PCDD/F-Zusammensetzung in den Depositionsproben am Messort NW\_20 haben.

Abbildung 79 zeigt zum Vergleich das Dendrogramm und die Profile von Clustergruppen für den Messort NW\_22. Da dieser Teildatensatz nach Bereinigung nur 33 Beobachtungen umfasst, beeinflussen verbliebene Fehlstellen das Clusterergebnis deutlich. Daher wurden die fehlenden Werte vor der Clusterung imputiert.

Die Profile der kleineren Cluster 1 und 2 ähneln deutlich denen vom Messort NW\_20; das Profil der meisten Daten, die im Wesentlichen die ersten 2 Jahre der Messungen abdecken, ist jedoch unterschiedlich und eher mit Profilen anderer quellferner Standorte (Hessen, Niedersachsen) vergleichbar. Dies wird durch Berechnung der Distanzen zwischen den medianen Profilen insbesondere für das Homologenprofil bestätigt.

Abbildung 79: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort NW 22 (Osenberg)



Aus den Befunden folgt, dass bereits während der noch laufenden Messungen am Messort NW\_22 eine deutliche Verschiebung der PCDDF-Zusammensetzung in der Deposition zu dem charakteristischen Profil stattgefunden hat, welches auch nach dem Wechsel der Hintergrundstation zum Messort NW\_20 in der Eifel bis heute überwiegend gefunden wird. Die Profiländerung hat somit nicht unmittelbar mit dem Wechsel des Messortes zu tun, sondern muss auf andere Gründe zurückzuführen sein. Neben einer Änderung der einwirkenden PCDD/F-Quellen (die in diesem Falle relativ großräumigen Einfluss gehabt haben müssen)

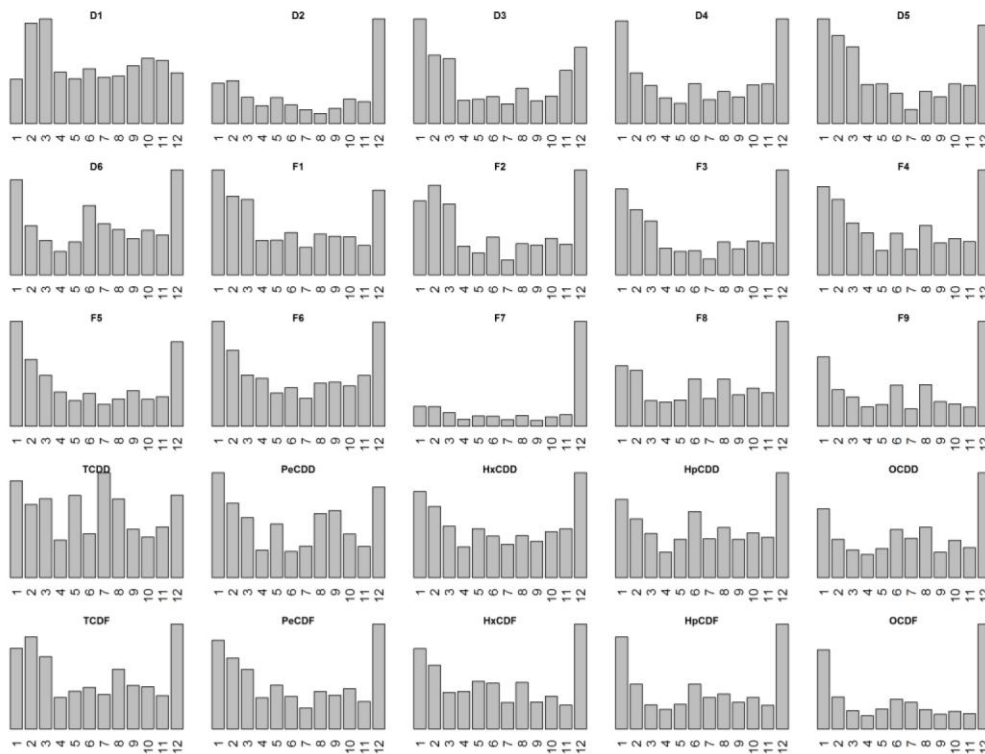
sind auch z. B. Änderungen in der Art der Probenahme, Probenaufarbeitung und/oder Analysenverfahren als Ursache denkbar.

Abbildung 80 zeigt schließlich die medianen Jahressgänge der Depositionen (oberes Diagramm) bzw. der Profilanteile (unteres Diagramm). Im Gegensatz zu der typischen „Wannenform“ mit geringeren Werten im Sommer als in der kühleren Jahreszeit, die regelmäßig für die Immissionskonzentrations- bzw. Depositionswerte beobachtet wird (vgl. HE\_04) zeigen die Profilanteile kein einheitliches Muster. Zwar ist oft ein Sommer-Minimum erkennbar, die Maximalwerte der Anteile einiger Kongenere bzw. Homologensummen sind aber eher im Frühjahr oder Herbst lokalisiert als im Winter.

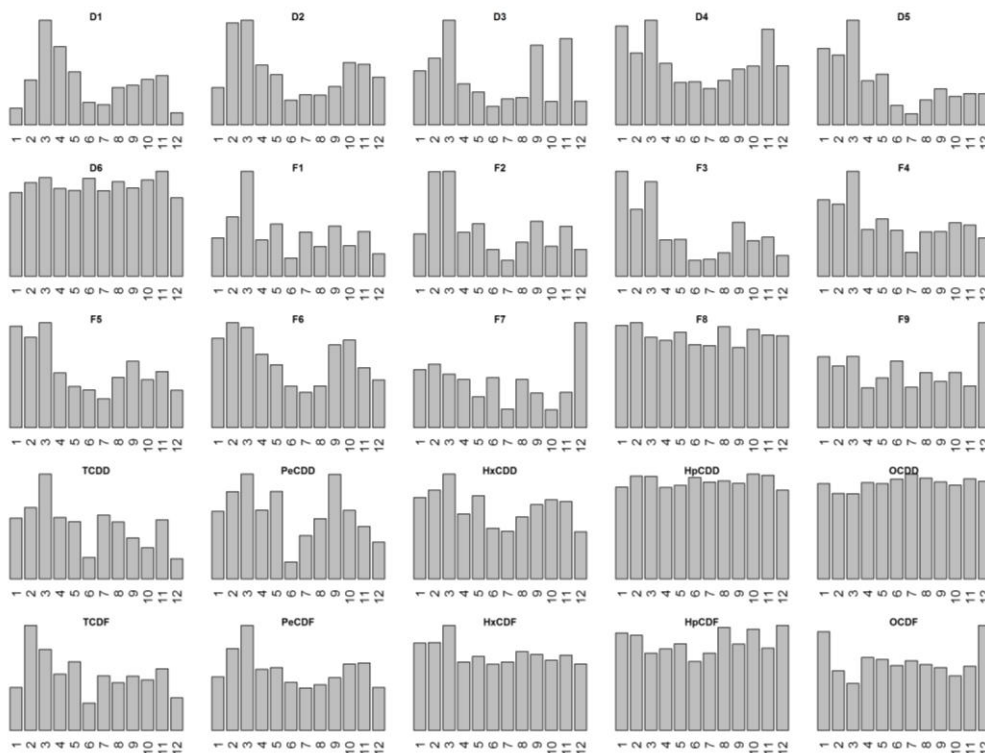
Bei der Betrachtung der Jahresgang-Grafiken ist allerdings darauf hinzuweisen, dass für einige Stoffe (D1, D2, F7) nur wenige Messwerte oberhalb der BGn vorliegen und die Daten in diesen Fällen dementsprechend stark durch eingebundene halbe BGn geprägt sind.

Abbildung 80: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); stoffspezifische Jahrgänge der Depositionen bzw. Profianteile (NW20/22)

Depositionen



Profianteile



Oben: Depositionen (pg/m<sup>2</sup>d); unten: Profianteile (%). Skalierung der Teildiagramme am jeweiligen Maximum orientiert); Datengrundlage MW.05BG bzw KH\_MW.05BG

## **PMF-Modellierung NW\_20 (Simmerath) und ST\_18 (Zartau)**

Die „gequantelte“ Struktur und eine große Zahl an Fehlstellen (und damit ein hoher Imputierungsanteil) in den hessischen PCDD/F-Depositionsdaten machten diese für eine Rezeptormodellierung ungeeignet.

Somit standen lediglich die längeren Messreihen aus NRW (NW\_20, Simmerath) und Sachsen-Anhalt (ST\_18, Zartau) für diesen Auswertungstyp zur Verfügung. Auch diese Datengruppen sind suboptimal: die Daten aus NW enthalten vier Komponenten, die das 50%-Einschlusskriterium überschreiten und daher bei der PMF nicht berücksichtigt wurden (D1, D2, F7 und TCDD). Nach Eliminierung dieser Komponenten liegt der Anteil an BGn-ersetzten und zu imputierenden Daten bei 8,5 bzw. 6,3%. Im Datensatz aus Sachsen-Anhalt hat etwa die Hälfte der Beobachtungen keine Messwerte für die Homologensummen. Um Faktorprofile zu erhalten, die in ihrer Zusammensetzung mit denen für die NW-Daten vergleichbar sind, wurden daher nur die Messungen bis 2008 berücksichtigt. Damit reduzierte sich die Zahl der Beobachtungen auf insgesamt 13 Dreimonatsproben, was für eine PMF-Modellierung grenzwertig wenig ist. Mangels anderer Alternativen wurde die Modellierung trotzdem orientierend durchgeführt.

Die erweiterte Scree-Plot-Auswertung mit den so aufbereiteten Datensätzen ergibt eine Höchstanzahl von zwei Faktoren für ST\_18 und 3 Faktoren für NW\_20. Da softwareseitig mindestens drei Faktoren vorgegeben werden müssen, wurden entsprechend insgesamt sechs Faktorprofile erhalten (Abbildung 81). Diese wiesen z. T. extrem geringe Anteile einzelner Komponenten auf, welche ggf. für vergleichende Betrachtungen auf 0,01% fixiert wurden.

Die Depositions-Zeitverläufe der Faktoren für beide Messorte sowie ihre durchschnittlichen Anteile an der modellierten Gesamt-Deposition sind Abbildung 82 zu entnehmen. Dabei ist zu beachten, dass die Skalierung für NRW um einen Faktor 10 höher liegt als für die ST\_18-Daten. Auffallend für den Messort NW\_20 ist der Zuwachs in der Deposition des Faktors F1 etwa ab dem Jahr 2010 bei gleichzeitigem geringem Rückgang für Faktor 3. Weiterhin bemerkenswert ist, dass die saisonalen Schwerpunkte der Faktoren am Messort NW\_20 in etwa gleich verteilt sind, während am Messort ST\_18 ein Faktor (ST18-F1) deutlich stärker in der kalten Jahreszeit beiträgt als die anderen (Abbildung 85).

Abbildung 81: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Profile der aufgelösten PMF-Faktoren für die Messorte NW\_20 und ST\_18

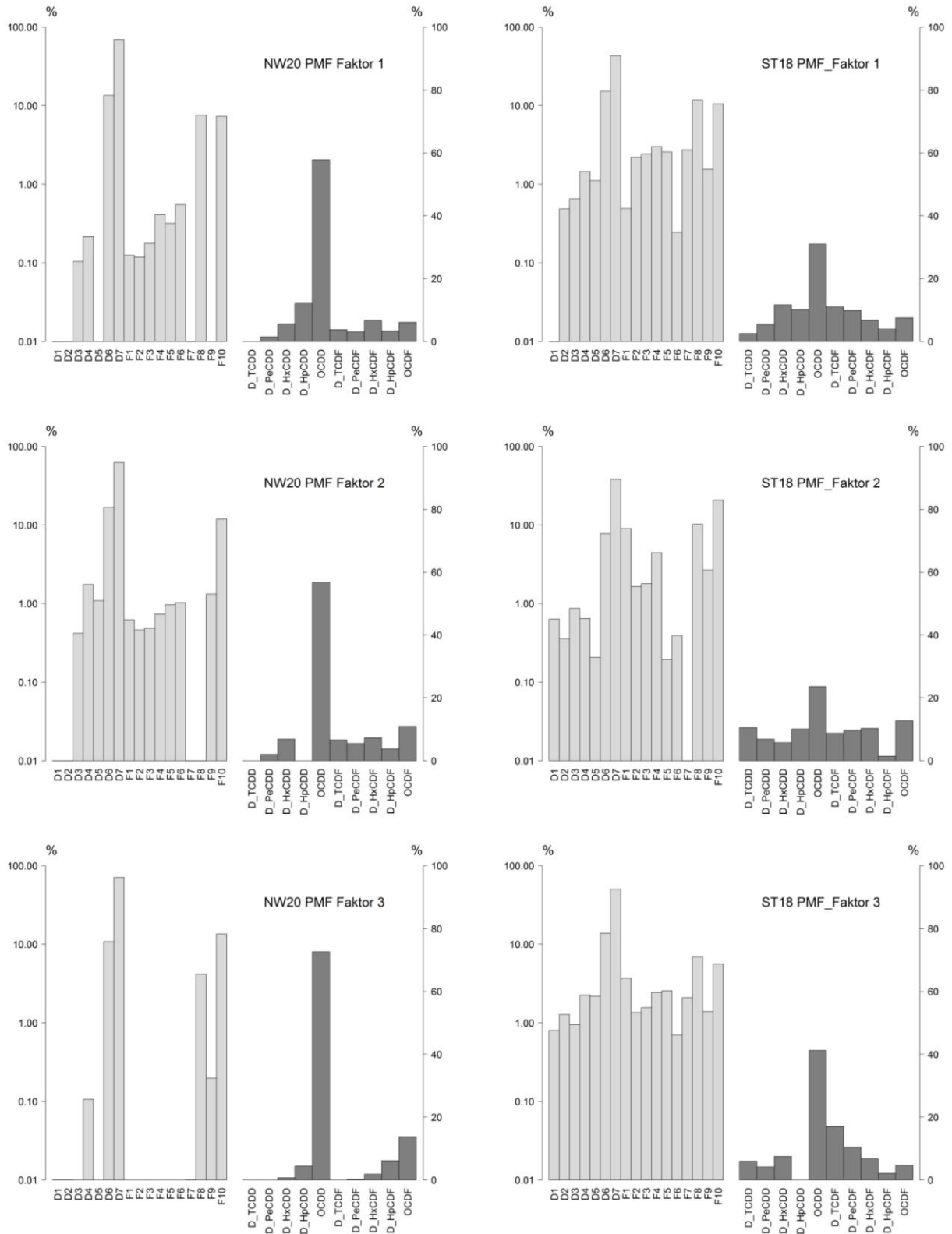


Abbildung 82: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihe der Deposition (absolut und relativ) sowie mittlere relative Anteile für PMF-Faktoren der Messorte NW\_20 und ST\_18

NW\_20: Deposition für PMF-Faktoren in ng/m<sup>2</sup>d

ST\_18: Deposition in ng/m<sup>2</sup>d

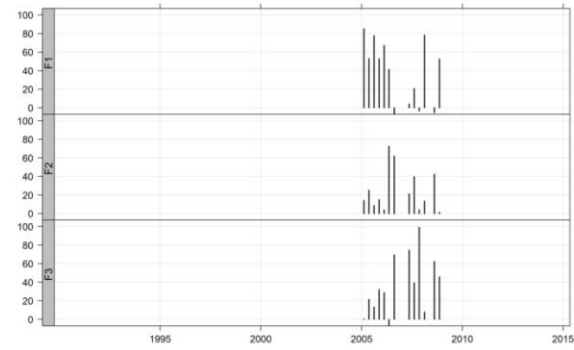
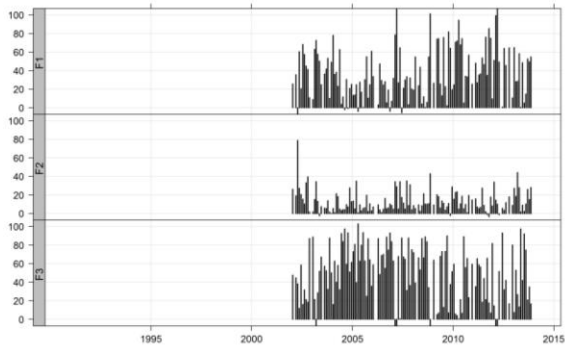
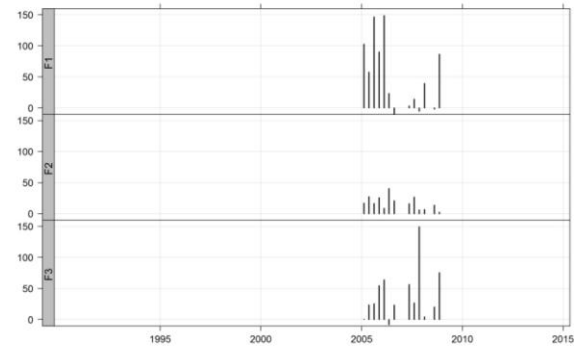
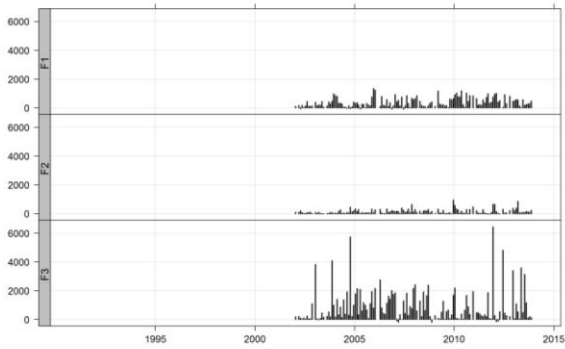
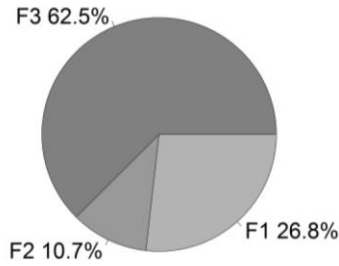
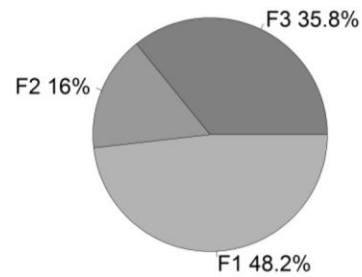


Abbildung 83: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte Mittlere absolute und relative Anteile sowie saisonale Verteilung für PMF-Faktoren der Messorte NW\_20 und ST\_18

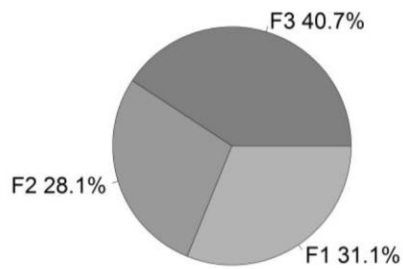
Beitrag zur Gesamt-Konzentration:



Beitrag zur Gesamt-Konzentration:



Beitrag zum WHO<sub>2005</sub>-TEQ



Beitrag zum WHO<sub>2005</sub>-TEQ

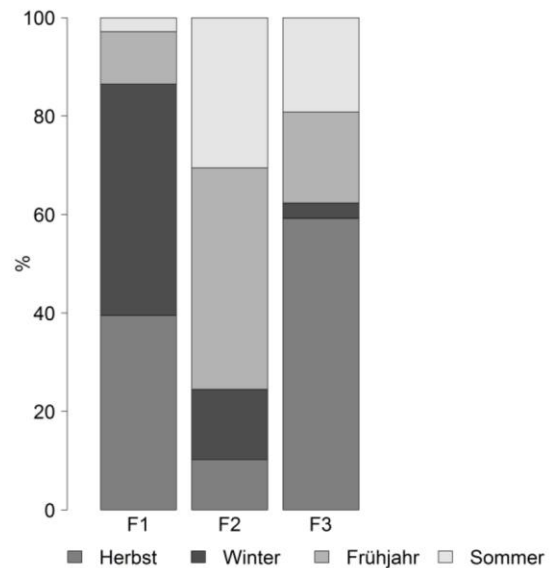
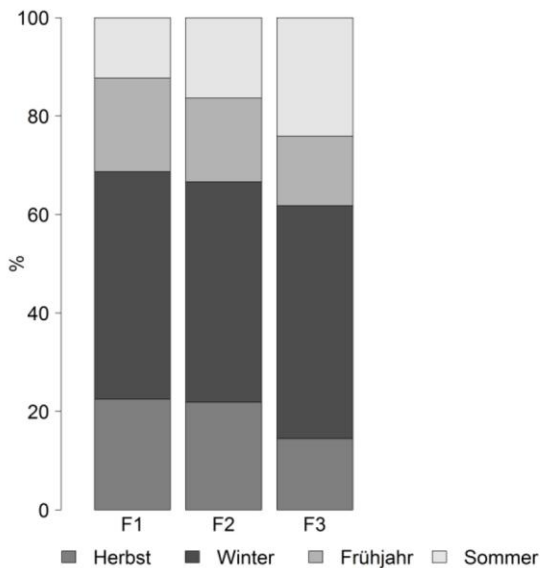
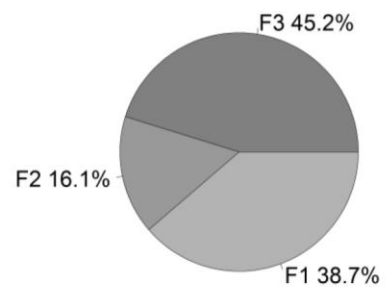
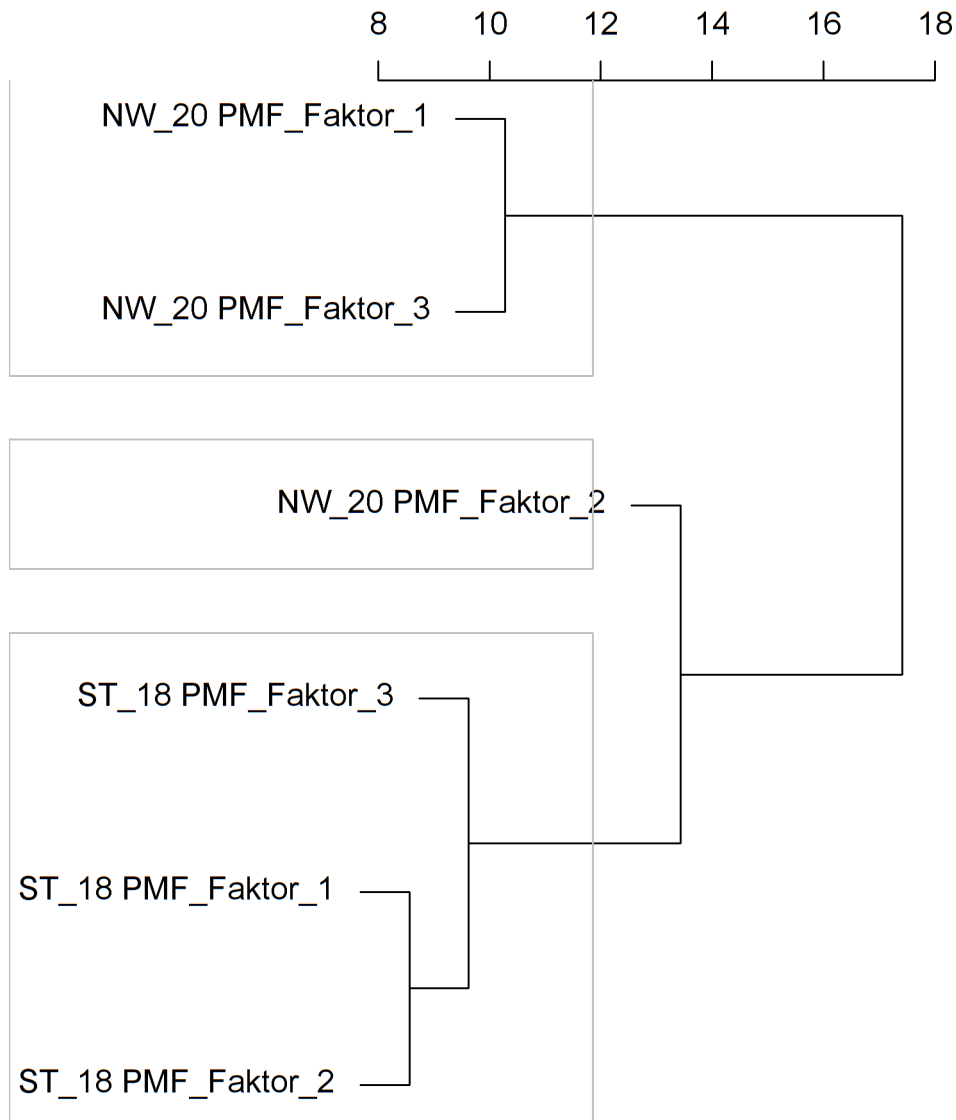


Abbildung 84 zeigt das Dendrogramm einer Clusteranalyse der Faktorenprofile. Es ist erkennbar und angesichts der bereits visuell aus den Profildarstellungen resultierenden Unterschieden auch nicht überraschend, dass keiner der aus den NW-Daten extrahierbaren Faktoren mit den Faktorprofilen für ST\_18 clustert.

Abbildung 84: PCDDF-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Dendrogramm für PMF-Faktoren der Messorte ST\_18 und NW\_20



## Schlussfolgerungen PCDDF-Deposition

Insgesamt stellte sich nach intensiver Sichtung der vorhandenen Daten die Situation der PCDD/F-Deposition in quellfernen Gebieten, sowohl was die Datenqualität betrifft als auch im Hinblick auf eine überregionale Repräsentanz der Zusammensetzung, als sehr inhomogen dar. Im Einzelnen ist festzustellen, dass

- ▶ die Daten der Langzeit-Messungen aus Hessen vermutlich durch Datenübertragungsprobleme in einer „gequantelten“ Form vorliegen, die insbesondere bei geringen Konzentrationen auf die Form der Profilanteile durchschlägt. Dadurch sind diese Daten nicht geeignet, als Hintergrund-Referenz herangezogen werden zu können.
- ▶ sich die Daten aus NRW, die am Standort Simmerath/Eifel erhoben wurden, substantiell in ihren Profilen von allen anderen an vergleichbar ländlich/quellfern gelegenen PCDD/F Zusammensetzungen unterscheiden. Ob dies etwas mit den in NRW (Ruhrgebiet und ggf. Siegerland) noch relativ aktiven industriellen (thermischen) PCDD/F-Quellen zu tun hat, ist unklar. Dagegen spricht einerseits die grundsätzliche meteorologische Situation mit einer am Standort Eifel hauptsächlich vorliegenden Windrichtung aus West/Südwest, also Luv-seitig zu den NRW-Industriestandorten, und andererseits die Tatsache, dass ähnliche Profile auch bereits kurz vor Wechsel des Messortes am ca. 100 km nordöstlich gelegenen Standort NW\_22 gefunden wurden. Denkbar ist angesichts der Hauptwindrichtung für beide Messorte ein Eintrag aus den westlich gelegenen Nachbarstaaten (Belgien, Frankreich). Letztlich kommen die NW-Daten aber nicht als typische Referenzdaten für die ubiquitäre PCDD/F-Deposition in Deutschland in Frage.
- ▶ eine vergleichende Betrachtung von mittels PMF-Rezeptormodellierung abgeleiteten Faktorprofilen die Unterschiedlichkeit der PCDD/F-Deposition an den Messorten in NW und Sachsen-Anhalt unterstreicht. Anhand der Faktorbeiträge ist am Messort NW\_20, bei einer über die Jahre konstanten Gesamtdosition, eine Verschiebung der relativen Bedeutung zwischen dem ersten und zweiten Faktor festzustellen.
- ▶ sich die übrigen Datengruppen, inklusive der Langzeit-Messung in Sachsen Anhalt, die ab dem Jahr 2005 vorliegen und weiter fortgeführt werden, trotz grundsätzlich höherer Ähnlichkeit noch so weit voneinander unterscheiden, dass keine als generell repräsentativ für alle quellferne Gebiet in Deutschland herangezogen werden kann.

### 12.1.3 PCB-Immission

#### Übersicht

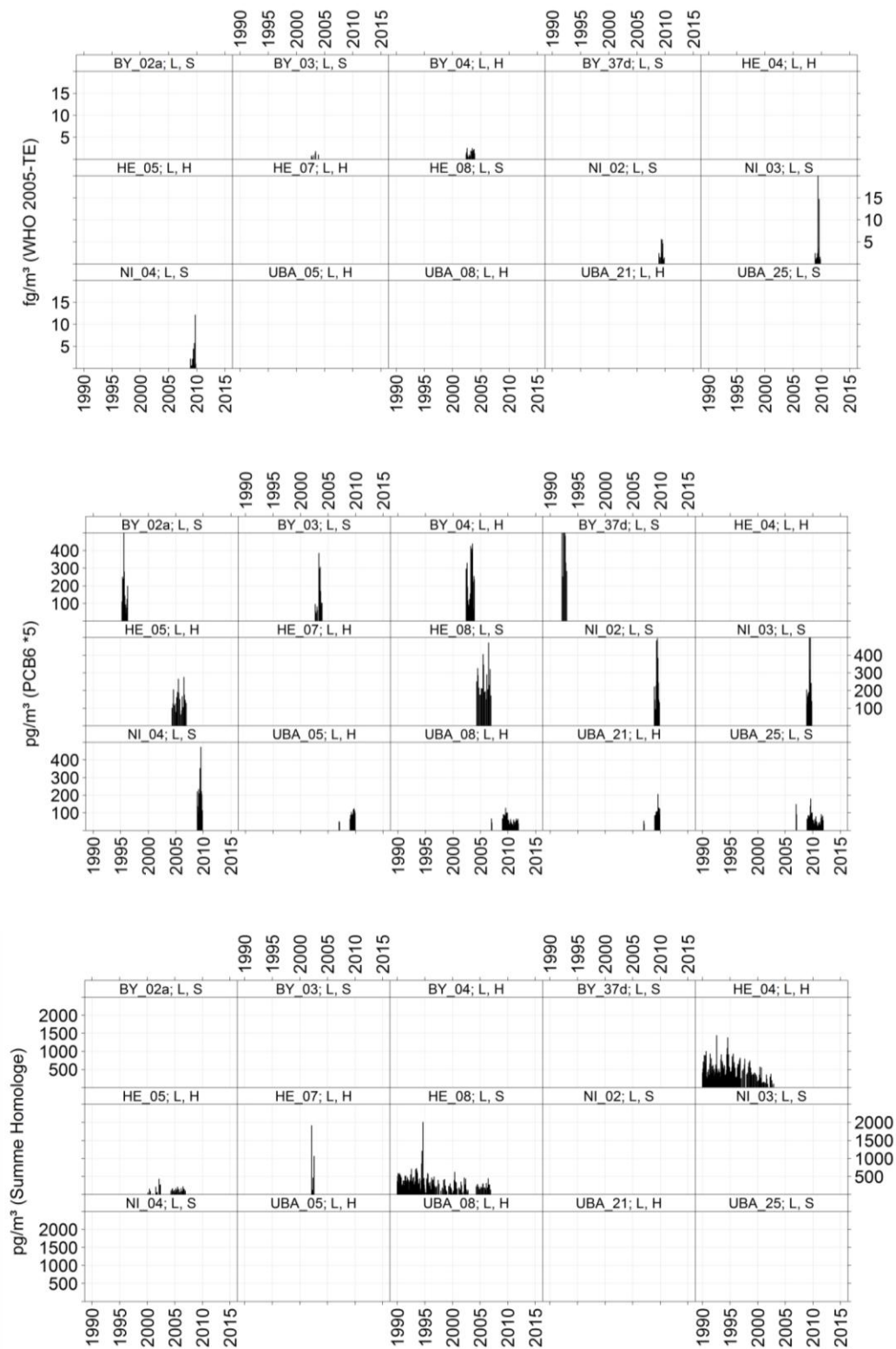
Gemäß Abbildung 85, die die Zeitreihen für PCB-WHO-TEQ, Gesamt-PCB und Summe der PCB-Homologen zeigt, ist die Datenlage bezüglich der PCB Immissionen, zumindest im Hinblick auf quellferne Messorte, erheblich schlechter als im Falle der PCDDF. Nur von wenigen Messorten in Bayern und Niedersachsen existieren Messungen der dl-Kongenere, die eine Berechnung des WHO (2005) TEQ erlauben. Etwas besser sieht es mit den Indikator-PCB aus, für die Daten von insgesamt 13 Messorten verfügbar sind, zumeist nur aus kürzeren Messkampagnen. Längere Messreihen existieren nur für PCB-Homologe von den hessischen Messorten HE\_04 und HE\_08. In der Kombination gibt es Daten, die dl- und Indikatorkongenere enthalten (N=56), oder auch Indikator-Kongenere und Homologe (N=36). Daten mit kompletten Kongeneren und Homologen-Spektren existieren nicht.

In allen Datensatz-Gruppen gibt es „Spikes“, die ggf. auf überhöhte Konzentrationen einzelner Kongenere bzw. Homologensummen hinweisen. Überprüfungen ergaben z.B. für den Messort NI\_03 (Cuxhaven) hinsichtlich der dl-PCB, dass die zu Grunde liegenden Daten zwar korrekt in die Datenbank übernommen worden waren, aber bereits im Originalbericht auf „untypisch hohe Immissionen“ von dl-PCB im Juni 2009 hingewiesen worden war (Eurofins GfA GmbH Juli 2010). Die Werte waren je nach Kongener um Faktoren von ca. 2 (PCB28, PCB 169) bis 90 (PCB 123) gegenüber dem Mittel der typischen Messungen erhöht. Letztlich sind an allen Messorten in Niedersachsen in den Sommermonaten (Juni bis September) z. T. erheblich erhöhte Werte gemessen worden, wobei je nach Monat und Komponente die Verhältnisse zum Jahresmittelwert zwischen ca. 1,5 und ca. 10 liegen.

Im gleichen Zeitraum (September 2009) wurde ebenfalls an der UBA-Messstation Zingst (UBA\_08) eine deutlich erhöhte Gesamt-PCB-Konzentration festgestellt. Alle sechs Indikator-Kongenere haben in dieser Probe ihr Maximum mit ca. 3-30fachen des Mittelwertes der übrigen Messungen. Abbildung 86 stellt für beide Messorte die Kongeneren-Profile der in Frage stehenden „Ausreißer“ den durchschnittlichen Zusammensetzungen der sonstigen gemessenen Proben gegenüber. Schon rein visuell lässt sich einschätzen, dass die in Niedersachsen gemessene hoch belastete Probe der durchschnittlich dort angetroffenen Zusammensetzung entspricht, also schlicht „mehr vom Üblichen“ gemessen wurde. Die relativ geringen Abweichungen betreffen allerdings gerade das PCB-Kongener mit dem höchsten TE-Faktor (PCB126), sodass sich daraus der besonders erhöhte TEQ-Immissionswert erklärt.

An der UBA-Station ist dies anders, hier ist das Indikator-PCB-Profil der belasteten Probe deutlich vom Durchschnitt zu unterscheiden. Ein Vergleich der Aitchison-Distanzen bestätigt dies: zwischen den NI\_03-Profilen betragen diese 1,1/1/0,5, zwischen den UBA-Profilen 2,3/0/2,3 (jeweils für Gesamtprofil/dl-Kongenere/Indikator-Kongenere). Vergleicht man die beiden Peak-Profile miteinander, was nur sinnvoll mit dem Indikator-PCB-Profil geht, so ergibt sich eine Distanz von 1,5. Somit ist die ungefähre zeitliche Koinzidenz der besonders erhöhten PCB-Immissionen an den beiden norddeutschen Messorten sehr wahrscheinlich nicht auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Die in Cuxhaven gemessenen Werte stellen zwar hinsichtlich der Konzentrationsniveaus, nicht aber bezüglich der PCB-Zusammensetzung einen Ausreißer dar. Im Gegensatz dazu sind die erhöhten Werte am UBA-Messort auch mit einer unterschiedlichen Zusammensetzung verbunden und sollten somit nicht in Hintergrund-Referenzprofile eingehen.

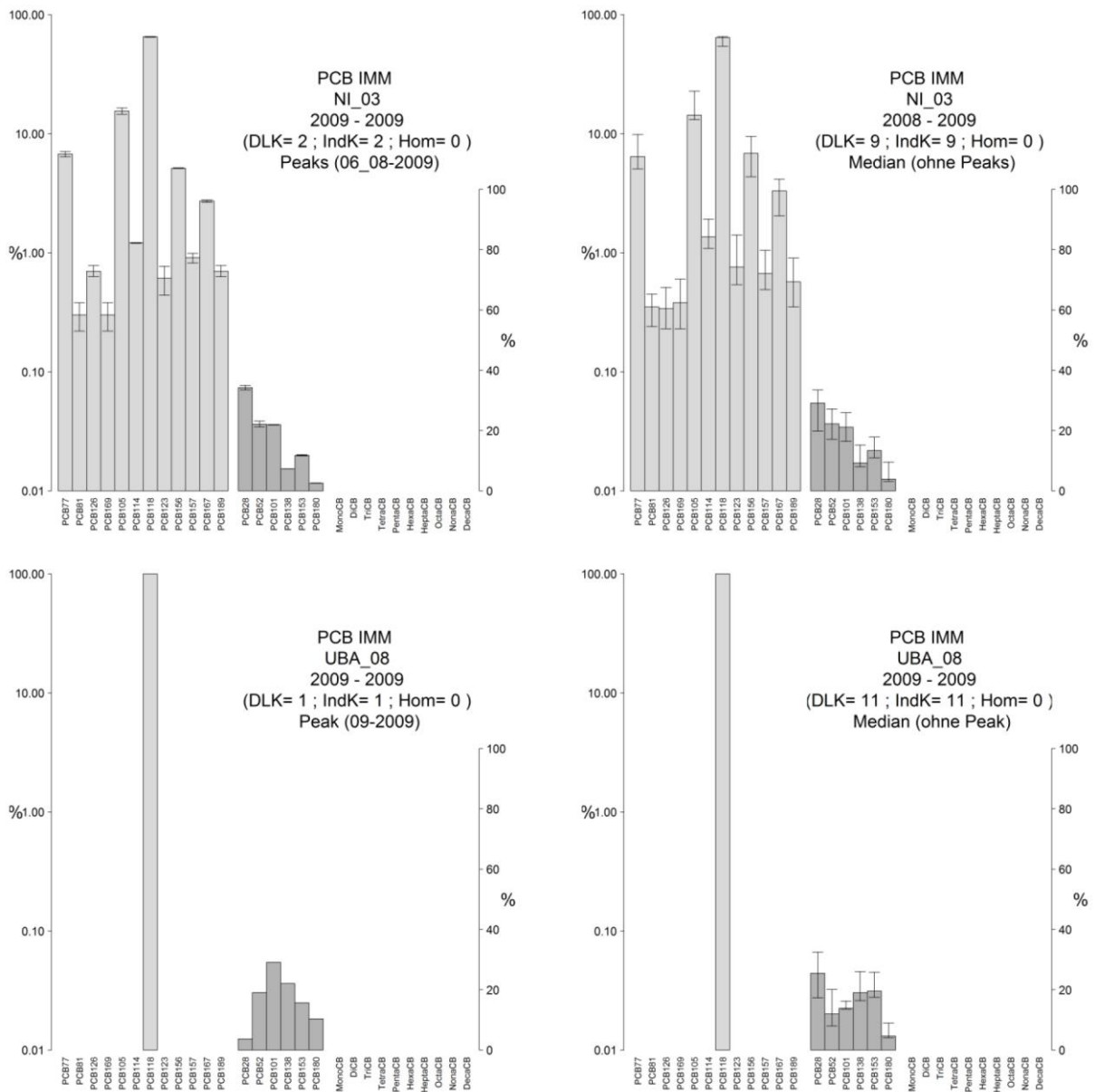
Abbildung 85: PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der verfügbaren Messungen



Oben: TEQ (WHO 2005); Mitte: Gesamt PCB (=Summe Indikator-PCB\*5), unten: Summe PCB-Homologe

Oben: TEQ (WHO 2005); Mitte: Gesamt PCB (=Summe Indikator-PCB\*5), unten: Summe PCB-Homologe

Abbildung 86: PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Profilvergleiche für Peak-Konzentrationen an den Messorten UBA\_08 (Zingst) und NI\_03 (Cuxhaven), Sommer 2009



Skalierung für dl-Kongeneren logarithmisch (linke Achse), für Indikator-PCB- und Homologe linear (rechte Achse);UBA-Messnetz erfasst von den dl-Kongenerelementen nur PCB118

### Durchschnittliche Profile

Die durchschnittlichen PCB-Profile für die nach Ländern bzw. Messnetz sortierten Datengruppen sind in Abbildung 87 dargestellt. Dabei wurden die Datengruppen zunächst nicht auf unvollständige Profile bereinigt, so dass z. B. auch einzelne gemessene Kongenere abgebildet sind.

Wegen der unvollständigen Profildaten lassen sich Distanzen nur teilweise angeben. Für alle Paarungen sind lediglich die Distanzen der Indikator-PCB-Profile berechenbar, die alle unterhalb von 1 liegen (s. Tabelle 40). Im Vergleich errechnen sich die Distanzen (Indikator-PCB) für alle PCB-Immissionsdaten im Median zu 2,1 (0,0-14,7); innerhalb der Daten von LH-LS-Messorten betragen diese Kennwerte 2,0 (0,0-7,8).

Abbildung 87: PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Mediane Profile nach Ländern bzw. Messnetz

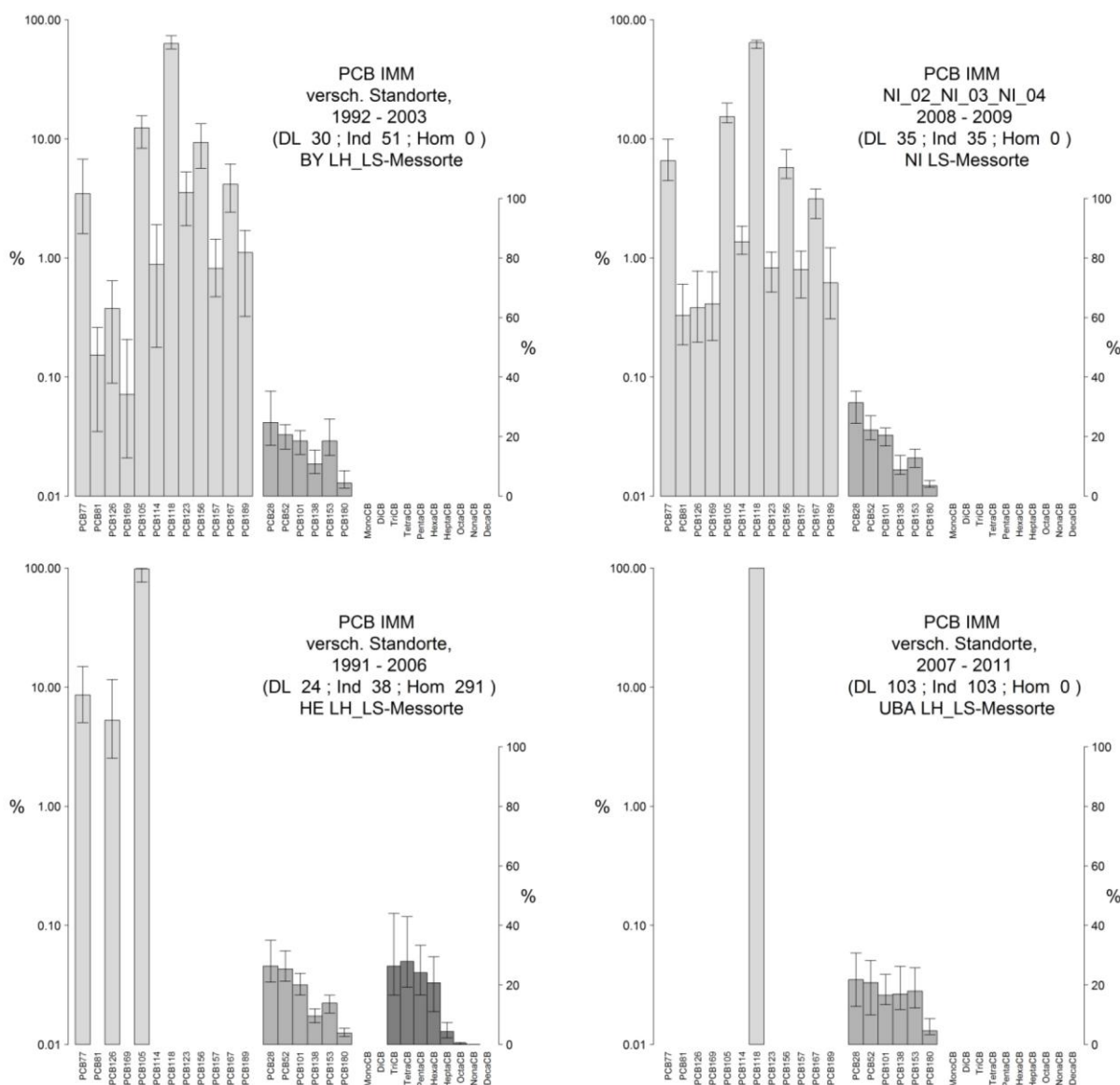


Tabelle 40: PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Aitchison Distanz der KH-Profile (Mediane) für Länder/Messnetzgruppen

Datengruppe	Hessen	UBA	Niedersachsen
<b>Bayern</b>	-	-	-
	-	-	<b>2,7</b>
	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>
	-	-	-
<b>Hessen</b>		-	-
		-	-
		<b>0,7</b>	<b>0,3</b>
<b>UBA</b>		-	-
			-
			<b>0,9</b>
			-

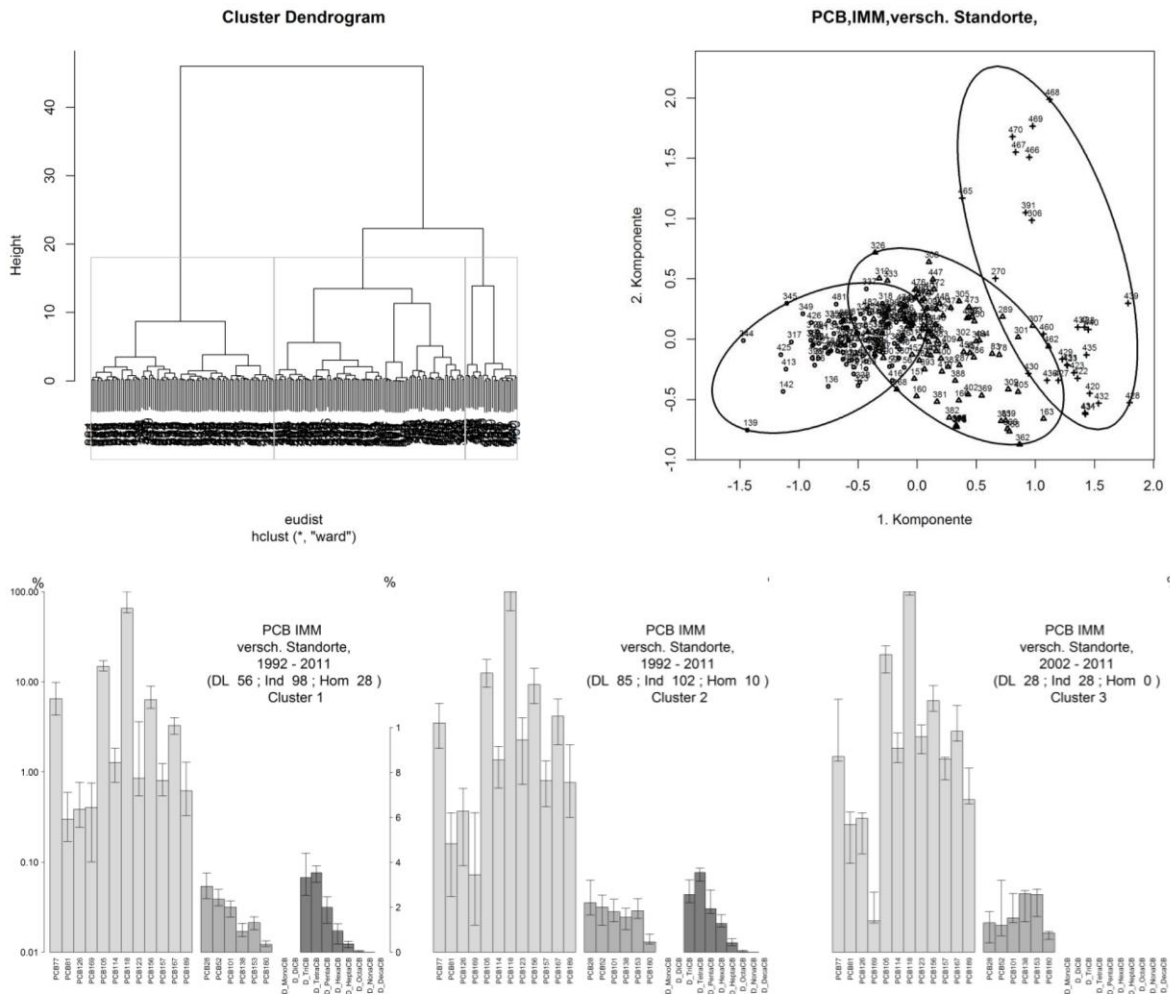
Werteformat von oben nach unten: Gesamtprofil, dl-Kongenere, Ind.-Kongenere, Homologensummen

### Cluster-Analyse der Daten von LH/LS-Messorten

Eine Cluster-Analyse der gesamten LH-LS-Daten ließ sich nicht durchführen, da keines der Teilprofile in jedem Unterdatensatz vorhanden ist. Bei Nutzung der Indikator-PCB konnte der Großteil der Messorte berücksichtigt werden, HE\_04 und HE\_07 fielen dabei aber heraus. Es ergab sich ein Dendrogramm (Abbildung 88), aus dem bis zu sieben gut unterscheidbare Gruppen hervorgehen. Alle Gruppen enthalten Daten aus mehreren Ländern bzw. Messnetzen und auch aus unterschiedlichen zeitlichen Perioden. Die Clusterung ergab somit weder eine eindeutige regionale noch eine zeitliche Zuordnung. Aufgrund dieser Durchmischung enthalten zwei Clustergruppen Beobachtungen für alle Teilprofile, wenngleich diese manchmal nur wenigen in die Clustergruppe eingeschlossene Datensätzen entsprechen (wie beim dl-Kongeneren und Homologenprofil im Cluster 2).

Für drei näher betrachtete Hauptcluster zeigt sich eine Gewichtung zum Sommerhalbjahr (54:13) für Cluster 3 und zum Winterhalbjahr für Cluster 2 (8:47), während der erste Cluster mit 45:58 saisonal wenig differiert ist. Letzteres gilt auch für die Untercluster bis N=7.

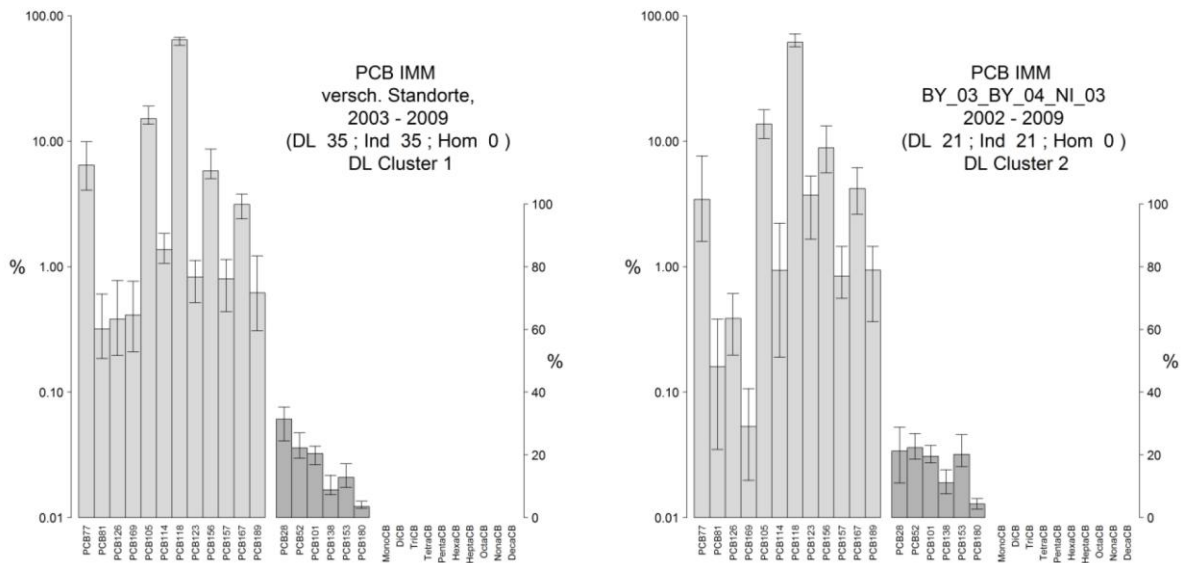
Abbildung 88: PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse (bezogen auf Indikator-Kongeneren) der Daten von LH-LS-Messorten



Eine Clustering nach Homologenprofil sortiert alle Messorte außerhalb Hessens aus. Im Dendrogramm (ohne Abbildung) erkennt man drei Hauptgruppen, eine davon enthält nur die jüngsten Daten der Messorte HE\_05 und HE\_08 (2004-2006), die auch Octa- und Nona-CB umfassen. Die beiden anderen Cluster umfassen jeweils Daten aller vier hessischen Messorte ohne saisonale Gewichtung.

Auch die Clustering nach dl-Kongenerenprofil liefert zunächst Untergruppen, die den Messumfang widerspiegeln (UBA, HE\_04 mit nur je einem Kongener, daneben alle anderen mit mehreren Kongeneren). Untersucht man nur die Datensätze mit vollständigeren Profilen, erhält man zwei Gruppen, die im Wesentlichen die bayerischen Messorte bzw. fast ausschließlich Daten aus Niedersachsen enthalten. Die medianen Profile dieser beiden Clustergruppen sind in Abbildung 89 wiedergegeben. Sie ähneln stark den Clustergruppen 3 bzw. 2 aus der Gesamtclusteranalyse nach Indikator-Profil, was sich durch Berechnung der Distanzen bestätigt ( $C11_{dl} \triangleleft C13_{Ind}$ : 1,2/0,3;  $C12_{dl} \triangleleft C12_{Ind}$ : 0,3/0,1; jeweils für dl-Kongeneren bzw. Ind.-Kongeneren).

Abbildung 89: PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Clusteranalyse nach dl-Kongeneren: Mediane Profile der Hauptcluster



Nur bayerische Messorte

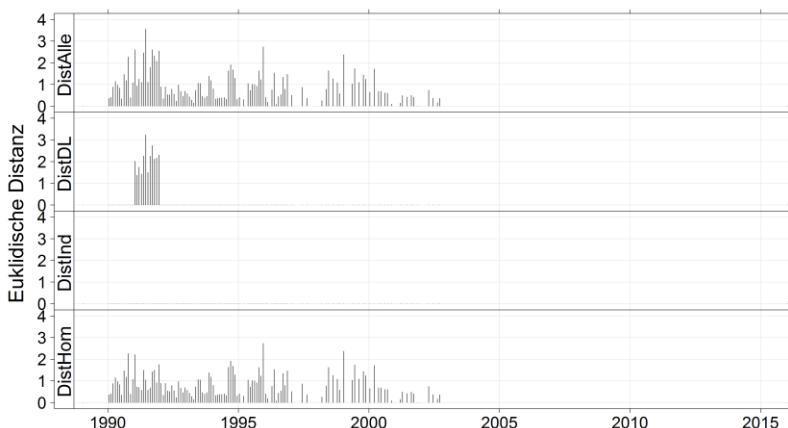
Überwiegend Messorte in Niedersachsen

Aus dem Gesagten folgt insgesamt, dass es bezüglich der Profile von Indikator-PCB wenig regionale Differenzierung im quellfernen Raum gibt, während sich das dl-Kongenerenprofil zwischen Nord- und Süddeutschland durchaus unterschiedlich darstellt. Anzumerken ist dabei, dass gleichzeitig auch ein zeitlicher Versatz von ca. 6 Jahren zwischen diesen Datensätzen besteht.

### Distanz-Zeitreihen HE\_04 (Hünfelden) und HE\_08 (Riedstadt)

Wie den Zeitreihen in Abbildung 85 zu entnehmen ist, liegen für die Messorte HE\_04 und HE\_08 längere simultane Messreihen an PCB-Homologensummen vor. Auch hier ist es interessant zu untersuchen, wie die zeitliche Entwicklung der Profilunterschiede, gemessen als Aitchison-Distanz der Profile, gewesen ist. Abbildung 90 zeigt das Ergebnis dieser Berechnung. Im Mittel sind die Distanzen gering (Median: 0,69, Mittel 0,82) und verringern sich im langfristigen Trend, mit einigen Zwischenepisoden höherer Distanzen um das Jahr 1995 und gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, weiter.

Abbildung 90: PCB-Immission (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitlicher Verlauf der Profil-Distanzen zwischen HE\_04 und HE\_08



## **Schlussfolgerungen PCB-Immission (ländliche und ländlich-stadtnahe Standorte)**

Die verfügbaren Daten über PCB-Immissionen sind in ihrer regionalen Vergleichbarkeit aufgrund sehr unterschiedlicher Erfassung der einzelnen Profilbestandteile sehr beschränkt. Die Datenanalysen konnten daher nur jeweils für Teildatensätze durchgeführt werden, was ihre Aussagekraft insgesamt schwächt.

Die Clusteranalysen nach dl-Kongeneren bzw. Indikator-PCB ergab insgesamt das Bild einer zwischen Süddeutschland und Norddeutschland vorhandenen leichten Differenzierung der Profile, insbesondere im Bereich der dl-PCB. In Anbetracht des geringen Grunddatenumfanges und der damit verbundenen genannten Unsicherheiten und der natürlichen Variabilität der Messdaten erscheint jedoch die Definition eines Referenzprofils nicht möglich.

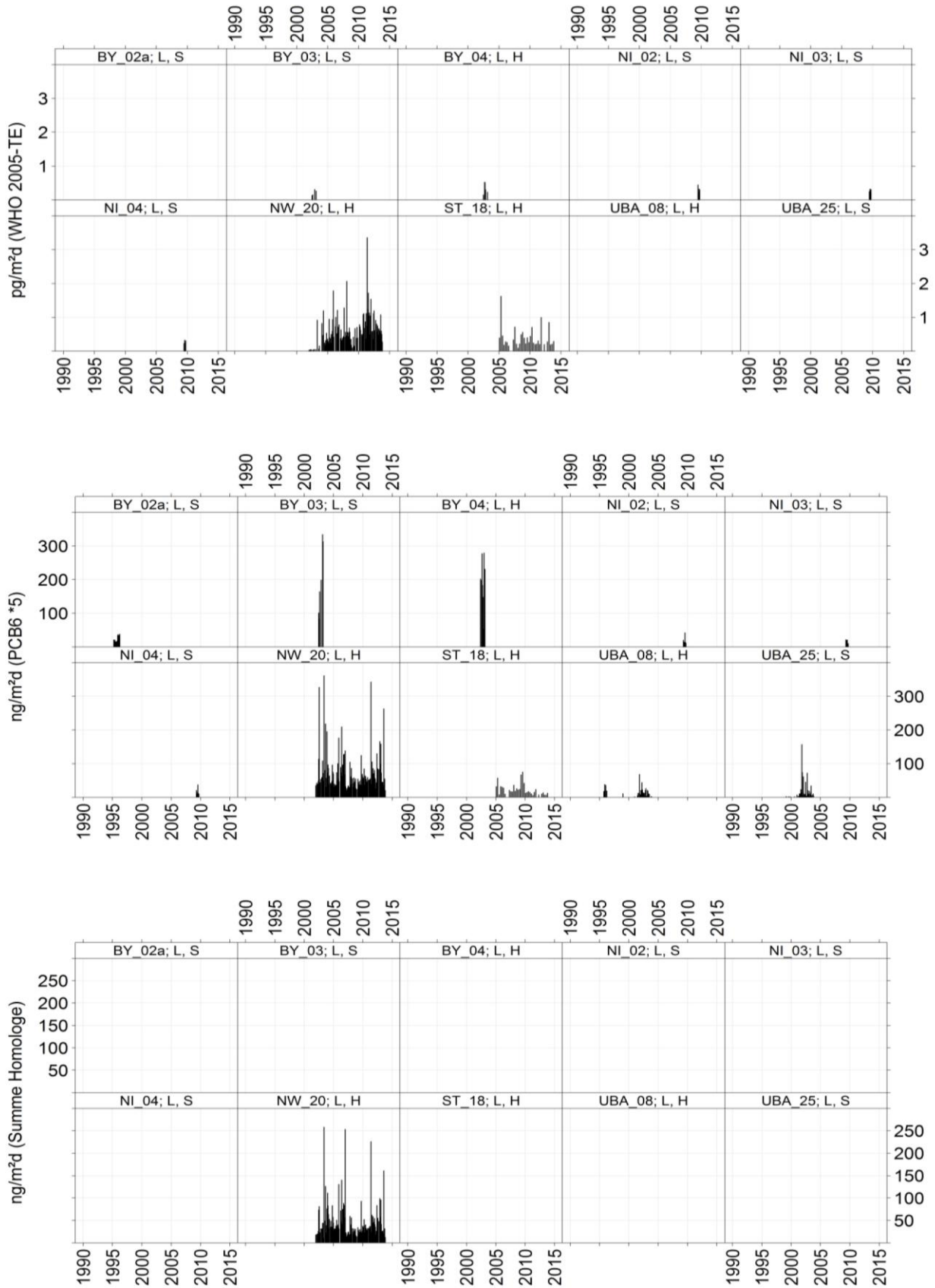
Eine PMF-Faktoranalyse zur Ermittlung von Quellprofilen ist aufgrund der insgesamt zu lückenhaften und unvollständigen Daten mit den verfügbaren Datenbeständen nicht durchführbar.

### **12.1.4 PCB Deposition**

#### **Übersicht**

Für PCB in der Deposition existieren lediglich zwei längere Messreihen aus NRW und aus Sachsen-Anhalt (vgl. Abbildung 91) wobei letztere nur dl- und Indikatorkongenere umfasst. Werte für PCB Homologensummen sind nur aus NRW verfügbar. Daneben gibt es punktuelle Messdaten aus Bayern, Niedersachsen und von zwei UBA-Messorten (Zingst und Westerland). Ähnlich wie bei den Dioxinen, zeichnet sich auch für die PCB das Kompartiment Deposition mit einer besonders hohen Inhomogenität der unterschiedlichen Datengruppen aus.

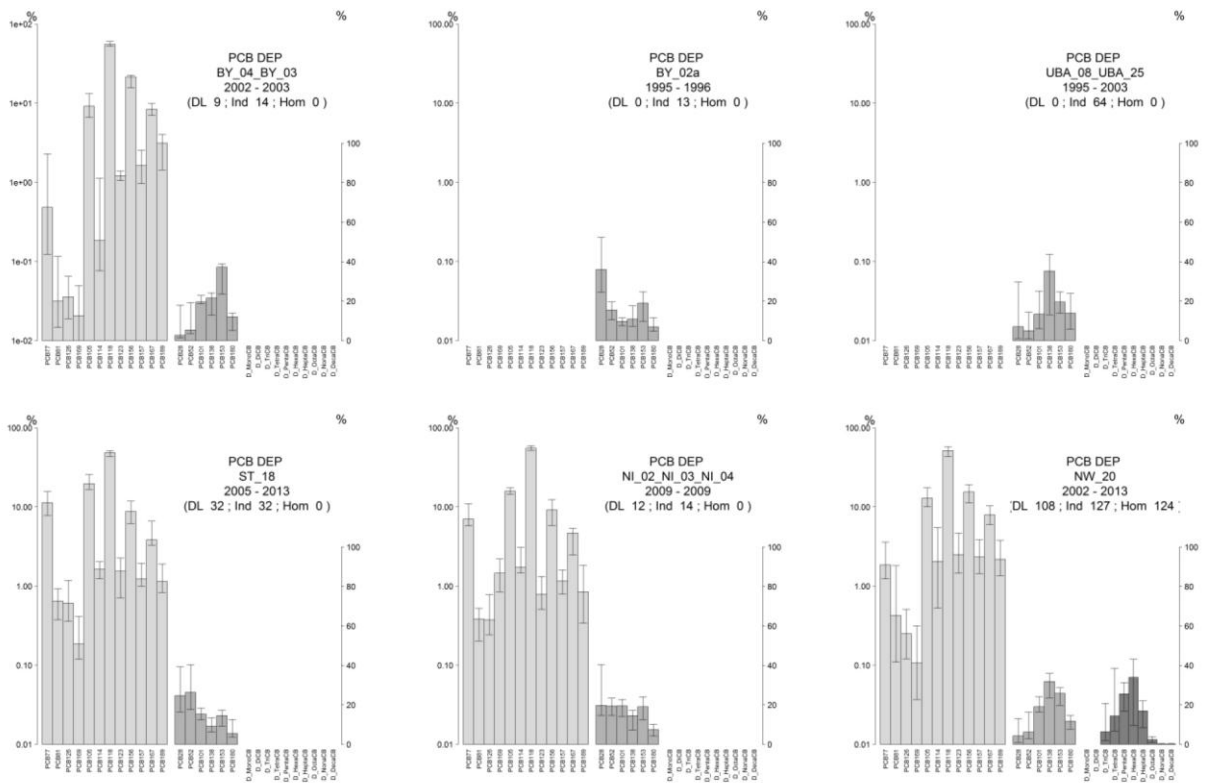
Abbildung 91: PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der verfügbaren Messdaten



### Durchschnittliche KH-Profile

Die durchschnittlichen (medianen) KH-Profile für die unterschiedlichen Messregionen sind in Abbildung 92 gezeigt. Die bayerischen Daten wurden hier aufgeteilt, da sich die beiden zu Grunde liegenden Messprogramme hinsichtlich des Messumfangs sehr unterscheiden.

Abbildung 92: PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Mediane KH-Profile für verschiedene Messort-Gruppen



Bereits visuell lassen sich erhebliche Unterschiede in den Profilen erkennen. Die in Tabelle 42 aufgeführten Aitchison-Distanzen zeigen klar, dass die Ähnlichkeiten von dl-Kongeneren- und Indikator-Kongenerenprofilen zwischen zwei betrachteten Datengruppen durchaus gegenläufig sein können. Zur Beurteilung sind in Tabelle 41 wiederum die Verteilungen der paarweisen Distanzen für alle PCB-Depositionsdaten bzw. alle LH/LS-Messorte aufgeführt.

Tabelle 41: PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Verteilung der Aitchison-Distanzwerte (KH-Profile)

Datengruppe	N	Min	P25	Median	Mittelwert	P75	Max
Alle PCB-Depositions-Messungen	2271	0.002	5,4	6,7	6,6	8,0	16,0
		0,2	2,3	3,1	3,3	4,2	13,6
		0,0 <sup>a)</sup>	1,1	1,8	1,9	2,6	11,1
		0.002	2,8	4,2	4,0	5,3	13,0
Alle LH/LS-Messorte zusammen	278	-	-	-	-	-	-
		0,4	2,5	3,3	3,4	4,2	9,9
		0,1	1,3	2,0	2,2	2,9	7,3
		0,1	2,2	4,1	3,8	5,2	9,5

<sup>a)</sup> Dubletten in Teilprofilen verm. aufgrund gerundeter Messwerte/identischer BGn; Werteformat von oben nach unten: Gesamtprofil; dl-Kongenerere, Ind.-Kongenerere; Homologe

Interessant ist, dass sich die Indikator-PCB-Profile zwischen einigen Messorten (z.B. NI und ST, NW und UBA) recht ähnlich sind, während die dl-Kongenerenprofile Distanzen von 2,5 bis 3,8 aufweisen, die im mittleren Bereich der Verteilungen von Tabelle 42 liegen. Insgesamt sind die Distanzen allerdings vergleichsweise hoch, so dass sich kein einheitliches Bild der PCB-Deposition für quellferne Messorte ableiten lässt.

Tabelle 42: PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); mittlere Aitchison Distanz der KH-Profile (Mediane) für verschiedene Messorte

Datengruppe	BY_02a	UBA_08/25	ST_18	NI_02/03/04	NW_20
<b>BY_03/04</b>	-	-	-	-	-
	-	-	<b>5,6</b>	<b>6,2</b>	<b>3,8</b>
	<b>3,1</b>	<b>1,3</b>	<b>3,1</b>	<b>2,6</b>	<b>0,7</b>
	-	-	-	-	-
<b>BY_02a</b>	-	-	-	-	-
	-	<b>2,4</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>2,7</b>
	-	-	-	-	-
<b>UBA_08/25</b>	-	-	-	-	-
	-	-	<b>2,7</b>	<b>2,1</b>	<b>0,7</b>
	-	-	-	-	-
<b>ST_18</b>	-	-	-	-	-
	-	-	-	<b>2,3</b>	<b>2,6</b>
	-	-	-	<b>0,6</b>	<b>2,8</b>
<b>NI_02/03/04</b>	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	<b>3,5</b>
	-	-	-	-	<b>3,2</b>
	-	-	-	-	-

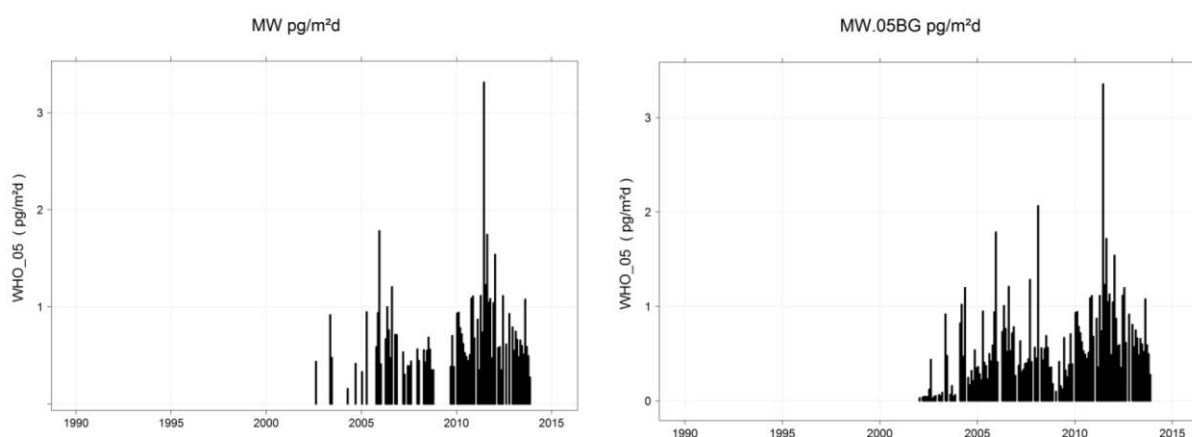
## Clusteranalyse NW\_20 (Simmerath)

Der umfangreichste Datensatz mit einer Messperiode von 2001 bis 2013 und im Prinzip vollständiger Erfassung aller drei Profile stammt aus NRW. Wie Abbildung 93 zeigt, wurden an diesem Messort in der Regel höhere TEQ- und auch Gesamt-PCB-Depositionen gemessen als an den anderen quellfernen Orten etwa in Niedersachsen oder im UBA-Messnetz. Dabei ist anzumerken, dass vor dem Jahr 2004 für einige dl-Kongeneren, darunter auch das für den TEQ-Wert maßgebliche PCB126, nur Werte unterhalb der BGN berichtet wurden, die ihrerseits im Vergleich zu späteren typischen Messwerten deutlich überhöht waren (2-112fach über dem 75Perzentil der Messwerte im gleichen 5-Jahreszeitraum für PCB126). Diese Messwerte wurden daher aus der Datengrundlage entfernt (s. auch Kapitel 4.3.3.1, Abbildung 4).

In der Konsequenz ist die TEQ-Belastung für die Jahre 2001-2004 scheinbar extrem niedrig und steigt ab 2004 durch den Einschluss der zuvor nicht berücksichtigten Kongenere deutlich an. Auch innerhalb dieser Periode treten, wie Abbildung 93 zu entnehmen, weiterhin erhöhte BGN auf, die im Vergleich zu den Bezugs-Messwerten jedoch innerhalb der Toleranz lagen. Im weiteren Zeitverlauf zeigen die Depositionen bis zum Jahr 2012 eine ansteigende Tendenz, die sich im Jahr 2013 dann umzukehren scheint.

Ergänzend ist darauf hinzuweisen, dass am Messort NW\_20 die PCB-Deposition lediglich etwa 10% zum gesamt WHO<sub>2005</sub>-TEQ aus PCDD/F und PCB beiträgt.

Abbildung 93: PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Vergleich der WHO-2005ohne/mit Einschluss der halben BG (Messort NW\_20)



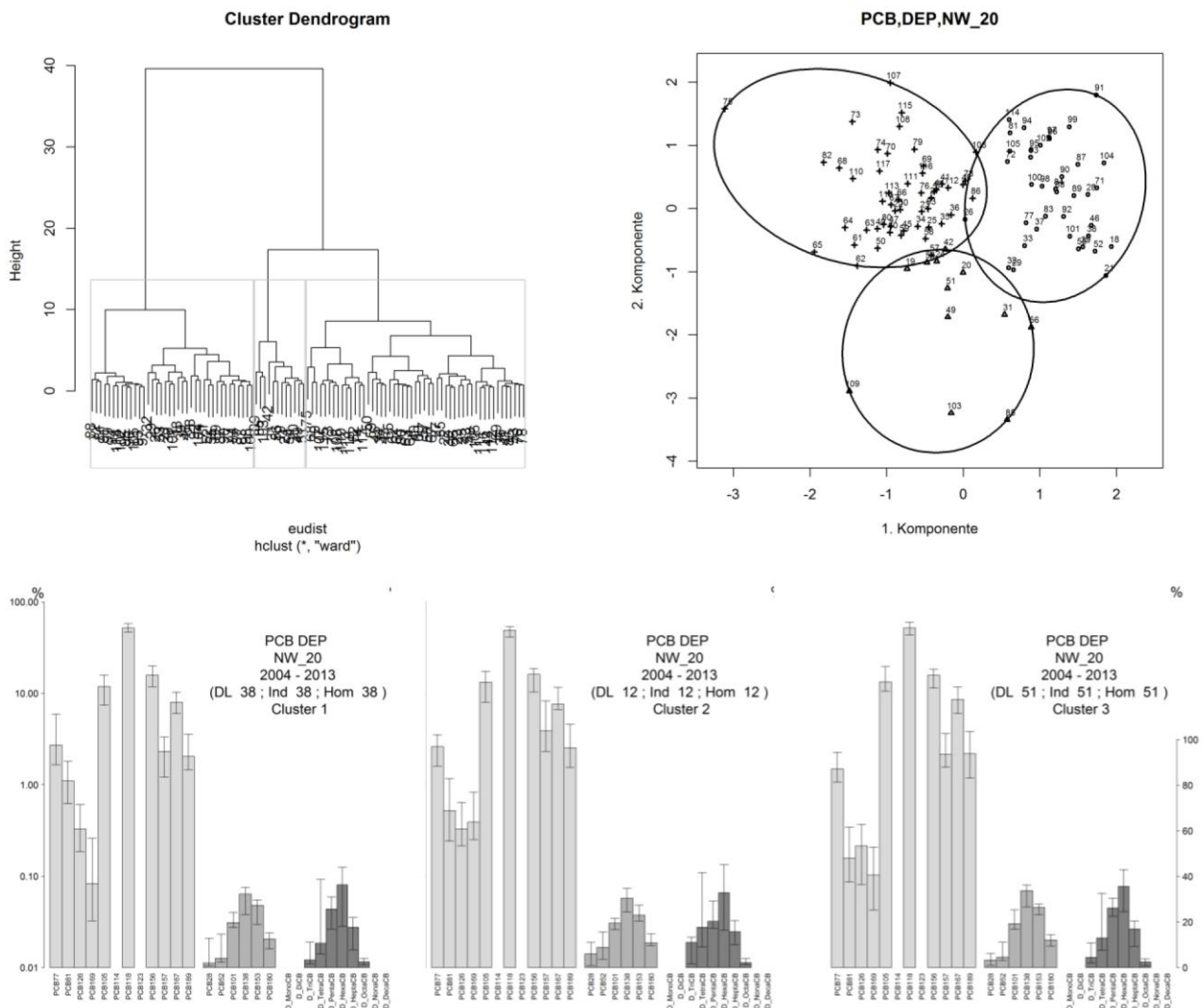
Bereits die Verteilung der Distanzen zwischen den Einzelbeobachtungen mit Median/Maximum von 5,8 bzw. 13,0 weist auf eine große Inhomogenität der Daten hin. Die Komponenten PCB114, PCB123 sowie Nona- und DecaCB weisen weniger als 20% echte Messwerte auf und wurden daher nicht berücksichtigt. Auch die Kongenere 81, 126, 169, 157 und 189 überschreiten knapp das Einschlusskriterium von 50% Anteil an nicht-ersetzten Werten.

Orientierende Clusteranalysen zeigen, dass relativ viele Datensätze im dl-Kongenerenbereich mehr als zwei Fehlstellen enthalten, so dass nach Bereinigung das jeweilige komplette dl-Profil ohne Daten verbleibt. Bei einer Clusteranalyse mit Bezug auf das Gesamtprofil ergaben diese Daten dann zwangsläufig eine eigene Gruppe

Die Clusteranalyse wurde daher auf der Basis der dl-Kongenerenprofile durchgeführt (wobei die fraglichen Beobachtungen mit hoher Fehlstellenanzahl durch die Bereinigung wegfallen). Die resultierenden drei medianen Clusterprofile für Indikatorkongenere bzw. Homologen ähneln sich (Abbildung 94), während deutliche Unterschiede im dl-Kongenerenbereich bei PCB 81, 126 und 169 erkennbar sind.

Abgesehen davon, dass sich alle Messungen aus dem Jahr 2011 und die meisten aus 2012 im Cluster 1 versammeln, gruppieren sich die Cluster weder klar nach Saison noch Messperiode. Insgesamt entsteht das Bild einer Zeitreihe von Messungen mit weitgehend homogener Zusammensetzung.

Abbildung 94: PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnis der Clusteranalyse für den Messort NW\_20, Clusterung bezogen auf dl-Profil



### Clusteranalyse ST\_18 (Zartau)

Wie bereits die Übersicht zeigt, unterscheiden sich die PCB-Depositionen in Sachsen-Anhalt von denen in NRW sowohl was die Höhe der Messwerte und TEQ-Belastung betrifft, als auch hinsichtlich der Profildzusammensetzung. Da aus Sachsen-Anhalt ebenfalls eine längere Zeitreihe von 3-Monatswerten vorliegt, wird diese Datengruppe ebenfalls explorativ einer Clusteranalyse unterzogen.

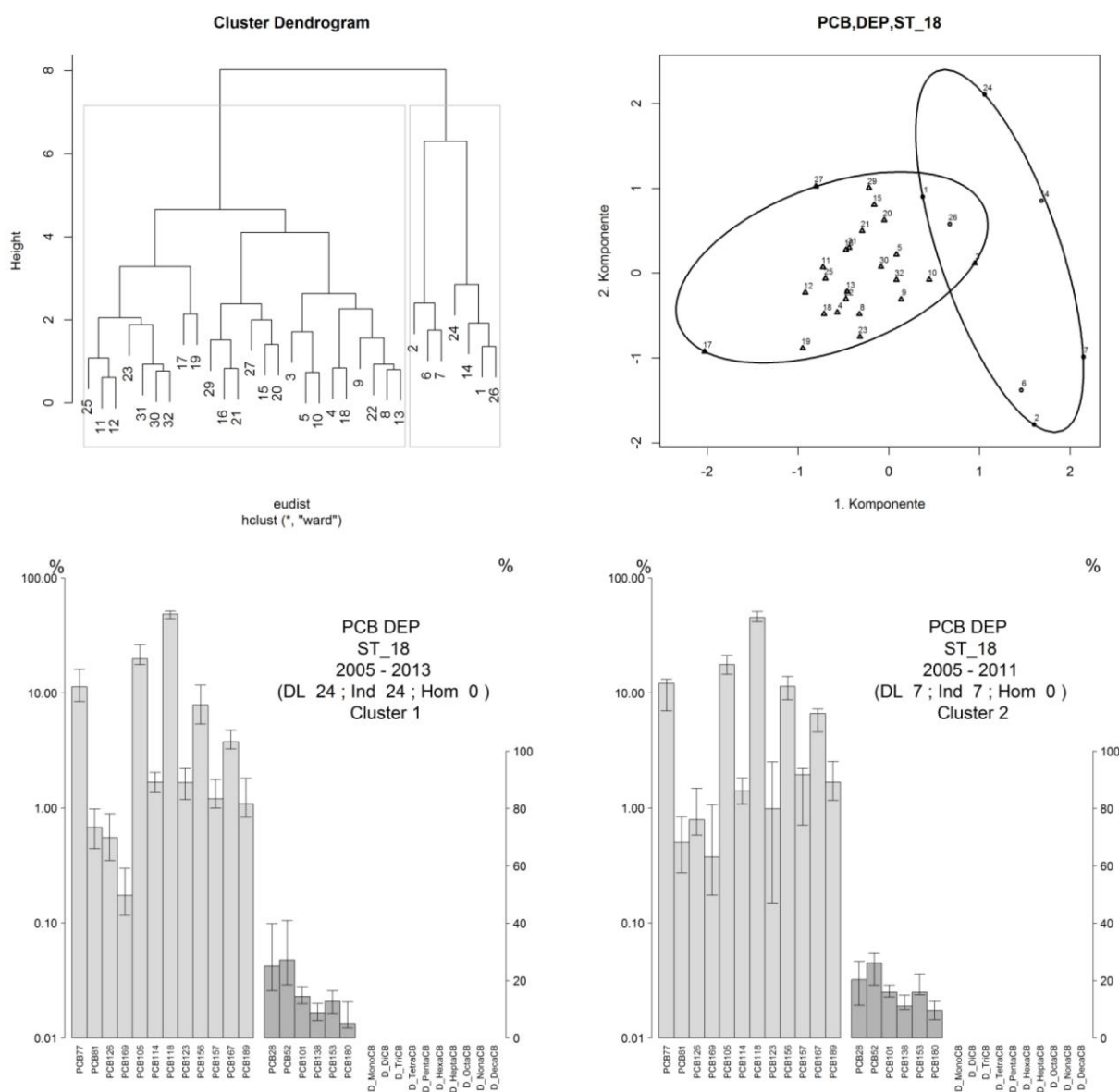
Die insgesamt 33 Datensätze enthalten komplett vollständige dl- und Indikator-PCB-Werte, aber keine Homologensummen. Als Clusterungsbezug wurden daher die beiden erstgenannten Profile in Kombination gewählt. Nach Entfernung einer einen separaten Cluster bildenden Einzelbeobachtung (Feb 2012) erhält man ein hochgeliedertes Dendrogramm (Abbildung 95), welches allerdings eine insgesamt geringe Maximal-Distanzspanne von 8 aufweist (im Vergleich zu NW mit Distanzspanne von ca. 50). Die im Dendrogramm dargestellten Unterschiede erscheinen somit größer als sie im Vergleich zu anderen Datengruppen sind. Die

maximale Aitchison-Distanz zwischen Einzelbeobachtungen beträgt lediglich 4,6, der Median der Distanzmatrix liegt bei 2,0. Beide Werte sind deutlich geringer als im Datenbestand des Messortes NW\_20.

Weder chronologisch noch saisonal sind Schwerpunkte in den Clustern erkennbar. Deutlich ist der Unterschied zu NW beim Indikator-PCB-Profil. Keine der Untergruppen zeigt ein ähnliches Muster. Auch die dl-Profile unterscheiden sich mit Distanzwerten für alle möglichen Kombinationen der medianen Profile zwischen 1,2 und 4.

Angesichts dieser Befunde ist zu erwarten, dass eine Clusteranalyse der zusammengeführten Daten der Messorte NW\_20 und ST\_18 eine klare Abgrenzung der beiden Datengruppen erbringt. Eine entsprechende Prüfung zeigt, dass dies auch tatsächlich der Fall ist. Bis auf zwei „irrläufige“ Beobachtungen aus NW clustern die Daten der beiden Messorte jeweils für sich.

Abbildung 95: PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort ST\_18



## **PMF-Modellierung NW\_20 (Simmerath)**

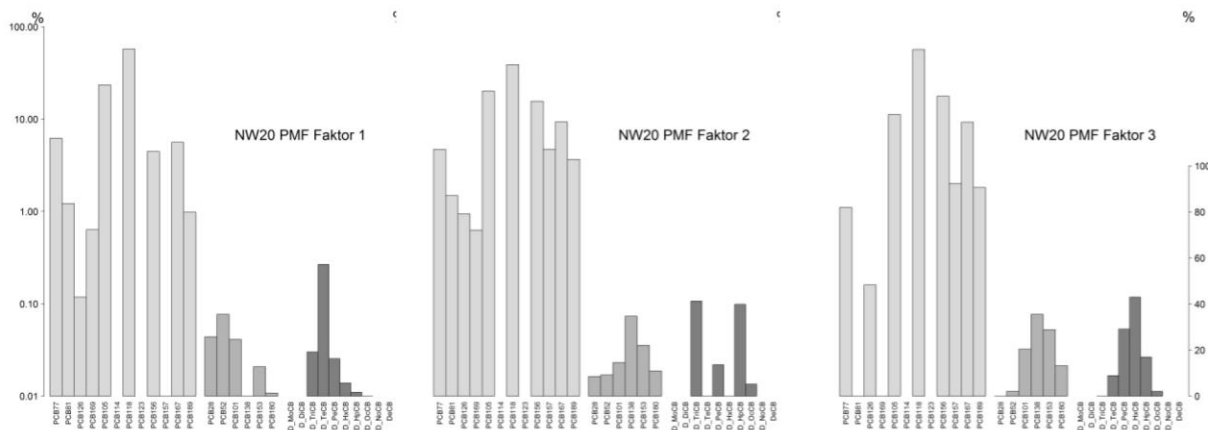
Für die Rezeptormodellierung kommen die Datensätze aus NRW (NW\_20, Simmerath) und Sachsen-Anhalt (ST\_18, Zartau) in Frage. Für die zusammengeführten Messungen der niedersächsischen LS-Messorte ergab die Screeplot-Auswertung, dass sich deren Varianz durch lediglich einen Faktor unterscheidbar von einer Zufallswertmatrix charakterisieren lässt. Daher wird hierfür keine PMF-Modellierung vorgenommen.

Die verfügbaren Daten aus NW weisen im Mittel beträchtliche Anteile an ersatzweise verwendeten BGn und an fehlenden Daten auf (12,4 bzw. 13,7%). Besonders ausgeprägt ist dies für Nona bzw. DecaCB, da diese Komponenten erst vor kürzerer Zeit in das Messspektrum mit aufgenommen wurden. Außerdem überschreiten auch die PCB-Kongener PCB114 und PCB123 das Einschlusskriterium und wurden daher ebenfalls nicht modelliert. Nach Eliminierung dieser Komponenten liegen die Anteile an BGn bzw. Fehlzeiten bei 7,7 bzw. 7,5 %. Letztere wurden durch imputierte Schätzwerte ersetzt.

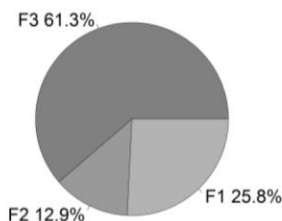
Die Vorauswertung mit dem erweiterten Scree-Plot ergab eine maximal sinnvolle Zahl von drei Faktoren. Die Profile der erhaltenen Faktoren zeigt Abbildung 97. Die Unterschiede sind, vor allem bedingt durch die Zuweisung von „Null-Anteilen zu einigen Komponenten, sehr markant.

Den weiteren Diagrammen in Abbildung 97 ist zu entnehmen, dass Faktor F3 im Durchschnitt am stärksten zur Gesamtdeposition an PCB beiträgt, bezogen auf die vom Modell insgesamt modellierte PCB-Masse, die hier im Mittel 98,4% der in den Input-Daten erfassten Masse entspricht. Durch Verschneidung der Zeitreihe Faktorbeiträge mit den Profilmustern unter Berücksichtigung der den Mustern entsprechenden WHO<sub>2005</sub> TEQ-Werten ergibt sich für die Toxizität allerdings eine Änderung der Rangfolge für die Faktoren, wobei NW20-F2 die TEQ-Werte dominiert, NW20-F3 nur wenig geringer, NW20-F1 jedoch nur mit knapp 9% beiträgt. Ein saisonaler Schwerpunkt schließlich ist für keinen der Faktoren zu erkennen.

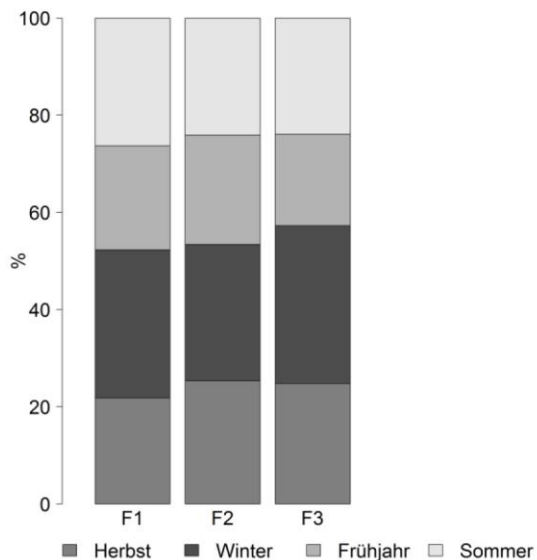
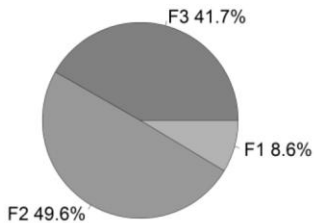
Abbildung 96: PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der PMF-Analyse für den Messort NW\_20 (Simmerath, Eifel)



Beitrag zur Gesamtkonzentration:



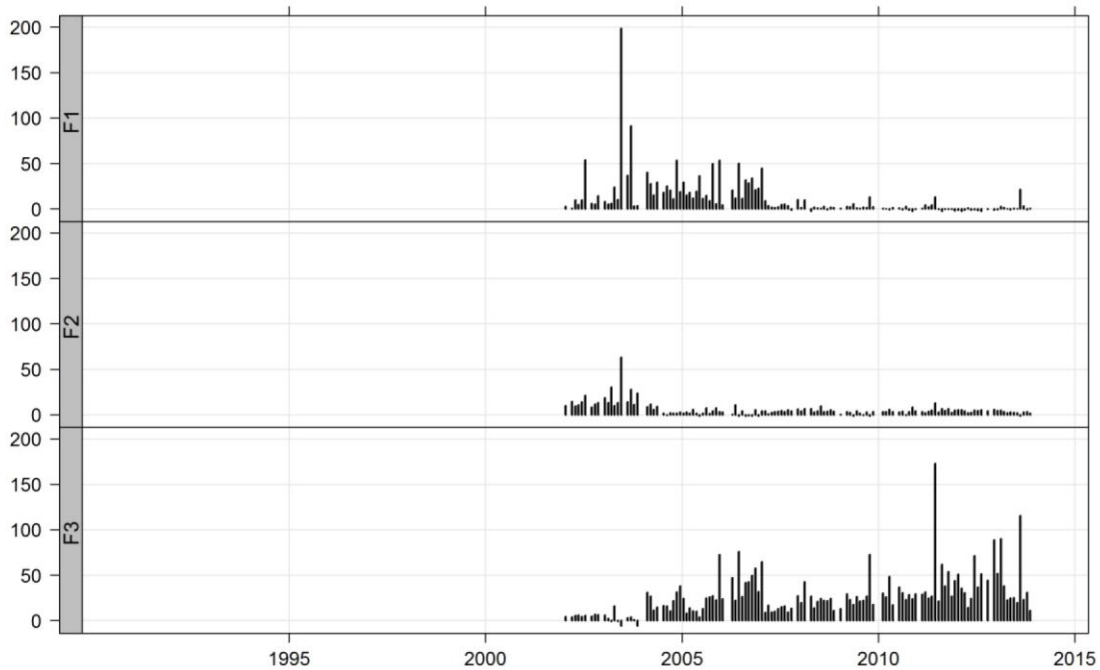
Beitrag zum WHO<sub>2005</sub>-TEQ



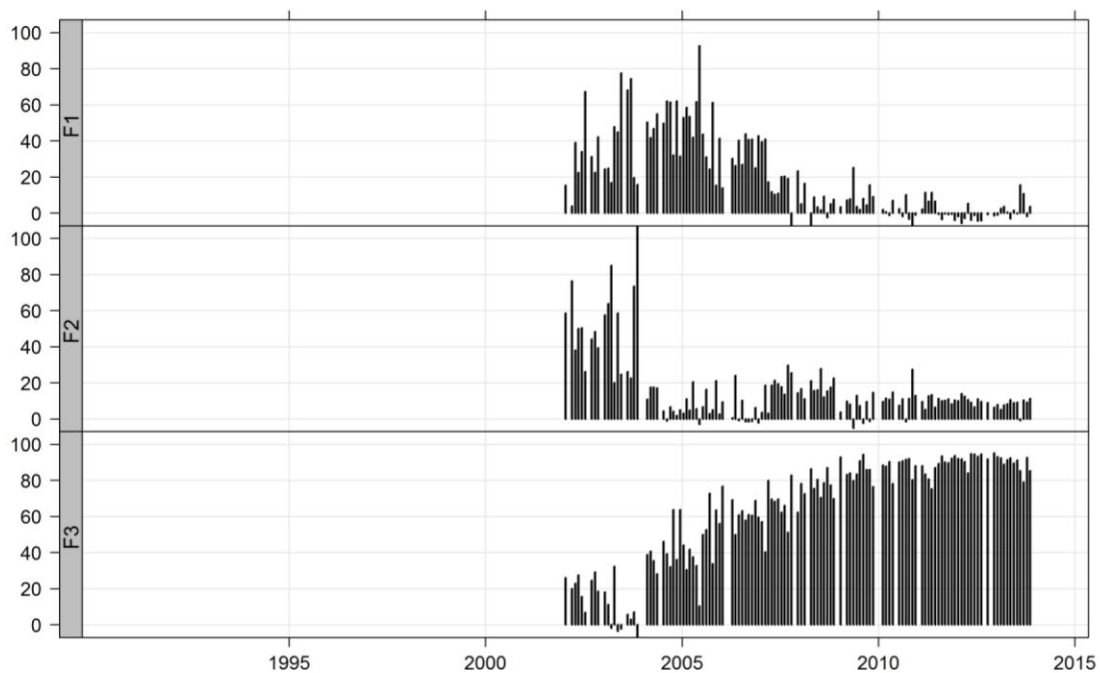
Interessant ist die zeitliche Entwicklung der diesen Faktoren zugewiesenen Faktorbeiträge, die in Abbildung 97 dargestellt ist. Bei einer insgesamt annähernd konstanten Gesamtbelastung erkennt man eine gegenläufige Entwicklung mit abfallenden Beiträgen für die Faktoren NW20-F1 und NW20-F2 und einem ansteigenden Trend des für die TEQ-Belastung (gesamtzeitraum) zweitwichtigsten Faktors NW20-F3. Besonders deutlich wird dies aus der Auftragung der relativen Faktorbeiträge (Abbildung 97, unteres Diagramm).

Abbildung 97: PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der Faktorbeiträge als Depositionswert und als relativer Anteil an der Gesamtdeposition für den Messort NW\_20 (Simmerath, Eifel)

Faktor-, „Deposition“ (ng/m2d)



Relative Anteile der Faktor-, „Deposition“

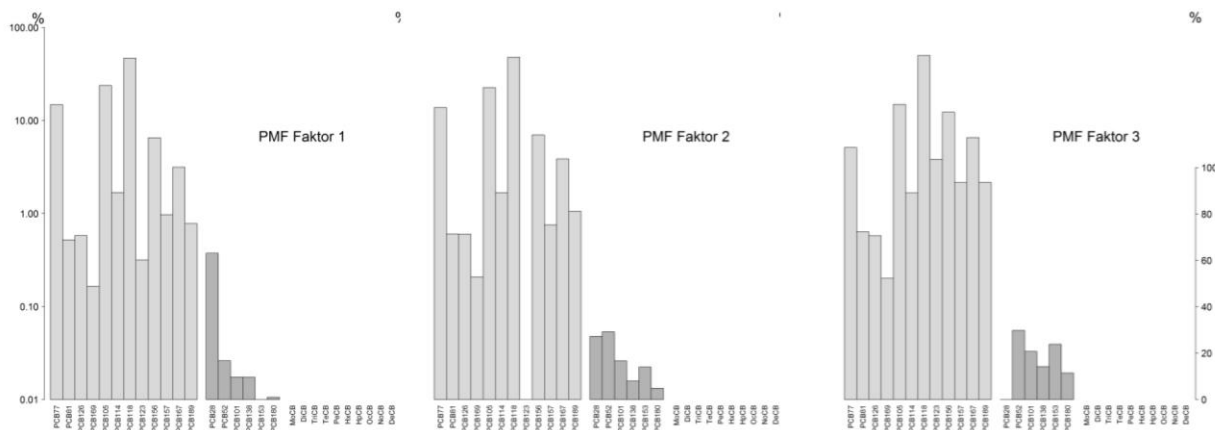


### PMF-Modellierung ST\_18 (Zartau)

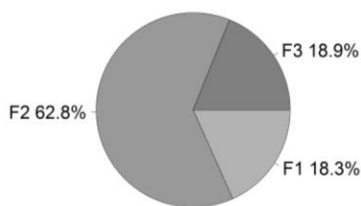
Die Messdaten vom Messort Zartau umfassen lediglich dl- und Indikatorkongenere, sind aber dafür vollständig und bedürfen keiner Imputation. Der erweiterte Scree-Plot weist lediglich zwei von Zufallsmodellen unterscheidbare Faktoren aus, wegen der Mindestanzahl der EPA-PMF wird daher ein 3-Faktormodell erstellt.

Die Faktorprofile und Informationen zu ihren quantitativen Anteilen an der Gesamtbelastung (modellierte PCB-Masse =97,9% des Inputs) bzw. WHO<sub>2005</sub>-TE sowie die saisonale Aufteilung der Faktorbeiträge sind Abbildung 98 zu entnehmen. Daraus geht hervor, dass die Toxizität durch den Faktor F1 mit dem geringsten Anteil an der PCB-Gesamtdeposition dominiert wird. Saisonal zeigt dieser Faktor etwas höhere Sommer-Anteile als die anderen Faktoren, wobei insgesamt keine saisonale Dominanz der Anteile eines Faktors zu verzeichnen ist.

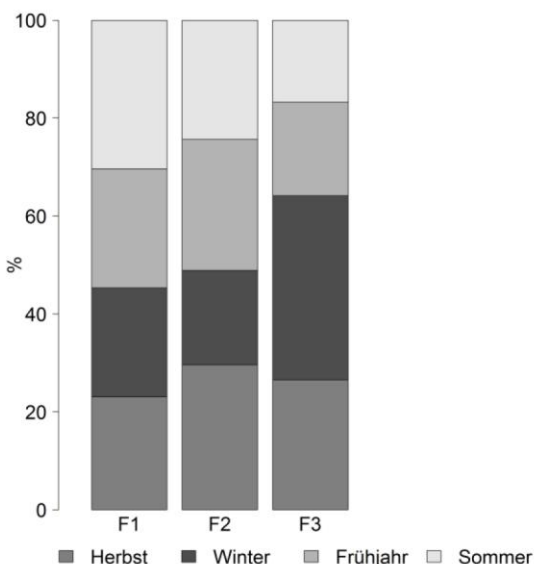
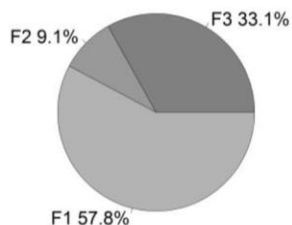
Abbildung 98: PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Ergebnisse der PMF-Analyse für den Messort ST\_18 (Zartau)



#### Beitrag zur Gesamtkonzentration:

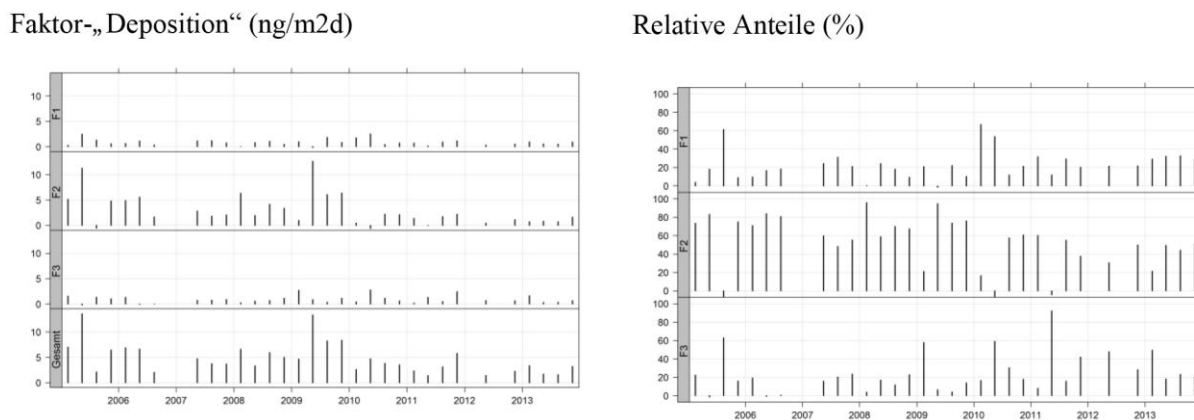


#### Beitrag zum WHO<sub>2005</sub>-TEQ:



Der zeitliche Verlauf der Faktor-„Depositionsraten“ bzw. ihrer relativen Anteile (vgl. Abbildung 99) zeigt eine geringe abnehmende Tendenz für den PCB-massendominierenden Faktor ST18-F2, während sich für die beiden anderen Faktoren keine zeitliche Veränderung feststellen lässt.

Abbildung 99: PCB-Deposition (ländliche und ländlich stadtnahe Standorte); Zeitreihen der Faktorbeiträge als Depositionswert und als relativer Anteil an der Gesamtdeposition für den Messort ST\_20 (Zartau)



### Vergleich der PMF-Faktorprofile für NW\_20 (Simmerath) und ST\_18 (Zartau)

Eine Clusteranalyse der insgesamt sechs Faktoren, die für die Daten der Messorte NW\_20 bzw. ST\_18 erhalten wurden, ergab lediglich einen Cluster, in dem je ein Faktor für beide Messorte gruppiert ist. Die Aitchison-II-Distanzen zwischen diesen Profilen liegen bei 1,4 bis 3,6 für die dl-Kongeneren und 1,6 bis 5,1 für die Indikator-Kongeneren. Dabei gehören die jeweils minimalen Distanzen nicht zur selben Faktorpaarung. Die Ähnlichkeit zwischen den Faktorprofilen der beiden Messorte ist somit gering.

### Schlussfolgerungen PCB-Deposition (ländliche und ländlich-stadtnahe Standorte)

Für die PCB-Deposition an quellfernen Messorten gilt wiederum, dass der verfügbare Datenbestand trotz der umfangreichen in diesem Projekt durchgeführten Ergänzungen (längere Zeitreihen aus NW und ST) sehr limitiert ist. Die explorativen Datenanalysen zeigten, dass

- ▶ es trotz der aufwändigen Datenprüfung und Qualitätssicherung in fast allen Datengruppen weitere auffällige Messwerte gibt, die z.B. einzelne Clustergruppen bilden oder sich im Hauptkomponentendiagramm vom Gros der Daten separieren und nachträglich eliminiert werden mussten,
- ▶ die medianen Profile für die unterschiedlichen Regionen sich überwiegend merkbar bis deutlich unterscheiden, wobei sich allerdings keine klare regionale Verteilung abzeichnet (Profilähnlichkeit NI mit ST, NW mit UBA ),
- ▶ sich insbesondere auch die Daten der beiden Langzeit-Messreihen aus NW und ST in ihrer Zusammensetzung signifikant unterscheiden,
- ▶ es daher nicht möglich ist, ein typisches für quellferne Regionen in Deutschland bzw. auf Regionen ohne eigene Messwerte übertragbares gültiges Referenzprofil abzuleiten,
- ▶ auch die PMF-Faktoranalyse der Messreihen aus Sachsen-Anhalt und NRW überwiegend Faktorprofile hervorbringt, die unterschiedlich sind.

Eine ausführliche Analyse der Daten aus NW ergab weiterhin, dass sich die PCB-Profile dort in unterschiedlich langen Phasen chronologisch verändert haben, wobei insbesondere die Anfangsphase der Messungen vermutlich durch analytische Probleme bedingt durch extrem geringe Depositionswerte auffällt. Ebenso grenzen sich die letzten verfügbaren Messwerte aus dem Jahr 2013 sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch durch den fallenden Trend der Depositionswerte von den bisherigen Daten ab.

### 12.1.5 Zusammenfassung der Datenanalyse für quellferne Messorte (LH/LS-Kategorien)

Zusammenfassend lässt sich für quellferne Messorte über den Eintrag von PCDD/F und PCB feststellen, dass

- ▶ es generell nur wenige Messreihen mit Langzeitbeobachtungen gibt, die Aufschluss über den Trend der Belastungen bieten.
- ▶ einige dieser Messreihen Mitte des letzten Jahrzehnts eingestellt wurden, so dass z.B. für die PCDD/F-Immission im quellfernen Raum deutschlandweit keine aktuellen Daten für die vorliegende Studie verfügbar waren. Sowohl der zuletzt bis etwa 2005 beobachtete Trend als auch die zuletzt in Niedersachsen 2008/2009 stichprobenartig erhobenen Immissionswerte lassen aber die Vermutung zu, dass die PCDD/F-Immissionskonzentration in ländlicher Umgebung abseits von direkten Quelleinflüssen weiterhin auf geringem Niveau bei ca. 5-25 pg WHO-05 TE/m<sup>3</sup> liegt. Dies ist vergleichbar mit Werten, die z.B. auch in ländlicher Umgebung im Vereinigten Königreich (Katsoyannis, et al. 2010) und in den USA (Cleverly, et al. 2007) gefunden wurden.
- ▶ die Kongeneren- und Homologenprofile der an verschiedenen Messorten erhobenen PCDD/F-Immissionsproben sich als generell ähnlich genug erwiesen haben, um ein „Hintergrund“-Referenzprofil definieren zu können. Dieses wurde aus dem umfangreichsten, in Hessen zwischen 1990 und 2006 erhobenen Datenbestand abgeleitet. Dieses Referenzmuster kann z.B. für punktuelle Vorbelastungsmessungen oder Evaluation von Zusatzbelastungen von Anlagen, die PCDD/F emittieren könnten hilfreich sein.
- ▶ die Datenlage für PCDD/F-Depositionen insgesamt besser ist als für die PCDD/F-Immissionen. Längere Messreihen existieren für HE, NW und ST. Nur die letzten beiden werden allerdings aktuell noch weitergeführt. Die Zusammensetzung der PCDD/F-Deposition an quellfernen Messorten differiert z.T. erheblich. Dies schlägt sich in erster Linie in den Werten für die Gesamt-PCDD/F-Deposition nieder (NW zu NI bzw. ST ca. 10-15 fach höher), während die TE-bewertete Deposition (nach WHO 2005) am Messort in NW ca. 2fach bis 5fach über den anderen Regionen liegt. Die PCDD/F-Deposition in NW ist somit nicht repräsentativ für andere quellferne Standorte.
- ▶ die Informationslage im Hinblick auf die PCB-Immission erheblich schlechter ist als für PCDD/F. Existierende, aber ebenfalls seit fast 10 Jahre eingestellte Langzeituntersuchungen umfassen lediglich Werte für Homologensummen, die nur wenig Rückschluss auf die Belastung mit den für die Toxizitätsbeurteilung relevanten dl-Kongeneren zulassen. Die jüngsten im hier bearbeiteten Datenbestand Messungen der dl-Kongenere waren für 2008/2009 und niedersächsische Messorte verfügbar. Das Konzentrationsniveau war dabei vergleichbar mit dem der PCDD/F; allerdings enthalten die Messreihen einige deutlich erhöhte Einzelwerte, die sich im PCB-Profil nicht von den anderen Proben unterscheiden. Ob dies lediglich Konzentrations-Ausreißer sind, oder ein Beispiel für sporadisch auftretende Episoden höherer Belastung, ließ sich angesichts der wenigen Werte und fehlender Vergleichsmessungen nicht beurteilen.  
In der Zusammenschau aller Messdaten ergab sich kein klares Bild einer regionalen oder zeitlichen Differenzierung der PCB-Zusammensetzung. Ein Referenzprofil wurde dennoch nicht definiert, da die Datenabsis hierfür nicht als ausreichend angesehen wurde.
- ▶ es analog zu den PCDD/F mit den aktuell weitergeführten Langzeitmessreihen aus NW und Sachsen-Anhalt mehr Informationen für PCB-Depositionen gibt als für die PCB-Immissionen. Auch hier war eine Sonderstellung der NW-Messwerte sowohl der Höhe wie der Zusammensetzung nach erkennbar. Ein generell anwendbares Referenzprofil konnte damit nicht abgeleitet werden.

Zu den im Hinblick auf eine Identifizierung möglicher Quellen durchgeführten Faktoranalysen mittels Positiv-Matrix-Faktorisierung (PMF) ist festzustellen, dass

- ▶ diese nur für Datensätze mit einem hinreichenden Datenumfang durchgeführt werden konnten. Im Fall der PCDD/F-Immissionen waren dies die Messungen aus Hessen, die ein in sich konsistentes Bild ergaben mit drei Faktorprofilen, von denen zwei mit hoher Ähnlichkeit sowohl in Modellen für einzelne Messorte als auch im kombinierten Gesamtdatensatz errechnet wurden. Einer dieser

Faktoren, insbesondere gekennzeichnet durch hohe OCDD-Anteile im Homologenprofil, dominiert sowohl die Gesamt-PCDDF-Immissionen als auch den damit verbundenen TEQ-Eintrag (Durchschnitt ab 2001 ca. 60%) und weist überwiegende Aktivität im Winter und nur geringe Beiträge im Sommer auf;

- ▶ ein Vergleich dieser für Hessen abgeleiteten Immissions-Faktoren mit entsprechenden PCDDF-Depositionsfaktoren aufgrund von Problemen mit der Datenqualität der hessischen Depositionsdaten nicht möglich war;
- ▶ die PMF-Analysen somit nur mit den PCDD/F-Depositions-Messreihen aus NW und Sachsen-Anhalt durchgeführt werden konnten. Zwar erwies sich auch in diesen Modellen OCDD als dominantes Homolog, aber ansonsten bestand zwischen den für diese Messorte abgeleiteten Faktoren keine nennenswerte Übereinstimmung in den Faktorprofilen;
- ▶ für den NW-Datensatz ein in den letzten Jahren leicht ansteigender Trend eines bis dahin nur wenig beitragenden Faktors resultierte. Dieser Faktor ist durch höhere Anteile niederchlorierter Kongenere- und Homologen charakterisiert. Gleichzeitig zeigte das Modell einen Rückgang des dominanten, im wesentlichen durch hochchlorierte Komponenten gekennzeichneten Faktors;
- ▶ für die Immissions-Einträge von PCB keine PMF-Analysen durchgeführt werden können, da selbst wenn mehrere Messorte zusammengefasst werden, die notwendige Datenqualität (Fehlwerte, Anteil Bgn-ersetzer Werte) nicht erreicht wird;
- ▶ mit den PCB-Depositionsdaten aus NRW das im Hinblick auf die Frage möglicher Änderungen im Eintrag von PCDD/F und PCB interessanteste PMF Ergebnis erhalten wurde. Hiermit konnten drei Faktoren aufgelöst werden, die z.T. einen zeitlich gegenläufigen Trend aufweisen. Dabei zeigt der Faktor, der insgesamt mit knapp 40% (Durchschnitt der gesamten Messreihe) am stärksten zum TEQ-Eintrag beiträgt, bis zum Jahr 2012 einen kontinuierlichen Anstieg, in 2013 ist ein leichter Rückgang zu beobachten. Da keiner der Faktoren einen saisonalen Schwerpunkt aufweist, sind die zu Grunde liegenden Quellprozesse mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht an saisonal variable Aktivitäten gekoppelt.

## 12.2 Städtische Standorte „Vorstädtisch, Hintergrund VH“ und „Städtisch Hintergrund, SH“

Neben den an ländlich-quellfernen Messorten erhobenen Daten wurden auch die verfügbaren Daten für diejenigen Standorte untersucht, die hinsichtlich ihrer Lage als vorstädtisch bzw. städtisch eingestuft worden sind. Da die Anzahl an Messorten in dieser Kategorie erheblich größer ist als für quellferne Regionen, wurde der Überblick über vorstädtische bzw. städtische Messorte zunächst separat vorgenommen.

### 12.2.1 PCDD/F Immission

#### VH-Messorte

#### Übersicht

Abbildung 100 gibt einen Überblick über die in den Arbeitsdaten enthaltenen PCDD/F-Immissionsdaten für vorstädtische Messorte. Hierfür lagen lediglich Messdaten kurzzeitiger Messkampagnen aus Bayern (1992/93 bzw. 2002/03) sowie Niedersachsen (2008/09) vor. Für den Messort BY\_01 (Augsburg, 2002/03) existierten dabei keine Daten zu PCDD/F Homologensummen.

Die Daten aus Niedersachsen (mit Messortestufungen „ländlich, stadtnah“, vorstädtisch, Hintergrund “ und Vorstädtisch, industriebeeinflusst“) enthalten einen erheblichen Anteil Bgn-ersetzter Werte, die bereits bei der Datenaufbereitung eliminiert wurden (vgl. dazu Methodenteil).

Bei der nachgelagerten Datenbereinigung anhand der Kriterien für die Höchstzahl an Fehlstellen je Teilprofile fielen dadurch ca. 50% aller Beobachtungen heraus. In den verbliebenen Datensätzen waren bei den Komponenten D1, D3 und F7 dennoch weiterhin fehlende bzw. ersetzte Werte in größerer Anzahl vorhanden, so dass diese Komponenten zusätzlich ausgeschlossen werden mussten. Angesichts dieser Datenbeschränkungen wurde zwar eine Clusteranalyse, aber keine PMF-Modellierung durchgeführt.

Die bayerischen Daten aus 1992/93 entstammen zwei unterschiedlichen Messprogrammen „Dioxinmessungen in der Umgebungsluft in Bayern“ (nachfolgend kurz „Umgebungsluft“ genannt) bzw. „Belastung der Umwelt durch atmosphärischen Eintrag von Emissionen aus einer Müllverbrennungsanlage“ (nachfolgend mit „MVA“ abgekürzt). Die acht spezifischen Messorte des letzteren Programms wurden alle dem Kürzel BY\_37 (Augsburg, Stadt) zugeordnet und mit den Buchstaben a-h gekennzeichnet.

Die medianen (mittleren) TEQ-Immissionskonzentrationen für die vier Messprogramme zeigt Tabelle 43. Dabei ist eine klare Saisonalität der Werte mit höheren Konzentrationen im Winter gegeben. Auffallend sind die erheblich höheren Belastungen im Winter, die sich aus den Daten des „MVA“-Messprogramms ergeben, im Vergleich zu den zeitgleich erhobenen Werten der „Umgebungsluft“-Kampagnen. Dem entgegengesetzt sind die durchschnittlichen Immissionen im Sommer an den „MVA“-Messorten geringer als an den anderen bayerischen Standorten.

Dies erklärt sich sicherlich zum Teil daraus, dass die Messperiode des Umgebungsluft-Programms zwar ein ganzes Jahr umfasste, für die hier betrachtete Untergruppe der vorstädtischen Messorte (ohne Hinweis auf industrielle Belastung) keine Daten aus den Monaten Mai, Juni und Juli existieren. Dieser Unterdatensatz ist somit systematisch zu der Charakteristik der kühleren Monate hin verschoben.

Abbildung 100: PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Übersicht mit Konzentrationswerten für WHO-2005 TEQ bzw. Gesamt-PCDD/F

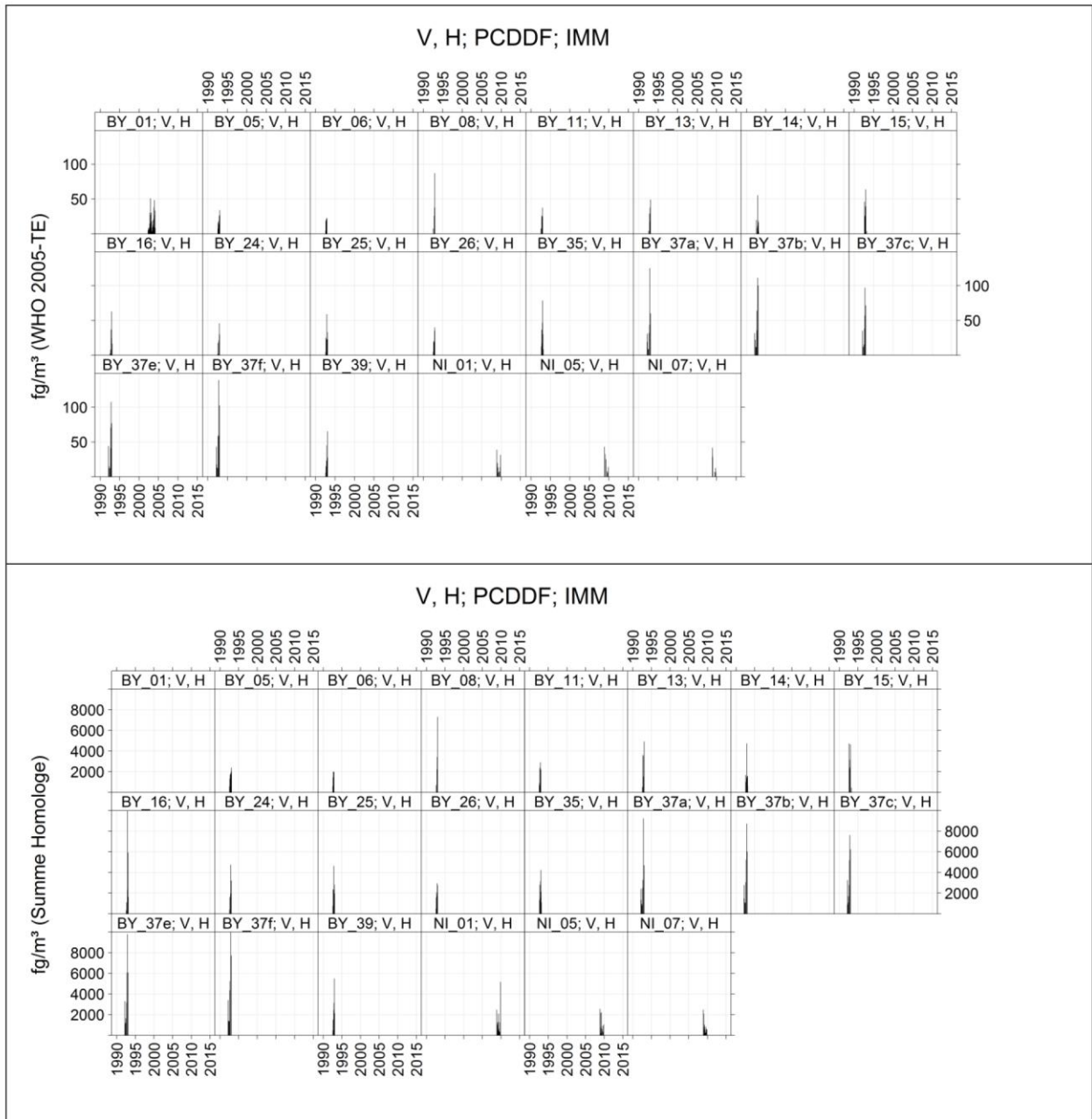


Tabelle 43: PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); WHO-2005 TEQ Durchschnittskonzentrationen (Mediane/Mittelwerte)

Mess-Programm	Messperiode	Messorte Anzahl (Land)	Sommer	Winter WHO-2005 TEQ	Gesamt
MVA	1992/93	5 (BY_37a,b,c,e,f)	13,9/19,5	61,9/67,9	35,2(44,7)
Umgebungsluft	1992/93	17 (BY)	19,3 (24,3)	23,6 (26,7)	22,6 (25,3),
Diox/PCB	2002/03	1 (BY_01)	8,4 (8,3)	28,6 (28,8)	14,2(19,0)
Niedersachsen	2008/09	3 (NI)	6,7 (9,3)	16,8/22,4	13,5(18,0)

Eine Detailbetrachtung des (nicht dargestellten) Cluster-Dendrogramms für die zusammengeführten Messwerte aller VH-Messorte zeigte, dass auf der Ebene von sechs unterschiedenen Clustern nahezu alle Daten vom Messort BY\_01, dem die Homologensummen fehlen, einen eigenen Cluster bildet, obwohl die Analyse nur bezogen auf das Kongeneren-Profil erfolgte. Insgesamt spiegeln die Clustergruppen die verschiedenen Messort-Gruppen und gleichzeitig die saisonale Variabilität wieder, wobei vereinzelte Datensätze immer wieder eigentlich „fremden“ Gruppen zugeordnet sind. Angesichts dieser Beobachtungen erschien es sinnvoller, die Datengruppen der vier Messprogramme jeweils separat zu betrachten.

Die Daten des Messortes BY\_01 gehören zu einem Messprogramm „Ermittlung der Immissionsbelastung durch PCDD/PCDF sowie dl PCB in Bayern“ (kurz: BY Diox/PCB), in dem zwei weitere Messorte (Grassau und Kulmbach) untersucht wurden. Diese sind als „Ländlich, stadtnah“ bzw. „Ländlich, Hintergrund“ eingestuft. Diese Teildaten beinhalten lediglich Informationen zu den Konzentrationen der PCDD/F-Kongeneren und weisen dabei einen hohen Anteil an eingebundenen BGn auf. Auf eine Analyse dieser Daten wurde daher verzichtet.

### Cluster- und PMF-Analyse Messprogramm „Umgebungsluft“, Bayern 1992/93

Abbildung 101 gibt die Ergebnisse der Clusteranalyse für das bayerische „Umgebungsluft“-Messprogramm aus den Jahren 1992/93 (Clusterbezug: Gesamt-Profil) wieder, nach vorangegangener Ausschleusung von drei Datensätzen, die einen separaten Hauptcluster bilden (Messorte BY\_24,BY\_25,BY\_26, alle vom August 1992, mit Maximalanteilen für OCDD).

Das Dendrogramm weist vier Hauptcluster auf, deren mediane Profile sich visuell kaum voneinander unterscheiden. Ein Distanzvergleich bestätigt diese weitgehende Ähnlichkeit mit Werten zwischen 1,4 und 2,1 (Gesamtprofil), 1,1-1,9 (Kongeneren) bzw. 0,4-0,9 (Homologe). Saisonal umfasst Cluster 1 überwiegend Daten aus dem Sommerhalbjahr (ohne Daten aus den Monaten Mai, Juni, Juli), während Cluster 3 und Cluster 4 nur Messungen aus dem Winterhalbjahr beinhalten. Cluster 2 ist saisonal indifferent.

Sowohl aus dem Dendrogramm, klarer aber noch aus dem MDS-Diagramm ist abzulesen, dass innerhalb der Clustergruppen eine weitere Differenzierung existiert, durch die sich einzelne Daten von der jeweiligen Mehrheit unterscheiden. Eine zusätzliche Elimination dieser Beobachtungen führte zwar zu einer Homogenisierung der Cluster, aber nur zu marginalen Änderungen der medianen Profile.

Für die vorstädtischen, nicht speziell belasteten Messorte des bayrischen „Umgebungsluft“-Messprogramms konnte somit eine weitgehende Homogenität der PCDDF-Zusammensetzung festgestellt werden.

Die Homogenität dieses Teildatensatzes führte auch dazu, dass eine Auswertung mit dem erweiterten Screeplot eine maximale Zahl von zwei sinnvoll unterscheidbaren Faktoren ergab. Dennoch wurde eine orientierende PMF-Modellierung mit der Mindestanzahl von 3 Faktoren vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 103 wiedergegeben. Von den drei Faktoren erweist sich derjenige mit den höchsten Anteilen an PCDF im Kongeneren- und Homologenprofil als dominierend hinsichtlich des Eintrags von Toxizitätsäquivalenten, während alle drei Faktoren etwa gleich stark zur Gesamt-PCDDF-Immission

beitragen. Die Faktoren F1 und F2 sind deutlich saisonal auf die kühle Jahreszeit gewichtet (erneut der Hinweis: keine Daten für Mai, Juni, Juli verfügbar).

Abbildung 101: PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für die bayrischen Messdaten des „Umgebungsluft“-Messprogramms 1992/1993

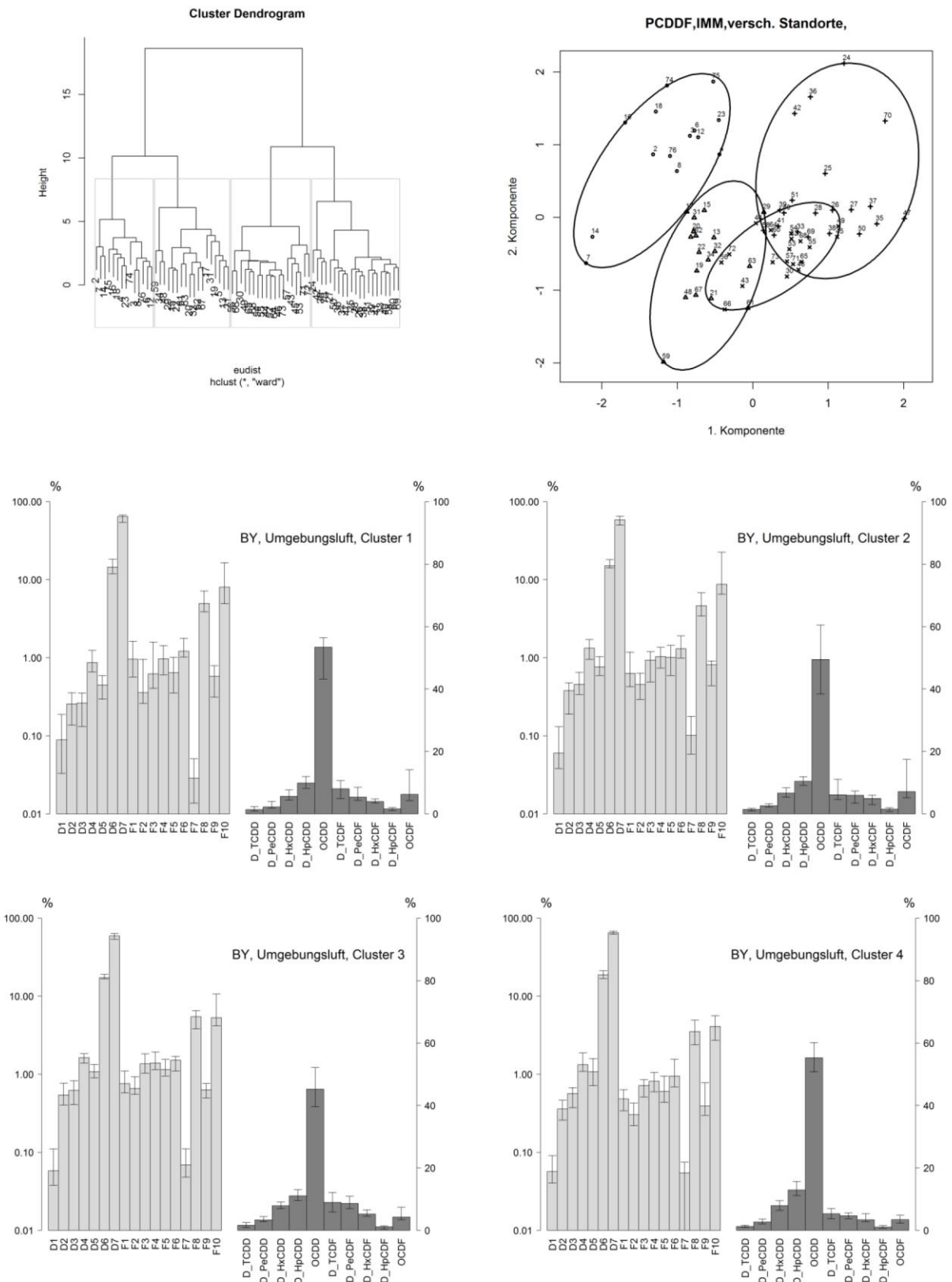
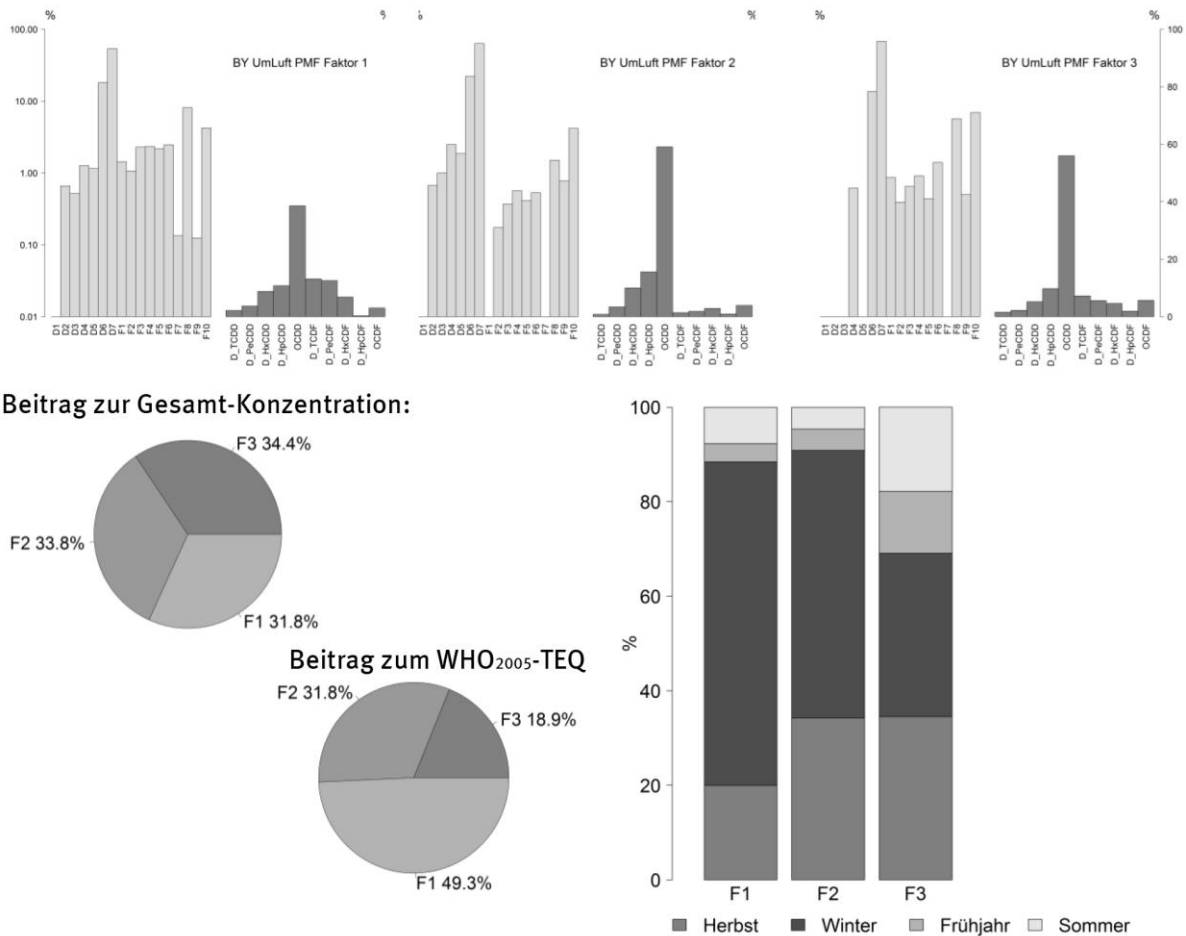


Abbildung 102: PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Ergebnis der PMF-Modellierung für die bayrischen Messdaten des „Umgebungsluft“-Messprogramms 1992/1993



### Cluster -Analyse Messprogramm „MVA“, Bayern 1992/93

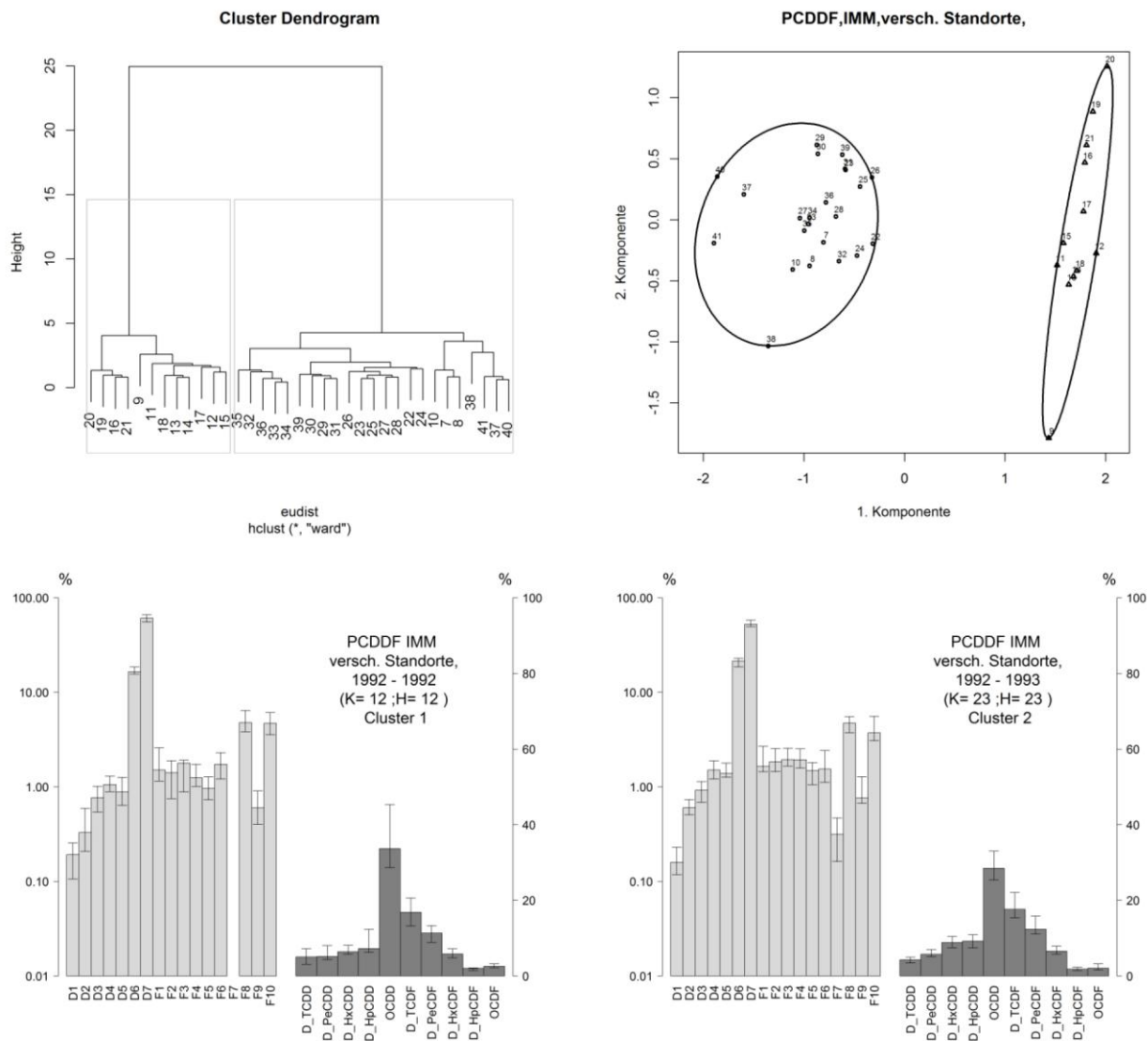
Die Clusteranalyse der Daten des „MVA“-Messprogramms wies zunächst für vier der fünf Proben vom März 1992 ein unterschiedliches Homologenprofil aus, das sich in seinem HxCDD-Anteil (>18%) deutlich von allen anderen (<12%) unterscheiden. Die fünfte Probe dieses Monats hat lediglich einen HxCDD-Anteil von 8,5%. Aufgrund dieses Befundes wurden alle Proben vom März 1992 für die weiteren Auswertungen ausgeschlossen.

Die Resultate der auf das Gesamtprofil bezogenen Clusteranalyse für die restlichen Messwerte sind in Abbildung 103 dargestellt. Bei insgesamt geringer Distanzhöhe lassen sich zwei Hauptcluster unterscheiden, deren mediane Profile sich, wie bei dem anderen Messprogramm, insgesamt sehr ähnlich sind. (Distanzen Gesamtprofil: 1,2, Kongenere: 0,9, Homologe: 0,5).

Erkennbar ist allerdings eine graduelle Zunahme des OCDD-Anteils bei gleichzeitigem Rückgang der PCDF-Anteile. Die Clusterung folgt einem saisonalen Muster. Cluster 1 umfasst im Wesentlichen Messwerte des Sommerhalbjahres (S/W=12/2), der andere ist winterbetont (S/W=8:15).

Insgesamt können auch diese Daten somit zwar als saisonal variabel, aber messortübergreifend homogen betrachtet werden. Das Screeplot-Verfahren führte bei diesem Datensatz lediglich zu einem Faktor als ausreichender Beschreibung der Datenvarianz. Eine PMF-Modellierung wurde daher nicht durchgeführt.

Abbildung 103: PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für die bayrischen Messdaten des „MVA“-Messprogramms 1992/1993

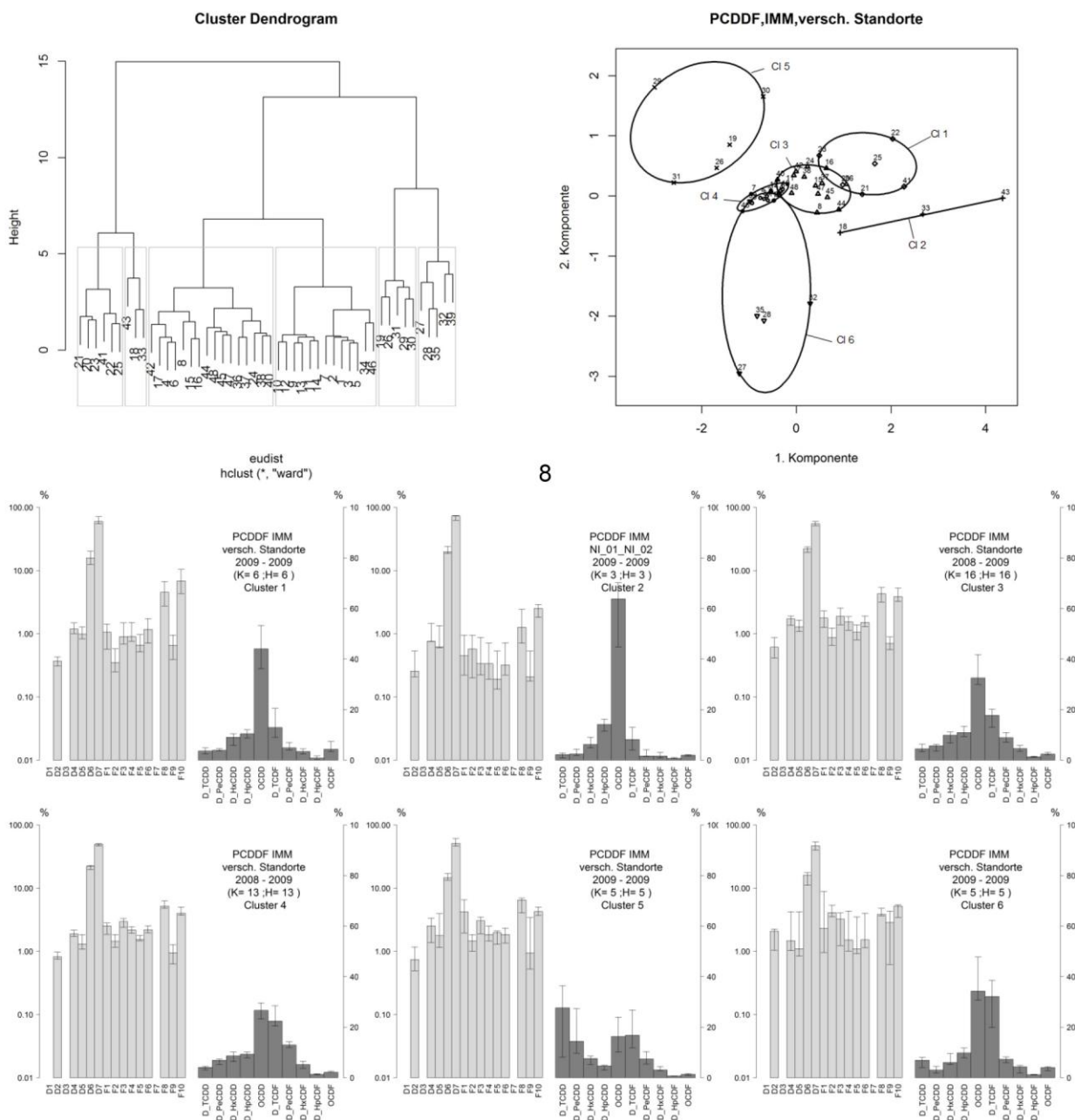


### Cluster- Analyse Messprogramm Niedersachsen, 2008/2009

Wie in der Übersicht dargestellt fielen aufgrund von einer hohen Anzahl BGN-ersetzter und fehlender Werte ca. 50% aller Beobachtungen aus Niedersachsen für die weitere Auswertung aus. In den insgesamt 46 übrigen Beobachtungen, die sich auf sieben Messorte verteilen, befanden sich auch nach komplettem Ausschluss der Komponenten D1, D3 und F7 weiterhin einige Fehlstellen. Ein Vergleich der medianen Profile, die sich aus orientierenden Clusteranalysen mit und ohne Imputation dieser Fehlstellen ableiten ließen, zeigte für fünf von sechs Clustern eine hohe Übereinstimmung (Aitchison-II-Distanzen zwischen 0,05 und 0,7). Lediglich ein Cluster hatte eine höhere Distanz von 1,5. Wegen der weitgehenden Übereinstimmung beider Ansätze wurde mit dem geringeren Grad an Eingriff in die Datenmatrix weitergearbeitet, also die Clusteranalyse ohne Imputation durchgeführt.

Das Ergebnis unterstreicht die problematische Datenstruktur. Drei Hauptgruppen lassen sich auf erhöhtem Distanzniveau in jeweils zwei Untercluster gliedern, von denen lediglich die Cluster 3 und 4 intern homogen erscheinen, während die den anderen Clustern zugeordneten Beobachtungen stärker streuen. Auffällig sind

Cluster 2, der nur drei Beobachtungen umfasst, die sich durch besonders hohe OCDD-Anteile auszeichnen, und Cluster 5 mit einem sehr von den anderen Clusterprofilen verschiedenen Homologenprofil. Die beiden Beobachtungen des Clusters 2 stammen nur von den Messorten NI\_01 (Walsrode) und NI\_02 (Jork) aus den Monaten 03 und 11 bzw. 09/2009. Das Profil des Clusters 5 vereinigt Beobachtungen mit sehr hohen TCDD-Anteilen, die an den Messorten NI\_01, NI\_03(Cuxhaven), NI\_05 (Emden) und NI\_06 (Bösel) in den Monaten 03, 06 und 08/2009 gemacht wurden. Cluster 6 schließlich erweist sich im MDS-Diagramm als Zusammenfassung weit auseinander liegender Beobachtungen. Dies ist auch bei Analyse mit Datenimputation nicht grundsätzlich anders.



8

Die Schwierigkeiten mit den niedersächsischen Daten sind sicher zu einem guten Teil (neben den in Kapitel 4.3.3.1 in Abbildung 3 dargestellten Aspekten) den insgesamt geringen Immissionskonzentrationen geschuldet, die zu einer häufigen Unterschreitung von Bestimmungsgrenzen führt. Für eine konservative

Abschätzung der Belastungssituation ist dies unproblematisch, vereitelt jedoch eine sinnvolle Auswertung auf Basis der Profilmuster.

## **SH-Messorte**

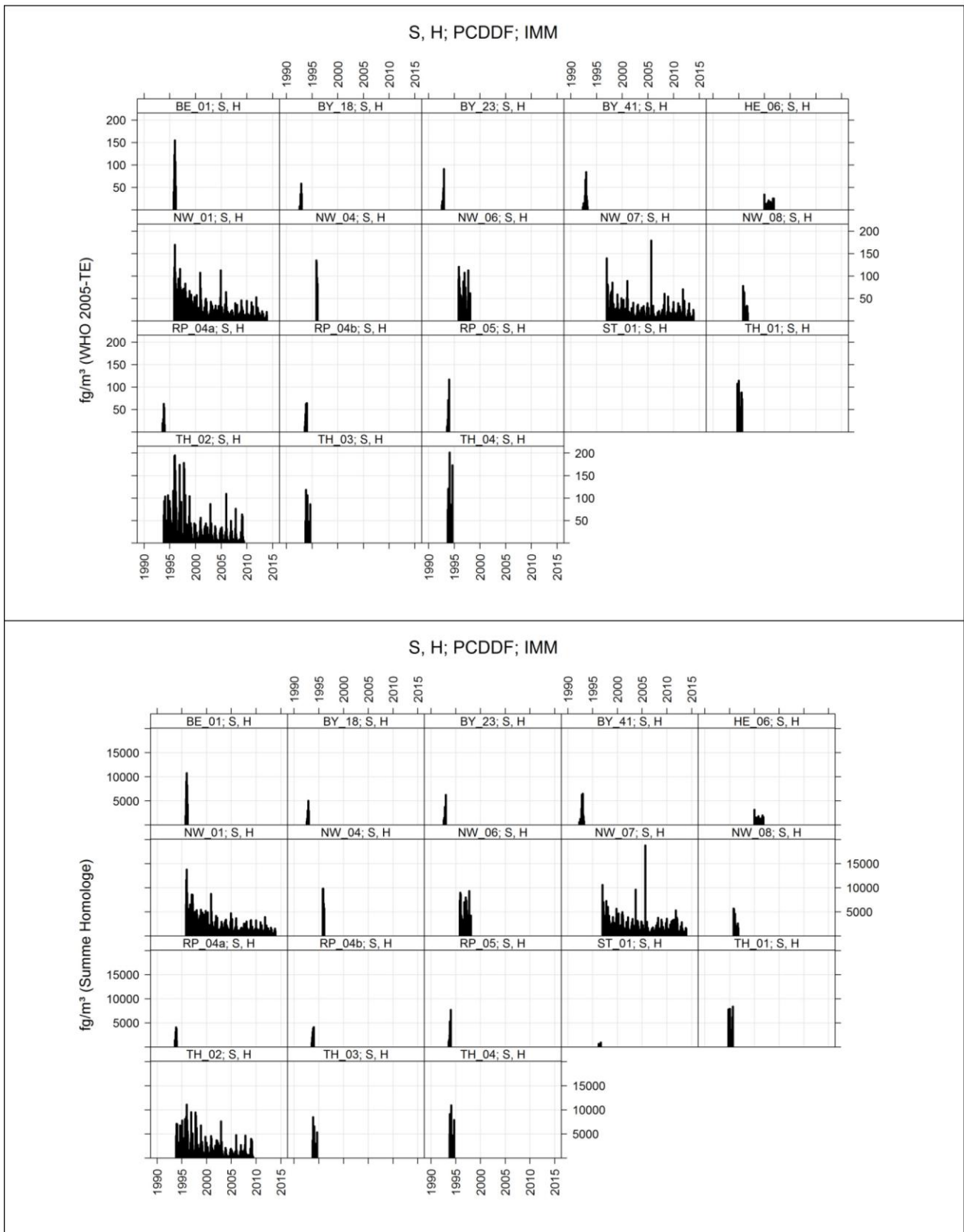
### **Übersicht**

Ein Überblick zur Belastung der in diese Kategorie fallenden Messorte ist in Abbildung 104 dargestellt. Längere Messreihen existieren für TH\_01 (Erfurt), NW\_01 (Dortmund) und NW\_07 (Essen-Vogelheim). Diesen Zeitreihen ist ein deutlich abnehmender Trend der Immissionen seit Beginn der Messungen Mitte der 1990er Jahre zu entnehmen. In den Diagrammen fallen einige „Spikes“ mit besonders hohen Konzentrationswerten auf (z.B. TH\_02-WHO-TEQ, BY\_23 Gesamt-PCDD/F). Diese und drei weitere im Rahmen von Clusteranalysen separierte Werte für die Messorte HE\_06 (Kassel), RP\_04a (Mainz Ost) bzw. BY\_41 (Nürnberg) wurden als Ausreißer aussortiert.

Ursprünglich ebenfalls als „Städtisch, Hintergrund“ eingestuft erwies sich das Kongenerenprofil der Daten aus Riesa in Sachsen (SN\_04) als stark abweichend. Die Daten aus Riesa stammen aus einer explizit quellenorientierten Untersuchung (Stahlwerk, Schrottverwertung). Der Messort SN\_04 wurde daher in der Datenbasis entsprechend auf „S, I“ umkategorisiert.

Nach dieser Korrektur boten lediglich die beiden Langzeit-Messreihen in Dortmund, Essen und Erfurt Daten, die auch nach 2006 erhoben wurden.

Abbildung 104: PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Übersicht mit Konzentrationswerten für WHO-2005 TEQ bzw. Gesamt-PCDD/F



### Durchschnittliche KH-Profile NW\_01 (Dortmund)

Aus der Zeitreihe für den Messort NW\_01 (vgl. Abbildung 104) geht ein deutlicher Rückgang der Belastungen hervor. Für jeweils ca. fünf Jahre gemittelt errechneten sich die in Tabelle 44 wiedergegebenen medianen Immissionskonzentrationen. Demnach wurden in der ca. 20jährigen Periode die Belastungen um mehr als 2/3 verringert.

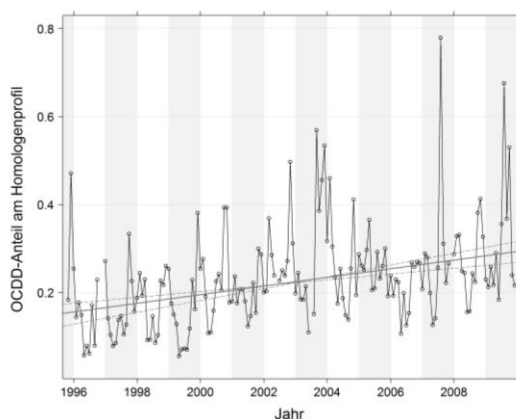
Tabelle 44: PCDD/F-Immission(städtische Messorte): zeitliche Entwicklung der Immissionsbelastung am Messort NW\_01

Datengruppe	1995-2000	2001-2005	2006-2010	2011-2013
WHO-05-TEQ (fg TE/m <sup>3</sup> )	42,3	22,0	14,5	11,1
Summe PCDD/F (fg/m <sup>3</sup> )	3432	1613	1180	950

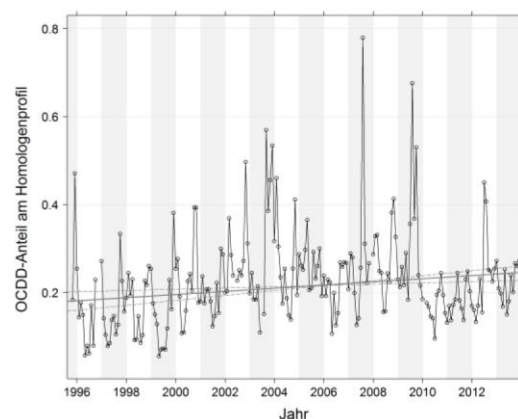
Daten inklusive der halben Bestimmungsgrenze; angegeben sind Mediane

Abbildung 106 zeigt die über diese Perioden gemittelten medianen Profile. Abgesehen von stärker variierenden Anteilen an OCDD im Homologenprofil, die zwischen 2001 und 2010 gegenüber den Perioden davor und danach erhöht sind, sind visuell keine größeren Unterschiede erkennbar. Eine detaillierte Betrachtung des zeitlichen Trends des Homologenanteils für OCDD zeigte, dass dieser bis etwa 2010 durchschnittlich um einen Prozentpunkt jährlich angestiegen ist (Abbildung 105, links), ein Wert der sich auf knapp 0,4 Prozentpunkte pro Jahr verringert, wenn man die geringeren Anteilswerte der letzten drei Jahre mit einbezieht (Abbildung 105, rechts). Ganz offenbar sinkt der OCDD-Anteilswert in der Mitte des Jahres 2010 zurück auf ein Niveau, das in etwa zu Anfang der Messreihe bestand, um dann erneut bis zum Ende des Jahres 2013 wieder leicht anzusteigen.

Abbildung 105: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Zeitlicher Trend des OCDD-Anteils am Homologenprofil



Daten bis 2009; Steigung der Trendgeraden: 0,0098/Jahr (openair, (Carslaw & Ropkins, 2012))



Daten bis 2013; Steigung der Trendgeraden: 0,0036/Jahr (openair, (Carslaw & Ropkins, 2012))

Abbildung 106: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Mediane Profile für den Messort NW\_01 für unterschiedliche Messperioden

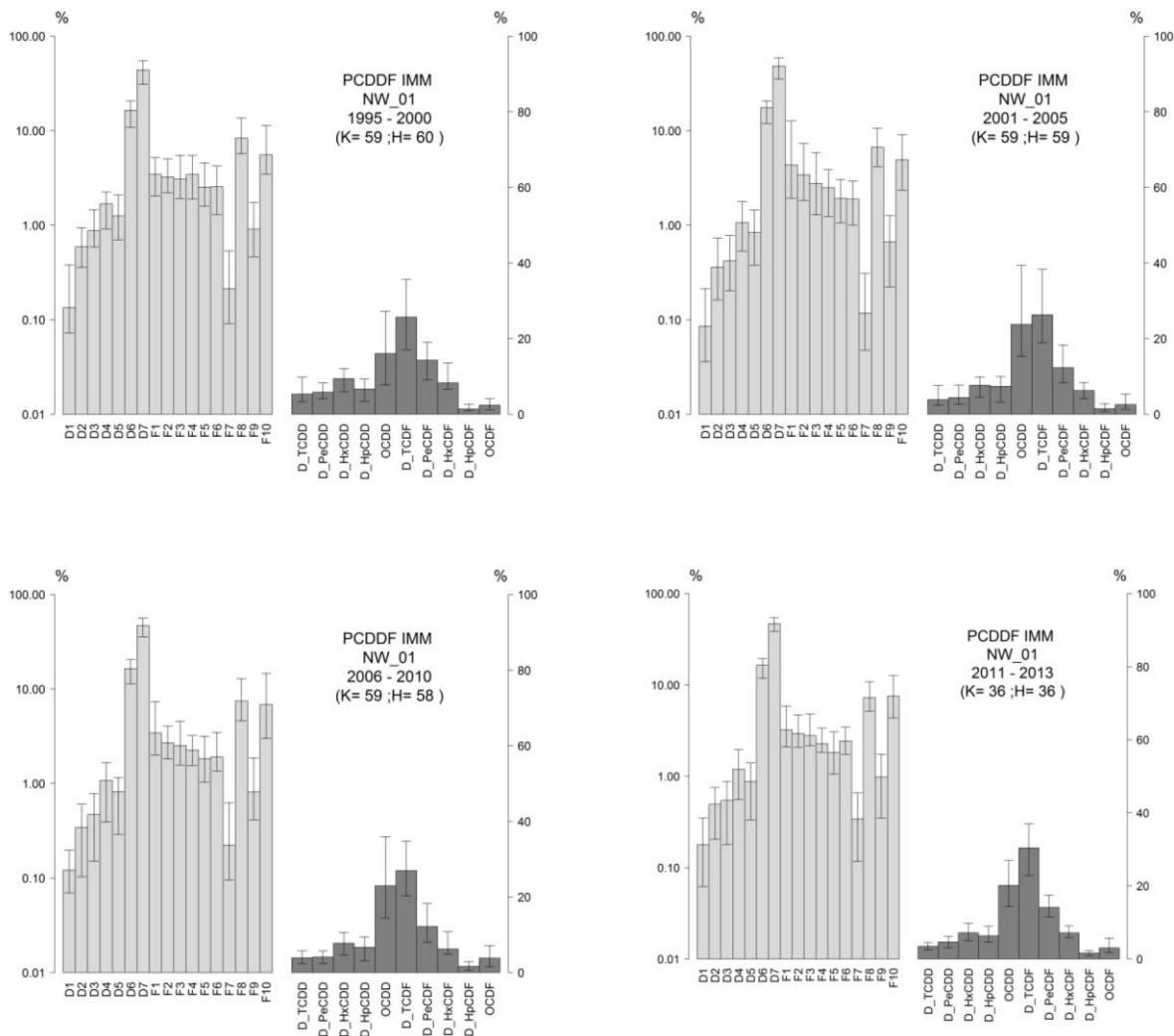
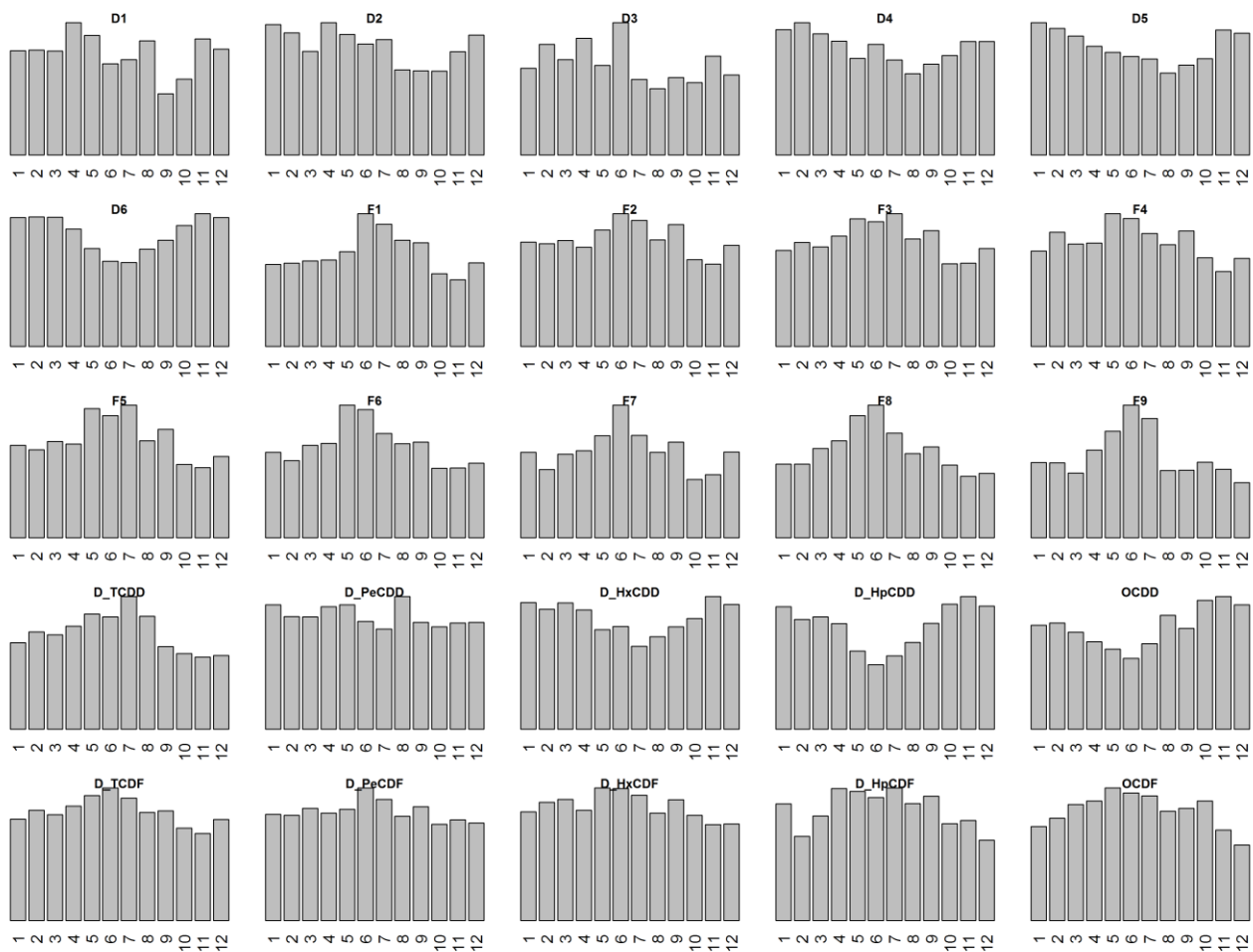


Abbildung 107 zeigt die mittleren Jahrgänge für die Anteile der PCDD/F-Komponenten in ihren jeweiligen Teilprofilen, wobei sich die Skala jeweils am höchsten Anteilswert orientiert. Während die gemessenen Konzentrationen allesamt den typischen Jahrgang mit hohen Werten im Winter und geringen im Sommer aufweisen (nicht dargestellt), ist dies für die Anteile an den Profilsommen nicht einheitlich. Die höher chlorierten PCDD-Kongeneren und -Homologe weisen zwar ebenfalls die Sommer-Depression auf, umgekehrt aber wachsen die Anteile der PCDF-Komponenten. Saisonal eher indifferent verhalten sich die niederchlorierten PCDD (D1, D2, D\_PeCDD).

Abbildung 107: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Jahrgänge der PCDD/F-Profilanteile für den Messort NW\_01 (Dortmund)



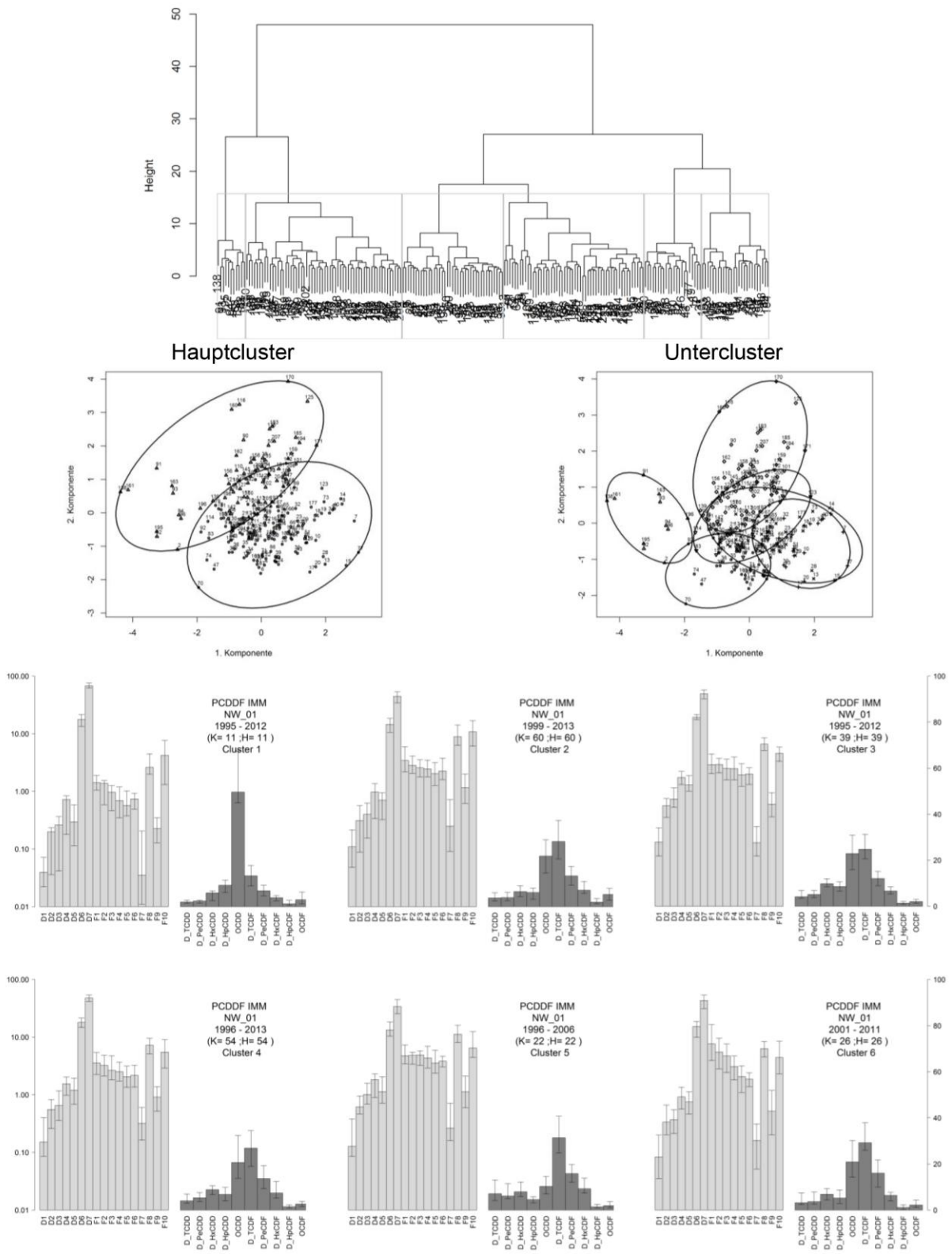
### Cluster-Analyse NW\_01 (Dortmund)

Die Cluster-Analyse für die PCDD/F-Immission ist in Abbildung 108 dargestellt, wobei jeweils ein MDS-Diagramm für die beiden Hauptcluster und für die insgesamt sechs Untercluster wiedergegeben sind.

Die Hauptcluster weisen saisonale Unterschiede auf, mit mehr Sommerwerten im Cluster 1 (S/W=53:18) und einem geringeren Überhang an Winterbeobachtungen im Cluster 2 (S/W=53:88). Ein Zusammenhang der Clusterung mit Messperioden ist nicht feststellbar.

Auffällig ist der Untercluster 1, dem das Homologenprofil mit maximalen OCDD-Anteilen (oberhalb von 60% (Kongenerenprofil) bzw. 40% (Homologenprofil) zugeordnet ist. Diese Datengruppe zeichnet sich weiterhin durch besonders geringe Anteile an F7 und F9 im Kongenerenprofil aus. Auch im MDS-Plot ist dieser Cluster klar von den anderen separiert (geringste Werte für Komponente 1).

Abbildung 108: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort NW\_01 (Dortmund)



Wie bereits den Zeitreihen der OCDD-Anteile in Abbildung 105 zu entnehmen ist, treten Ereignisse mit besonders hohen OCDD-Anteilen über die Jahre hinweg immer wieder auf. Zehn der elf in diesem Cluster

zusammengefassten Proben gehören nur zu Monaten der 2. Jahreshälfte (Juli bis Dezember), woraus sich ableiten lässt, dass die jahreszeitlich typischen Änderungen der Meteorologie für ihr Auftreten mit großer Wahrscheinlichkeit keine Rolle spielt. Zeitlich sind in diesem Cluster, bis auf einen Datensatz aus 1995, nur Proben zusammengefasst, die ab 2002 gewonnen wurden.

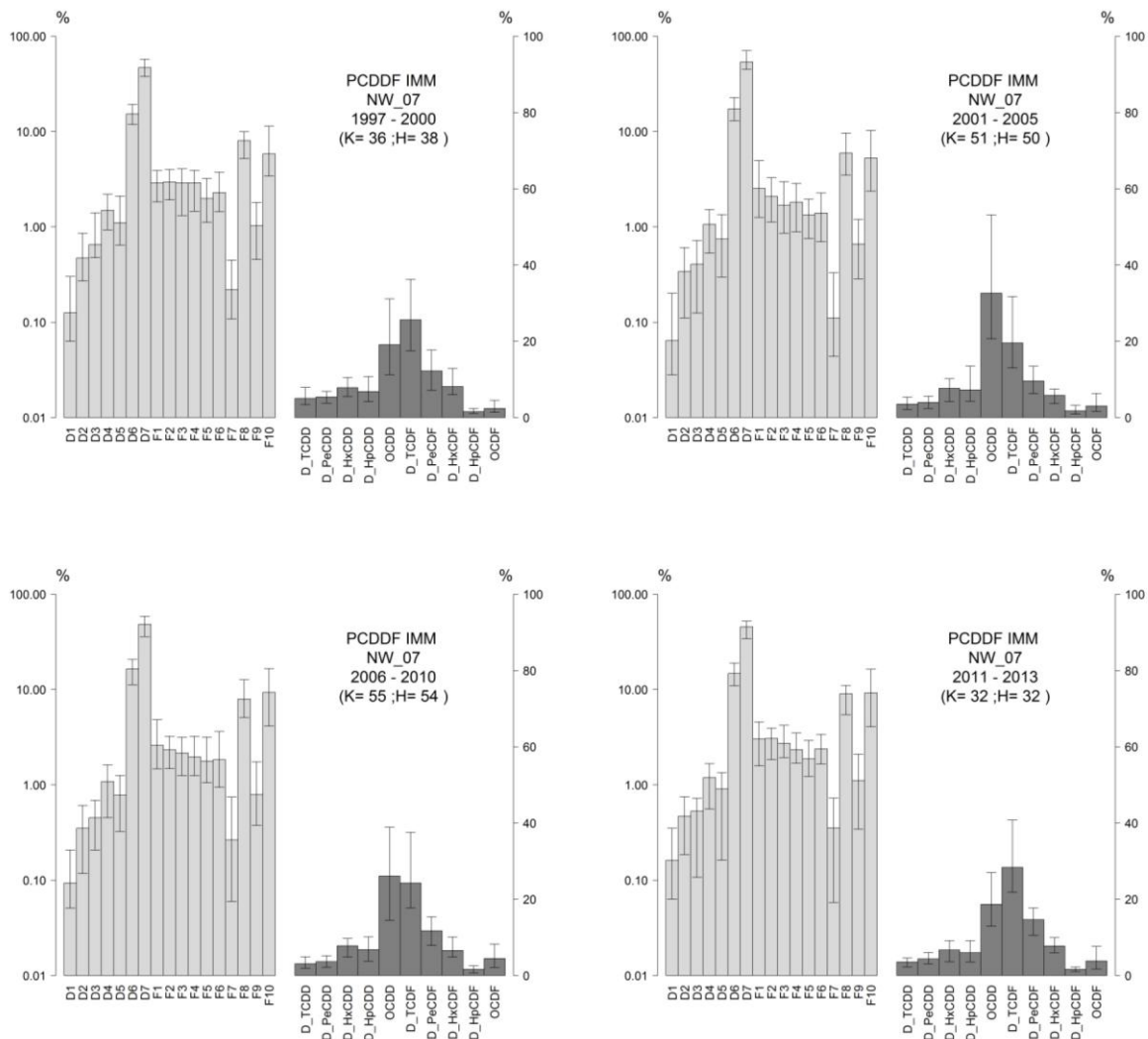
Im Unterschied zu Cluster 1 weisen alle anderen medianen Clusterprofile die höchsten Anteile im Homologenprofil bei D\_TCDF auf. Für diese Clustergruppen lassen sich saisonale Schwerpunkte erkennen: Cluster 2 und Cluster 5 spiegeln eher Daten aus dem Sommerhalbjahr (S/W=48:12 bzw. 22:0), wobei in Cluster 5 überwiegend Daten aus der Periode vor 2001, in Cluster 2 spätere Messungen gebündelt sind.

Cluster 3 und 4 enthalten Daten aus allen Jahren mit Schwerpunkt auf dem Winterhalbjahr (S/W=5:34 bzw. 10:44). Cluster 6 hat wiederum, wie Cluster 5, einen leichten Überhang auf Beobachtungen aus dem Sommer (S/W=16:10)

### Durchschnittliche KH-Profile NW\_07 (Essen-Vogelheim)

Nach Entfernung von 3 Konzentrationsausreißern (01/1997; 09/2003; 09/2005) werden analog zur Vorgehensweise für den Messort Dortmund die durchschnittlichen KH\_Profile auch für Essen-Vogelheim in Fünfjahresabschnitten ermittelt. Auch in diesem Fall ist die für Dortmund beobachtete Variation des OCDD-Anteils im Homologenprofil vorhanden, wobei der Anteil bis etwa 2004 ansteigt und dann bereits wieder abfällt.

Abbildung 109: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Mediane Profile für den Messort NW\_0/ (Essen-Vogelheim) für unterschiedliche Messperioden



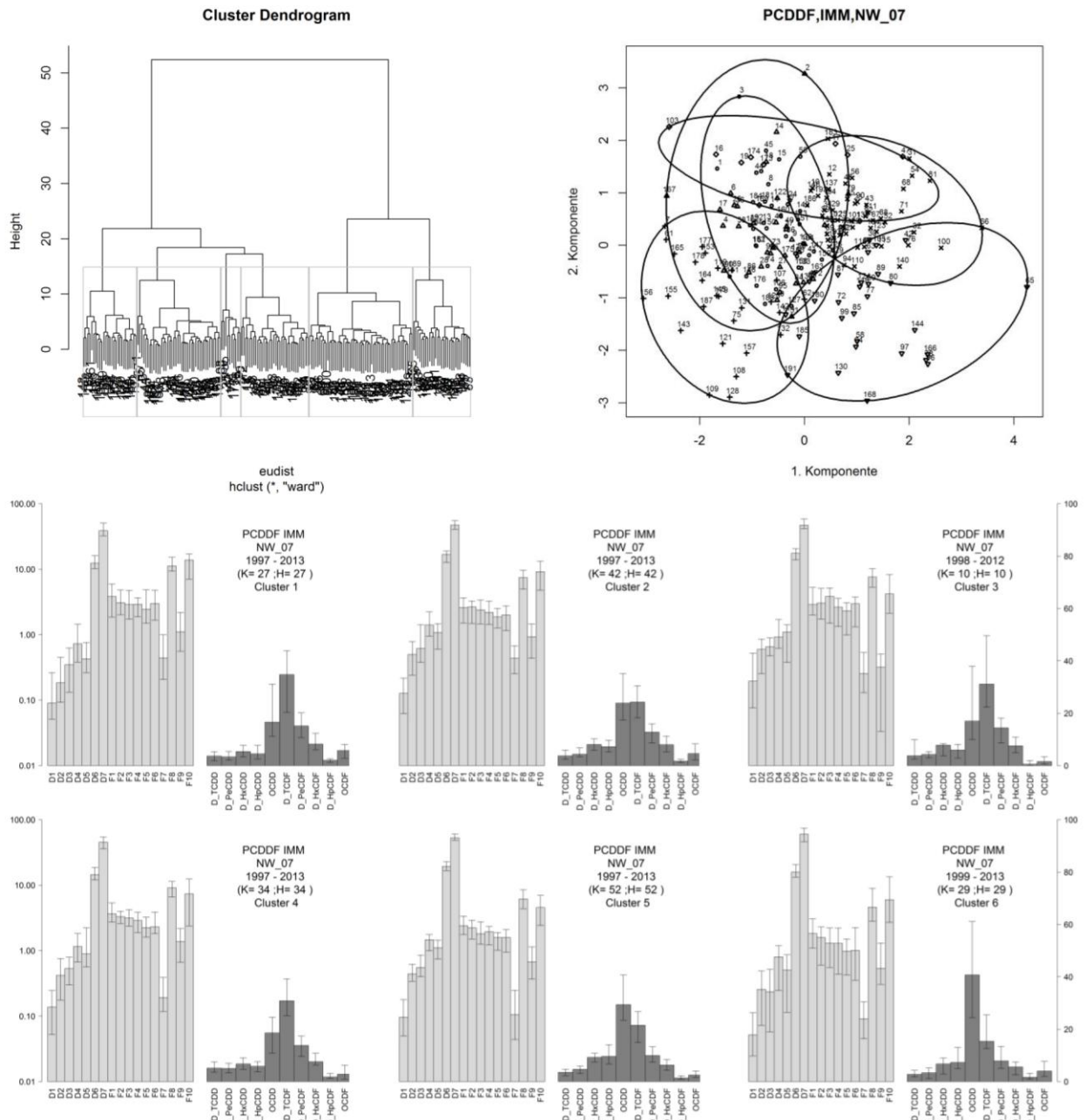
### Cluster-Analyse NW\_07 (Essen-Vogelheim)

Die Daten für den Messort NW\_07 enthalten 1,1% Fehlwerte und 5,1% durch BGN ersetzte Werte (Maximum 37,1% bei D1). Zwei Beobachtungen wurden zuvor aufgrund ihrer Extremwerte im MDS-Diagramm eliminiert (03; 04/1997). Die Ergebnisse sind in Abbildung 110 dargestellt.

Die zwei Hauptgruppen unterscheiden sich, wie an den Profilen der vier bzw. zwei Untercluster erkennbar ist, maßgeblich durch den Anteil von OCDD bzw. D\_TCDF im Homologenprofil.

Cluster 6, dessen zugeordnete Beobachtungen überwiegend im Winterhalbjahr liegen, ist durch OCDD-Anteile größer 50% im Homologenprofil gekennzeichnet. Dass dieser Cluster mit dem ersten Cluster der Dortmunder Daten korrespondiert, ist offensichtlich. Cluster 1 besitzt demgegenüber einen sommerlichen Schwerpunkt, die übrigen Cluster sind in dieser Hinsicht indifferent. Dies entspricht dem Unterscheidungsmerkmal der aus dem Dendrogramm hervorgehenden beiden Hauptcluster, die mehr Sommer (S/W=77:41) bzw. mehr Winterdaten (S/W=19:59) umfassen. Mit Blick auf die Erhebungsperiode gibt es bei keiner Clustergruppe eine klare Zuordnungsmöglichkeit.

Abbildung 110: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort NW\_0/ (Essen-Vogelheim)



### Durchschnittliche KH-Profile TH\_02 (Erfurt)

Auch in Erfurt haben sich seit Mitte der 1990er Jahre die Immissionsbelastungen erheblich verringert. Tabelle 45 zeigt die medianen Konzentrationen für TEQ bzw. Gesamt-PCDD/F, die zugehörigen medianen Profile sind Abbildung 111 zu entnehmen. Daraus geht hervor, dass auch in Erfurt Veränderungen im OCDD-Anteil am Homologenprofil erfolgt sind, wobei ein Maximum in der Periode 2001-2005 auftritt. Ein Blick in die Zeitreihe des OCDD-Anteils (Abbildung 112) zeigt jedoch, dass kein stetiger Trend vorhanden ist. Insbesondere der Versatz zu höheren Anteilen im Zeitraum 2002 bis 2006 wirft die Frage nach möglichen Ursachen auf.

Die Konzentrationszeitreihen der Homologen ab 2002 (Abbildung 113) zeigen, dass in der fraglichen Periode nicht die OCDD-Konzentration angestiegen ist, sondern Konzentrationen von niederchlorierten PCDD/F, insbesondere TCDF und TCDD, zurückgingen. Insgesamt zeigen die Konzentrationsdaten für den betrachteten Zeitraum einen plausiblen Verlauf, so dass die beobachtete Änderung der Zusammensetzung des Homologenprofils nicht als Artefakt bewertet werden kann.

Tabelle 45: PCDD/F-Immission(städtische Messorte): zeitliche Entwicklung der Immissionsbelastung am Messort TH\_02 (Erfurt)

Datengruppe	1995-2000	2001-2005	2006-2009
WHO-05-TEQ (fg TE/m <sup>3</sup> )	39,9	17,1	10,5
Summe PCDD/F (fg/m <sup>3</sup> )	2645	1167	835

Daten inklusive der halben Bestimmungsgrenze; gezeigt sind Mediane

Abbildung 111: PCDDF-Immission (städtische Messorte); mediane Profile für unterschiedliche Messperioden am Messort TH\_02 (Erfurt), Thüringen

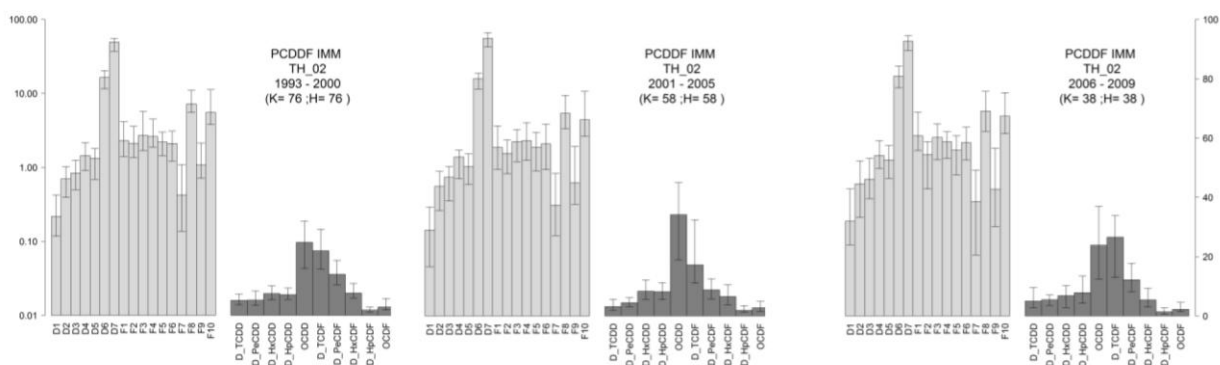


Abbildung 112: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Zeitlicher Verlauf des OCDD-Anteils am Homologenprofil am Messort TH\_02 (Erfurt), Thüringen

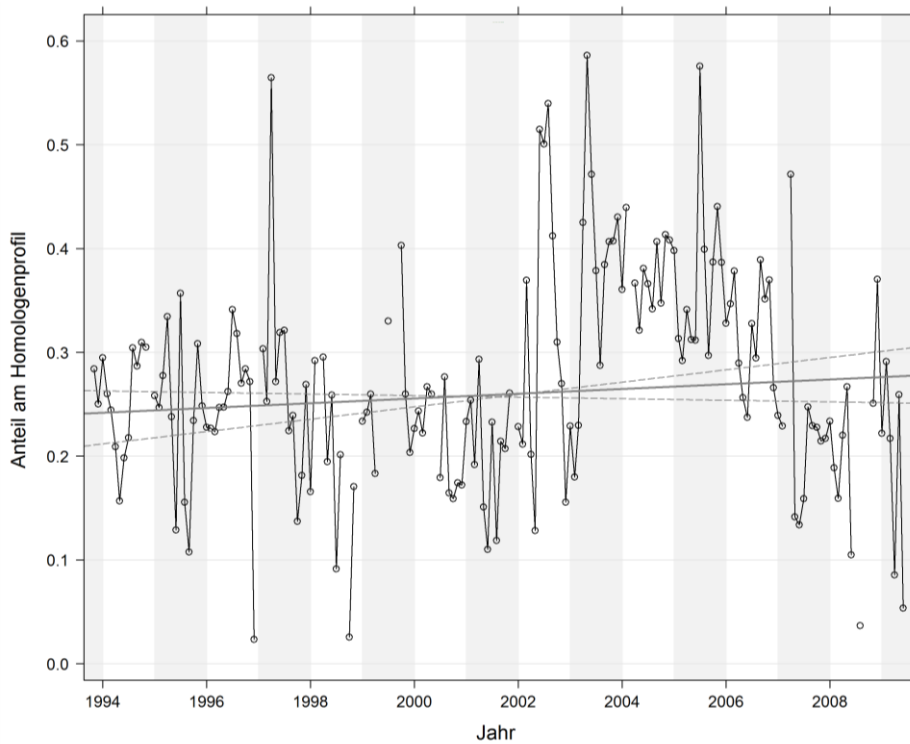
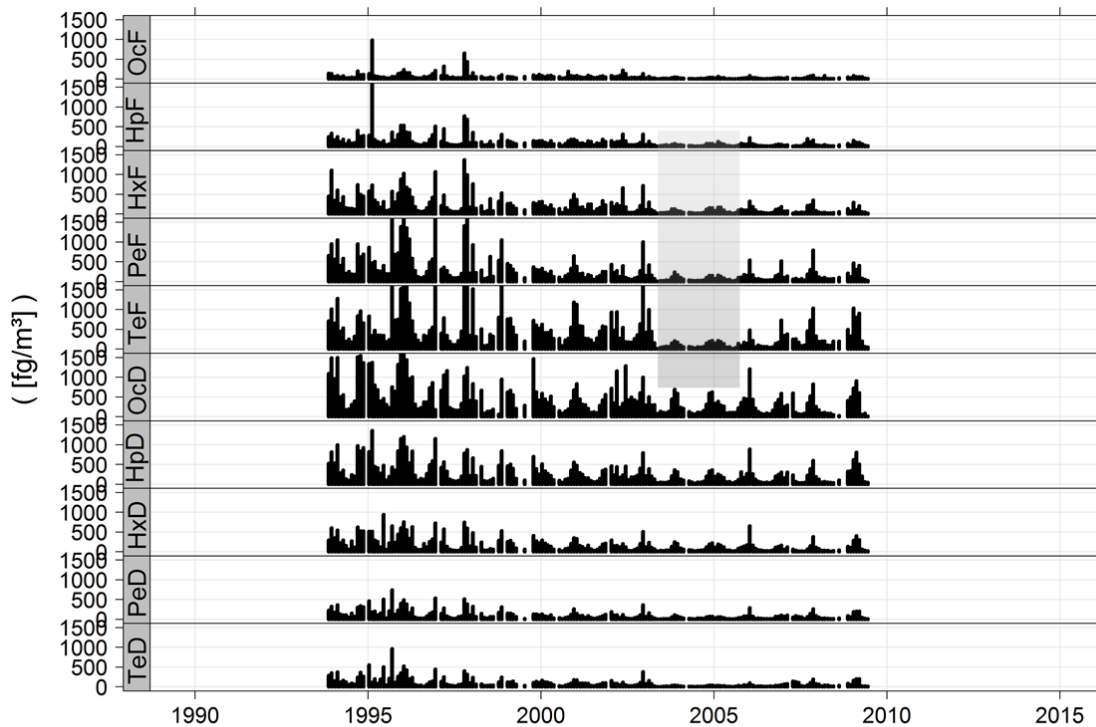
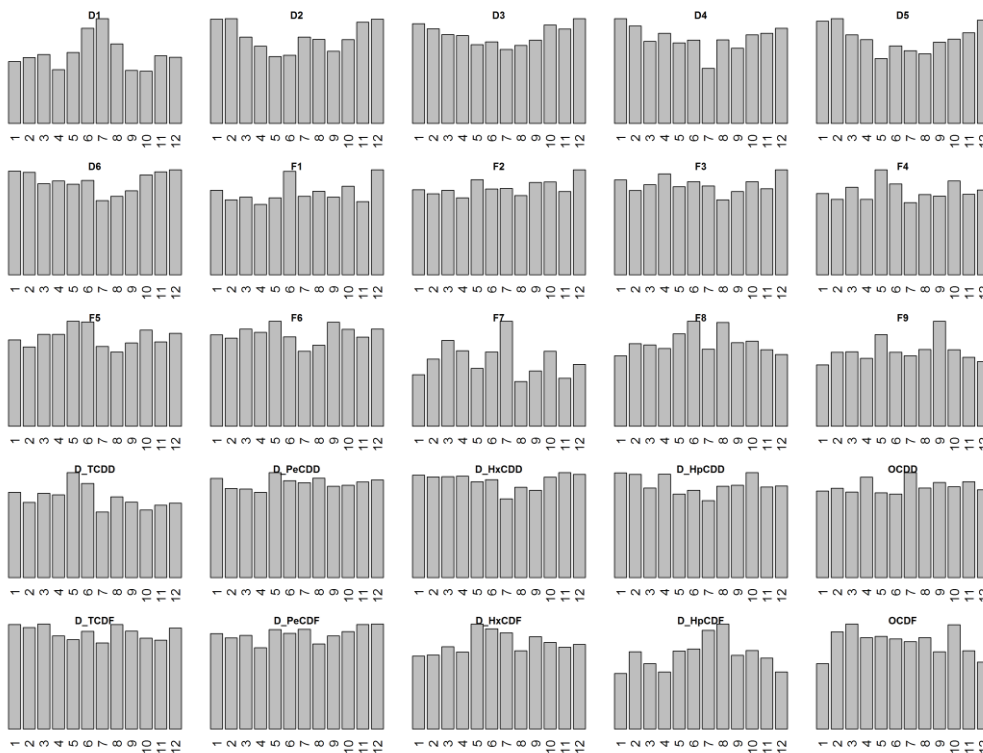


Abbildung 113: PCDDF-Immission (städtische Messorte); zeitlicher Verlauf der Homologen-Konzentrationen am Messort TH\_02 (Erfurt), Thüringen



Messwerte ggf. inklusive der halben Bestimmungsgrenze; schattierter Bereich markiert die Periode geringerer Anteile an niederchlorierten PCDD/F

Abbildung 114: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Jahrgänge der PCDD/F-Profilanteile für den Messort TH\_02 (Erfurt)



### Clusteranalyse TH\_02 (Erfurt)

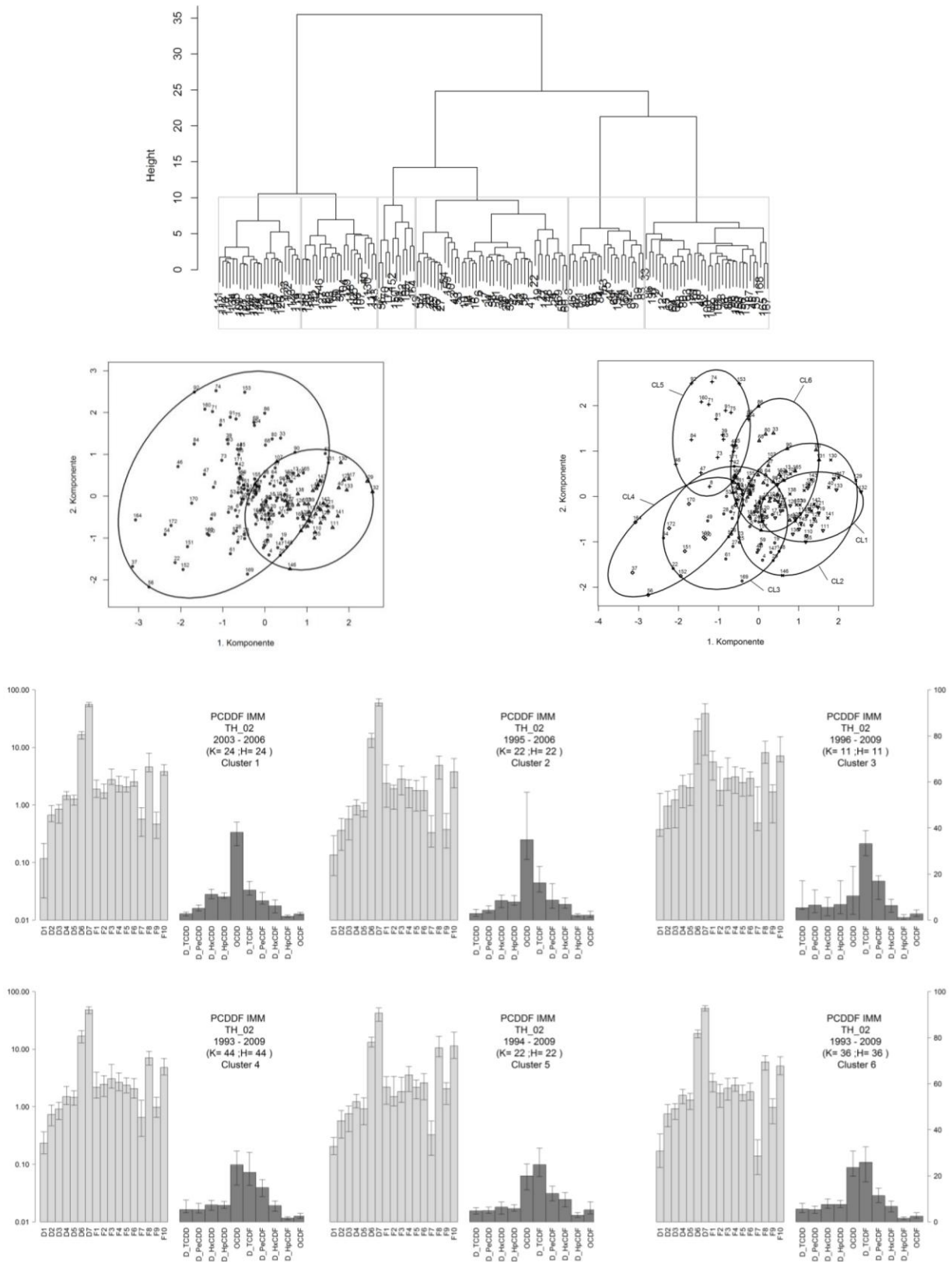
Die PCDD/F-Immissionsdaten für den Messort Erfurt weisen im Mittel 2,7% Bgn-ersetzte und 0,3% fehlende Daten auf. Letztere konzentrieren sich auf die Komponenten D1 und F7 und auf einige wenige Beobachtungen, die sich als eigener Cluster separieren. Diese Daten (07/1999; 05\_08/2000; 03\_06/2001; 07\_08\_09\_10/2002) wurden daher für die weiteren Auswertungen nicht berücksichtigt.

In Abbildung 115 sind die Ergebnisse der Clusteranalyse dargestellt, wobei wiederum jeweils ein MDS-Diagramm für die Unterteilung in zwei Haupt- bzw. sechs Untercluster gezeigt werden.

In einem der Hauptcluster (überwiegend positive Werte für Komponente 1 im MDS-Diagramm) werden genau die Beobachtungen der Jahre 2003 bis 2007 zusammengefasst, die durch den Rückgang der PCDF-Anteile zugunsten von OCDD gekennzeichnet sind. Die Unterteilung in die zwei Untercluster CL1 und CL2 ist saisonal bedingt (Cluster1: S/W=5:19, Cluster2:S/W:21:1). Insgesamt sind die Beobachtungen dieses Hauptclusters somit saisonal gleichmäßig verteilt, daher müssen für die besondere Zusammensetzung dieser Proben entweder messtechnische Gründe oder aber Änderungen der den Messort beeinflussenden Emissionsprozesse verantwortlich gewesen sein.

Aus dem MDS-Diagramm wird allerdings auch deutlich, dass die Beobachtungen der Clustergruppen CL1 und CL2 deutliche Überlappungsbereiche mit den Clustern CL3 und CL6 haben. Cluster- und MDS-Analyse liefern bezüglich einiger Beobachtungen somit widersprüchliche Ergebnisse.

Abbildung 115: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort TH\_02 (Erfurt)



## PMF-Modellierung NW\_01 (Dortmund)

Der Datensatz aus Dortmund weist im Durchschnitt nur relativ wenige Fehlstellen (1,3%, maximal 29% für D1) auf, die durch Imputierung ergänzt werden mussten. Auch der Anteil durch BGn ersetzter Werte ist relativ gering (4,6%, maximal 11,3% für F10/OCDF), so dass alle Komponenten das Einschlusskriterium erfüllen.

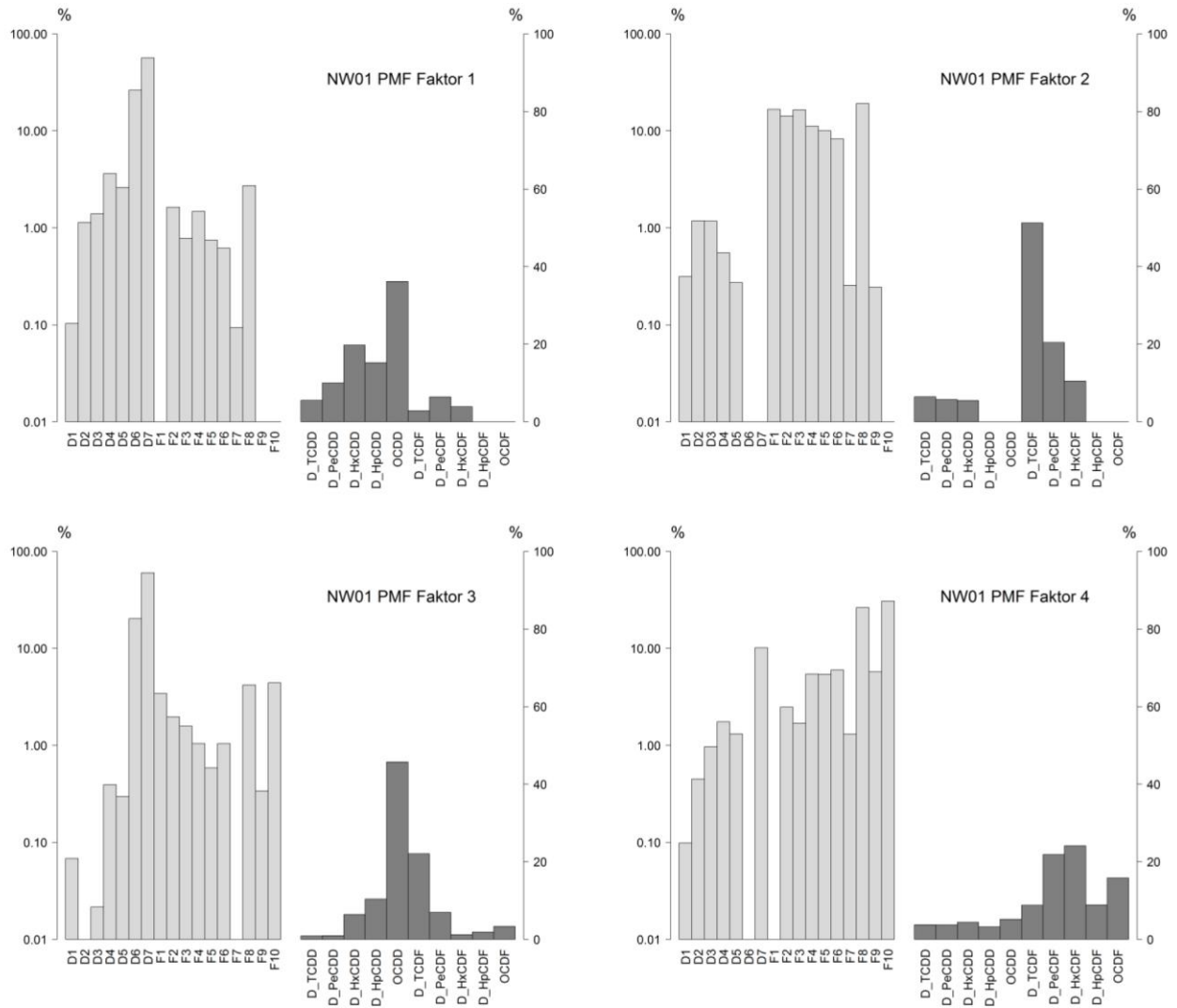
Aus der erweiterten Scree-Plot-Auswertung ging eine maximale Anzahl von 4 Faktoren hervor, die eine von einer Matrix aus Zufallszahlen unterscheidbare Varianzinformation enthalten. Das danach erstellte 4-Faktor PMF-Modell umfasst 97,5% der in den Input-Daten enthaltenen PCDDF-Gesamtkonzentration. Abbildung 116 zeigt die Profile der vier Faktoren, sowie ihre saisonale Gewichtung und mittlere Anteile an der Gesamtmission bzw. WHO<sub>2005</sub>-TEQ. Abbildung 117 gibt die Zeitreihen der modellierten Faktorbeiträge als Immissions-Konzentration bzw. rel. Anteil an der Gesamtkonzentration wieder.

Zur Immission ausgedrückt in WHO<sub>2005</sub>-TEQ trägt der Faktor NW01-F2 am stärksten bei, gefolgt von NW01-F1, welcher an der PCDDF-Gesamtkonzentration nur einen Anteil von etwas mehr als 20% hat. Dieser Faktor trägt gleichzeitig verstärkt im Winter und am wenigsten im Sommer bei und zeichnet sich im Wesentlichen durch hohe Anteile an PCDD und geringe Beiträge von PCDF in beiden Teilprofilen aus. Sein relativer Anteil an der Gesamtkonzentration ist, bei fallenden Konzentrationsniveau, über die Jahre in etwa konstant geblieben.

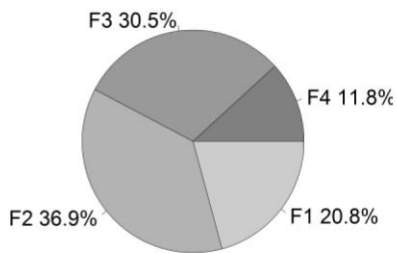
Der aus Sicht der eingetragenen Toxizitätsäquivalente relevanteste Faktor, NW01-F2, weist hingegen auch im relativen Anteil eine leicht fallende Tendenz auf. Sein Profil ist geprägt von hohen Anteilen niederchlorierter PCDF, wohingegen die höherchlorierten Komponenten, und insbesondere OCDD, kaum vertreten sind. Muster mit diesen Eigenschaften finden sich häufig auch in Emissionen thermischer Quellen, wie z.B. Sinteranlagen, Holzfeuerungen oder Krematorien.

Der Faktor NW01-F3 erbringt etwa dreimal so viel Anteil an der PCDDF-Gesamtmission wie der Faktor NW01-F4. In WHO<sub>2005</sub>-TEQ liegt das Verhältnis noch bei ca. 2:1. Der zeitliche Verlauf der Faktorbeiträge ergibt eine Zunahme der relativen Bedeutung von NW01-F3 in den ersten Messjahren bis etwa 2004, danach stagniert sein relativer Anteil. Der Anteil von NW01-F4 an der Gesamtbelastung bleibt hingegen konstant.

Abbildung 116: PCDDF-Immission (städtische Messorte); PMF-Faktoren für Messort NW\_01 (Dortmund)



Beitrag zur Gesamtkonzentration:



Beitrag zum WHO<sub>2005</sub>-TEQ:

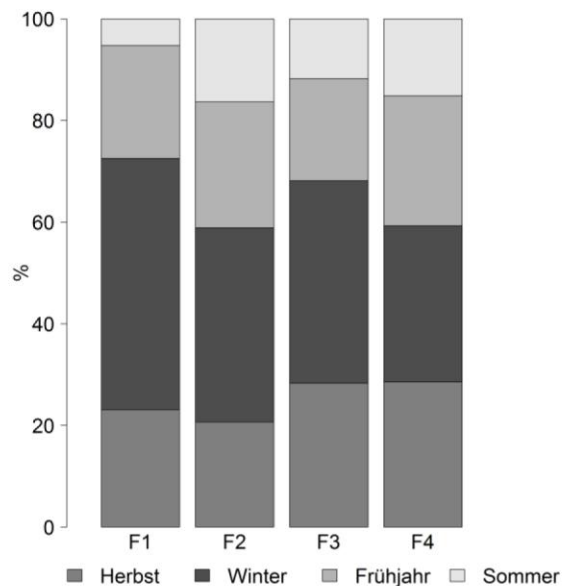
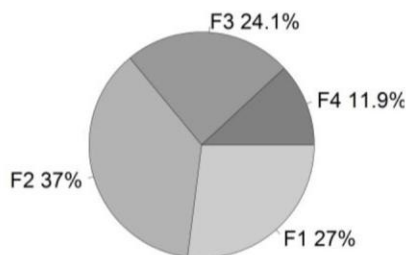
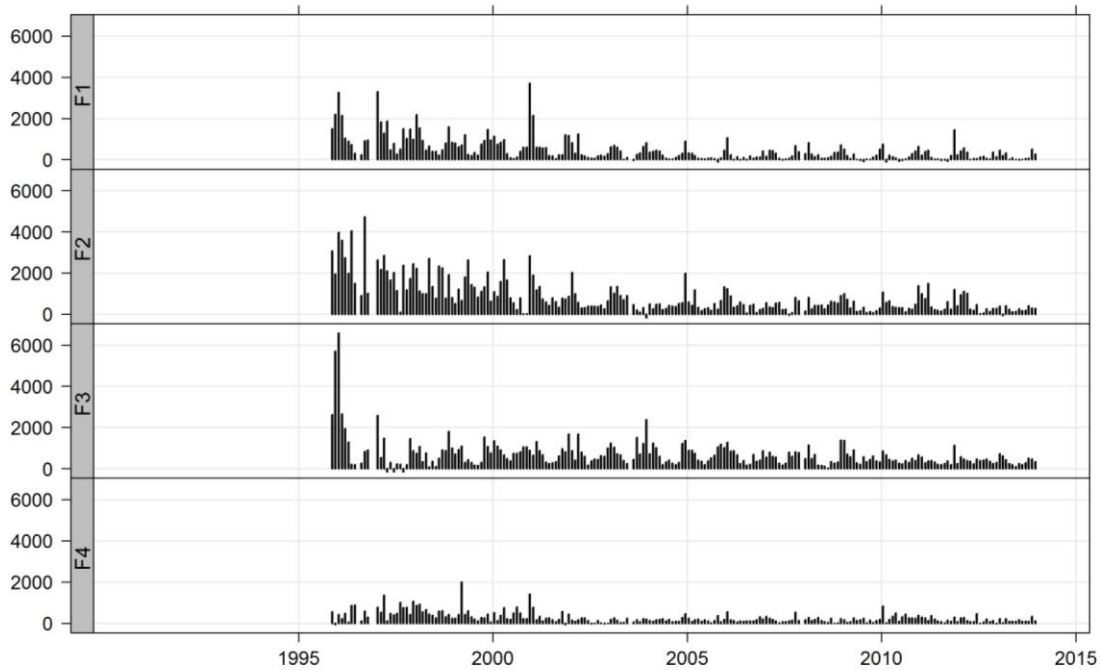
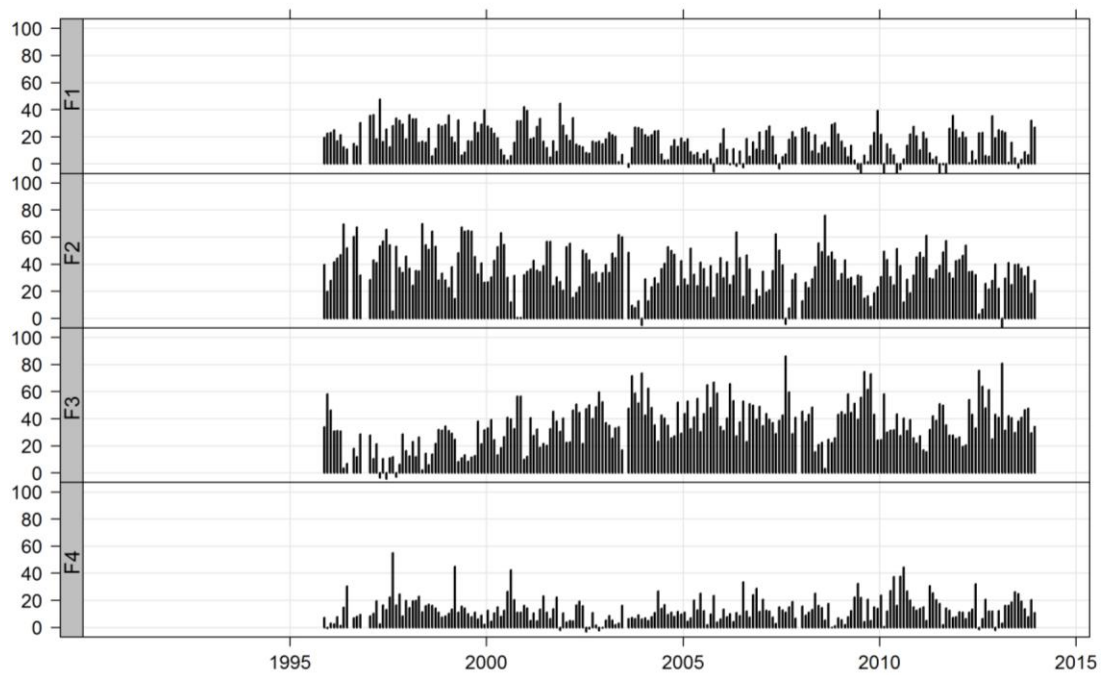


Abbildung 117: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Zeitreihen der PMF-Faktorkonzentrationen für Messort NW\_01 (Dortmund)

Konzentrationen in  $\text{fg}/\text{m}^3$  (modelliertes Gesamt-PCDD/F)



Relative Anteile der Faktoren in % der modellierten Gesamt-PCDD/F-Konzentration



### **PMF- Modellierung NW\_07 (Essen-Vogelheim)**

Die Datenqualität für den Messort NW\_07 gleicht der für NW\_01 (5% BGn-ersetzte Werte mit maximal 37% für D1, 1,1% Fehlzeiten mit maximal 9% für F10/OCDF).

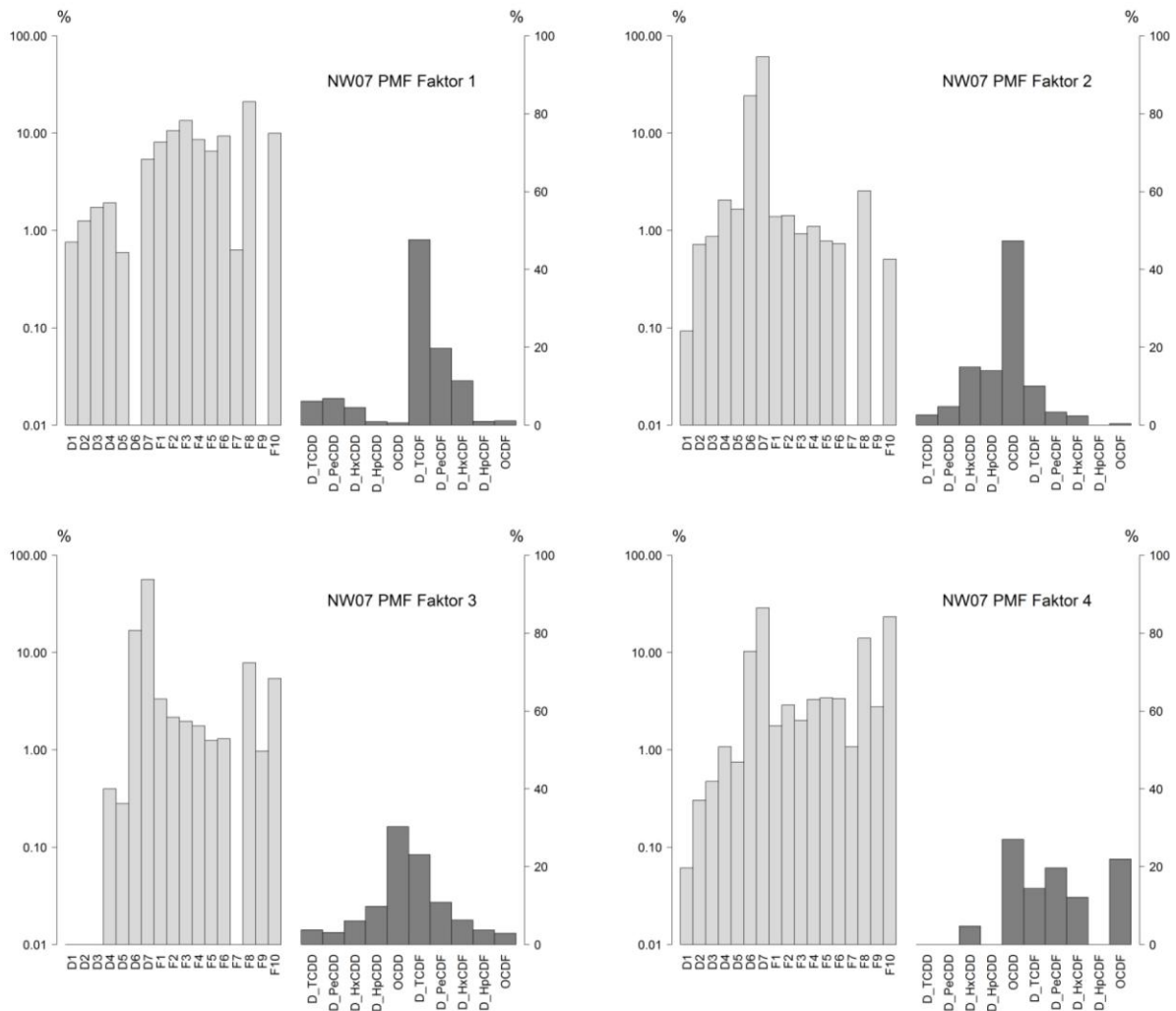
Für die PMF wurden, wie bei der Clusteranalyse, zwei frühe Werte (03; 04/1997) eliminiert. Gemäß erweiterter Scree-Plot-Auswertung konnten auch hier vier Faktoren aufgelöst werden. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Abbildung 118 und Abbildung 119 wiedergegeben.

Von den vier Faktoren ist NW07-F2 von besonderer Relevanz für ein toxizitätsbewerteten PCDD/F-Eintrag. Dieser Faktor weist auch eine klare saisonale Schwerpunktsetzung (kaum Beiträge im Sommer, höchste Anteile im Winter) auf.

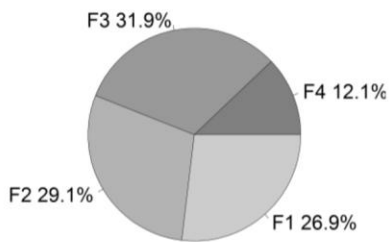
Lediglich NW07-F1 zeigt einen in den ersten Jahren deutlich abnehmenden Trend der Konzentrationen. Das Homologenprofil dieses Faktors ist durch wenig OCDD, hohe TCDF und ebenfalls vergleichsweise erhöhte Anteile für PeCDF- und HxCDF gekennzeichnet. Es ähnelt damit dem Homologenprofil des Faktors NW01-F2 und entspricht dem grundsätzlich für thermische Emissionsquellen zu erwartenden Muster.

Die Faktoren NW07-F3 und NW07-F4 haben unterschiedliche Beiträge zur Belastung mit Gesamt-PCDD/F (32% bzw 12%), jedoch ähnlichere Bedeutung für den TEQ-Eintrag (21,3 bzw 16,6%) und zeigen keine saisonalen Schwerpunkte. In der zeitlichen Entwicklung ähnelt NW07-F4 dem Faktor NW07-F1, während NW07-F3 einen im Durchschnitt konstanten Verlauf aufweist. Das Profil dieses Faktors ähnelt mit Distanzen von 1,0/1,0/0,5 (Gesamt-/Kongeneren-/Homologenprofil) dem „Referenzprofil Sommer“ und könnte somit den Einfluss überregional advektierter Luftmassen abbilden.

Abbildung 118: PCDDF-Immission (städtische Messorte); PMF-Faktoren für Messort NW\_07 (Essen-Vogelheim)



Beitrag zur Gesamtkonzentration:



Beitrag zum WHO<sub>2005</sub>-TEQ:

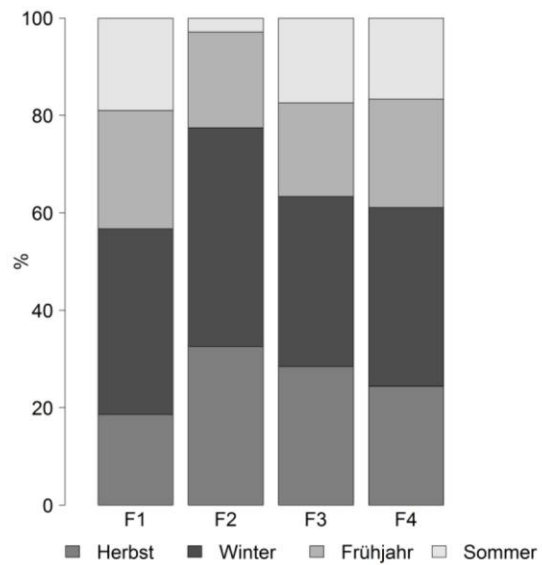
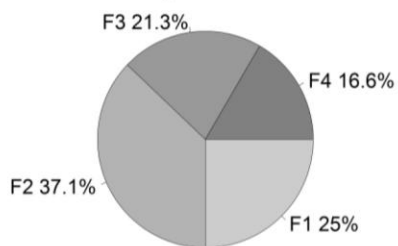
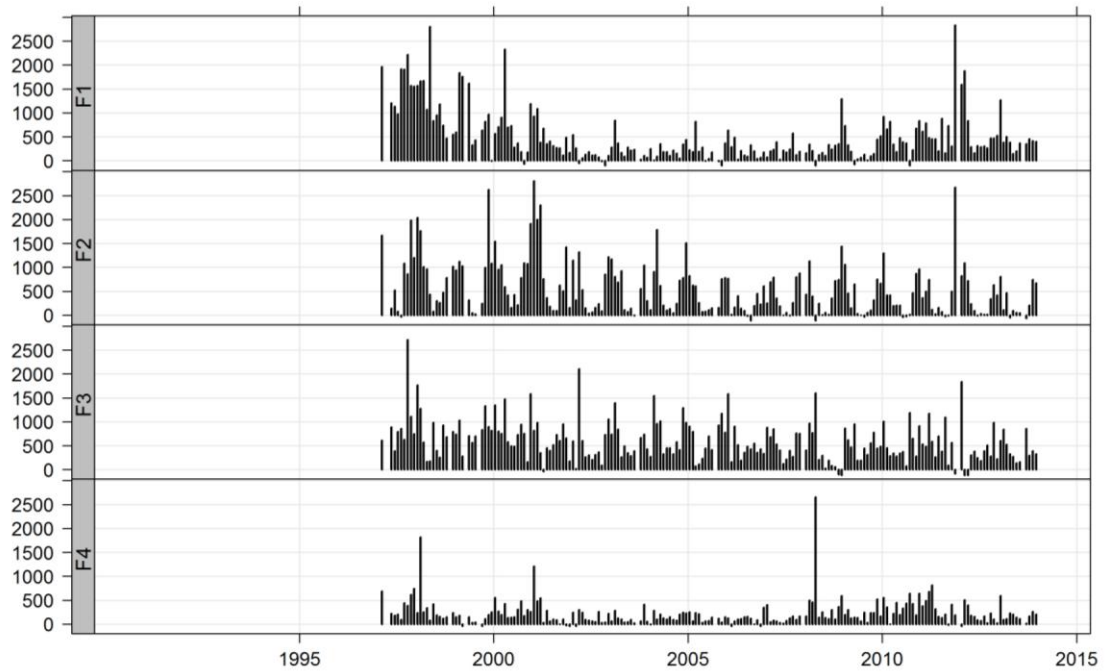
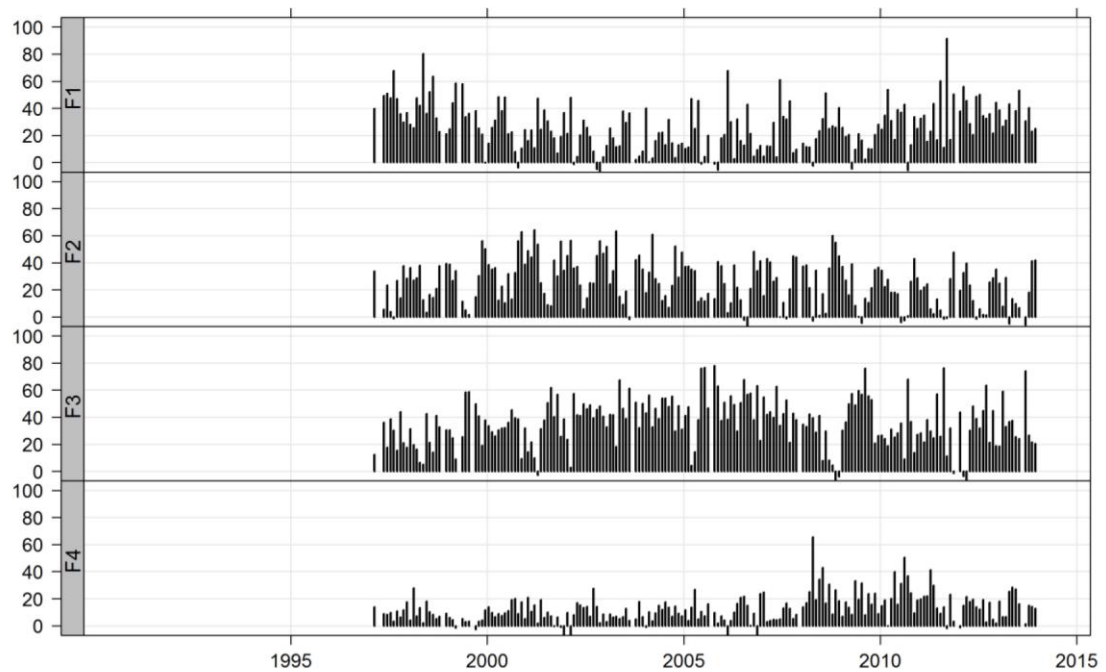


Abbildung 119: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Zeitreihen der PMF-Faktorkonzentrationen für NW\_07 (Essen-Vogelheim)

Konzentrationen in  $\text{fg}/\text{m}^3$  (modelliertes Gesamt-PCDD/F)



Relative Anteile der Faktoren in % der modellierten Gesamt-PCDD/F-Konzentration



### **PMF-Modellierung TH\_02 (Erfurt)**

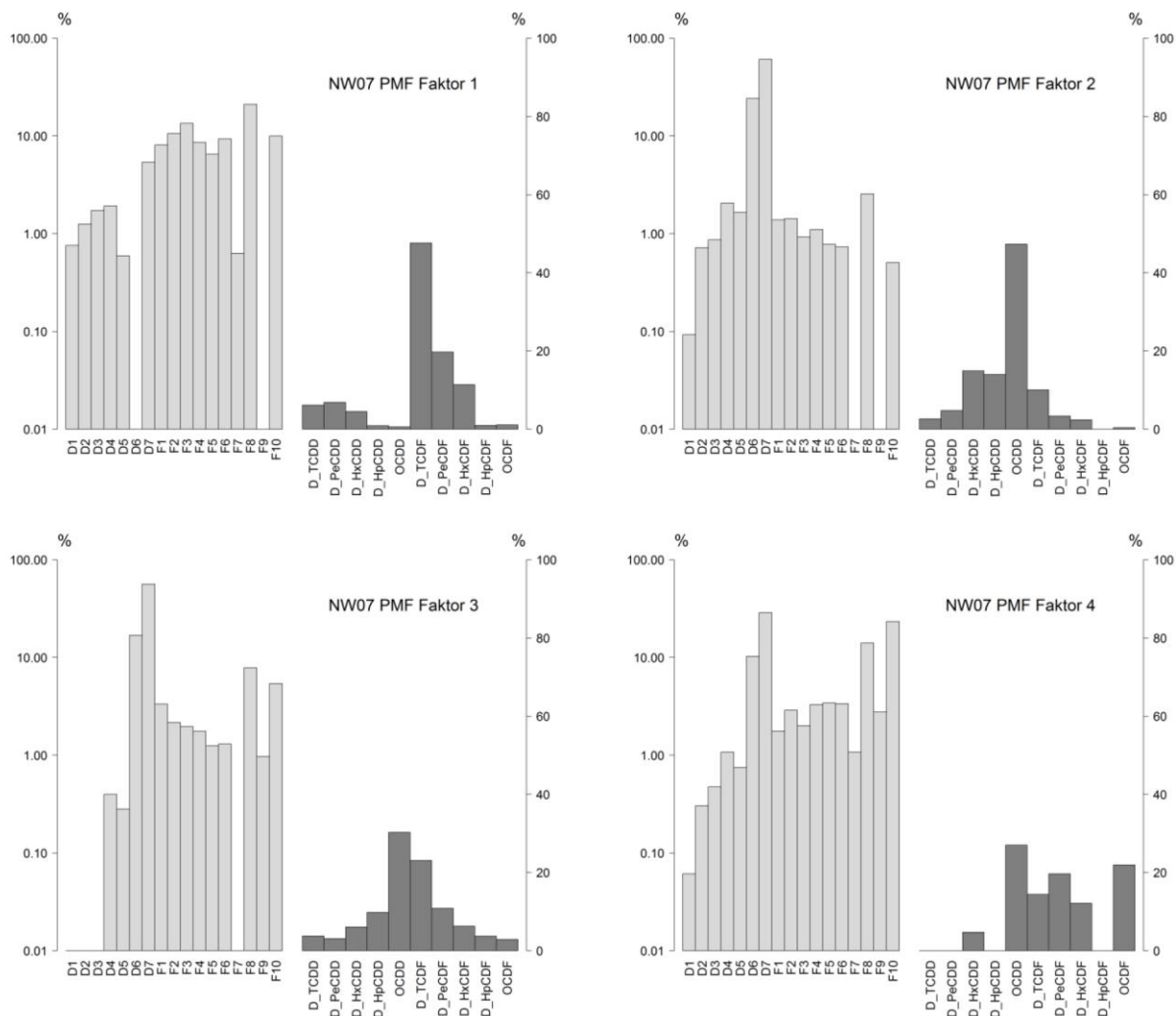
Das PMF-Modell der Daten vom Messort Erfurt lieferte drei Faktoren, die insgesamt 95,9% der gemessenen Gesamtkonzentration umfassen. Wie Abbildung 120 zu entnehmen ist, tragen zwei der Faktoren mit je ca. 40% zur Immission an gesamt-PCDDF bei.

Bei ca. 20% durchschnittlichem Beitrag erweisen sich die relativen Anteile des dritten Faktors im Zeitverlauf als sehr wechselhaft. Deutlich ist ein erhöhter Einfluss zwischen den Jahren 2003 und 2007, der synchron zu einem entsprechenden Rückgang der Beiträge von Faktor F2 führt. Es ist offensichtlich, dass die schon in der Clusteranalyse aufgefallenen Messungen mit reduzierten PCDF-Profilanteilen im Wesentlichen auf diesen Faktor zurückgeführt werden.

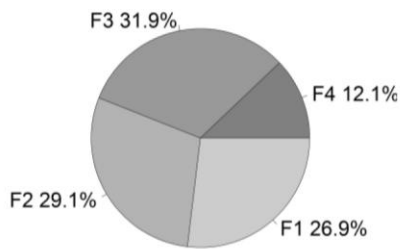
Hinsichtlich der Toxizität haben alle Faktoren in etwa gleiche Bedeutung. Analog zu den Messdaten aus NRW weist der Faktor TH02-F1 einen saisonalen Schwerpunkt im Winter und nur geringen Einfluss auf die sommerlichen Immissionen auf.

Faktor TH02-F2 wiederum hat ein Homologenprofil, welches dem der Faktoren NW01-F1 bzw. NW07-F2 ähnelt und auf thermische Emissionsquellen hindeuten könnte.

Abbildung 120: PCDDF-Immission (städtische Messorte); PMF-Faktoren für Messort TH\_02 (Erfurt)



Beitrag zur Gesamtkonzentration:



Beitrag zum WHO<sub>2005</sub>-TEQ:

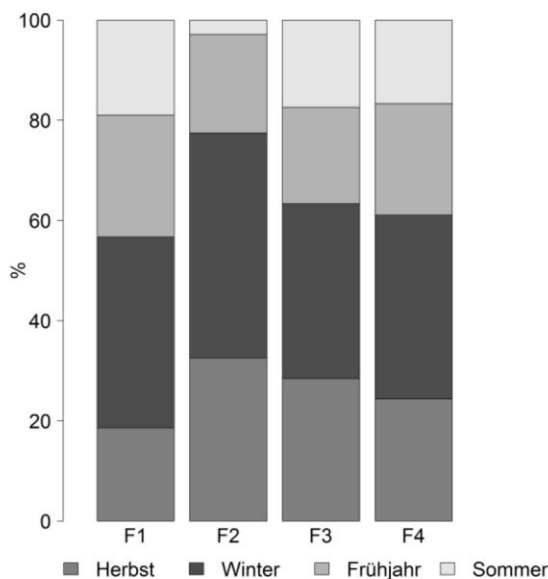
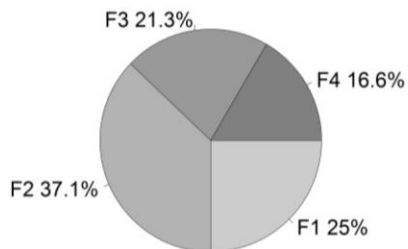
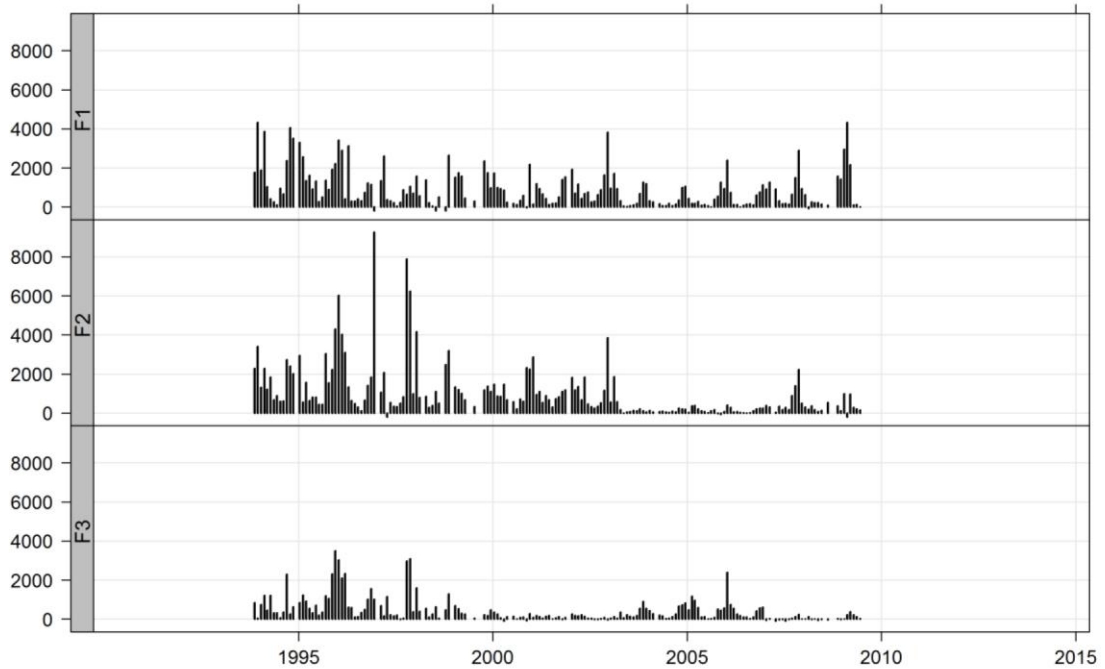
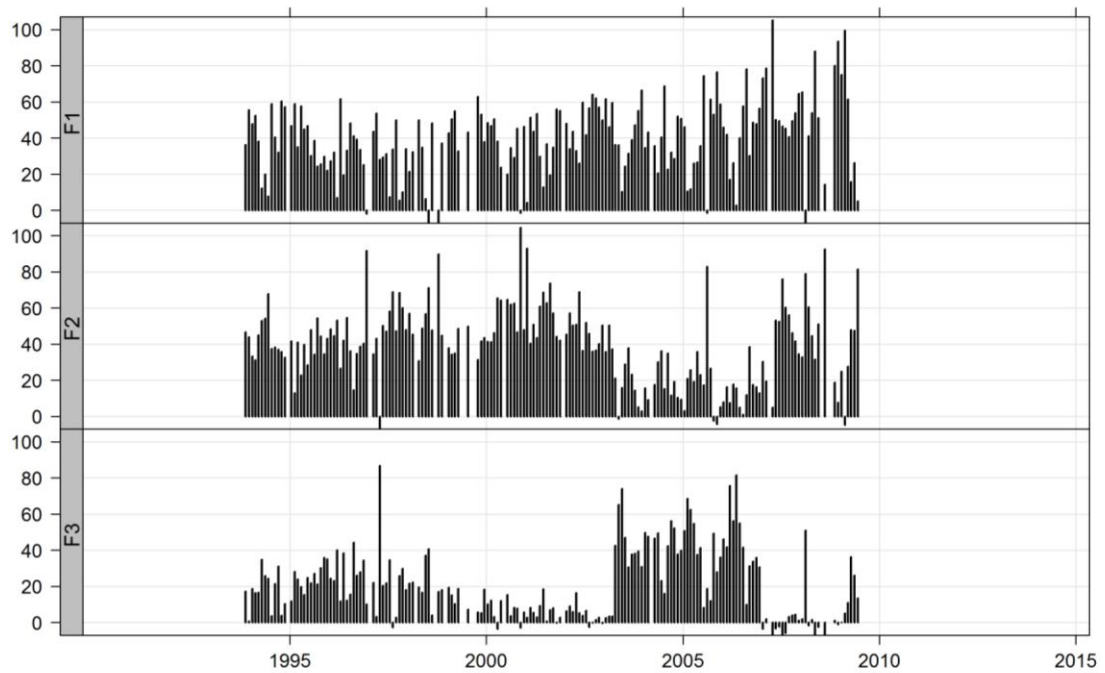


Abbildung 121: PCDDF-Immission (städtische Messorte); Zeitreihen der PMF-Faktorbeiträge für Messort TH\_02 (Erfurt)

Konzentrationen in  $\text{fg}/\text{m}^3$  (modelliertes Gesamt-PCDD/F)



Relative Anteile der Faktoren in % der modellierten Gesamt-PCDD/F-Konzentration



## Schlussfolgerungen PCDD/F-Immission -(vor)städtische Standorte

- ▶ PCDD/F-Immissionsdaten liegen für eine größere Zahl von Messorten vor, die als vorstädtischer bzw. städtischer „Hintergrund“ klassifiziert sind. Allerdings sind zumeist jeweils nur kürzere Messkampagnen mit dem Umfang einiger Monate durchgeführt worden. Lediglich für Dortmund, Essen-Vogelheim und Erfurt existieren Langzeit-Messreihen.
- ▶ Die Immissionen an den vorstädtischen Messorten sind mit durchschnittlichen Werten zwischen ca. 10 und ca. 50 fg WHO<sub>2005</sub> TEQ gering und vergleichbar zu den Messorten, die dem ländlichen Hintergrund zugeordnet sind. Die jüngsten Immissionskonzentrationen aus Niedersachsen (2008/09) sind dabei tendenziell am niedrigsten, während die höchsten Werte 1992/93 im bayerischen Messprogramm „MVA“ ermittelt wurden. An allen Messorten gibt es klare saisonale Unterschiede mit höheren Belastungen im Winterhalbjahr.
- ▶ Orientierende Clusteranalysen der an der vorstädtischen Messorten durchgeführten Kurzzeit-Messreihen zeigen, dass eine Betrachtung nach Messprogramm sinnvoller ist, als eine gemeinsame Analyse, da zwei der Teildatensätze (Bayern „Dioxine/PCB“ und Niedersachsen) aus unterschiedlichen Gründen nicht bzw. nur eingeschränkt auswertbar sind. Für die anderen beiden Messprogramme (beide aus Bayern) ergibt sich aus Clusteranalysen jeweils eine weitgehende räumliche Homogenität der PCDD/F-Zusammensetzung, eine Auftrennung erfolgt in der Regel nur nach saisonalen Gegebenheiten. Die PMF-Analyse der bayerischen Daten aus dem Umgebungsluftprogramm resultiert in drei Faktoren, die etwa gleich stark zur PCDD/F-Gesamtbelastung beitragen. Ein Faktor, charakterisiert durch höhere Dioxin- als Furananteile, dominiert allerdings den TEQ-Eintrag mit einem Anteil von knapp 70%.
- ▶ Auch für die meisten der Messorte mit der Einstufung „städtischer Hintergrund“ werden mittlere Konzentrationen im Bereich zwischen 10 und 50 fg WHO<sub>2005</sub> TE /m<sup>3</sup> berichtet. Höhere Werte zeigen Messorte in Berlin (BE\_01), Duisburg-Walsum (NW\_04), Essen-Altendorf (NW\_06) und Weimar (TH\_01), wo jeweils aber nur wenige Messungen (maximal 10) durchgeführt wurden.
- ▶ Detaillierte Analysen der Langzeit-Messreihen Dortmund und Erfurt zeigen, dass der grundsätzlich abnehmende Trend der Konzentrationen auch von Änderungen in der PCDD/F-Zusammensetzung begleitet wird. In Dortmund äußert sich dies in einem über die Jahre ansteigenden OCDD-Anteil, ein Trend, der allerdings durch einen Versprung im Jahr 2010 unterbrochen wird und sich seitdem ausgehend von wieder geringeren Anteilen erneut abzeichnet. Die Fluktuation des OCDD-Anteils ist allerdings ebenfalls beträchtlich (Interquartil-Bereich 16-26%, Minimum 5%, Maximum 80%). Auch in Erfurt ist eine erhebliche Variation des OCDD-Anteils erkennbar, wobei eine markante Erhöhung speziell in der Periode 2003 bis 2007 auftritt; diese ist auf einen Rückgang der Tetra-, Penta-, und Hexa- PCDF-Homologen rückführbar.
- ▶ Die mittleren Jahresgänge der Profil-Anteile zeigen an beiden städtischen Messorten ein gegenläufiges Muster zwischen PCDD und PCDF, letztere nehmen zum Sommer hin zu. Dieses Muster ist in Dortmund insgesamt wesentlich deutlicher ausgeprägt als in Erfurt.
- ▶ Die Clusteranalyse der Daten zeigt eine insgesamt sehr hohe Variabilität der Profildatenzusammensetzung. Hauptgruppen gliedern sich dabei einerseits saisonal, nach besonderen Zusammensetzungen (z. B. Zusammenfassung der Beobachtungen mit hohen OCDD-Werten) und z.T. nach den Messperioden. Dies weist darauf hin, dass sich mit Veränderung des Konzentrationsniveaus auch die Zusammensetzung der Profile verändert. Ein Vergleich der medianen Clusterprofile ergibt zwei Paare moderat ähnlicher Gruppen, die jeweils die saisonalen Unterschiede (Winterhalbjahr/Sommerhalbjahr) widerspiegeln.
- ▶ PMF-Modelle liefern 4 (Dortmund, Essen) bzw. 3 (Erfurt) Faktoren, unter denen jeweils ein Faktor mit geringem Einfluss im Sommer und höheren Beiträgen im Herbst und Winter anzutreffen ist. Für alle Standorte wird auch jeweils ein Faktor gefunden, der ein für einige thermische Emissionsquellen typisches Homologenprofil (wenig PCDD, Hohe TCDF, PeCDF und HxCDF-Anteile) aufweist.
- ▶ Insgesamt ergibt sich somit das Bild einer grundsätzlichen Ähnlichkeit der Zusammensetzung der PCDDF-Immission im städtischen Hintergrund, mit ebenfalls analogen saisonalen Effekten. Die

Cluster- und PMF Auswertungen zeigen jedoch auch Variabilitäten in der Profildzusammensetzung, die z. T. zeitlich zusammenhängend und z. T. als verstreute Einzelbeobachtungen auftreten können. Aus diesem Grunde und wegen der sehr begrenzten Anzahl an auswertbaren Messorten lässt sich ein allgemeines „Stadtprofil“ nicht ableiten.

### 12.2.2 PCDD/F Deposition

#### VH-Messorte

##### Übersicht

Die Verteilung der PCDD/F-Depositionen in pg WHO-05 TE/m<sup>2</sup>d für alle Messorte der Kategorie „vorstädtisch, Hintergrund (VH) ist in Abbildung 122 dargestellt. Für die Bremer Messorte liegt dabei jeweils nur ein Wert vor, der einen Probenahmezeitraum von ca. 3 Monaten im Winter 1992/1993 abdeckt. Die Messwerte aus Niedersachsen wurden im Rahmen der vorliegenden Studie ergänzt (Eurofins GfA GmbH Juli 2010) und umfassen den Messzeitraum Mai bis Oktober 2009.

Auch die Daten aus Sachsen-Anhalt gehören zu einer Ergänzungsbeschaffung; mit jeweils dreimonatiger Probenahmezeit decken sie jeweils unterschiedlich lange mehrjährige Perioden zwischen 2002 und 2013 ab. Aus dem Vergleich der Zeitreihen für TEQ und Homologensummen in Abbildung 122 geht allerdings hervor, dass ab 2009 nur noch Kongenerenwerte vorliegen.

Die Höhe der Depositionen ist sehr unterschiedlich, mit den niedrigsten Werten in Niedersachsen. Dies mag z. T. daran liegen, dass nur die wärmere Jahreszeit erfasst wurde. Die höheren Messwerte in Bremen sind vermutlich sowohl historisch als auch durch die Beschränkung auf Wintermonate zurückzuführen. Die medianen Depositionen an den Messorten in ST sind vergleichbar mit dem Wert, der am bayerischen Messort Augsburg im Rahmen des „Diox/PCB“ Messprogramms gefunden wurde. In ST ist schließlich die Deposition am Messort ST\_06 (Aschersleben) merklich höher als an den anderen Messorten (ST\_07: Bernburg, ST\_19: Zorbau, ST\_20: Leuna).

Die medianen Profile für die Messorte eines Bundeslandes zeigt Abbildung 123. Anhand der Grafiken und der berechneten minimalen bzw. maximalen Distanzwerte (Tabelle 46) zeigt sich bestenfalls eine moderate Übereinstimmung von Teilprofilen.

Abbildung 122: PCDDF-Deposition (vorstädtische Messorte); Zeitreihen der Depositionen für alle Messorte der Kategorie „V, H“

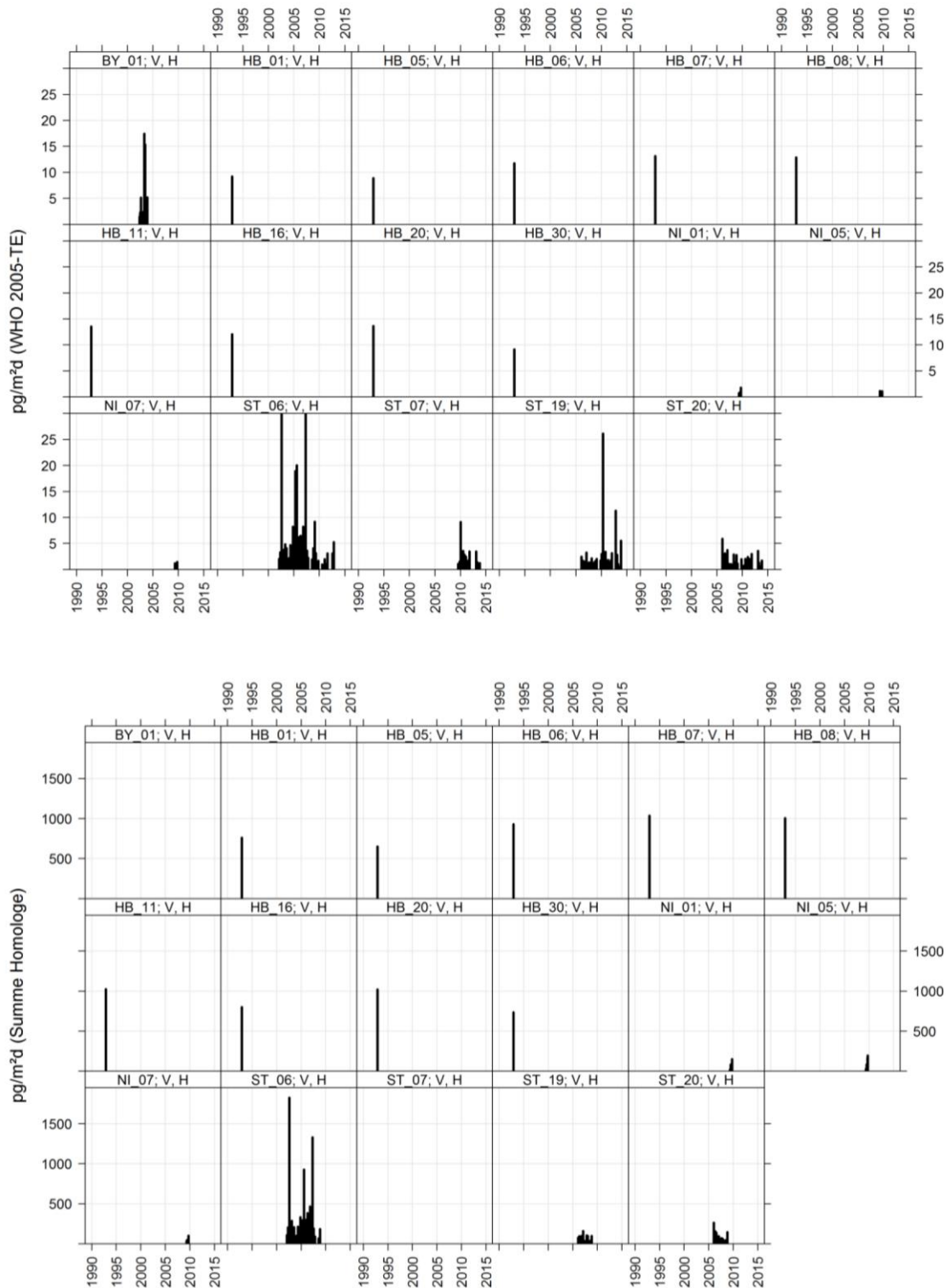


Abbildung 123: PCDDF-Deposition (vorstädtische Messorte); Mediane Profile der VH-Messorte nach Bundesland

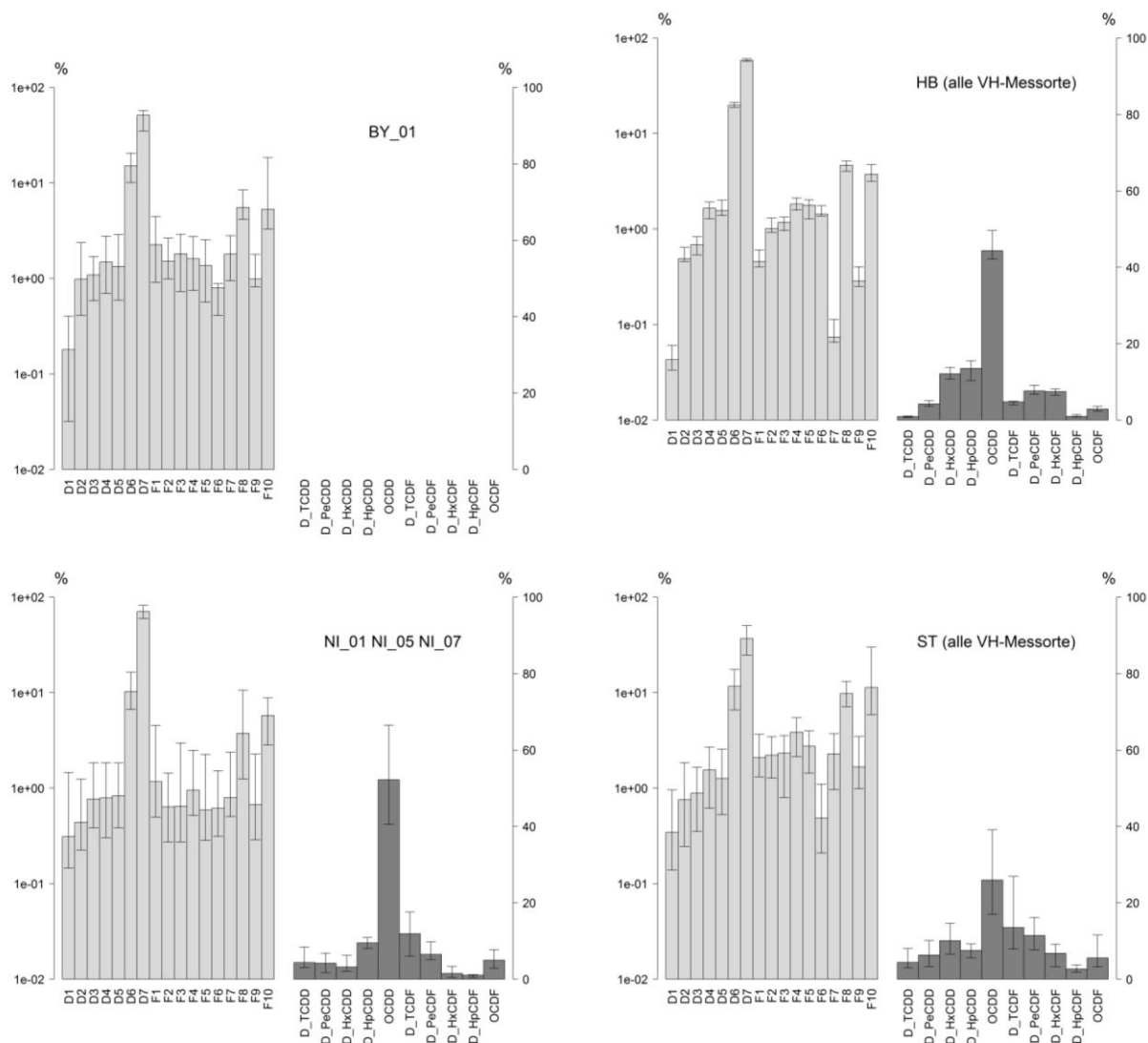


Tabelle 46: PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); Minimale und maximale Distanzwerte für die medianen Profile aus Abbildung 122

	Kongenerenprofil		Homologenprofil	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Distanz	1,7	4,4	2,4	4,4
Profilpaar	BY - NI	HB - ST	NI - ST	HB - ST

**Clusteranalyse für Messorte in Sachsen-Anhalt**

Von den VH- bzw. SH-Messorten kamen im Prinzip diejenigen mit längeren Messreihen für Clusteranalysen und PMF-Modellierungen in Betracht. Orientierende Untersuchungen zeigten jedoch eine Reihe von Problemen mit Teildatenbeständen auf, die die Auswertung auf die VH-Messorte von Sachsen-Anhalt sowie auf den SH-Messort Dortmund einschränkte.

Von den Messorten mit „VH“-Kategorisierung boten sich nur die Messungen aus Sachsen-Anhalt hinsichtlich ihres Messumfangs für eine Detailuntersuchung an. Allerdings wurde der Messort ST\_01 (Magdeburg), für den lediglich Daten aus 1996 ohne Kongenere vorliegen, ausgeschlossen.

Da vollständige Profile nur bis Ende des Jahres 2008 vorliegen, wird die Clusteranalyse mit Bezug auf das Kongenerenprofil durchgeführt. Im Zuge orientierender Analysen fielen insgesamt vier Datensätze durch ihre extreme Lage im Hauptkomponenten-Plot auf, die ebenfalls entfernt wurden:

ST\_06 (Ascherleben): 08/2002; 08/2010

ST\_19: (Zorbau) 05/2010; 11/2012

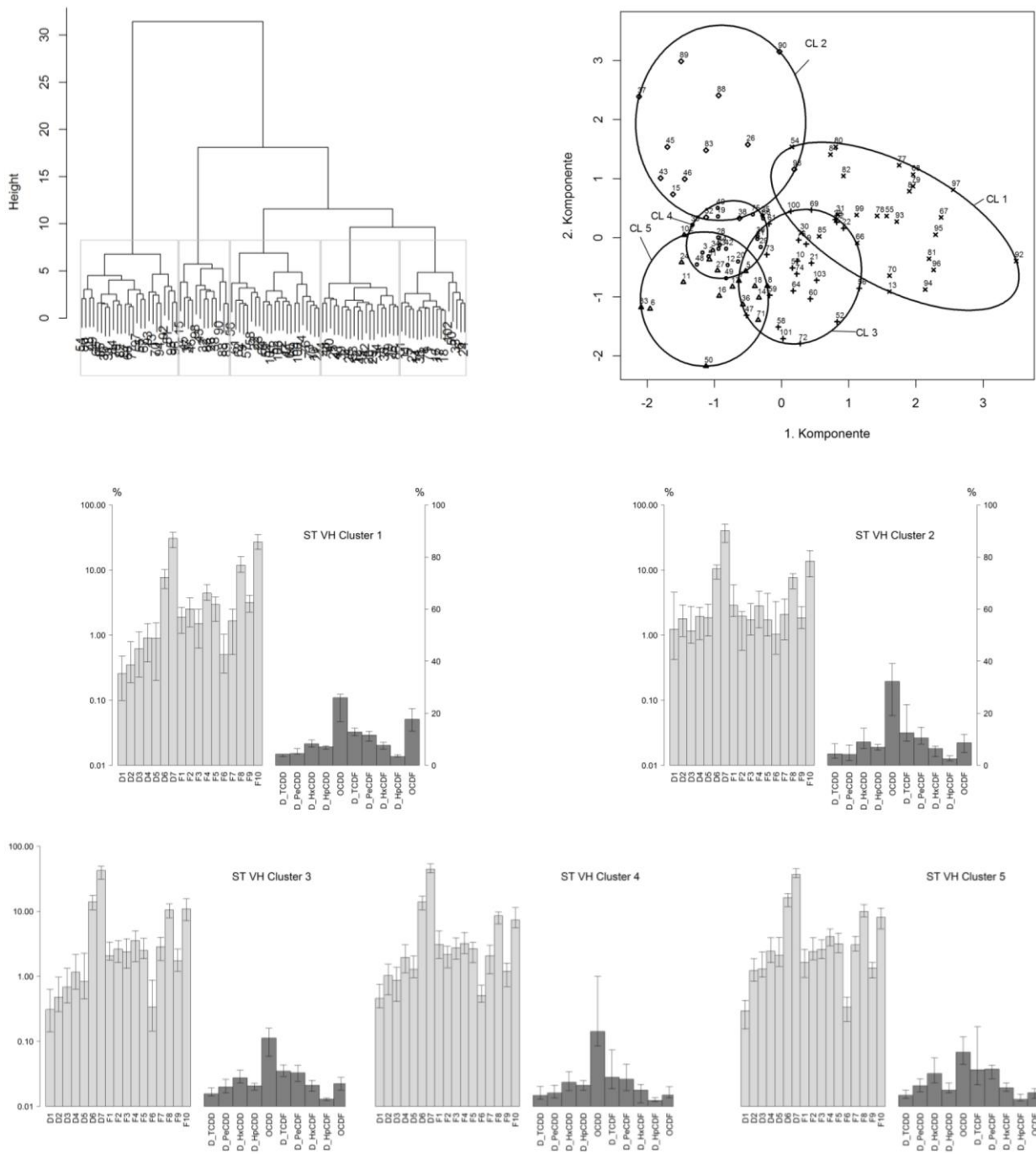
Weiterhin ergab sich, dass eine Einbeziehung des SH-Messortes ST\_09 (Eisleben) unter diesen Bedingungen zu einer Mischung innerhalb der Clustergruppen führt, die das Homologenprofil der Cluster dem von ST\_09 ähnlich machen. Ein Clustering mit Bezug auf das Homologenprofil hingegen führt zu einer Separierung dieses Messortes von den anderen. Aus diesem Grund wurde letztlich die Clusteranalyse nur mit den VH-Messorten ST\_06 (Aschersleben), ST\_07 (Bernburg), ST\_19 (Zorbau) und ST\_20 (Leuna) vorgenommen

Die Ergebnisse der Clusteranalyse mit den verbleibenden 98 Beobachtungen sind in Abbildung 127 wiedergegeben. Die Cluster sind zeitlich indifferent, saisonal gibt es ein Übergewicht für Daten aus dem Sommerhalbjahr bei Cluster 1 (S/W=16:9) und Cluster 2 (S/W=10/3) sowie für Beobachtungen aus dem Winterhalbjahr bei Cluster 3 (S/W=6:17), Cluster 4 (S/W=7:13), und Cluster 5 (S/W=7:10). Cluster 1 bis 3 umfassen Messungen aller Messorte; Cluster 4 und Cluster 5 enthalten keine Beobachtungen des Messortes ST\_07.

Wegen der festgestellten Unterschiede zwischen dem Messort ST\_09 (Eisleben) und den anderen VH-Messorten in Sachsen-Anhalt wurde versucht, eine separate PMF-Modellierung für diesen Standort zu erstellen. Es konnte jedoch kein stabil konvergierendes Modell werden. Dies ist ein starker Hinweis auf dateninterne Inkonsistenzen, der Ursache dafür konnte aber nicht weiter nachgegangen werden.

Eine PMF-Modellierung mit den Daten der übrigen VH-Messorte war ebenfalls nicht möglich, da die Varianz in diesem Datensatz (Daten bis Ende 2008) zu gering ist und bereits mit einem Faktor soweit abgedeckt wird (82%), dass der nächste Faktor nicht mehr von Zufallsergebnissen unterscheidbar wäre. Eine orientierende Modellierung mit der vom EPA-Programm geforderten Mindestanzahl von 3 Faktoren erbrachte entsprechend zwei hoch korrelierende Faktoren. Für die Verwendung des gesamten Datensatzes bis zum Jahr 2013 müssten die nicht vorhandenen Homologensummen komplett imputiert werden, was in solchem Umfang (51 von 98 Beobachtungen) zu große Unsicherheiten erzeugt. Lässt man sie weg und modelliert nur mit den Kongeneren, wird wiederum ein überbestimmtes Modell mit nicht hinreichend unabhängigen Faktoren erhalten.

Abbildung 124: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für Daten aus Sachsen-Anhalt



## SH-Messorte

### Übersicht

Der Kategorie „städtisch, Hintergrund (SH)“ wurden insgesamt 30 Messorte zugeordnet (Abbildung 126), darunter auch wieder die beiden mit Langzeitmessreihen versehenen Orte Dortmund (NW01), Essen-Vogelheim (NW\_07) und Erfurt (TH\_02a<sup>8</sup>). Hinzu tritt eine Messreihe aus Sachsen-Anhalt (ST\_09, Eisleben) mit Daten aus dem Zeitraum 1997 bis 2007. Für alle übrigen Messorte liegen nur vergleichsweise kurze Messreihen vor, mit Minimum von einer Probe/Messort in und um Bremen.

Abbildung 126 zeigt die medianen Profile, gemittelt über die SH-Messorte der jeweiligen Bundesländer und über den gesamten jeweiligen Messzeitraum. Mit Ausnahme des Homologenprofils aus Sachsen-Anhalt vermitteln die Grafiken visuell einen vergleichbaren Eindruck, immer mit OCDD als dem Homolog mit dem höchsten Anteil, und jeweils variierenden Anteilen der PCDD und PCDF. Eine Berechnung der Aitchison-Distanzen bestätigt dies: die beste Übereinstimmung in beiden Profiltteilen findet sich für die Profile für Hessen und Thüringen, die maximale Unähnlichkeit zwischen den Profilen von Bremen und Sachsen-Anhalt (s. Tabelle 46). Schließt man das Profil von Sachsen-Anhalt aus erhält man Spannweiten der Distanzen von 1,4 bis 4,6 (Kongenerenprofil) bzw. 0,6 bis 2,2 (Homologenprofil). Auch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Zahl der Komponenten in den Profilen liegt somit eine höhere Ähnlichkeit zwischen den Homologenprofilen als zwischen den Kongenerenprofilen vor.

Auffällig ist der Unterschied des Homologen-Profiles für ST im Vergleich zu der für die VH-Messorte in Sachsen-Anhalt abgeleiteten PCDDF-Zusammensetzung. Da der Messort ST\_01 nur wenig zu diesem Teilprofil beiträgt, liegt hier offenbar ein markanter Unterschied zwischen der Deposition in Eisleben (ST\_09) und den anderen Messorten in ST vor.

---

<sup>8</sup> Die Bezeichnung „a“ weist auf eine gegenüber der Immissionsprobenahme unterschiedliche Position des Messortes innerhalb der Stadt Erfurt hin.

Abbildung 125: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihen der Deposition

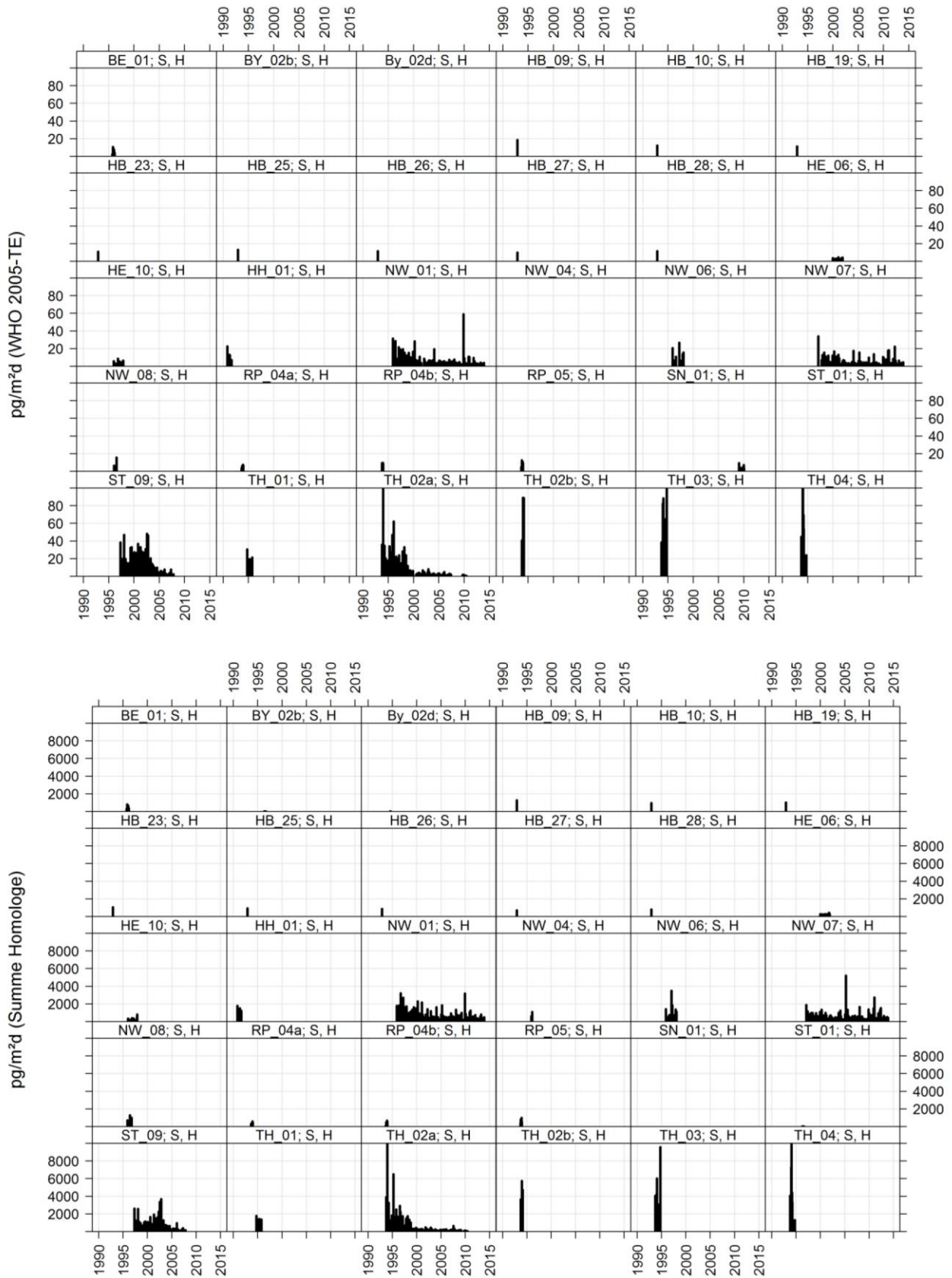


Abbildung 126: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Mediane Profile aller SH-Messorte nach Bundesland

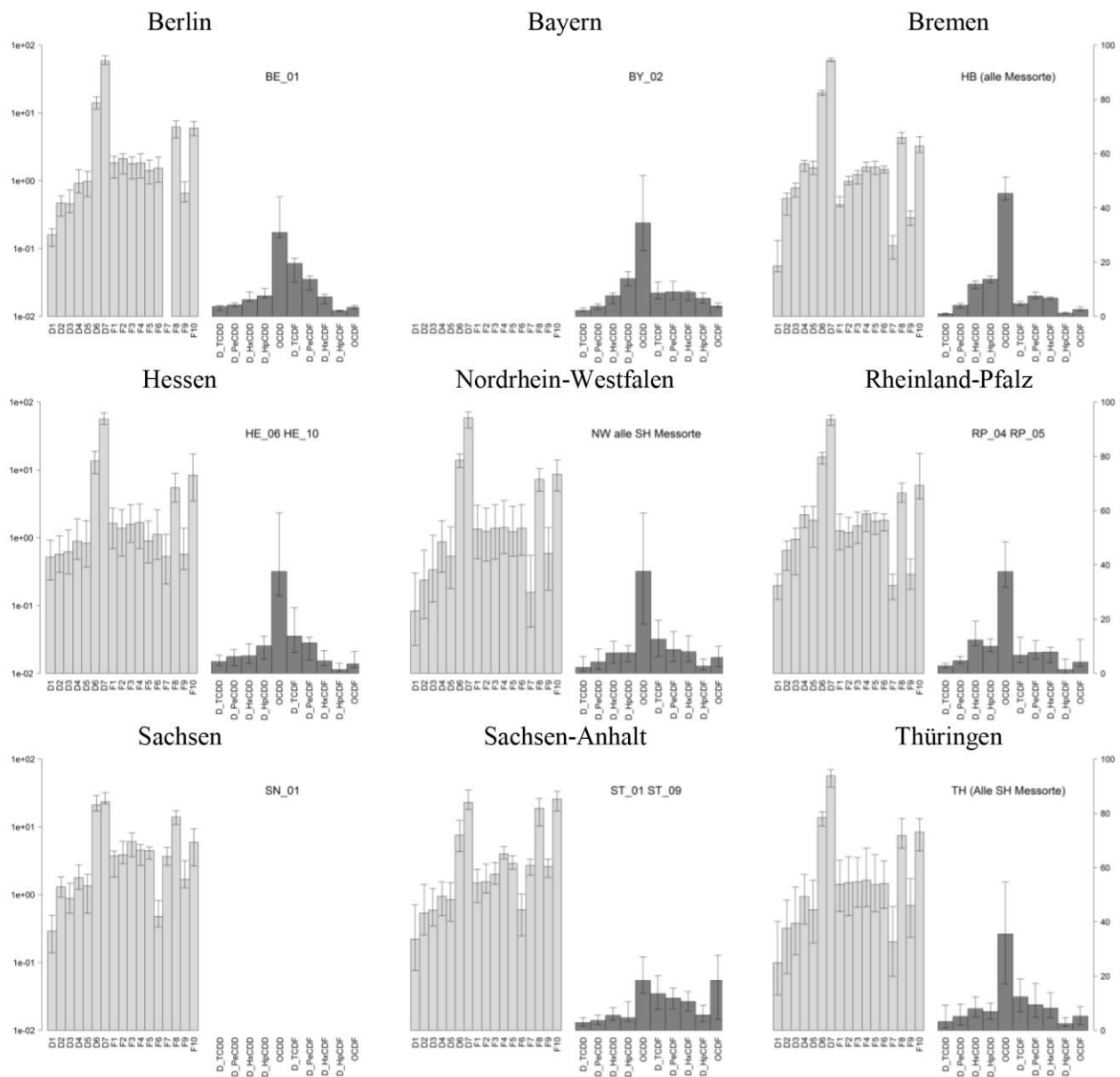


Tabelle 47: PCDDF-Immission (vorstädtische Messorte); WHO-2005 TEQ Durchschnittskonzentrationen (Mediane/Mittelwerte)

	Kongenerenprofil		Homologenprofil	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximu
Distanz	1,4	5,0	0,6	3,2
Profilpaar	HE - TH	HB - ST	HE-TH	HB - ST

Die Variabilität der Depositionen ist sowohl zeitlich als auch zwischen den Messorten erheblich. An den vier Messorten mit Langzeitreihen ist ein signifikanter Rückgang der Deposition seit Messbeginn festzustellen, wobei in Dortmund, Essen und Erfurt etwa ab dem Jahr 2000 ein konstantes Niveau erreicht wird, in Eisleben mit ca. 5-jähriger Verzögerung (vgl. Abbildung 125).

Der Datenbestand für den Messort Erfurt weist einige Besonderheiten auf. Zum einen liegen ca. 24% durch BGN ersetzte Messwerte und zusätzlich ca. 6% Fehlstellen vor, die teilweise blockartig angeordnet sind, also

größere Lücken in den Profilen zeitlich aufeinander folgender Beobachtungen verursachen. Weiterhin sind etliche der Messwerte auf ganze Zahlen gerundet bzw. abgeschnitten, wodurch die Varianz der Daten geringer ist als dies bei Dezimalzahlen der Fall wäre. Das Kriterium von maximal 50% Schätzdaten wird für mehrere Stoffe überschritten (D1, D2, D3, F7, F9). Insgesamt war die Datenqualität der Erfurter Daten somit für eine Detailauswertung unzureichend.

### **Clusteranalyse NW\_01 (Dortmund)**

Die PCDD/F-Depositionsdaten für den Messort Dortmund enthalten im Mittel ca. 10% BGn-ersetzte Werte, mit maximalen Fraktionen von 59% für D1, 44% für F7, 41% für D2 und 30% für F9. Der Anteil fehlender Werte ist mit ca. 2,5% geringer und konzentriert sich auf die Komponenten F10/OCDF (12%), D\_TCDD (14%) und D\_PeCDD (11%). Wegen deutlicher Überschreitung des 50%-Kriteriums wurde Komponente D1 von der Analyse ausgeschlossen. Da aber auch die verbliebenen Fehlstellen der anderen Komponenten die Clusterung merklich beeinflussen, wurde eine Datenimputierung vorangestellt.

Die Clusteranalyse erbrachte zunächst fünf auffällige Datensätze, die im MDS-Diagramm bei extremen Werten für eine der MDS-Komponenten liegen. Diese Beobachtungen (02\_12/1997, 12/2009 und 02/2012) wurden von der weiteren Auswertung ausgeschlossen.

Die Ergebnisse der Clusteranalyse nach dieser Bereinigung sind in Abbildung 127 dargestellt. Die Daten werden in zwei Hauptcluster unterteilt, von denen sich der zweite Ast in drei größere Untercluster gliedert. Hauptcluster 1 umfasst bis auf wenige Ausnahmen die Beobachtungen, die vor dem Jahr 2001 erhalten wurden. Das zugehörige mediane Profil unterscheidet sich durch einen deutlich geringeren OCDD-Anteil und höhere Anteile niederchlorierter PCDD/F von den anderen Clusterprofilen. Auch die Anteile der niederchlorierten Kongenere sind insbesondere im Bereich der Furane erhöht.

Für die Untercluster des zweiten Hauptastes im Dendrogramm kann lediglich eine moderate bzw. keine saisonale Abgrenzung festgestellt werden (Cluster 2: S/W=14:7, Cluster3: S/W=4:9, Cluster 4: S/W=21:21). Bei insgesamt ähnlichem Homologenprofil unterscheiden sich die Daten diese Clustergruppen hauptsächlich im Bereich der Dioxin-Kongenere.

Eine mögliche Erklärung für das spezielle Profil der Clustergruppe 1 wäre die Existenz einer relevanten Eintragsquelle, deren Aktivität nach dem Jahr 2001 verschwindet. Abbildung 128 zeigt die Zeitreihen der Depositionen für TCDF (inkl. 2,3,7,8-TCDF) und OCDF im Vergleich. Daraus ist ersichtlich, dass sich die OCDD-Deposition im Durchschnitt über die Jahre kaum geändert hat, aber ein starker Rückgang in der TCDF-Deposition bis etwa zum Jahr 2000 zu beobachten war. Ähnliche Zeitverläufe sind auch für PeCDF und HxCDF zu verzeichnen. Dieser Trend ist zeitlich koinzident mit dem Rückgang der Stahlproduktion in Dortmund, die Anfang 2001 endgültig eingestellt wurde.<sup>9</sup>

---

<sup>9</sup> <http://www.welt.de/print-welt/article448127/In-Dortmund-geht-die-Aera-der-Stahlwerke-zu-Ende.html>; Zugriff 07.11.2014

Abbildung 127: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für die Daten vom Messort NW\_01, Dortmund

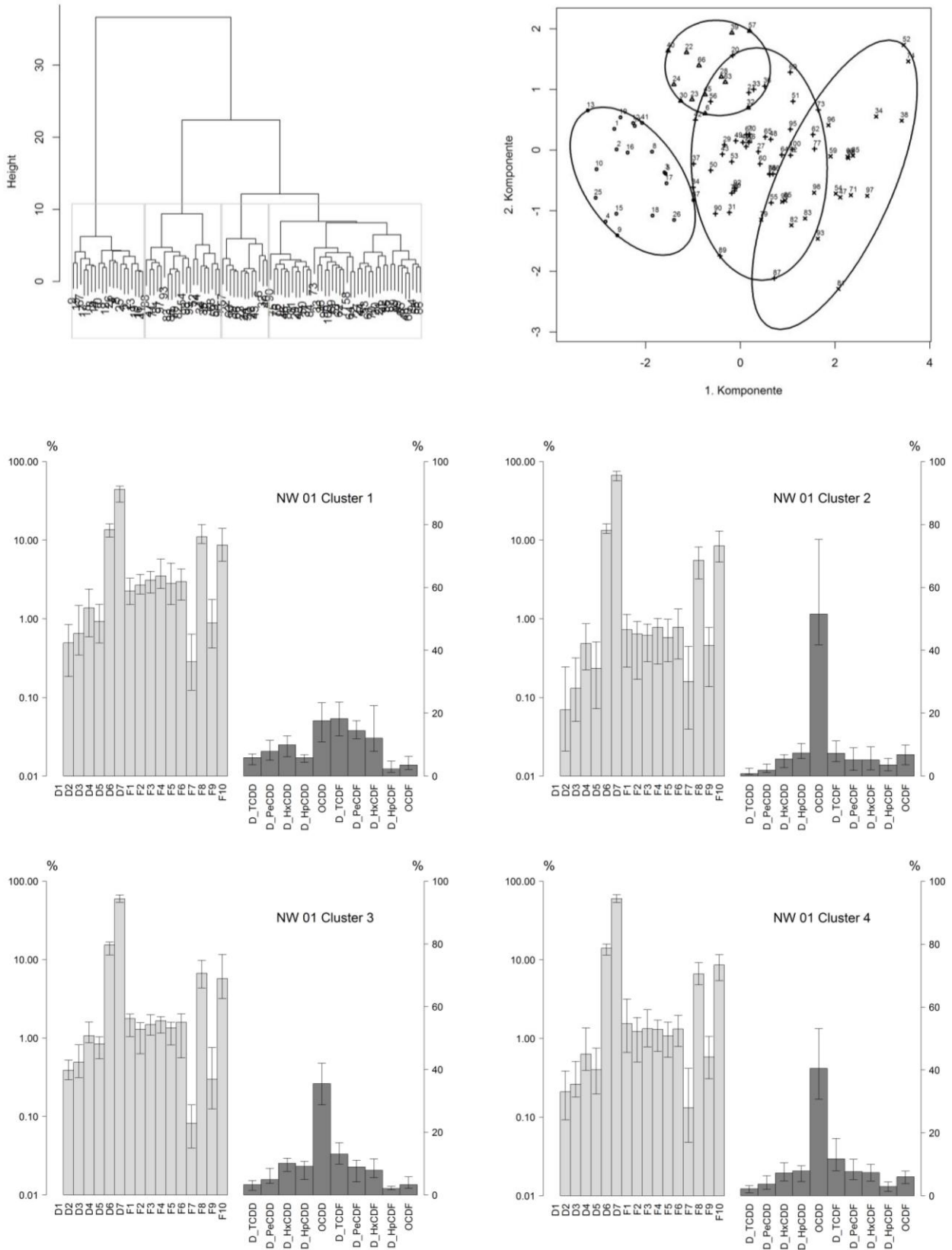
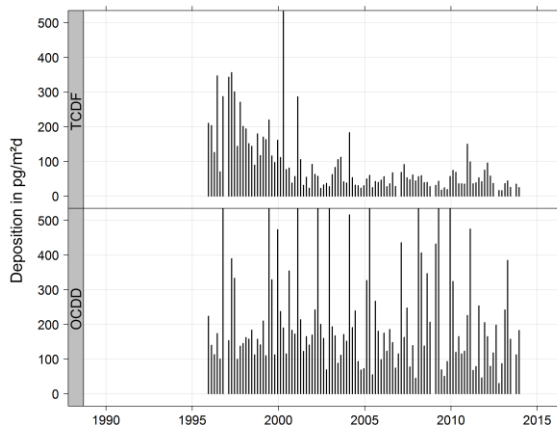


Abbildung 128: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Vergleich der Zeitreihen für TCDF und OCDD am Messort NW\_01, Dortmund



### Clusteranalyse NW\_07 (Essen-Vogelheim)

Wegen einer auffälligen Häufung von Fehldaten zu Beginn der Messreihe im Jahr 1997/98 wurden die Daten für den Messort Essen-Vogelheim für diese Jahre nicht berücksichtigt.

Die übrigen Daten weisen einen mittleren Fehlwertanteil von 3,8% auf, mit maximalen komponentenbezogenen Anteilen von ca. 18% für F10/OCDF, TCDD und PeCDD. Der Anteil an BGn-Ersetzungen liegt für D1 bei ca. 90%, für D2 und F7 bei 52 bzw. 47%. Diese Komponenten wurden daher ausgeschlossen.

Die Ergebnisse der Clusteranalyse zeigt Abbildung 130. Zwei Hauptclusterguppen lassen sich anhand der Distanzsprünge weiter in einen bzw. drei Untercluster aufspalten, deren mediane Profile ebenfalls Abbildung 130 zu entnehmen sind. Cluster 1 umfasst dabei die Beobachtungen mit maximalen OCDD-Anteilen, in den anderen Clustern finden sich bei weiterhin dominantem OCDD höhere Anteile an PCDDF.

Cluster 1 enthält keine Beobachtungen vor 2002, diese finden sich verteilt auf Cluster 2 und Cluster 4. Mittelt man die Profile nach diesen Perioden, so werden die in Abbildung 129 gezeigten medianen Profile erhalten.

Abbildung 129: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Mediane Profile für die Messperioden bis 2001 und ab 2002 für den Messort NW\_07, Essen-Vogelheim

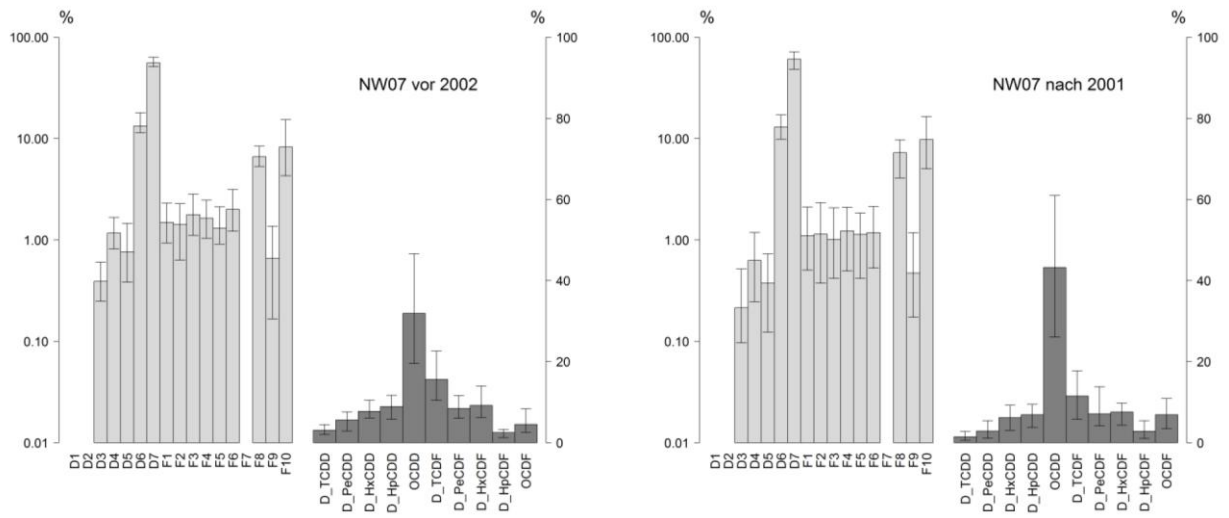
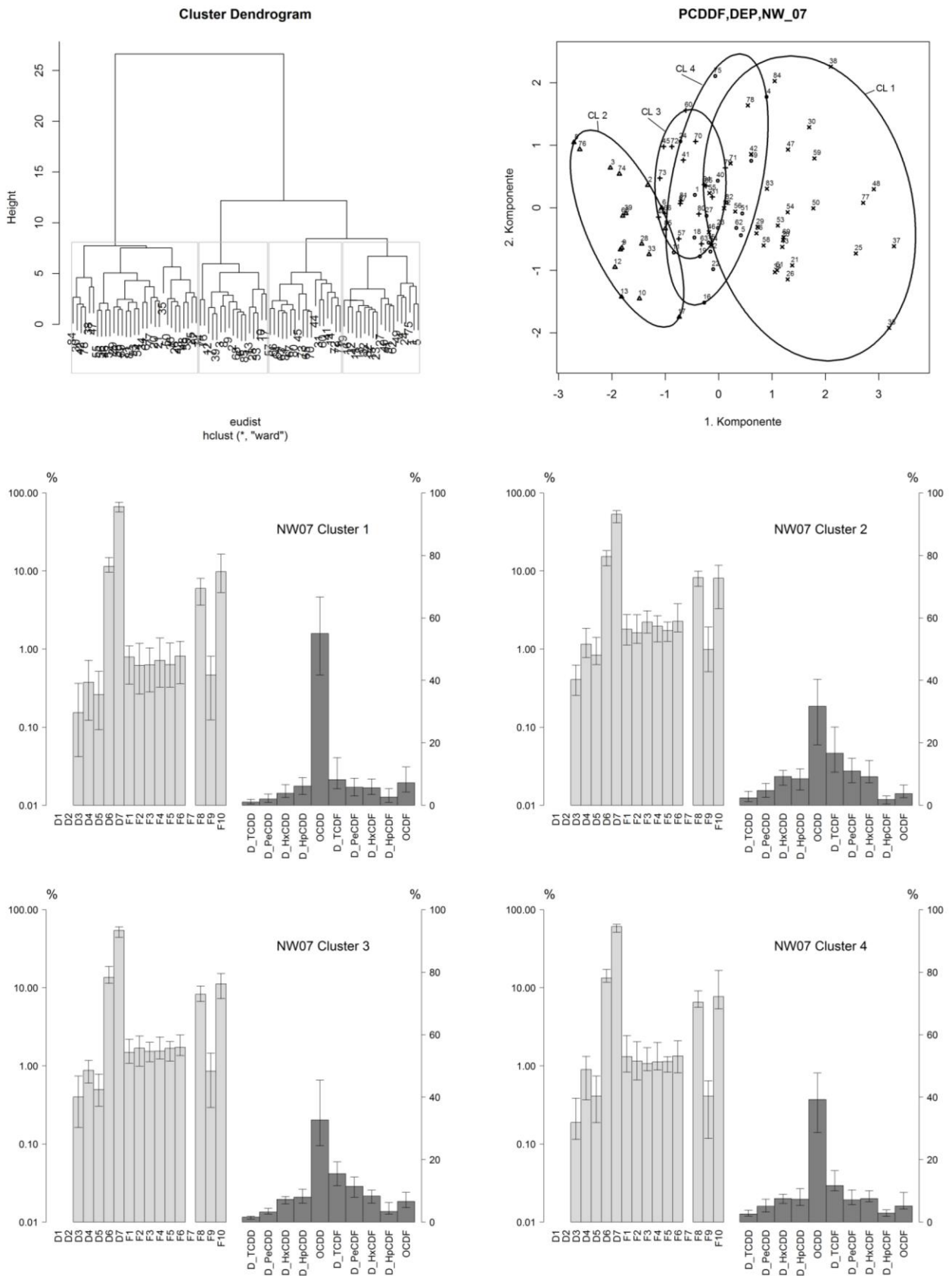


Abbildung 130: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für die Daten vom Messort NW\_07, Essen-Vogelheim

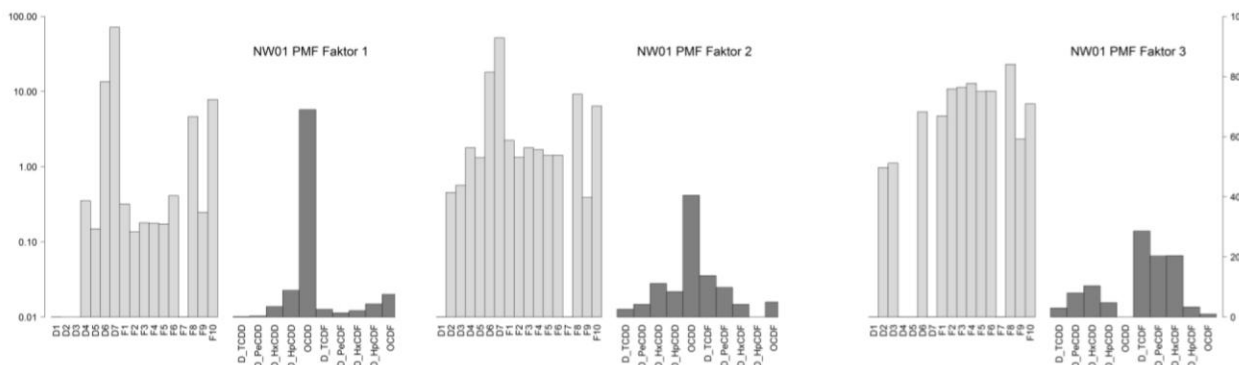


### PMF-Modellierung NW\_01 (Dortmund,Gesamtdaten)

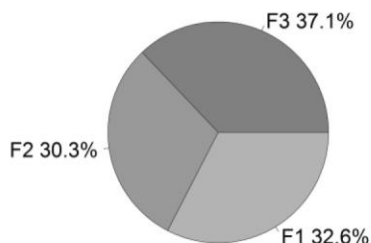
Die Prüfung der Dortmunder PCDD/F-Depositionsdaten ergab für D1 und F7 mehr als 50% geschätzte Werte (überwiegend durch BGn-Ersetzungen) und damit eine Überschreitung des Einschlusskriteriums. Nach Elimination dieser Komponenten blieben im Mittel noch 7,1% BGn-ersetzte Werte und 5,2% Fehlwerte (Maxima 39,8% für D2 bzw. 17,6% für TCDD und PeCDD). Die Fehlwerte wurden durch Imputation aufgefüllt.

Die Vorauswertung mit dem erweiterten Scree-Plot-Verfahren gestattete ein PMF-Modell mit 3 Faktoren, dessen Ergebnisse in Abbildung 131 gezeigt sind.

Abbildung 131: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der PMF-Modellierung für den Messort NW\_01, Dortmund (Modell der Gesamtdaten)



Beitrag zur Gesamtkonzentration:



Beitrag zum WHO<sub>2005</sub>-TEQ:

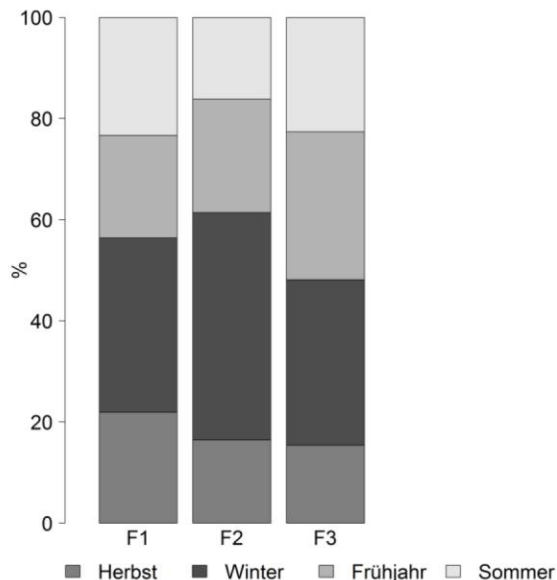
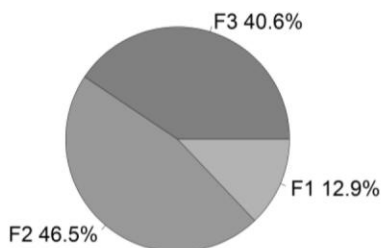
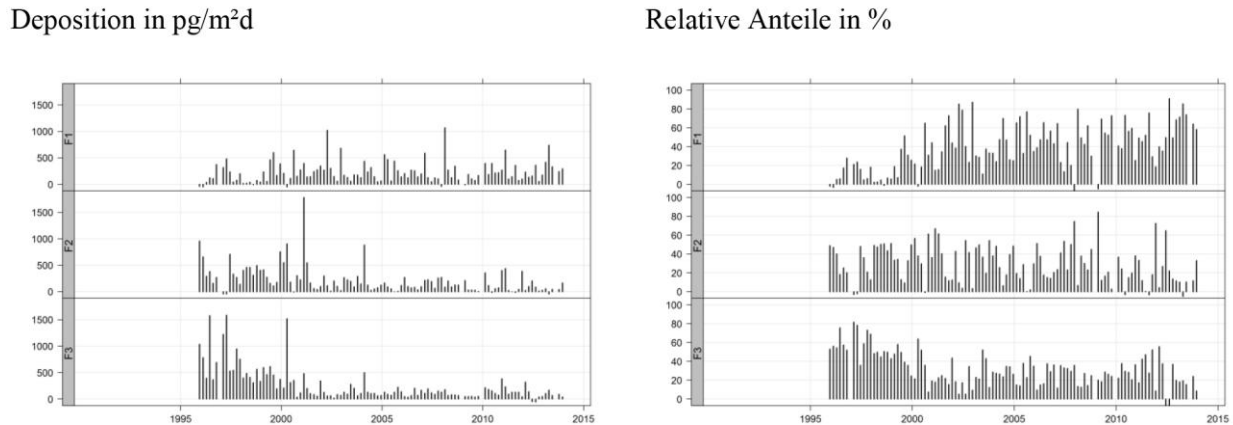


Abbildung 132: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihen der Faktor-Beiträge Messort NW\_01, Dortmund (Modell der Gesamtdaten)



Die drei Faktoren tragen im Mittel zu gleichen Teilen zur PCDF-Gesamtbelastung bei, wobei Faktor NW01-F2 den größten Teil zur Belastung in TEQ (WHO<sub>2005</sub>) beisteuert. Dieser Faktor, wie auch Faktor NW01-F3 haben Profile mit hohen Anteilen an niederchlorierten PCDF; NW01-F2 hat dazu auch in erheblichem Umfang höherchlorierte PCDD (Hexa/Hepta). Alle Faktoren zeigen kaum jahreszeitliche Differenzierung.

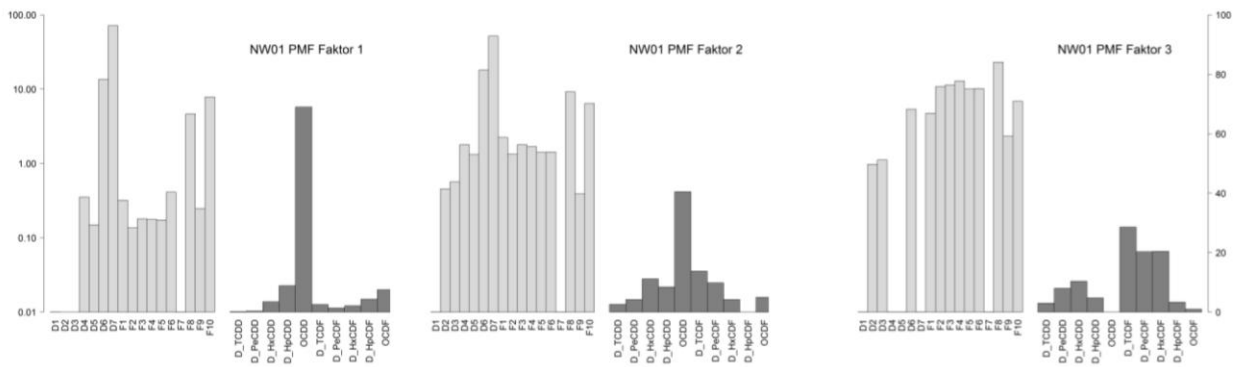
Faktor NW01-F3 zeigt den stärksten Rückgang der Beiträge bis etwa zum Jahr 2001 und bleibt danach auf geringem Niveau (Abbildung 132). Auch Faktor NW01-F2 zeigt einen ähnlichen abnehmenden Trend, sodass in der Relation Faktor NW01-F1 an Bedeutung zunimmt.

### PMF-Modellierung NW\_01 (Dortmund, Daten ab 2001)

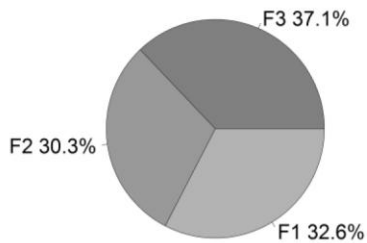
Vor dem Hintergrund der Hypothese, dass die PCDD/F-Deposition in Dortmund bis zum Jahr 2001 teilweise durch Emissionen der Stahlproduktion bedingt gewesen sein könnte, wurde ein zweites PMF-Modell unter Ausschluss der Messungen vor dem 01.01.2001 erstellt. In diesen Teildaten erfüllte die Komponente F7 knapp das Einschlusskriterium. Zur besseren Vergleichbarkeit des Modells mit dem Gesamtdatenmodell wurde es aber hier ebenso wie D1 ausgeschlossen.

Gemäß Scree-Plot waren für diesen Teildatenbestand nur noch 2 Faktoren sinnvoll von Zufallswerten unterscheidbar, das Modell wurde demnach mit der Minimalzahl von 3 Faktoren erstellt. Die Basisergebnisse sind in Abbildung 133 dargestellt. Auf die Gesamtdeposition bezogen ist Faktor NW01-F2 dominierend, für die Toxizität ist allerdings Faktor NW01-F1 maßgeblich. Dieser Faktor zeigt eine etwas stärkere Gewichtung auf den Winter als die anderen beiden Faktoren.

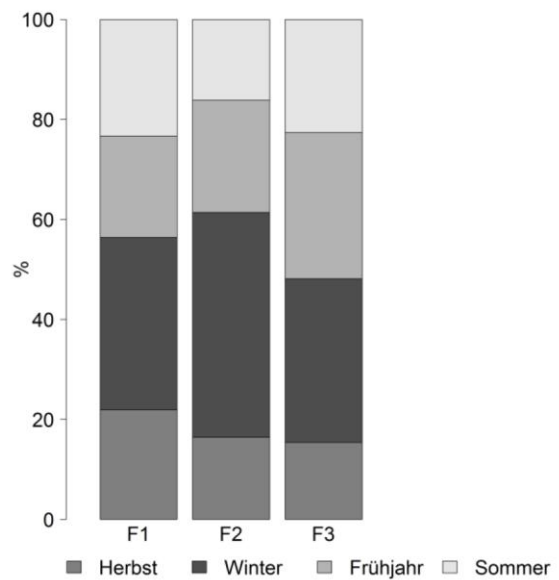
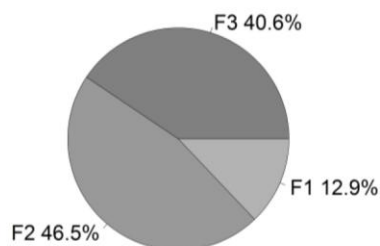
Abbildung 133: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der PMF-Modellierung Messort NW\_01, Dortmund (Modell der Daten ab 2001)



Beitrag zur Gesamtkonzentration:



Beitrag zum WHO<sub>2005</sub>-TEQ:



### Vergleich der PMF Modelle NW\_01 (Dortmund) für Gesamtdaten und Daten ab 2001

Tabelle 48 zeigt die Distanzmatrix (Aitchison-II-Distanz) der Faktorprofile für die beiden PMF-Modelle. Die am besten übereinstimmenden Paarungen sind durch Fettdruck hervorgehoben. Demnach gibt es gute Übereinstimmungen zwischen den Faktoren F1 (Gesamt) und F2 (ab 2001) sowie moderate Ähnlichkeiten F2 (Gesamt) und F1 (ab 2001) und den beiden F3-Faktoren, für letztere allerdings mit einer guten Übereinstimmung im Homologenprofil.

Insgesamt lässt sich folgern, dass der aus den Dortmunder Messungen resultierende Faktor F3, der durch starken Rückgang in der Periode vor 2001 auffällt, einer zeitlich begrenzt aktiven Quelle zugeordnet werden kann. Mit seinem durch höhere Anteile an (insbesondere niederchlorierten) PCDF gekennzeichneten Profil ist eine industrielle, thermische Quelle wahrscheinlich. Nach 2001 ändert sich der entsprechende Faktor im Kongenerenprofil (mehr D7, weniger F1 bis F5), während das Homologenprofil weiterhin ähnlich bleibt.

Tabelle 48: PCDDF-Deposition (städtische Messorte): Distanzvergleich (Aitchison-II) der Faktorprofile aus zeitlich beschränktem und Gesamtmodell für den Messort NW\_01 (Dortmund)

Datengruppe	Gesamt Faktor 1	Gesamt Faktor 2	Gesamt Faktor 3
<b>Ab 2001 Faktor 1</b>	7,0/5,3/4,5	<b>3,0/1,9/2,2</b>	7,9/5,5/4,9
<b>Ab 2001 Faktor 2</b>	<b>2,4/1,4/1,6</b>	4,7/4,0/2,4	10,2/8,5/4,4
<b>Ab 2001 Faktor 3</b>	9,7/7,4/5,5	4,7/3,6/2,7	<b>3,3/2,9/1,4</b>

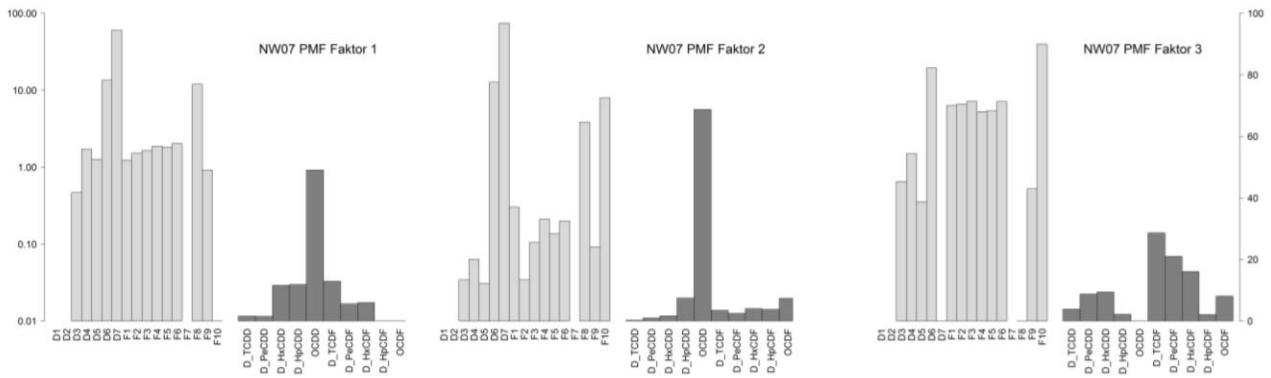
Jeweils Gesamt/Kongeneren/Homologenprofil

### PMF-Modellierung NW\_07 (Essen-Vogelheim)

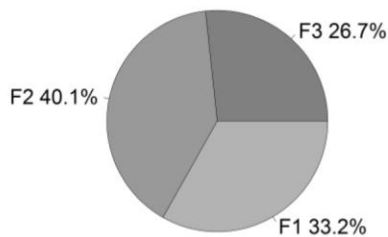
Die PMF-Analyse wurde mit dem gleichen zeitlich und komponentenweise eingeschränkten Datenbestand wie die Clusteranalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 134 dargestellt.

Die erhaltenen drei Faktoren tragen etwa gleichmäßig zur PCDD/F Gesamtbelastung bei, wobei Faktor F1 ca. 2/3 der Deposition in TEQ-Einheiten zugeordnet sind. Für keinen der Faktoren ist ein ab- oder zunehmender Langzeittrend erkennbar. Die relativen Beiträge variieren allerdings im Betrachtungszeitraum, wobei F1 und F2 jeweils gegenläufige Trends zeigen.

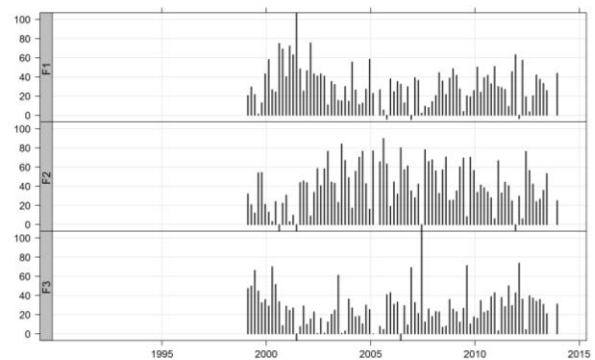
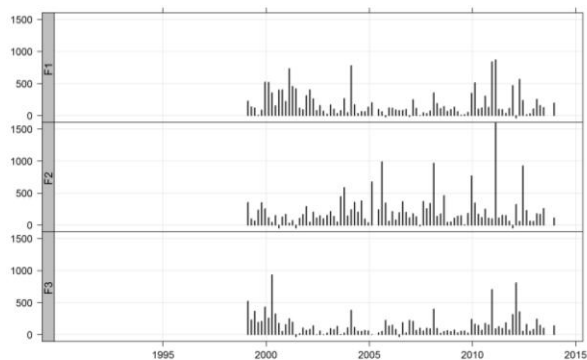
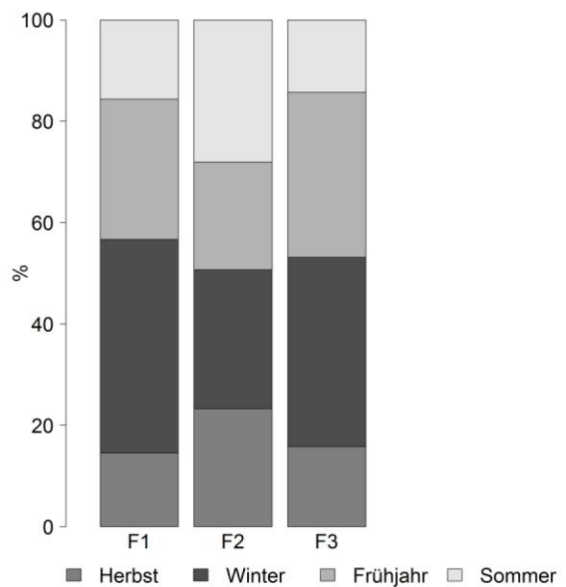
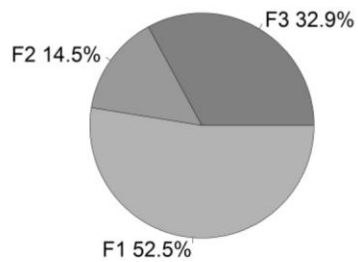
Abbildung 134: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der PMF-Modellierung Messort NW\_07, Essen-Vogelheim



Beitrag zur Gesamtkonzentration:



Beitrag zum WHO<sub>2005</sub>-TEQ:



### Vergleich der PMF-Modelle MW\_01 (Dortmund, Gesamtdaten) mit NW\_07 (Essen-Vogelheim)

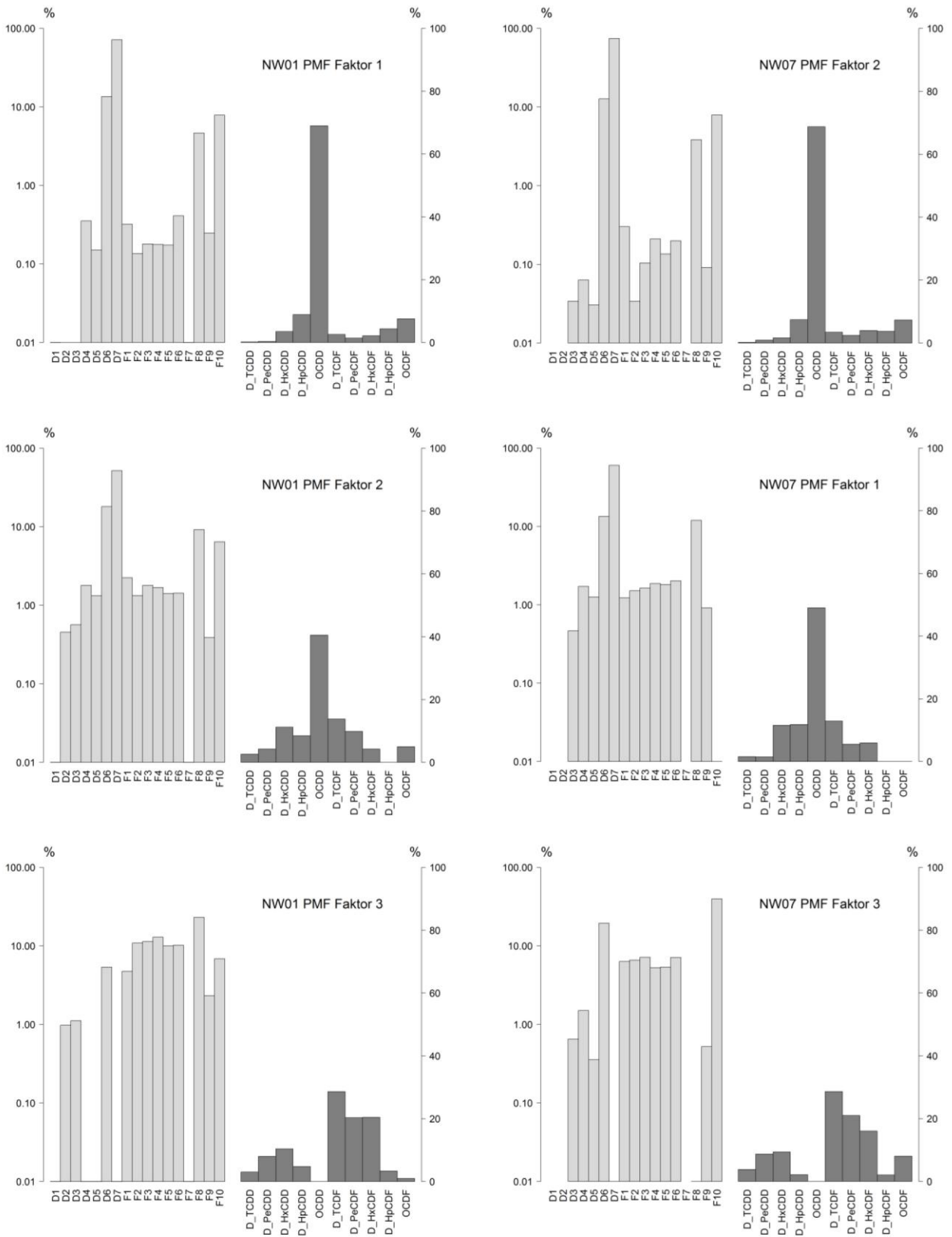
Mit den aus den Daten für Dortmund bzw. Essen abgeleiteten Faktorprofilen ergeben sich drei korrespondierende Faktor-Paarungen (Abbildung 135), deren Aitchison-II-Distanzen (Tabelle 49) allerdings keine gute Übereinstimmung der Gesamtprofile indizieren. Etwas besser übereinstimmend sind die Homologenprofile, für die Distanzen von 1,5, 5,9 bzw. 2,3 ermittelt werden.

Weiterhin scheint das Homologenprofil der Faktoren NW01-F1 bzw. NW07- F2 mit Clusterprofilen zu korrespondieren, die für den quellfernen Messort NW\_20 erhalten worden waren (Abbildung 78). Tatsächlich zeigen Aitchison-II-Distanzen (Homologenprofile) zwischen den Faktorprofilen und NW\_20 Clusterprofilen CL-2 bzw. CL-4 mit Werten zwischen 0,95 bzw. 1,5 eine gute Übereinstimmung an.

Tabelle 49: PCDDF-Deposition (städtische Messorte): Distanzvergleich (Aitchison-II) der Gesamt-Faktorprofile für Dortmund (NW\_01) und Essen (NW\_07)

Datengruppe	NW01-F1	NW01-F2	NW01-F3
<b>NW07-F1</b>	15,3	<b>9,9</b>	20,2
<b>NW07-F2</b>	<b>6,6</b>	12,7	20,6
<b>NW07-F3</b>	19,9	17,3	<b>11,9</b>

Abbildung 135: PCDDF-Deposition (städtische Messorte); PMF-Faktorpaarungen für die Messorte NW\_01 (Dortmund) und NW\_07 (Essen)



## Schlussfolgerungen PCDD/F-Deposition (vor-)städtische Standorte

- ▶ Insgesamt liegen Daten von 40 nicht spezifisch belasteten, vorstädtischen und städtischen Messorte mit PCDD/F Depositionsdaten vor. Zumeist sind aber je Messort nur wenige Datensätze vorhanden. Längere Messreihen existieren für Dortmund und Essen in NW, mehrere Orte in ST und Erfurt in TH.
- ▶ Die je Bundesland gebildeten medianen Profile erweisen sich, mit Ausnahme der Daten aus Eisleben in Sachsen-Anhalt, insgesamt als relativ gut vergleichbar. Der Datensatz aus Eisleben war wegen nicht aufgeklärter Dateninkonsistenzen, die zu einem nicht-konvergierendem PMF-Modell führen, nicht im Detail auswertbar.
- ▶ Die übrigen Beobachtungen der Messorte in ST, alle mit der Kategorisierung „vorstädtisch“, ergeben ein weitgehend homogenes Bild ohne besondere zeitliche, räumliche oder saisonale Strukturierung. Diese Homogenität erlaubt es nicht, eine PMF-Modellierung durchzuführen.
- ▶ Cluster- und PMF-Analysen der Erfurter Messungen zeigen, dass die Zusammensetzung der PCDD/F-Deposition bei Rückgang der absoluten Einträge sich nicht wesentlich geändert hat. Mittels PMF werden drei Faktoren abgeleitet, die gleichwertig zur PCDD/F-Gesamtbelastung beitragen, von denen einem aber ca. 2/3 der TEQ Einträge zugeschrieben werden.
- ▶ Interessanter sind die Ergebnisse für Dortmund, da hier das 3-Faktor-PMF-Modell für den Gesamtzeitraum einen Faktor liefert, der bei Ausschluss der Periode mit erhöhter Belastung (vor 2001) keinen korrespondierenden Faktor in dem zeitlich beschränkten 3-Faktor-Modell hat. Die zeitliche Koinzidenz des Rückgangs der Depositionen mit dem Ende der Stahlproduktion in Dortmund legt nahe, diesem Faktor das Stahlwerk als Emissionsquelle zuzuordnen.
- ▶ Der Vergleich von PMF-Faktoren, die mit einer analogen Modellierung für den Messort Essen-Vogelheim erstellt werden, erbringt gute bis moderate Übereinstimmungen mit den Faktorprofilen für Dortmund im Bereich der Homologen, aber größere Unterschiede bei den Kongeneren. Abgesehen von den unvermeidlichen Unsicherheiten in Daten und Modell kann eine überwiegend durch kleinräumige Emissionen geprägte Zusammensetzung der PCDD/F-Deposition mit ursächlich für dieses Ergebnis sein.
- ▶ Sehr auffällig ist allerdings die Übereinstimmung eines der an beiden städtischen Messorten ermittelten Faktor-Homologenprofile (besonders hohe OCDD-Anteile und ansteigendes PCDF-Teilprofil) mit den Beobachtungen, die am quellfernen Messort NW\_20 erhalten werden. Dies spricht für eine großräumig auf das Gebiet in NW einwirkende Emissionsquelle bzw. einen zur Angleichung der Homologenprofile führenden atmosphärischen Prozess.

### 12.2.3 PCB-Immission

#### Übersicht

Vorstädtische/städtische Messorte mit Daten zur PCB-Immission waren für die Bundesländer Bayern, Hessen, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Sachsen-Anhalt und Thüringen verfügbar (Abbildung 136). Der jeweilige Messumfang und die Dauer der Messwerterhebung differieren allerdings erheblich, lediglich für sechs Messorte lagen Informationen über dl-PCB vor, nur vier berichten PCB-Homologensummen. Messdaten für Indikator-PCB existierten von insgesamt 19 Messorten.

Längere Messreihen mit vollständigem PCB-Profil über nahezu den gesamten Messzeitraum liegen nur für NW\_01 (Dortmund) und NW\_07 (Essen-Vogelheim) vor. Alle anderen Messorte wurden nur in mehrmonatigen Kampagnen untersucht; auch hierbei mit unterschiedlichem Messumfang.

Den beiden längeren Zeitreihen ist zu entnehmen, dass auch die PCB-Immissionen seit den 1990er Jahren rückläufig sind. Während allerdings in Erfurt eine kontinuierliche Abnahme zu verzeichnen ist, steigen in Dortmund etwa ab dem Jahr 2002 die Immissionen wieder an, um ab etwa 2007 wieder zu fallen. Im fraglichen Zeitraum wurde bekannt, dass es im Dortmunder Hafengebiet zu erheblichen PCB-Freisetzungen

u.a. von einer Schrott-Recycling Firma ausgingen, die alte Transformatoren entsorgte (P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011). Insofern ist der Messort Dortmund mit Blick auf die PCB-Belastung nicht dem typischen „städtischen Hintergrund“ zuzuordnen, sondern muss zumindest für eine gewisse Zeit als industriell belastet angesehen werden.

Im Vergleich zum ländlichen Hintergrund sind die durchschnittlichen Konzentrationen erhöht, teilweise erheblich (Tabelle 50). Die maximalen Median-Konzentrationen aller VH bzw. SH-kategorisierten Messorte wurden für WHO<sub>2005</sub>-TEQ und Homologensummen am Messort Dortmund festgestellt. Bei Gesamt-PCB waren Anfang der 1990er Jahre in Thüringen gemessene Werte höher.

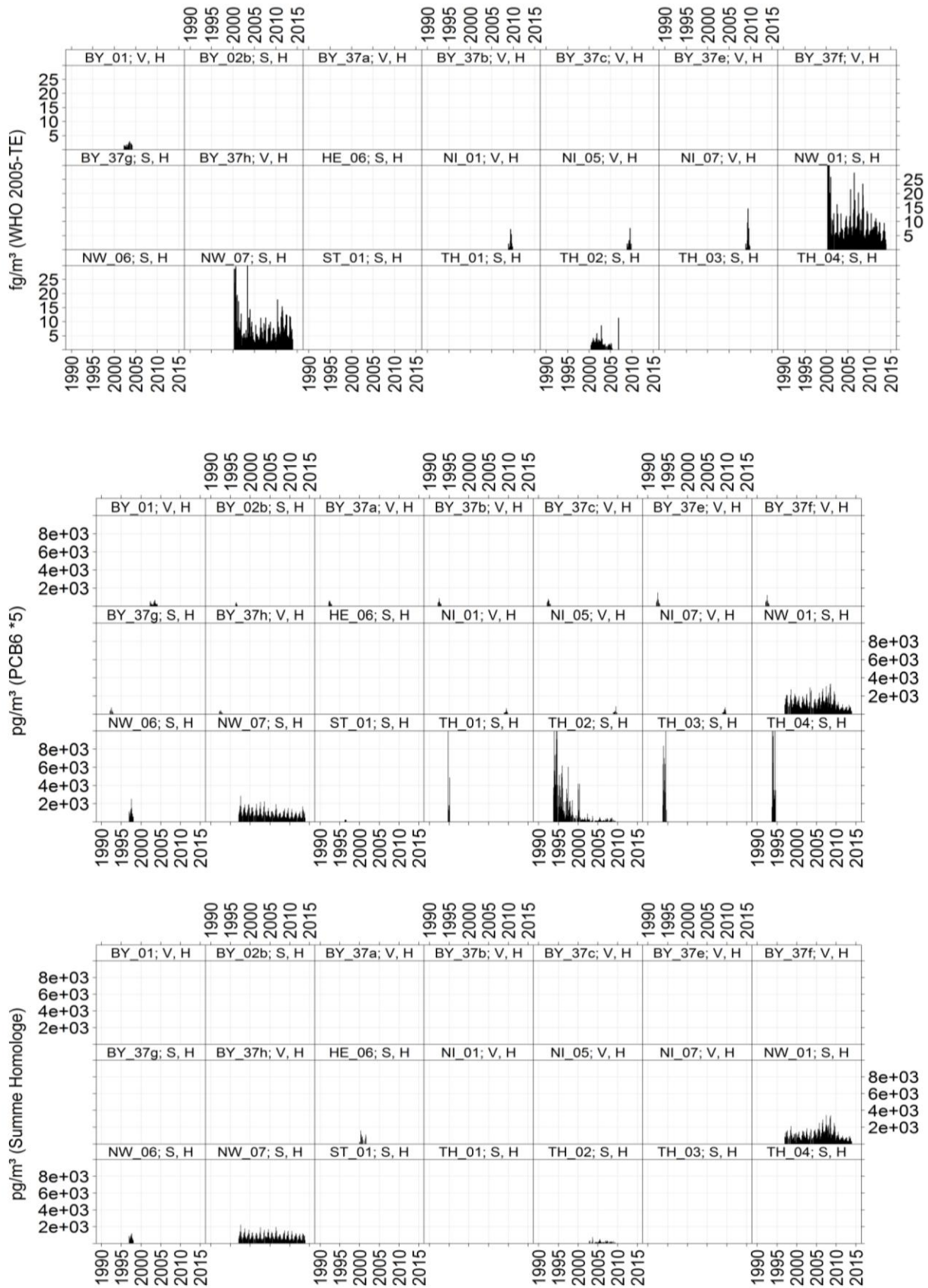
Tabelle 50: PCB-Immission (städtische Messorte); Gesamtmedian und Spannweiten der Messort-Mediane für den ländlichen Hintergrund, städtische Gebiete und industriell belasteten Messorte

Datengruppe	WHO <sub>2005</sub> TEQ fg/m <sup>3</sup>	„Gesamt-PCB“ pg/m <sup>3</sup>	Homologensumme pg/m <sup>3</sup>
LH, LS	1,4 (0,9 - 2,1)	108 (57-499)	355 (135 -760)
VH, SH	4,7 (1,5 – 6,8*)	687 (158 – 4560)	742 (124 -953*)
VI, SI, II	6,6 (2,1- 7,3)	966( 206 -1569)	800 (556 -1508)

\*) maximaler Wert am Messort Dortmund; gesamt-PCB=5\*Summe der Indikator PCB

Die spezielle Entwicklung in Dortmund bot die Möglichkeit zu prüfen, inwieweit das Quellenidentifizierungsverfahren einen Faktor liefert, der mit dem Profil der durch das Recyclingunternehmen freigesetzten PCB korrespondiert. Als Vergleichsort innerhalb der gleichen Region wurde Essen-Vogelheim (NW\_07) herangezogen. Daher wurden Detailanalysen von den Messorten NW\_01, NW\_07 und TH\_02 durchgeführt. Da für den letztgenannten Messort TH\_02 der verfügbare Datenbestand erheblich eingeschränkt war, konnte hierfür allerdings keine PMF-Modellierung durchgeführt werden.

Abbildung 136: PCB-Immission (städtische Messorte); Zeitreihen der Immissionskonzentrationen



### **Clusteranalyse der Daten vom Messort NW\_01 (Dortmund)**

Die Messdaten vom Messort Dortmund wurden auf den Zeitraum ab 06/2000 beschränkt, da in der Zeit davor große Lücken im Stoffspektrum bestehen. Im so reduzierten Datenbestand liegen 2,8% BGn-ersetzte und 13,1% Fehlstellen vor, diese konzentrieren sich auf die Komponenten PCB123, PCB169, D\_NonaCB und D\_DecaCB. Berücksichtigt man diese Komponenten nicht, reduzieren sich die Anteile von BGN-ersetzten bzw. fehlenden Daten auf 1,0% bzw. 0,7%.

Sowohl ohne wie mit Imputierung dieser Fehlzeiten wurden Clusterungen erhalten, die weitgehend vergleichbar waren (Aitchison-II-Distanzen für die korrespondierenden medianen Profile zwischen 0,003 und 0,3). Nachfolgend werden die Ergebnisse der Analyse ohne Imputierung unter Nutzung der Aitchison-II-Distanz dargestellt.

Im Ergebnis können zwei Hauptcluster mit jeweils drei abgrenzbaren Unterclustergruppen unterschieden werden, deren Profile in Abbildung 137 gezeigt sind. Vier dieser Cluster sind überwiegend zeitlich klar abgrenzbar (Abbildung 138, oben), lediglich Cluster 1 und Cluster 2 enthalten Daten, die über mehrere Jahre verstreut liegen. Saisonal hat Cluster 1 mehr Daten aus dem Winterhalbjahr (S/W=3:25), Cluster 2 mehr Daten aus dem Sommerhalbjahr (S/W=32:12), die übrigen Gruppen sind indifferent.

Im Vergleich der Profile zeigt sich, dass die beiden Hauptclustergruppen sich vor allem bei den dl-Kongeneren PCB81 und PCB126 unterscheiden. Tatsächlich zeigt die Konzentrationszeitreihe für die dl-Kongeneren bei PCB81 einen vorübergehenden sprunghaften Anstieg genau für die Perioden, die vom Cluster 1 und Cluster 2 abgedeckt werden (Abbildung 138, unten, grau hinterlegter Bereich). PCB126 ist jedoch nur am Anfang der Zeitreihe (=Cluster 2) ebenfalls hoch, bleibt später (=Cluster 1) jedoch auf konstantem Niveau.

Abbildung 137: PCB-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für die Daten vom Messort NW\_01, Dortmund

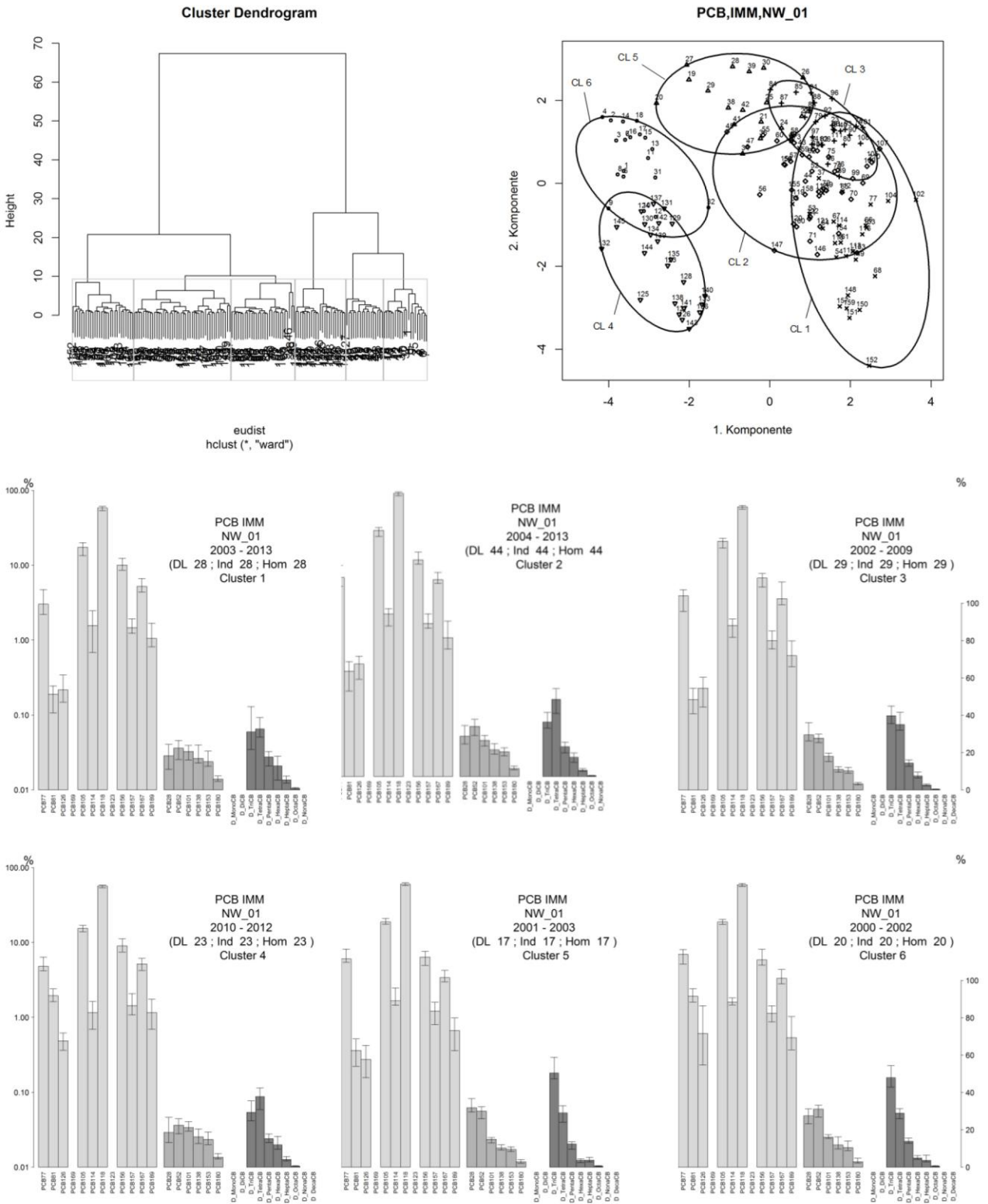
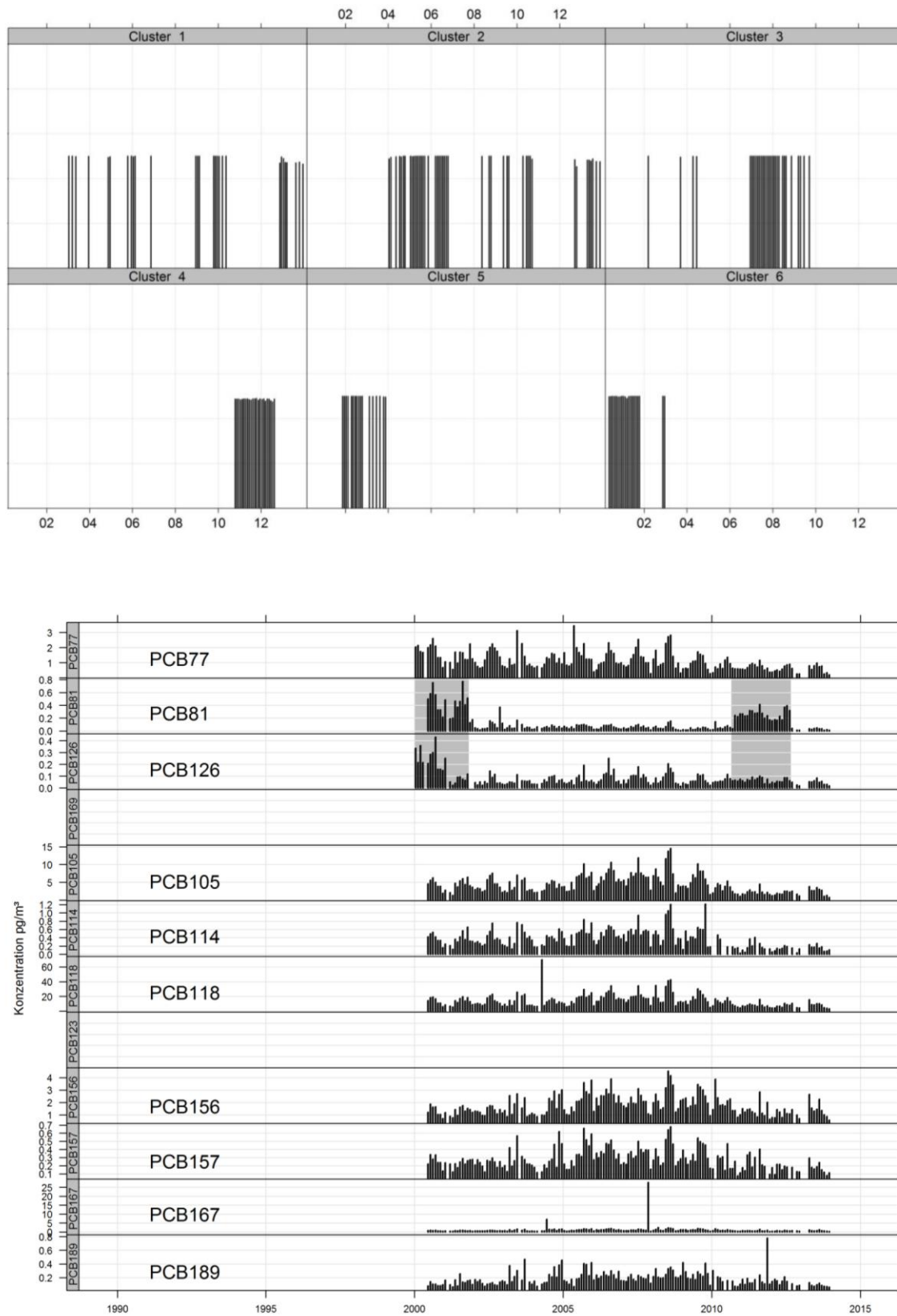


Abbildung 138: PCB-Immission (städtische Messorte); Zeitliche Verteilung der Hauptcluster (oben) und der dl-Kongenerere (unten) (Messort NW01, Dortmund)



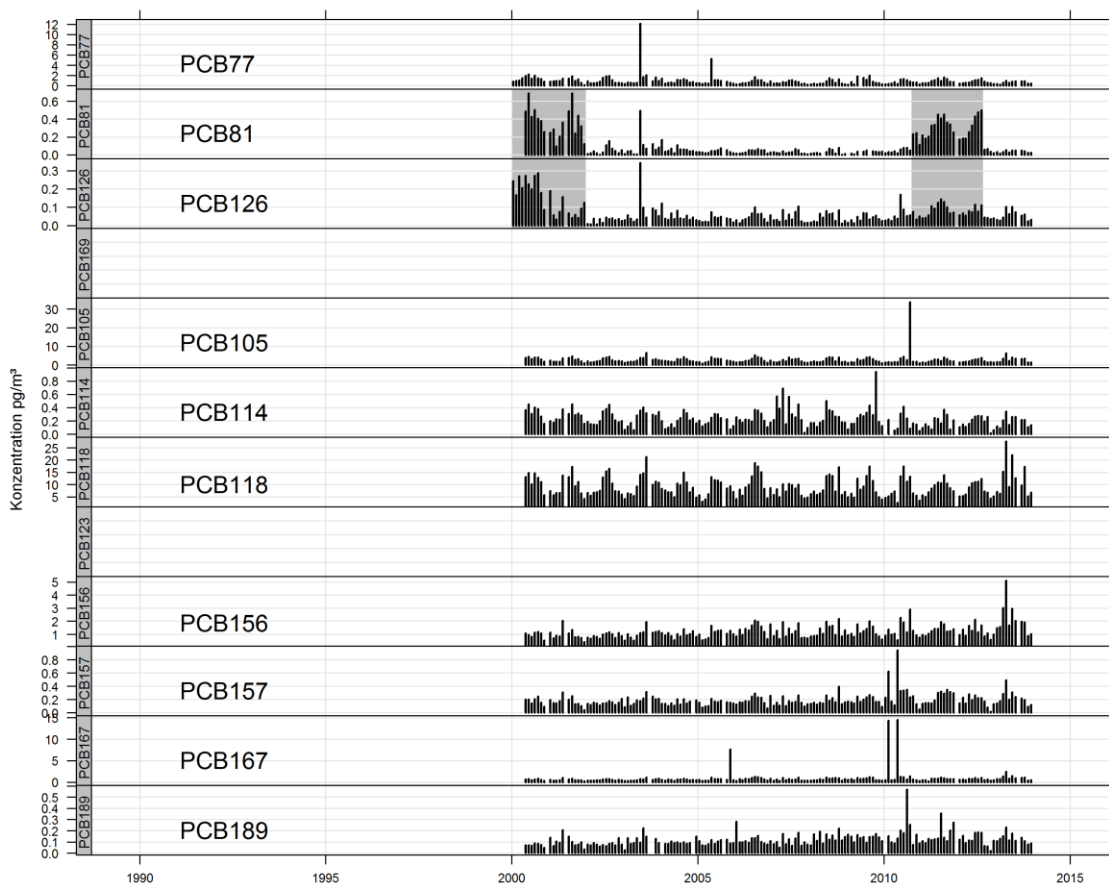
Y-Skalierung orientiert sich jeweils an maximaler Konzentration der Komponenten

### Clusteranalyse der Daten vom Messort NW\_07 (Essen-Vogelheim)

In den Daten für Essen-Vogelheim waren insgesamt 4,2 % durch BGn ersetzte und 13% fehlende Werte enthalten. Wie in den Dortmunder Daten konzentrierten sie sich auf die Komponenten PCB123, PCB169, D\_NonaCB und D\_DecaCB. Schließt man diese aus, so verblieben noch 2,0% BGn-ersetzte bzw. 7,6% fehlende Werte. Der etwas höhere Anteil an Fehlwerten bedingte entsprechend größere Differenzen zwischen Clusterergebnissen, die mit bzw. ohne Imputierung der Daten erhalten werden (Aitchison-II-Distanzen zwischen 0,1 und 07). Nachfolgend gezeigt sind wiederum die Ergebnisse der Analyse ohne Datenimputierung, basierend auf Aitchison-II-Distanzen.

Der zeitliche Verlauf der dl-Kongenere in Essen-Vogelheim ähnelt dem von Dortmund, abgesehen von dem zwischen 2003 und 2011 zu verzeichnenden Anstieg der höherchlorierten Kongenere. Insbesondere im Zeitverlauf von PCB81 und 126 sind ähnliche Immissionsschwankungen erkennbar (Abbildung 139).

Abbildung 139: PCB-Immission (städtische Messorte); Zeitreihen der dl-PCB-Kongenere für den Messort NW07, Essen-Vogelheim



Y-Skalierung orientiert sich jeweils an maximaler Konzentration der Komponenten

Die Clusteranalyse ergibt daher auch eine analoge Gruppierung der Daten in zwei Hauptcluster, deren Sub-Profile sich durch die Anteile an PCB81 und PCB126 unterscheiden. Auch in diesem Fall sind die Cluster recht eindeutig den unterschiedlichen Messperioden zuzuordnen, wobei das Muster dem der Dortmunder Daten in etwa vergleichbar ist. In den weiteren Clusterebenen wird dies noch deutlicher. Insbesondere in Cluster 6 sind zwei Untergruppen erkennbar, die jeweils Daten der Perioden vor und nach 2002 enthalten.

Abbildung 140: PCB-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Cluster-Analyse für den Messort NW07, Essen-Vogelheim

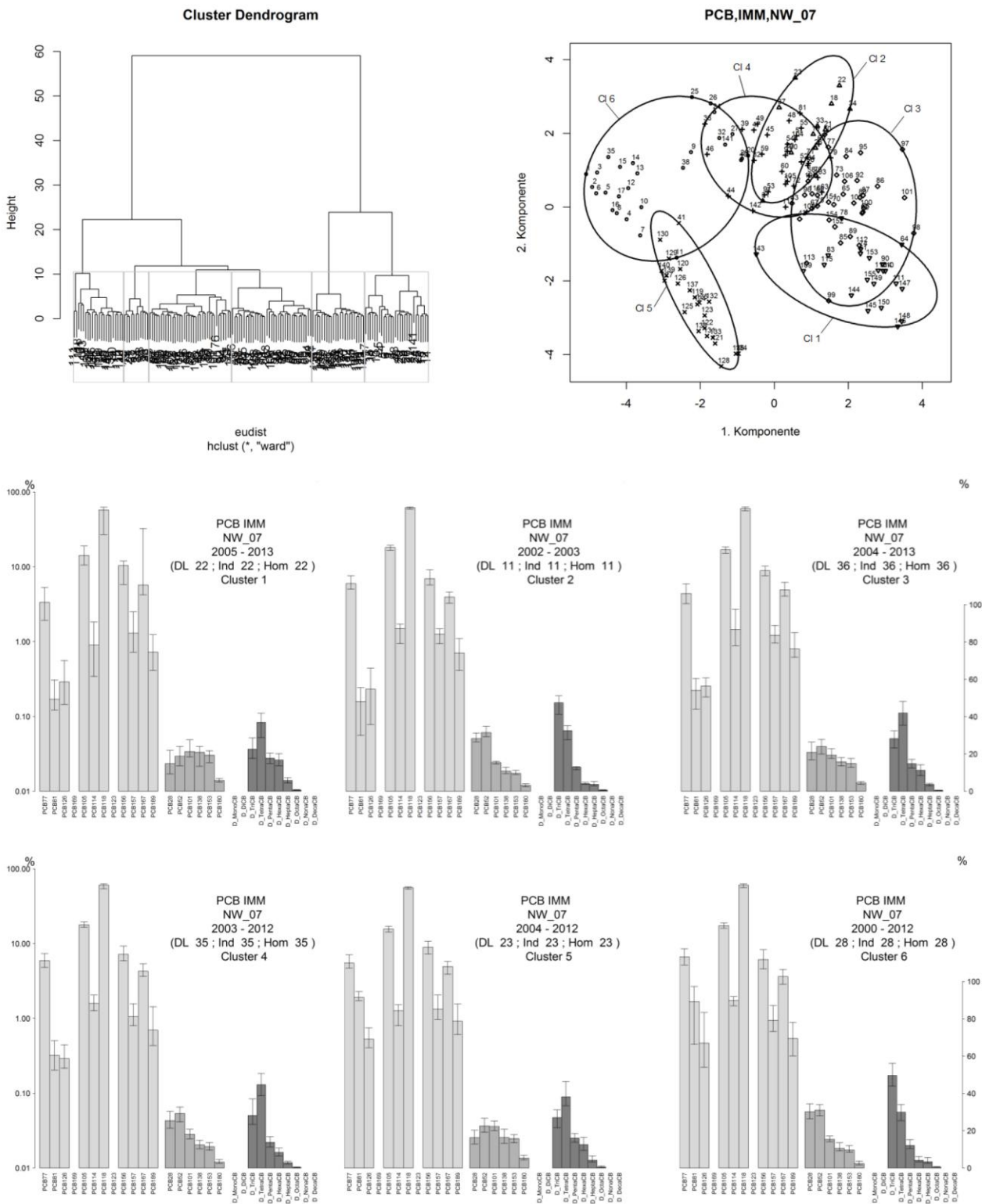
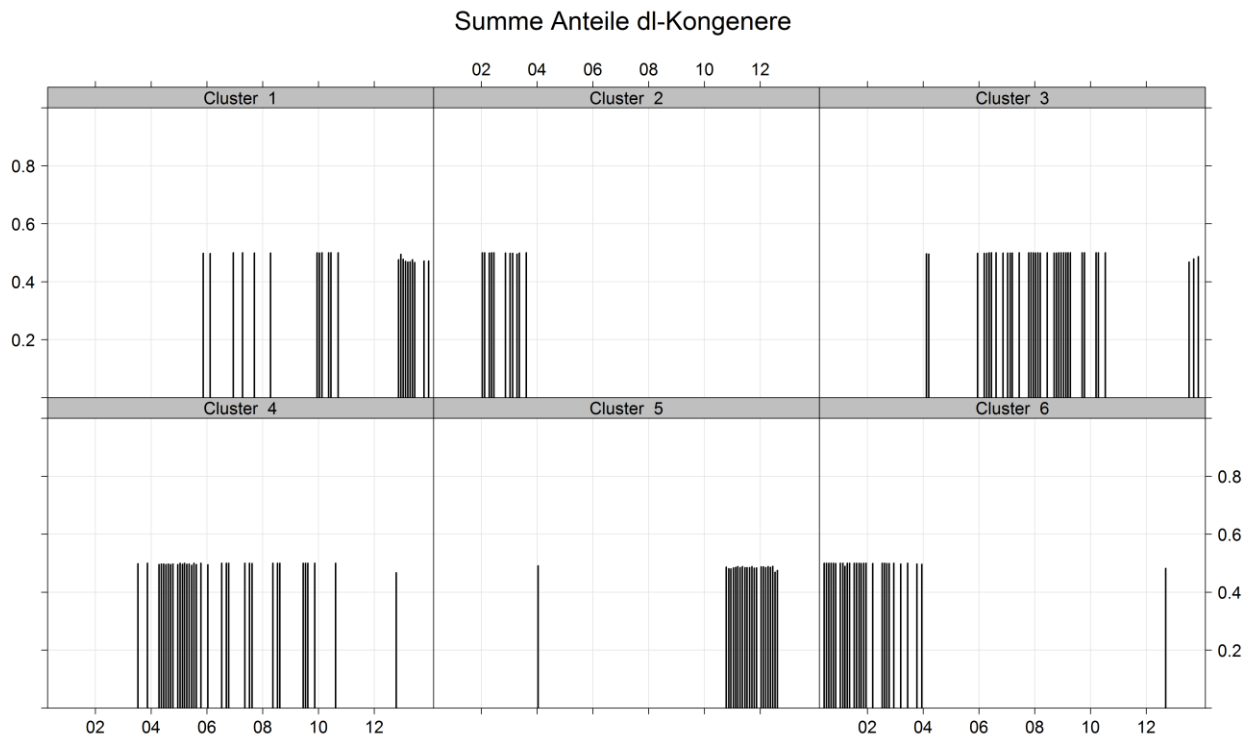


Abbildung 141: PCB-Immission (städtische Messorte); zeitliche Verteilung der Clustergruppen (Messort NW07, Essen-Vogelheim)



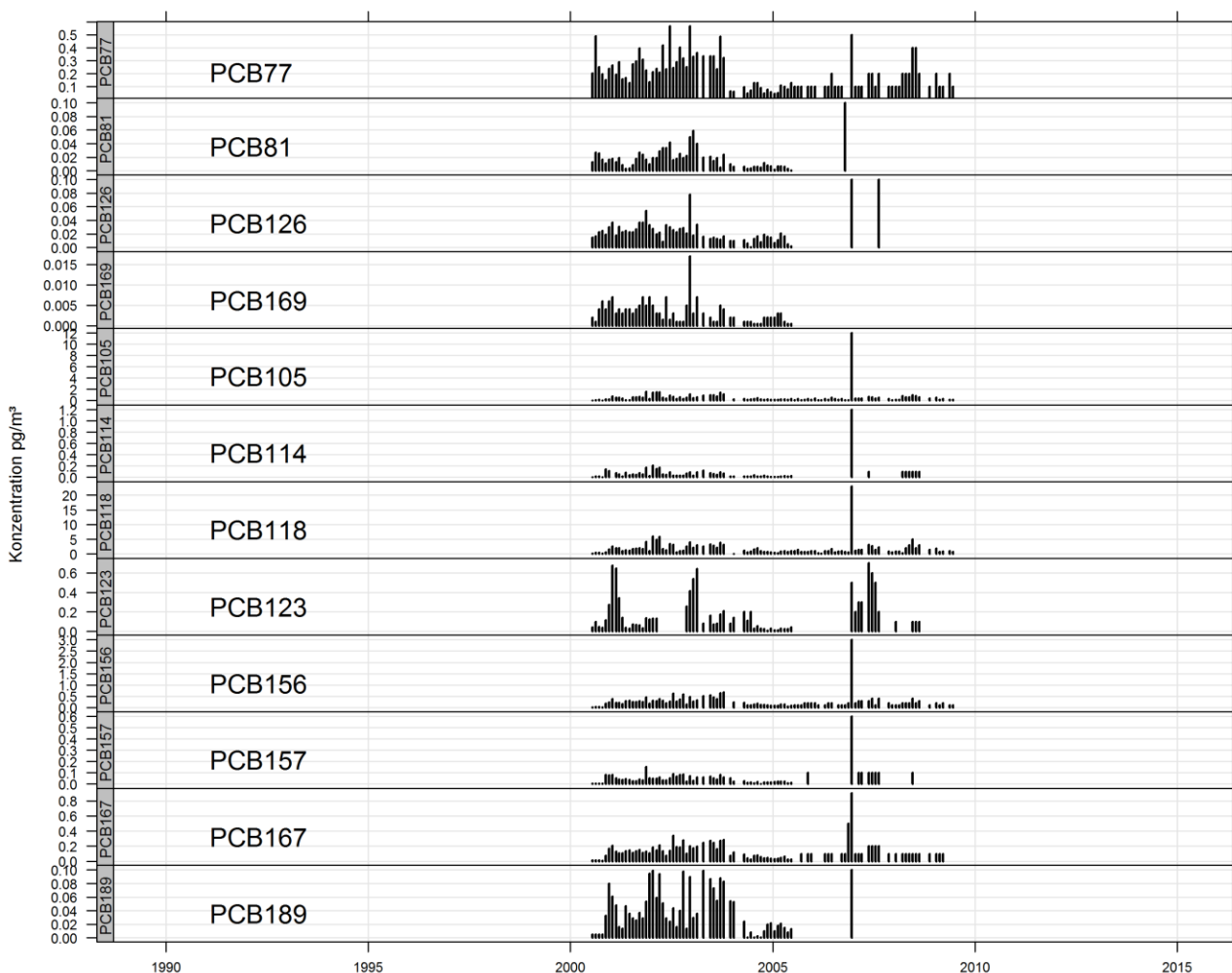
### Clusteranalyse der Daten vom Messort TH\_02 (Erfurt)

In Erfurt (TH\_02) wurden bis zum Jahr 2001 nur Indikator-PCB gemessen, erst danach kamen auch dl-PCB und Homologensummen (bis auf DecaCB) hinzu, letztere erst ab Ende 2002. Allerdings sind die dl-Kongeneren-Daten in weiten Teilen sehr lückenhaft, ab dem Jahr 2006 fehlen PCB81, 126, 169 und 189 fast vollständig (vgl. Abbildung 142). Dies beruht einerseits auf bereits in der Datenlieferung enthaltenen Fehlstellen, andererseits auf der Eliminierung von angegebenen BGn, die größtenteils erheblich höher waren als die jeweiligen tatsächlich erfassten Messwerte (PCB126: Faktor 35, PCB169: Faktor 200). Letztlich boten sich somit nur die Daten aus dem Zeitraum 11/2002 bis 07/2005 mit insgesamt nur 28 Beobachtungen für eine Detailanalyse an.

Auch in diesem beschränkten Datensatz verblieben zwei Komponenten mit mehr als 50% Ersatz/Fehlwerten (OctaCB, NonaCB), die ebenfalls entfernt wurden.

Bedingt durch die geringe Zahl an Beobachtungen ist deren Zuordnung zu Clustergruppen stark von der Wahl des Distanzmaßes abhängig, und ändert sich auch durch eine vorgelagerte Fehlstellen-Imputierung. Da im letzten Fall die Clusterung mit beiden Aitchison-Distanzen identisch verläuft, wurde der Vorgehensweise mit Imputierung hier der Vorzug gegeben.

Abbildung 142: PCB-Immission (städtische Messorte); Zeitverlauf der dl-PCB-Kongenerere für den Messort TH02, Erfurt

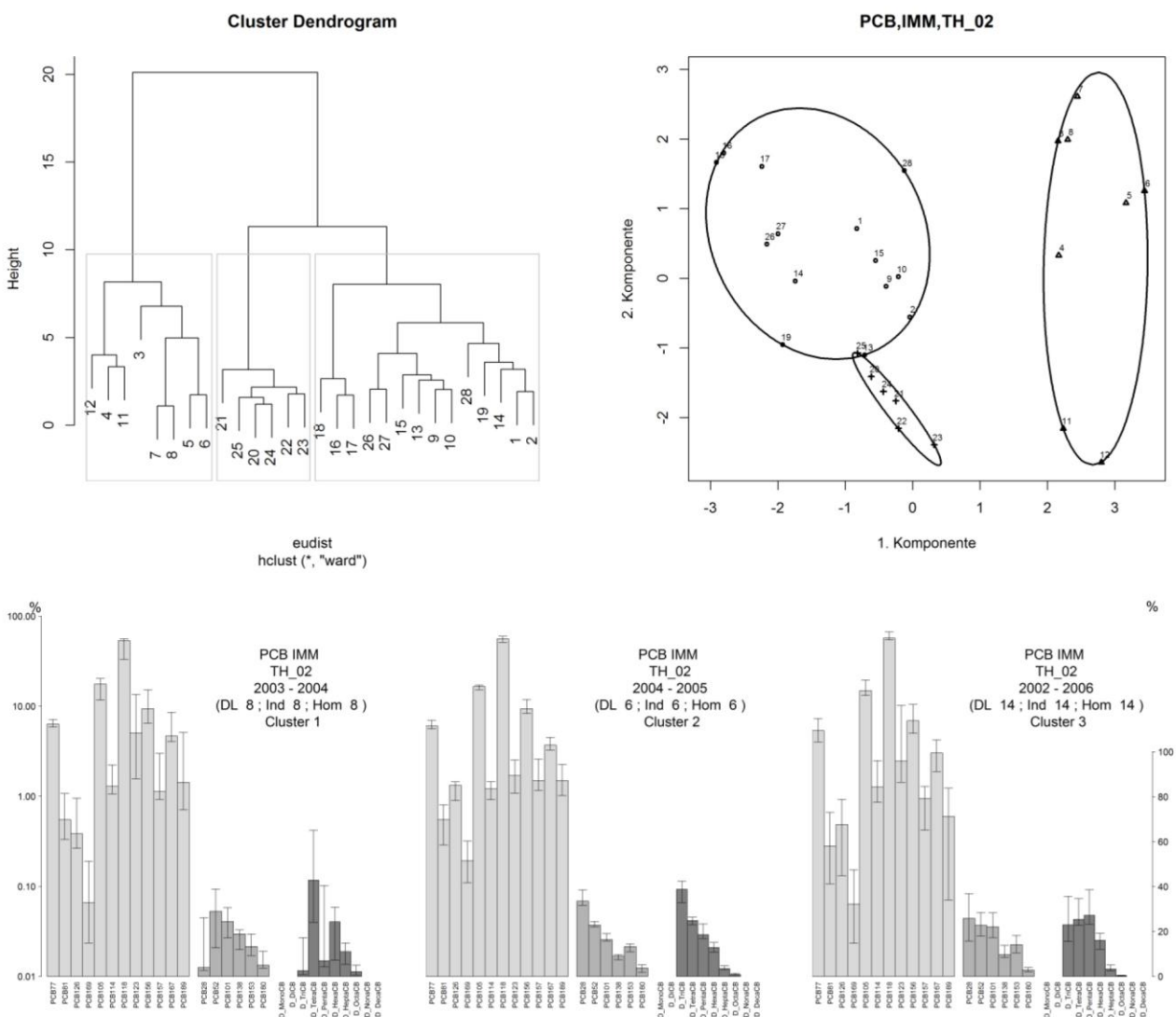


Das Ergebnis der Clusteranalyse zeigt Abbildung 143. Im Vergleich zu Dortmund und Essen ist die Gesamtdistanzhöhe des Dendrogramms merkbar geringer (~25; Dortmund: ~70, Essen ~60) was insgesamt auf eine größere Homogenität der Daten in Erfurt hinweist.

Im Ergebnis können zunächst zwei Hauptcluster unterschieden werden, deren mediane Profile deutliche Unterschiede aufweisen und deren Lage im MDS-Diagramm entsprechend eine hohe Distanz aufweist. Auffällig sind insbesondere die unterschiedlich hohen Anteile an PCB28 und D\_TriCB.

Der zweite Hauptcluster lässt sich, ohne Einfluss auf die Separierung des ersten zu nehmen, noch einmal unterteilen. Die beiden damit erhaltenen Untercluster (Cluster 2 und Cluster 3) sind hauptsächlich saisonal unterscheidbar (Cluster 2: S/W=1:5, Cluster 3:S/W=5:9).

Abbildung 143: PCB-Immission (städtische Messorte); Ergebnisse der Clusteranalyse für den Messort TH02, Erfurt



### PMF-Modellierung für den Messort NW\_01(Dortmund) und NW07 (Essen-Vogelheim)

Angesichts der in der Clusteranalyse gefundenen relativ guten Übereinstimmung der Daten der beiden städtischen Messorte in NRW wurden jeweils analoge PMF-Modelle erstellt und ihre Ergebnisse direkt verglichen.

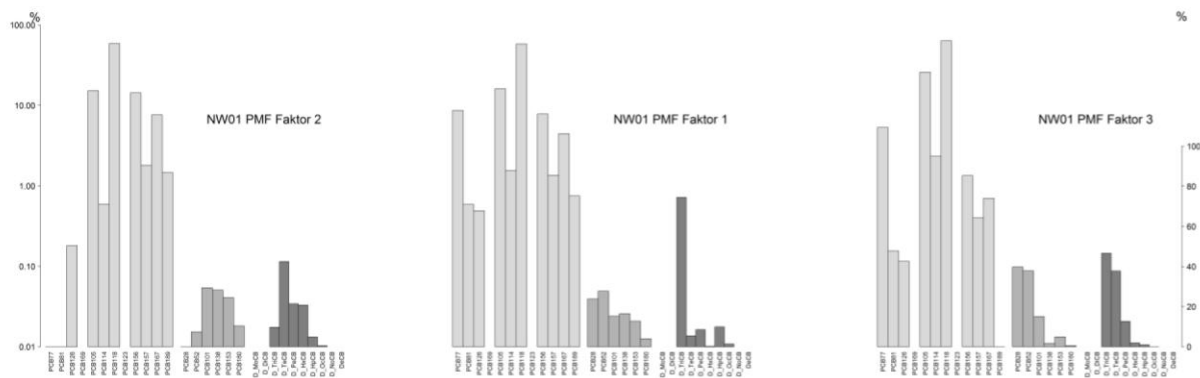
Die PMF-Modellierung wurde für jeweils den gleichen Teildatenumfang durchgeführt wie bei der Clusteranalyse, mit Ausschluss der Komponenten PCB123 PCB169, D\_NonaCB und D\_DecaCB. Aus der erweiterten Scree-Plot-Auswertung ging eine maximale Anzahl von drei Faktoren hervor. Für die Modellierung wurden die verbliebenen Fehlwerte imputiert.

Aus dem Distanzvergleich der Faktorprofile ergibt sich die in Abbildung 144 gezeigte Zuordnung. Die beste Entsprechung hat das Faktor-Paar NW01-F2/NW07-F1.

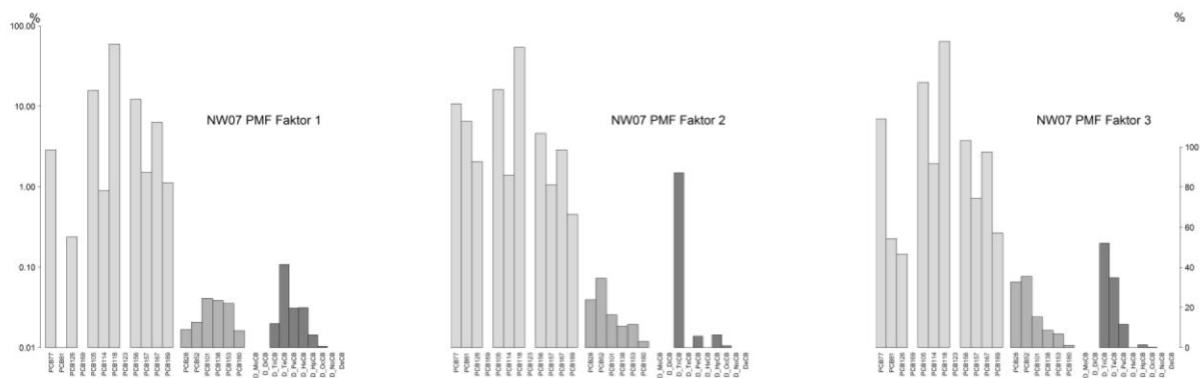
Gemittelt über den gesamten Messzeitraum liefert für Dortmund der Faktor NW01-F1 und für Essen der Faktor NW07-F2 den höchsten Beitrag zur Toxizität der PCB-Immission, während der jeweilige Faktor 3 den größten Beitrag zur Gesamt-Immission leistet (Abbildung 145). Angesichts der relativen Entwicklung der Faktorbeiträge (Abbildung 146) trägt am Messort aktuell der Faktor F2 am höchsten zur Gesamtimmission bei, und am Messort NW\_07 der Faktor 1, während Faktor 3, der auch die deutlichste Saisonalität mit höheren Anteilen im Sommer aufweist, nur noch nachgeordnet ist.

Abbildung 144: PCB-Immission (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Ergebnisse der PMF-Modellierung für die Messorte Dortmund und Essen: Faktorprofile

#### Dortmund



#### Essen-Vogelheim

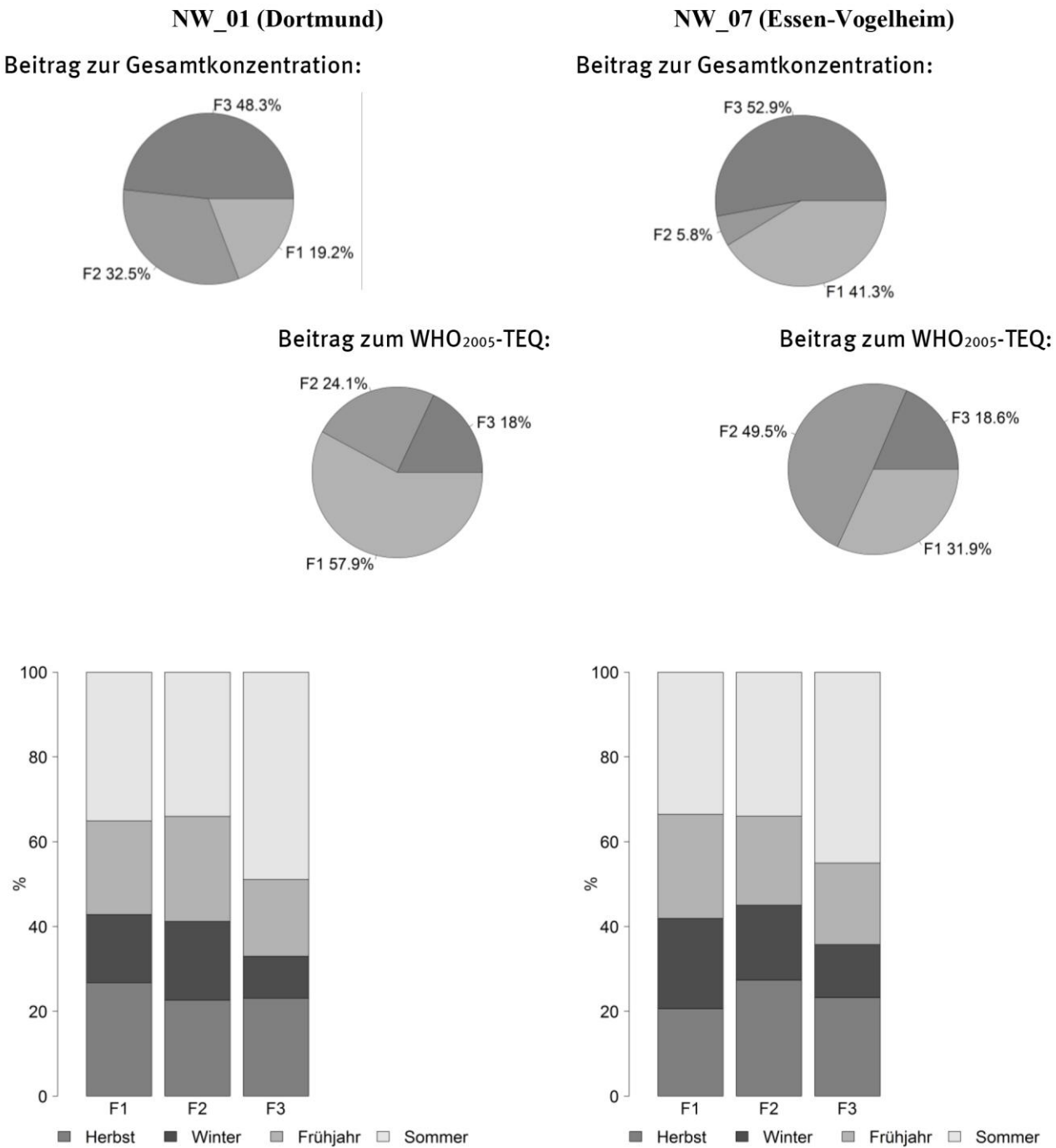


Ait-II-Distanzen: 1,4/0,96/0,8/0,6

4,3/3,4/0,5/1,3

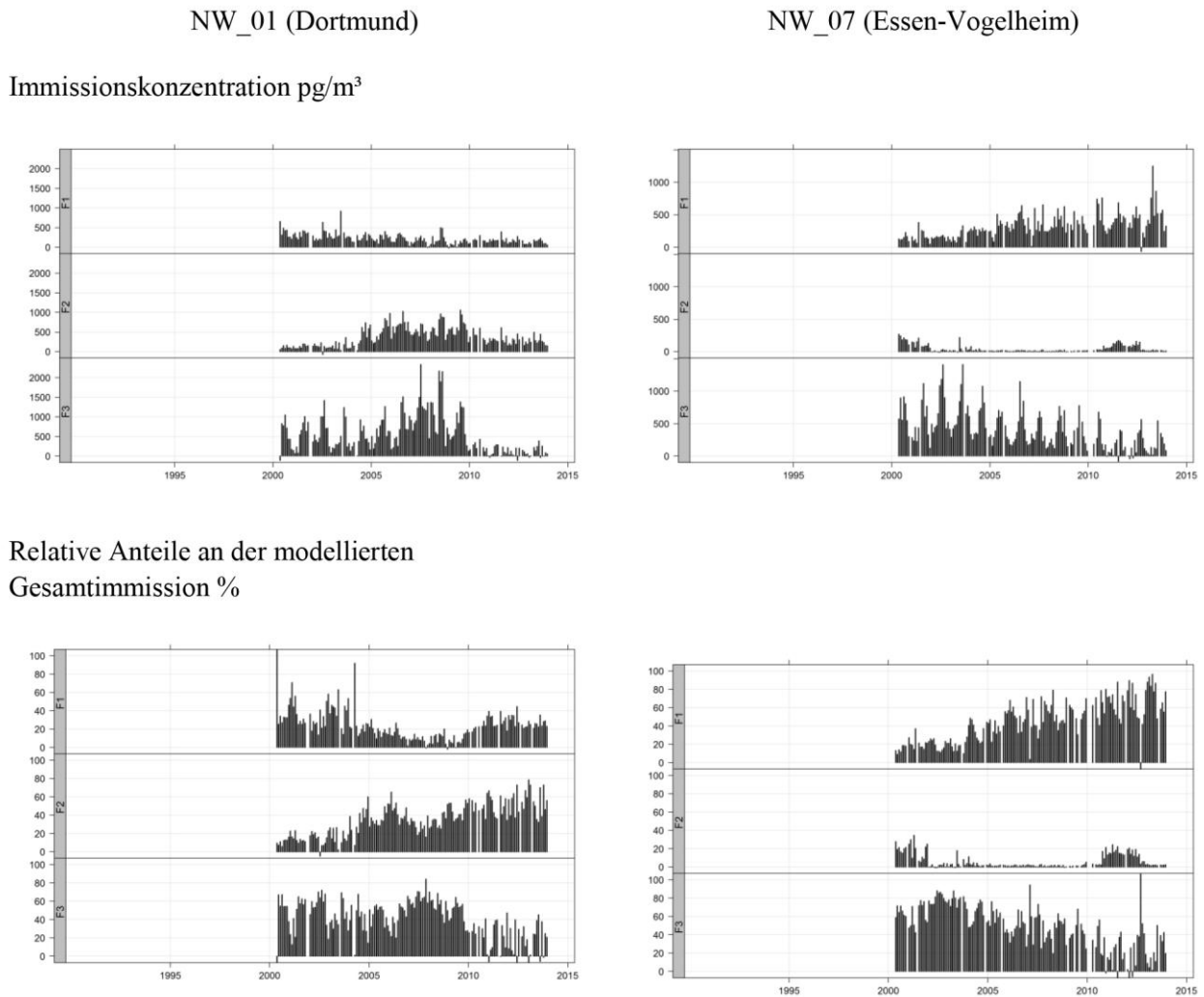
3,3/2,0/1,5/0,8

Abbildung 145: PCB-Immission (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Messorte Dortmund und Essen: mittlere Faktorbeiträge und saisonale Verteilung



F1 (links) korrespondiert zu F2 (rechts) und umgekehrt

Abbildung 146: PCB-Immission (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Messorte Dortmund und Essen: mittlere Faktorbeiträge und saisonale Verteilung



Auch in den Zeitreihen der Faktorkonzentrationen ist diese Saisonalität in den F3-Faktoren klar erkennbar, wobei sich der zeitliche Verlauf zwischen den Messorten deutlich unterscheidet. Während in Essen seit etwa 2002 ein kontinuierlicher Rückgang der dem Faktor 3 zugeschriebenen Immissionen verzeichnet wird, steigt in Dortmund die Immission ausgehend von einem mittleren Niveau zwischen 2005 und 2010 an und geht danach schnell auf Werte zurück, die geringer sind als zu Beginn der Messreihe. Dieser Zeitpunkt koinzidiert mit der Umsetzung der Emissionsminderungsmaßnahmen im Gebiet des Dortmunder Hafens (P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011)

Auch Faktor 2 zeigt in Dortmund einen Verlauf mit maximalen Immissionen zwischen 2005 und 2010, wobei der Rückgang in den Jahren danach weniger stark ausfällt. Der mit diesem Faktor korrespondierende Faktor 1 für Essen steigt hingegen kontinuierlich an. Für beide Messorte gilt, dass diese korrespondierenden Faktoren in ihrer relativen Bedeutung stetig zugenommen haben und in den letzten Jahren etwa 2/3 der Gesamtimmission an PCB ausmachen.

Faktor 1 (Dortmund) bzw. Faktor 2 (Essen), beide gekennzeichnet durch einen dominierenden Anteil von TriCB im Homologenprofil, tragen insgesamt nur untergeordnet zur Gesamtimmission bei, wobei der Dortmunder Faktor aber relevanter für die Toxizität ist.

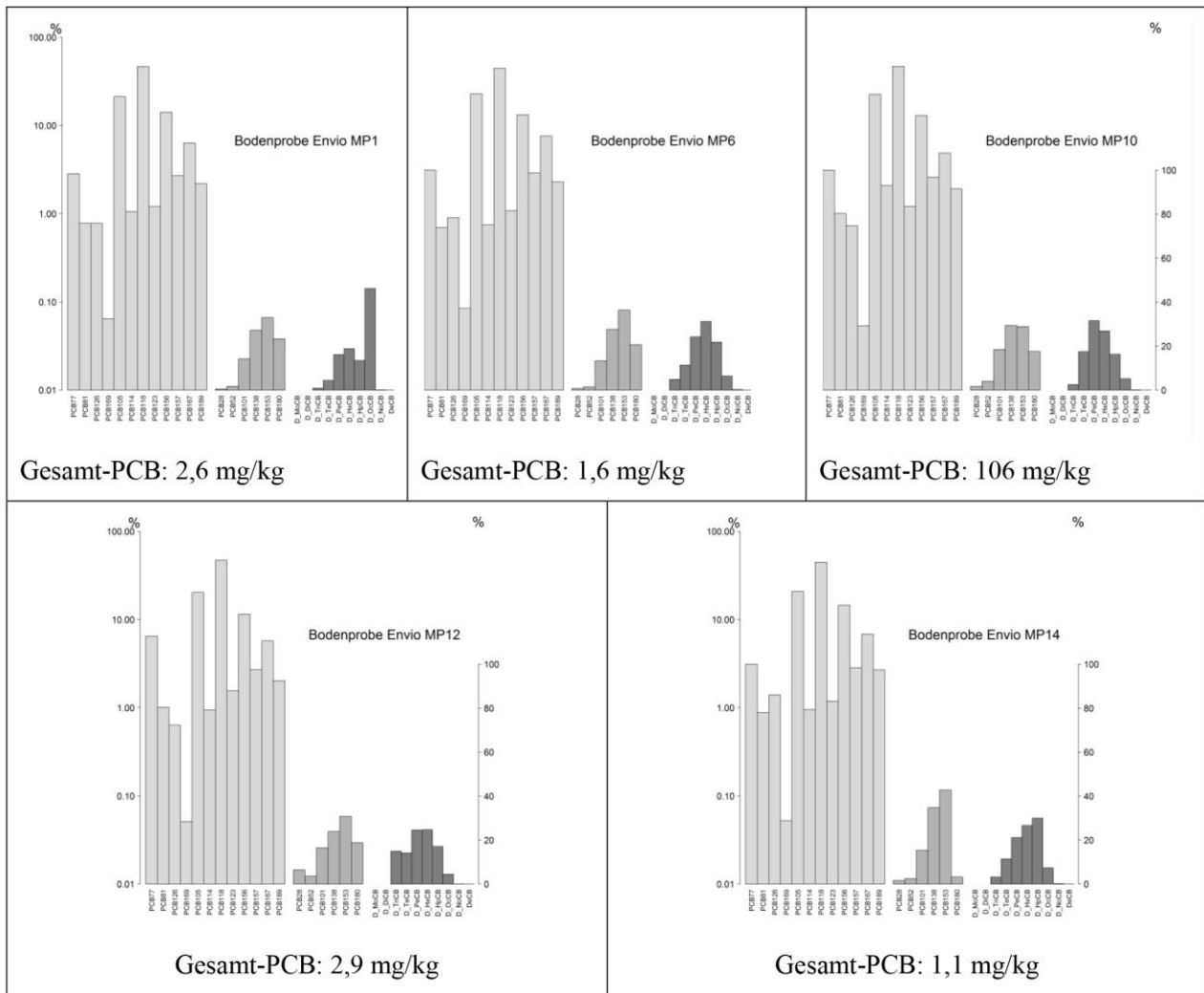
## **Abgleich mit Profilen von Bodenuntersuchungen auf dem Envio-Gelände**

In Anbetracht der am Messort Dortmund beobachteten Entwicklung der PCB-Immission im letzten Jahrzehnt lag es nahe, die modellierten Faktorprofile mit entsprechenden „Emissionsprofilen“ abzugleichen, die die bei Envio gehandhabten Stoffe charakterisieren. Als Vergleichswerte konnten allerdings lediglich Ergebnisse von fünf Bodenproben, die auf dem Betriebsgelände gewonnen worden sind, herangezogen werden (LANUV 2012). Diese Daten stammten aus einer Untersuchung, die erst mehrer Jahre nach den höchsten Immissionskonzentrationen stattgefunden hat.

Abbildung 147 zeigt die KH-Profile für die fünf Bodenproben. Während die dl-PCB-Profile insgesamt sehr homogen erscheinen, sind stärkere Unterschiede bei den Indikator-PCB und den Homologensummen augenfällig. Die Distanzberechnung bestätigt dies. Für das dl-Kongenerenprofil betragen die Distanzen zwischen 0,3 und 1,5, während bei den Indikator-Kongeneren und Homologensummen die Spannweiten mit 0,2 bis 2,9 bzw. 0,96 bis 5,4 deutlich größer sind.

Der Abgleich mit den Faktorprofilen brachte im besten Fall eine moderate Übereinstimmung (Indikator-Profil NW01-F2 mit MP10, Aitchison-II-Distanzwert 1,1). Alle anderen Distanzen lagen deutlich höher und zeigten keine hinreichende Übereinstimmung an, um einen direkten Bezug der PCB-Immissionskonzentrationen zu den Bodenproben-Profilen herstellen zu können. Dies lässt sich vermutlich daraus erklären, dass die Zusammensetzung der Bodenproben im wesentlichen die schwerflüchtigen Rückstände widerspiegelt, während die Immissionen durch die leichter volatilisierbaren Bestandteile geprägt worden sein dürften.

Abbildung 147: PCB-Immission (städtische Messorte); PCB-Profile für Bodenproben vom Envio-Gelände



### Schlussfolgerungen PCB-Immission (vor-)städtische Standorte

Der Datenbestand hinsichtlich der PCB-Immission im vorstädtisch/städtischen Bereich ist, soweit nur Messorte ohne Hinweis auf besondere industrielle Belastungen betrachtet werden, sehr limitiert. Dies resultiert einerseits aus der Tatsache, dass oft nur wenige Proben je Messort analysiert wurden und daher kaum Messreihen verfügbar sind, die die Entwicklung über längere Zeiträume abbilden. Andererseits ist der Umfang der gemessenen Stoffe sehr unterschiedlich. Das Schwergewicht liegt traditionell auf den Indikator-PCB, während dl-PCB und Homologensummen erst in den letzten Jahren hinzutreten.

Ein Vergleich der mittleren Konzentrationen der VH/SH-Messorte mit denen aus dem ländlichen Hintergrund zeigt, dass im städtischen Bereich generell erhöhte Immissionen vorliegen, mit Faktoren für den medianen TEQ-Eintrag von ca. 3.5, für Gesamt-PCB (5\*Indikator-PCB) von ca. 6 und für die Homologensummen von ca. 2.

Längere Messreihen liegen nur für die Orte Dortmund, Essen-Vogelheim und Erfurt vor, wobei letztere erheblich lückenhaft ist und letztlich nicht umfassend ausgewertet werden kann. Die Daten aus Dortmund wiederum erweisen sich als untypisch für den städtischen Hintergrund, da sie eine temporäre Belastungszunahme im Zeitraum 2000 bis 2010 aufzeigen, die in Verbindung mit dem sogenannten „Envio-

Skandal“ stehen dürfte. Diese Belastung ist mit denjenigen stark industriell belasteter Standorte vergleichbar. Mit Blick auf Belastungshöhe und zeitlichen Verlauf ist der Messort Essen-Vogelheim eher typisch für den städtischen Hintergrund.

Clusteranalysen der Daten dieser beiden Messorte erbringen jeweils zwei Hauptgruppen, die in zwei bzw. vier Untercluster zerlegt werden. Für beide Messorte spiegeln diese Cluster im Wesentlichen unterschiedliche Messperioden, wobei jeweils besser und weniger gut zwischen den Messorten korrespondierende mediane Clusterprofile gefunden werden. Die Übereinstimmung zwischen den Orten Dortmund und Essen ist aber in jedem Fall erheblich besser als zwischen den Ruhrgebiets-Messorten und Erfurt.

Trotz der zum Teil gut übereinstimmenden Clusterzusammensetzung erbringt die PMF Modellierung für die beiden Messorte jeweils drei Faktoren, die insgesamt nur wenig Übereinstimmung zeigen und lediglich anhand der Ähnlichkeiten in Teilprofilen einander zugeordnet werden können. Aus den Dortmunder Daten resultiert dabei ein Faktor, dessen zeitlicher Verlauf die Zunahme der Immissionsbelastung ab Mitte des letzten Jahrzehnts widerspiegelt. Ein Vergleich mit Bodenkontaminationsprofilen, die von dem Gelände des als Hauptemissionsquelle erwiesenen Recycling-Unternehmens stammen, zeigt jedoch nur wenig Übereinstimmung mit den PMF-Faktorprofilen. Dies lässt sich vermutlich zumindest teilweise darauf zurückführen, dass die Bodenproben erst mehrere Jahre nach der Spitzenemission erhoben wurden und es daher sicherlich zu einer Veränderung des Stoffspektrums durch Verdunsten und Alterung gekommen sein wird.

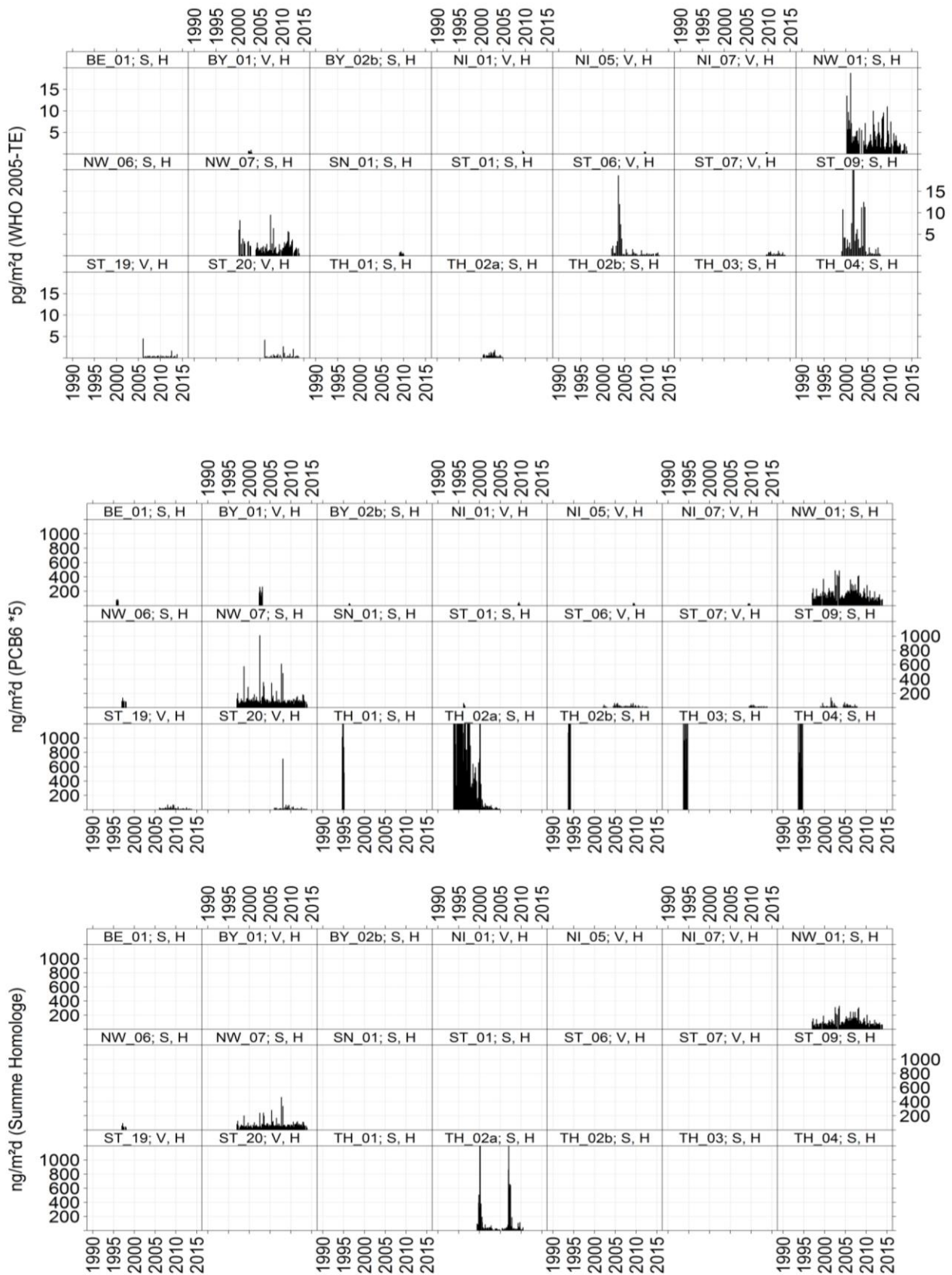
#### **12.2.4 PCB Deposition**

##### **Übersicht**

Ähnlich wie bei den PCB-Immissionen ist der Datenbestand auch hinsichtlich der Depositionen sehr inhomogen. Messungen für Indikator-PCB liegen von insgesamt 20 Messorten vor, an lediglich dreizehn bzw. vier Orten wurden auch dl-Kongenere bzw. Homologensummen erhoben. Demnach existieren Daten mit kompletten PCB-Profilen nur für drei Messorte in Nordrhein-Westfalen und für Erfurt.

Im Vergleich zu den anderen Messorten wurden in Thüringen bis in die späten 1990er Jahre erheblich höhere Gesamt-PCB-Depositionen gefunden, die in Erfurt etwa ab dem Jahrtausendwechsel deutlich zurückgingen.

Abbildung 148: PCB-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihen der Depositionsraten



## Cluster-Analyse NW\_01 (Dortmund)

Die PCB-Depositionsdaten für den Messort Dortmund wiesen zu Beginn der Messreihe hohe Fehlwertanteile für die meisten dl-PCB auf. Daher wurde die Analyse auf die Daten ab dem Jahr 2000 (Monat 04) beschränkt. Auch danach lagen für NonaCB und DecaCB weit mehr als 50% nicht gemessene, z.T. durch BGn ersetzte Werte auf. Diese wurden von der weiteren Analyse ausgeschlossen. Für PCB123 wurden die 50% knapp überschritten, überwiegend aufgrund Ersetzung durch BGn. Im Fall von PCB114 und PCB169 lagen 47% bzw. 39% BGn-ersetzte Werte, aber nur 2,7% bzw. 5,4% Fehlwerte vor. Die drei Kongenere wurden daher weitergeführt. Im Durchschnitt enthielt die verarbeitete Datenmatrix somit 5,8% BGn-ersetzte und 1,5% fehlende Werte.

Ein Clustermodell ohne Imputierung lieferte einen Cluster, der offensichtlich durch die Fehlwerte des Kongeners PCB169 hervorgerufen wurde. Daher wurde eine Clusterung nach Imputierung durchgeführt.

Abbildung 142 können die Zeitreihen der Kongeneren-Anteile in den Basisdaten entnommen werden. Darüber hinaus werden für die relevanten Kongenere PCB169, PCB114 und PCB123 die Anteilswerte vor und nach Durchführung der Imputation vergleichend gegenübergestellt. Das letzte Diagramm zeigt die Auswirkung der Imputation auf das anteilsstärkste Kongener PCB118. Den Grafiken ist zu entnehmen, dass die imputierten Schätzwerte sich sinnvoll in die Datenabfolge einfügen. Allenfalls der Schätzwert für PCB123 im Datensatz 43 mit 5,25% Anteil könnte als überhöht betrachtet werden; da der entsprechende Datensatz sich in der Clusteranalyse aber unauffällig darstellt, wurde die Beobachtung nicht entfernt.

Die Ergebnisse der Clusteranalyse zeigen Abbildung 151 und Abbildung 150. Mit zwei Hauptclustern ergeben sich insgesamt sechs anhand der Distanzhöhe noch deutlich unterscheidbare Untercluster. Diese gruppieren sich im Wesentlichen nach Messperiode.

Cluster 1 umfasst nur vier Beobachtungen (10/2001;08,10/2002;08/2003), denen im MDS-Diagramm die geringsten Werte für die 1. Komponente zugewiesen werden. Das zugehörige mediane Clusterprofil zeigt auffällig hohe Anteile an PCB28, PCB52 und an D\_TriCB/D\_TetraCB in diesen Proben an. Die höchsten Werte für MDS-Komponente 1 korrespondieren entsprechend mit geringen Anteilen dieser Stoffe/Stoffgruppen (Cluster 4 und Cluster 5).

Ein Vergleich der entsprechenden Zeitreihen für die Depositionswerte mit derjenigen für die Profilanteile (Abbildung 152) zeigt, dass die fraglichen Beobachtungen bezogen auf die Anteile weniger aus dem Datenkollektiv herausragen als bezogen auf die absolute Deposition und innerhalb einer Periode mit generell erhöhten Anteilen der fraglichen Komponenten liegen. Die auffälligen Beobachtungen wurden daher nicht als Ausreißer ausgesondert.

Abbildung 149: PCB-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihe der dl-Kongeneren-Anteile für den Messort NW\_01 (Dortmund) und Vergleiche vor/nach Datenimputation

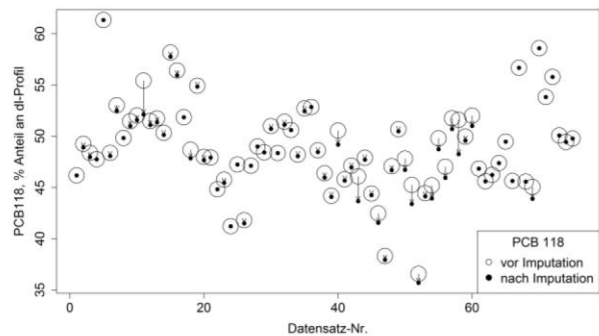
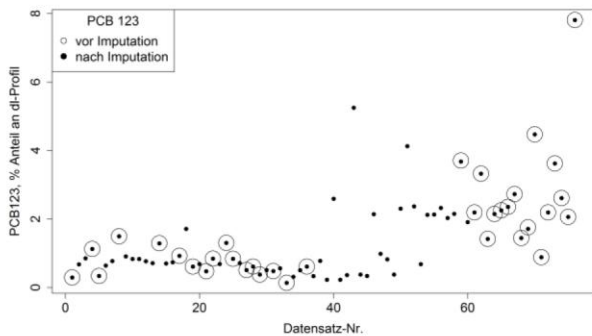
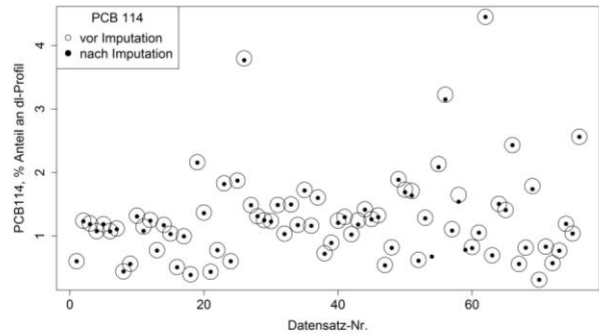
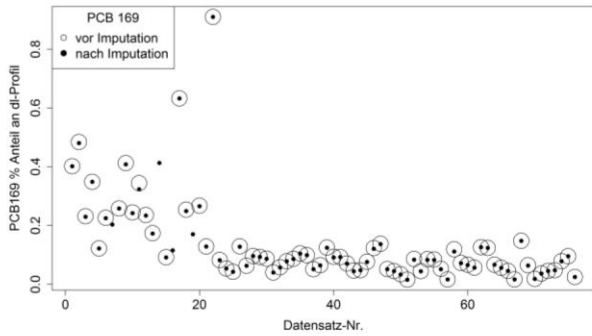
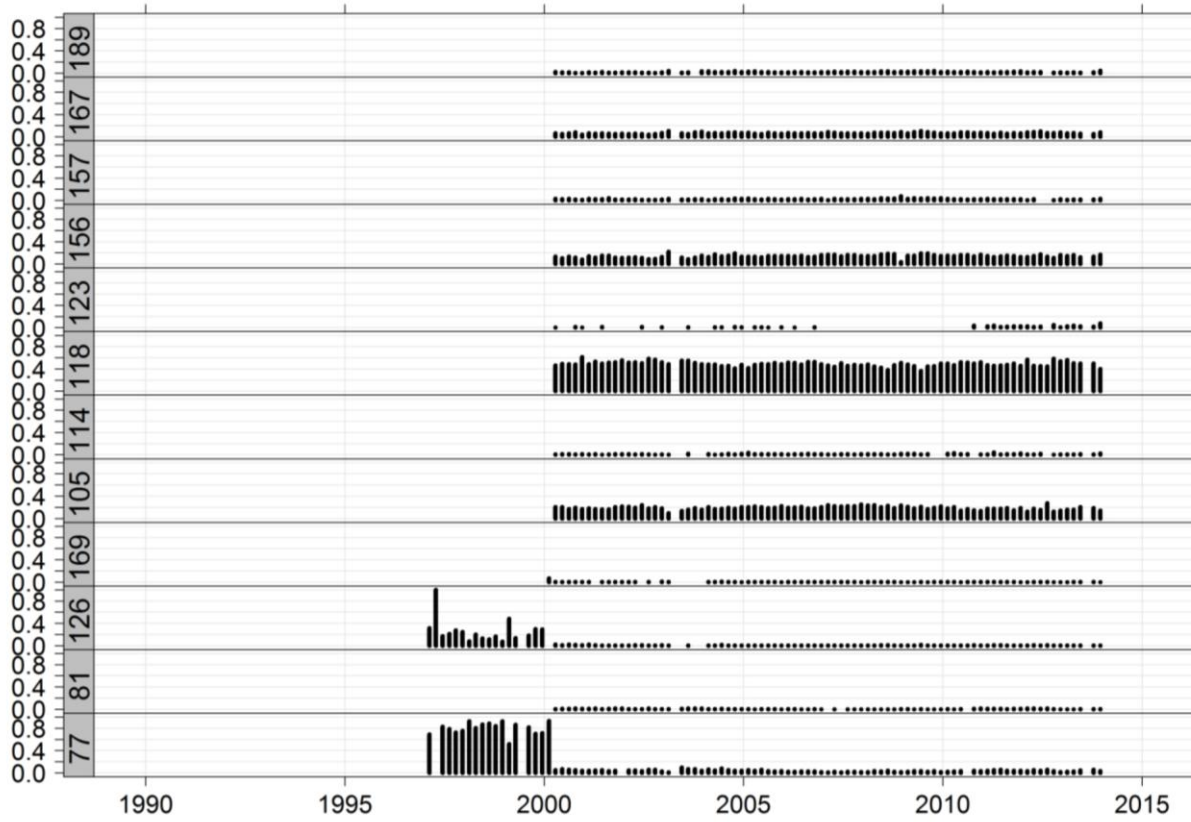


Abbildung 150: PCB-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für den Messort NW\_01 (Dortmund, Daten ab 2000)

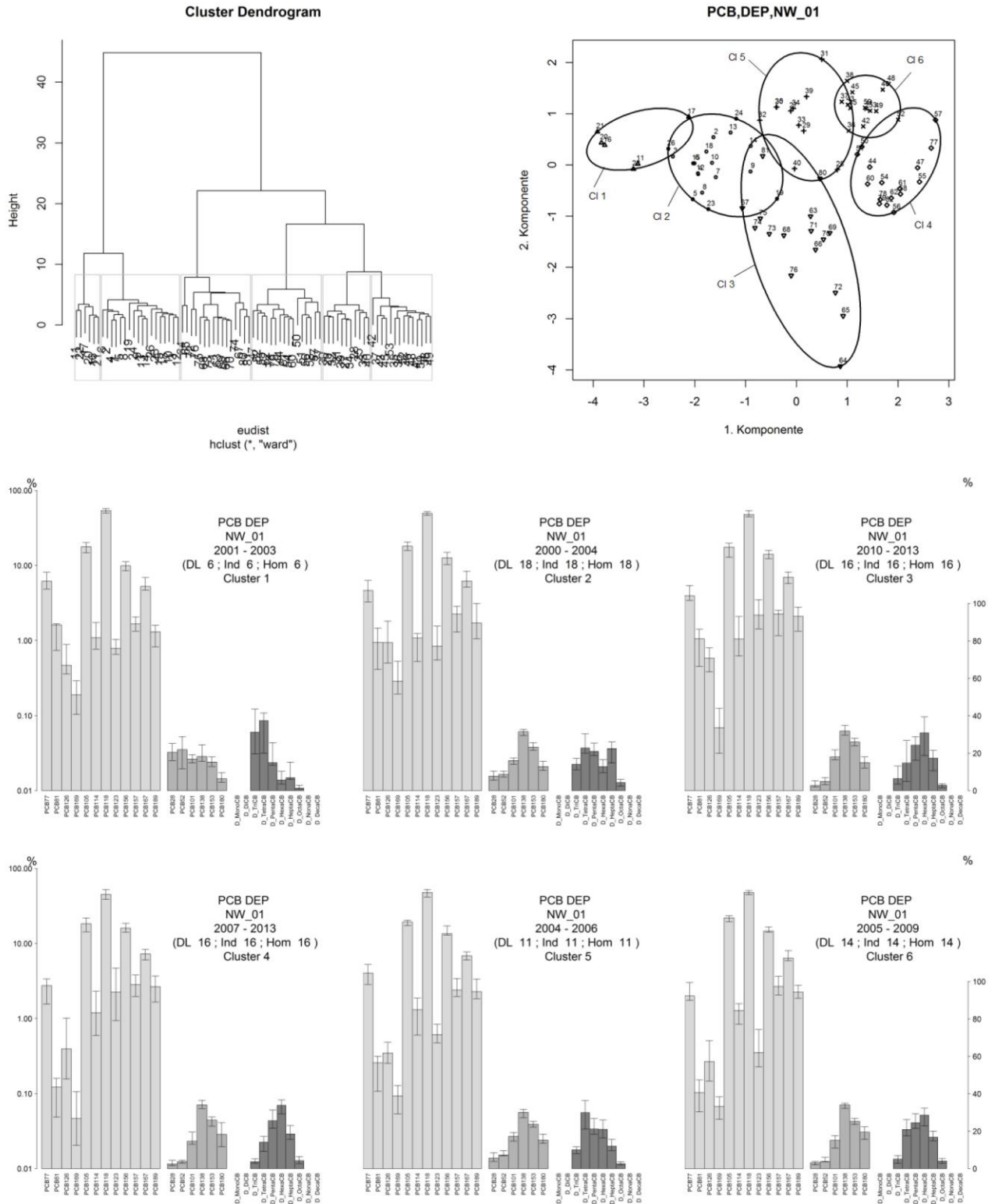


Abbildung 151: PCB-Deposition (städtische Messorte); Clusteranalyse für den Messort NW\_01 (Dortmund, Daten ab 2000)-zeitliche Verteilung der Clustergruppen

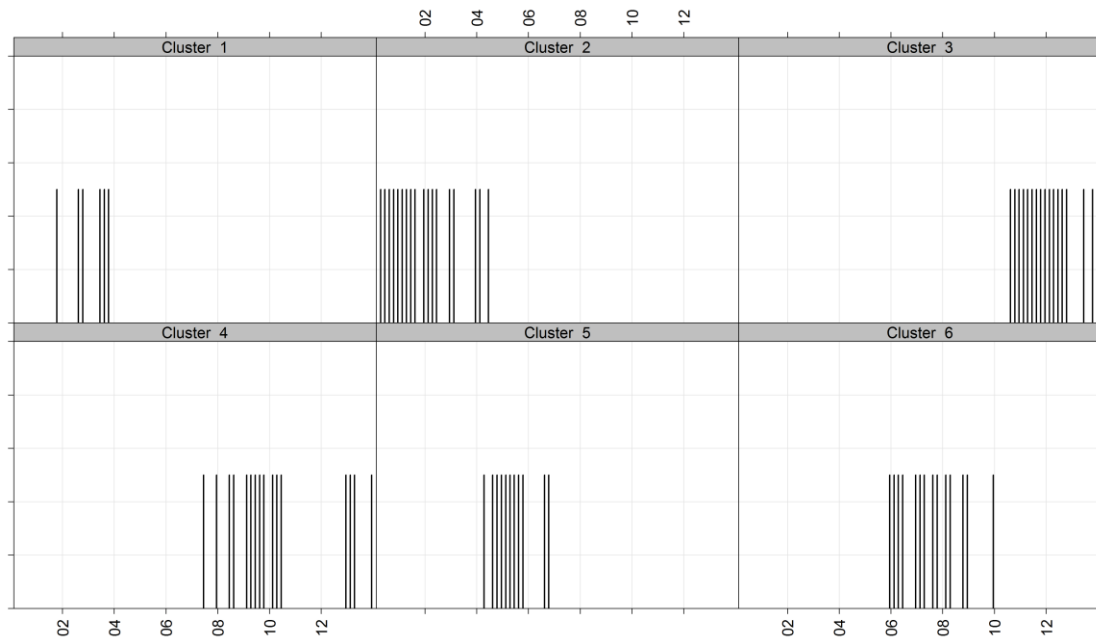
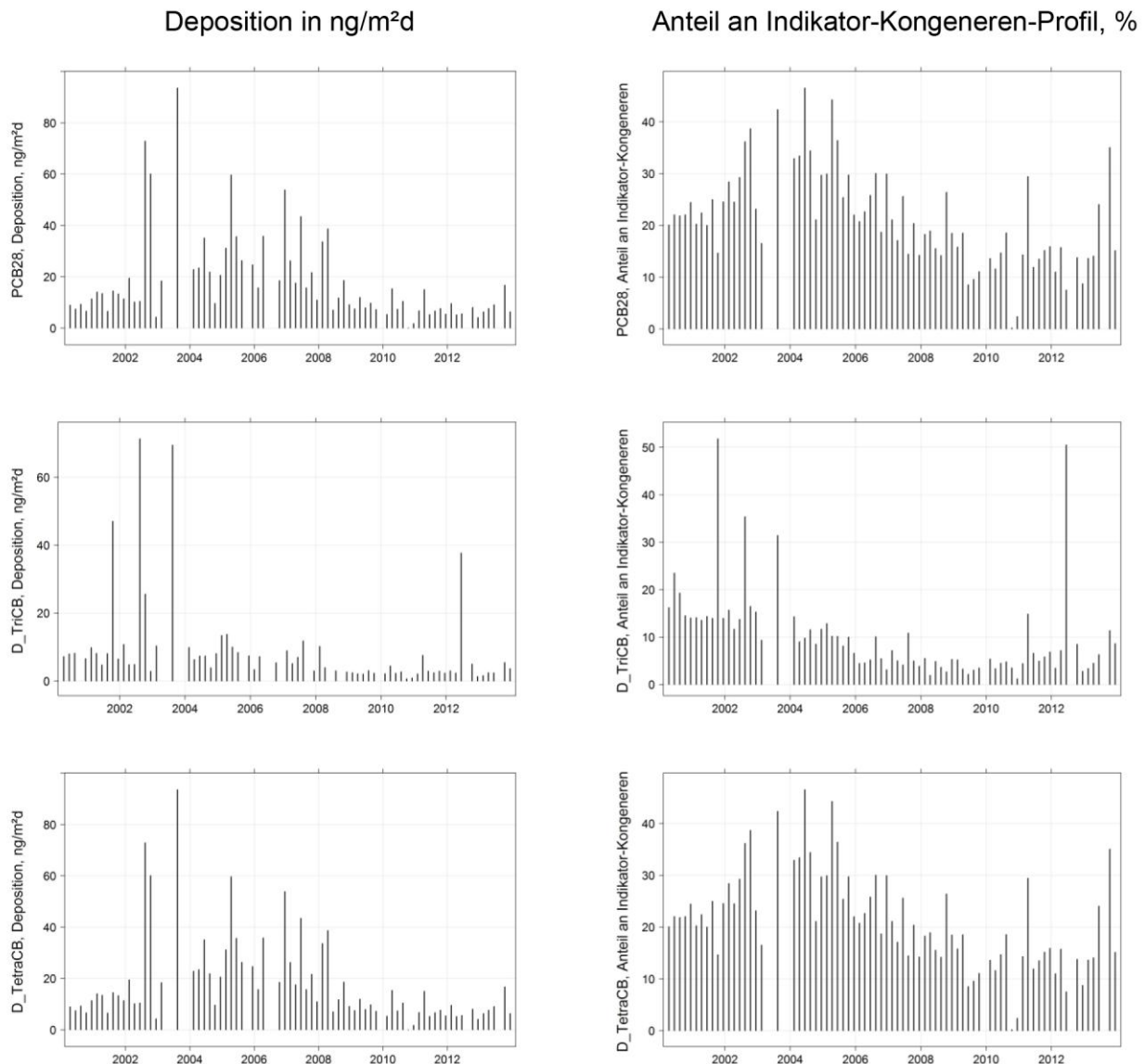


Abbildung 152: PCB-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihen für PCB28, TriCB und TetraCB für den Messort NW\_01, Dortmund



### Cluster-Analyse NW\_07 (Essen-Vogelheim)

Für die Daten des Messortes Essen-Vogelheim galten ähnliche Limitierungen wie für NW\_01: Vor April 2000 viele Fehlwerte in den dl-Kongeneren, Überschreitung des Einschlusskriteriums für PCB114 (>60% Bgn-Ersetzungen) und PCB123 (>90% Fehl- und Bgn-ersetzte Werte), sowie bei Nona- sowie DekacB. Zusätzlich sind in den Jahren 2000 bis 2004 viele Fehlwerte bei den dl-Kongeneren PCB169 und PCB126 vorhanden, die die Clusteranalyse störten.

Daher wurde eine Datenimputation vorgenommen, bei der die fehlenden Daten für die vorgenannten Kongenere durch Schätzwerte ersetzt wurden. Abbildung 153 zeigt die Zeitreihen der dl-Kongenere, aus der Datenlücken hervorgehen, sowie Vergleiche der Anteilswerte für die drei zu imputierenden Kongenere 123, 126 und 169 vor/nach Imputation. Weiterhin ist die Auswirkung der Imputation auf das Kongener 118 dargestellt, dessen Anteile in den Datensätzen, die mit imputierten Werten aufgefüllt werden, jeweils leicht verringert werden.

Das Ergebnis der Clusteranalyse ist in Abbildung 154 wiedergegeben.

Auch die Clustergruppen aus Essen sind grundsätzlich nach Messperioden gruppiert (Abbildung 155) und enthalten wieder einige wenige (drei) Beobachtungen mit erhöhten Anteilswerten an PCB28, TriCB und TetraCB, die im Hauptkomponentenplot abseits der übrigen Beobachtungen liegen. Sie sind zeitlich koinzident mit den entsprechenden Proben vom Messort Dortmund (08/2002; 06,08/2003). Der Vergleich der Zeitreihen (Abbildung 156) bestätigt auch für diesen Messort einen im zeitlichen Kontext plausiblen hohen Anteilswert der drei Komponenten. Interessant ist, dass zu späteren Zeitpunkten noch einige weitere Extremwerte der Deposition von TetraCB auftreten, die sich im Profilanteil aber weniger von den umgebenden Beobachtungen abheben.

Abbildung 153: PCB-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihe der dl-Kongeneren-Anteile für den Messort NW\_07 (Essen-Vogelheim) und Vergleiche vor/nach Datenimputation

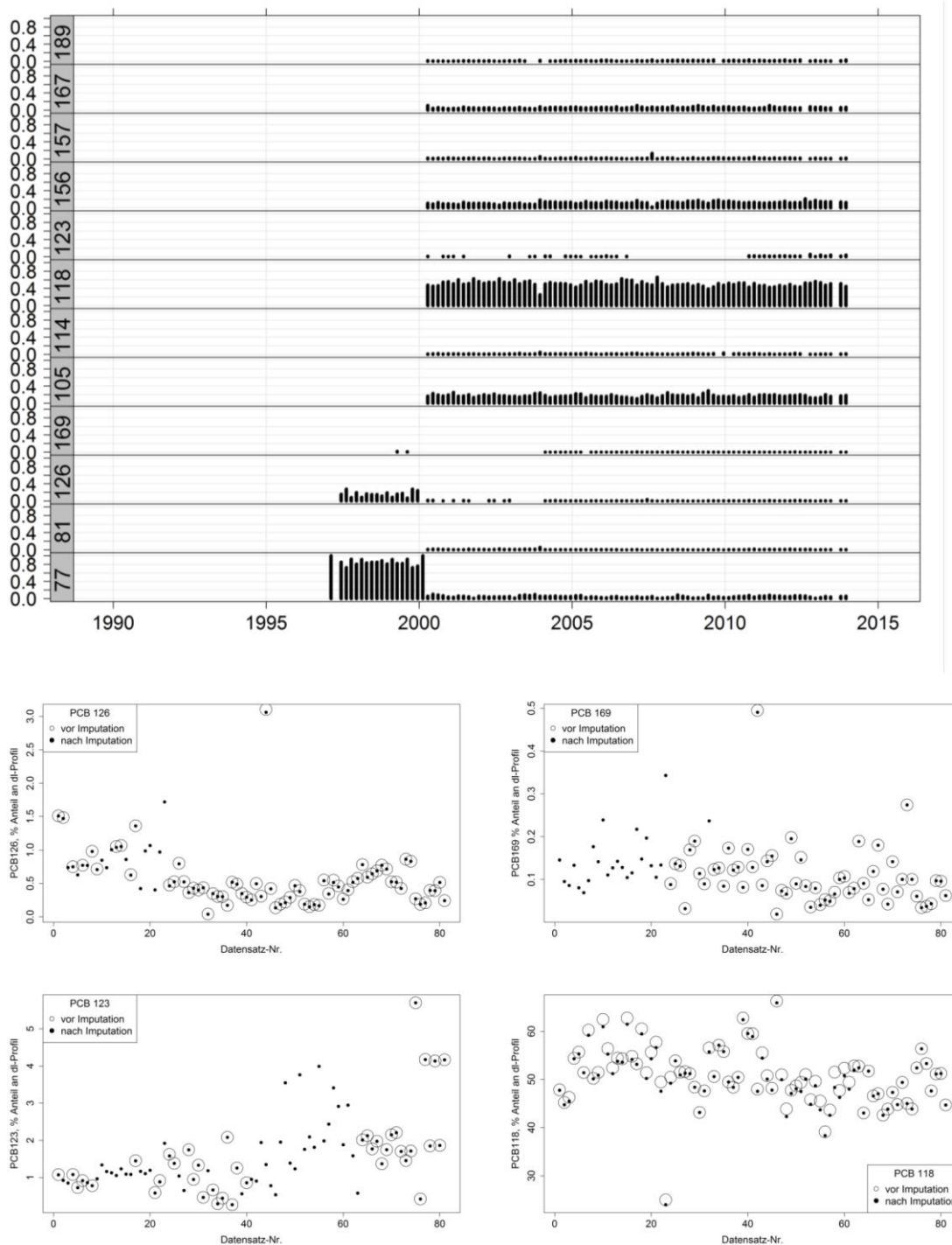


Abbildung 154: PCB-Deposition (städtische Messorte); Ergebnis der Clusteranalyse für den Messort NW\_07 (Essen-Vogelheim, Daten ab 2000)

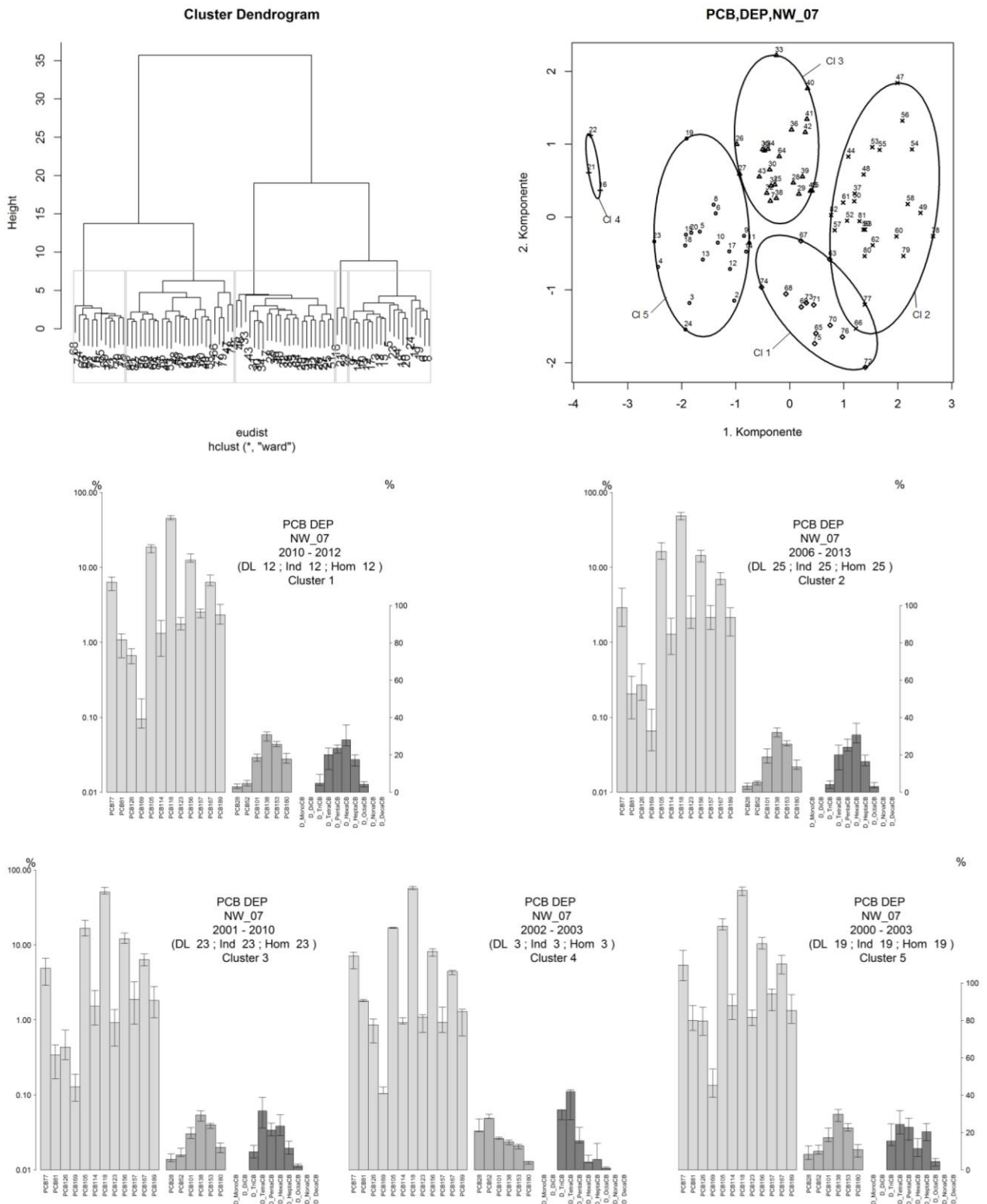


Abbildung 155: PCB-Deposition (städtische Messorte); Clusteranalyse für den Messort NW\_07 (Essen-Vogelheim, Daten ab 2000)- zeitliche Verteilung der Clustergruppen

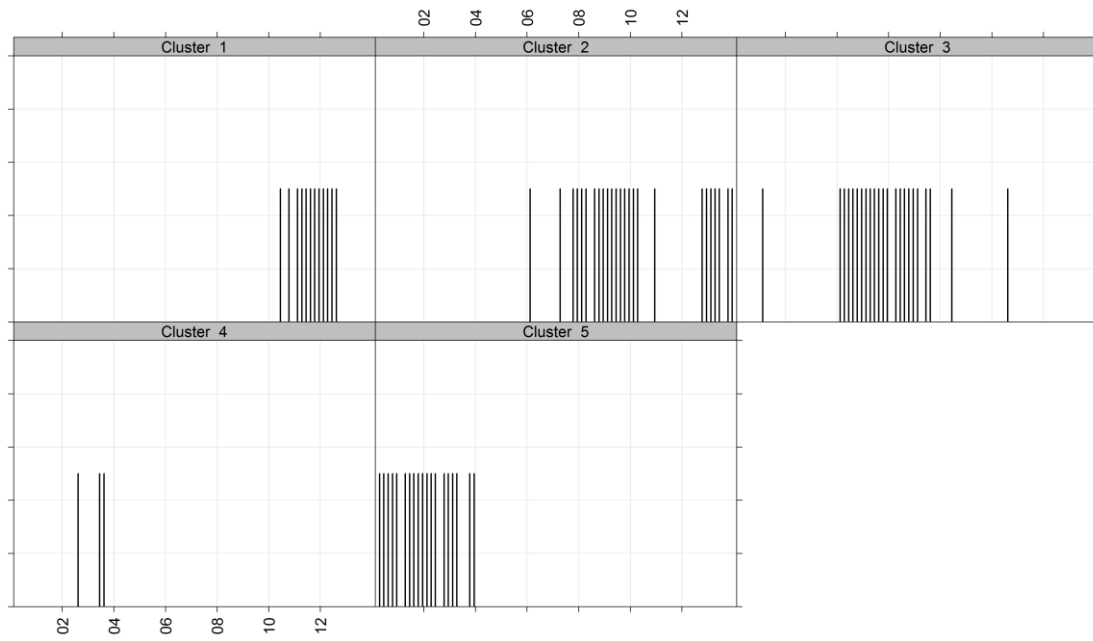
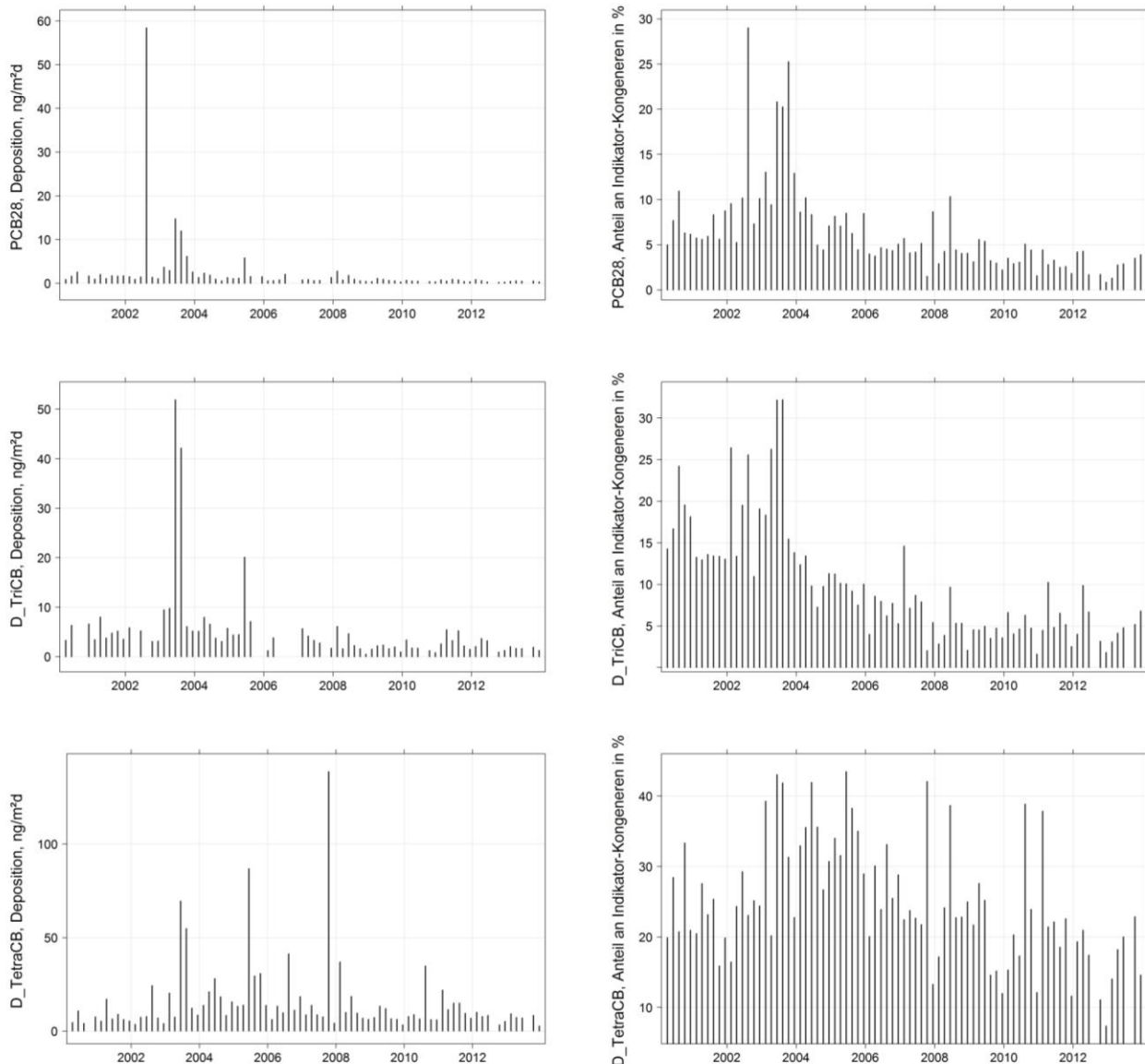


Abbildung 156: PCB-Deposition (städtische Messorte); Zeitreihen für PCB28, TriCB und TetraCB für den Messort NW\_07 (Essen-Vogelheim, Daten ab 2000)



### Vergleich Clusteranalysen NW\_01 (Dortmund) und NW\_07 (Essen-Vogelheim)

Eine Distanzanalyse der medianen Clusterprofile (Abbildung 157) ergab drei Profilpaare mit geringen Gesamtprofil-Distanzen <1. Ungepaart bleibt das Profil NW01-Cluster 6, der Daten zwischen 2006 und 2009 abdeckt.

Demnach besteht hinsichtlich der PCB-Zusammensetzung in der Deposition zwischen den beiden Messorten eine weitreichende Übereinstimmung und auch zeitliche Koinzidenz. Der für die Dortmunder Messwerte zusätzlich abgetrennte Cluster 6 umfasst eine Periode, in der die mittlere PCB-Deposition in Dortmund gegenüber derjenigen in Essen deutlich höher ausfällt (vgl. Abbildung 158).



## Clusteranalysen für Messorte in Sachsen-Anhalt

Wie der Übersicht zu entnehmen, lagen für verschiedene städtische Messorte (ST\_06, ST\_09, ST\_19, ST\_20) in Sachsen-Anhalt ebenfalls längere Messreihen vor, allerdings als Quartalsmittelwerte und grundsätzlich ohne Daten zu Homologensummen. Im Fall von ST\_06 (Aschersleben) und ST\_09 (Eisleben) gab es zusätzlich bei den Indikator-PCB eine größere blockartige Messwert-Lücke (Quartal 2/2003 bis Quartal 2/2004), die nicht imputiert werden konnten. Die entsprechenden Beobachtungen wurden daher nicht berücksichtigt.

Orientierende Analysen ergaben weiterhin einige Beobachtungen, die als separate Cluster abgespalten werden und offensichtlich nicht zu den anderen Daten des jeweils untersuchten Messortes passen (Abbildung 159).

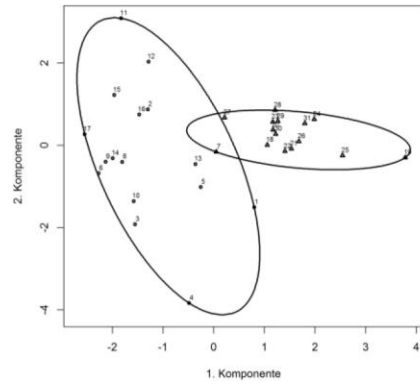
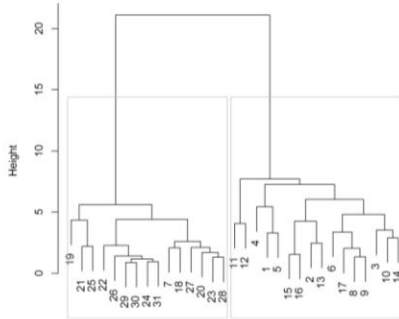
Aus den geringen Distanzhöhen der Dendrogramme ist ersichtlich, dass sich die für einen Messort erhaltenen Einzelbeobachtungen grundsätzlich ähneln. Daher wurde, nach Elimination der auffälligen Werte, eine gemeinsame Clusteranalyse für alle vier vorgenannten Messorte durchgeführt. Abbildung 160 zeigt die so erhaltenen Ergebnisse.

Insgesamt sechs Sub-Cluster lassen sich unterscheiden, die zu zwei Hauptclustern gehören. Der erste davon besteht nur aus einem Sub-Cluster und enthält 14 von insgesamt 18 Beobachtungen vom Messort ST\_09 (Eisleben) für den Zeitraum vom 2.Quartal 1999 bis zum 2. Quartal 2003. Diese Clustergruppe findet sich auch im MDS-Diagramm deutlich separiert von den übrigen Daten bei geringen Werten für die 1. Komponente. Das mediane dl-Kongeneren-Profil dieser Clustergruppe ist durch hohe Anteile von PCB81/126/169 gekennzeichnet; bei den Indikator-Kongeneren finden sich hohe Anteile an PCB138 und PCB153.

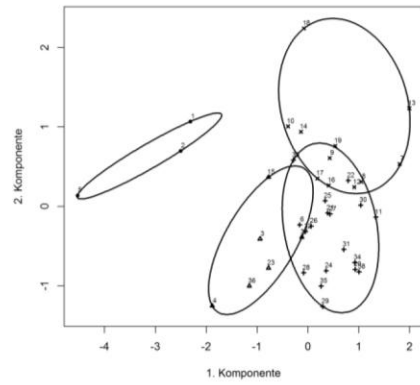
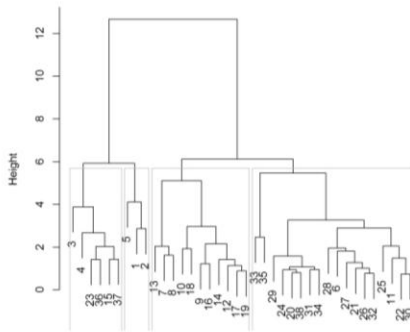
In den anderen Sub-Clustergruppen mischen sich die Beobachtungen der vier Messorte, wobei keine klare Zuordnung zur Messperiode oder eine saisonale Gewichtung erkennbar sind. Abgesehen von den Beobachtungen des ersten Clusters können die Messdaten der betrachteten Orte demnach als weitgehend homogen angesehen werden.

Abbildung 159: PCB-Deposition (städtische Messorte); Dendrogramme und Hauptkomponentenplots der unbereinigten KH-Profilwerte für Messorte In Sachsen-Anhalt

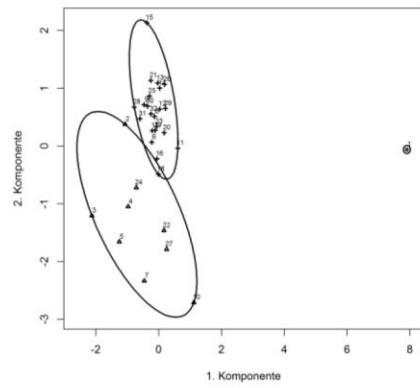
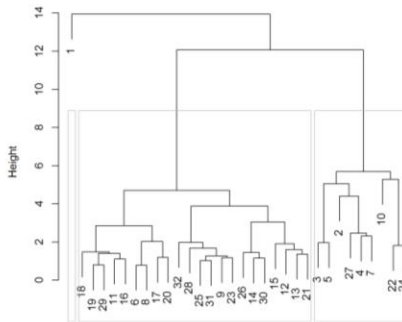
ST\_09, Eisleben



ST\_06, Aschersleben



ST\_19, Zorbau



ST\_20, Leuna

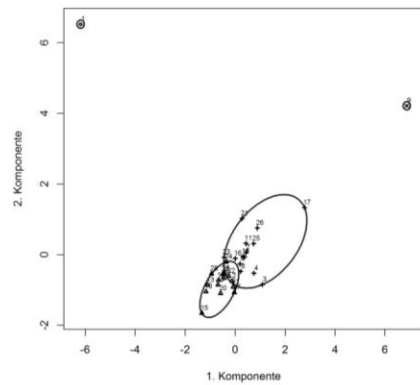
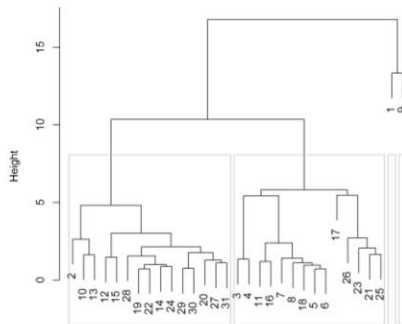


Abbildung 160: PCB-Deposition (städtische Messorte); Dendrogramme und Hauptkomponentenplots der unbereinigten KH-Profilwerte für Messorte In Sachsen-Anhalt

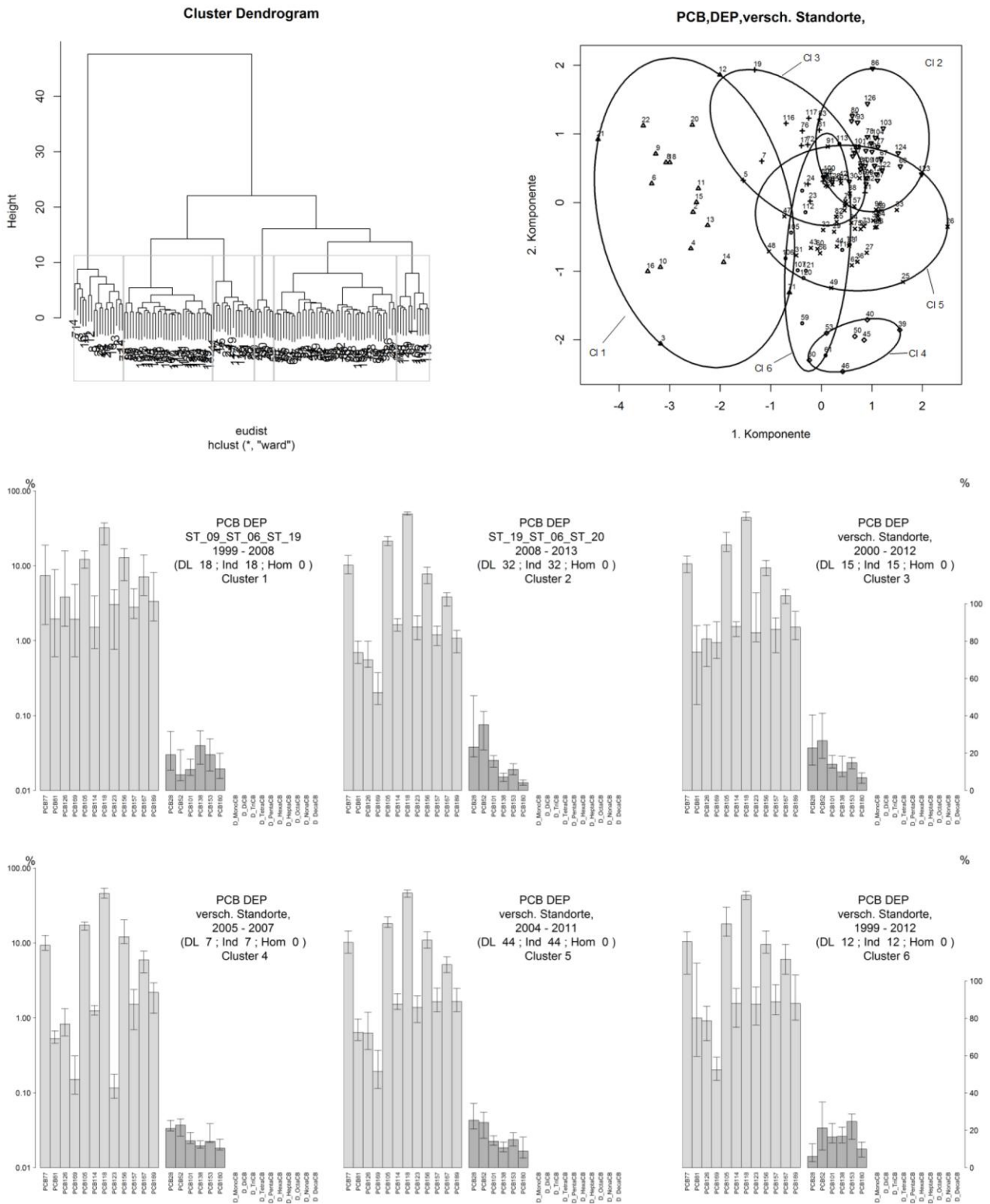
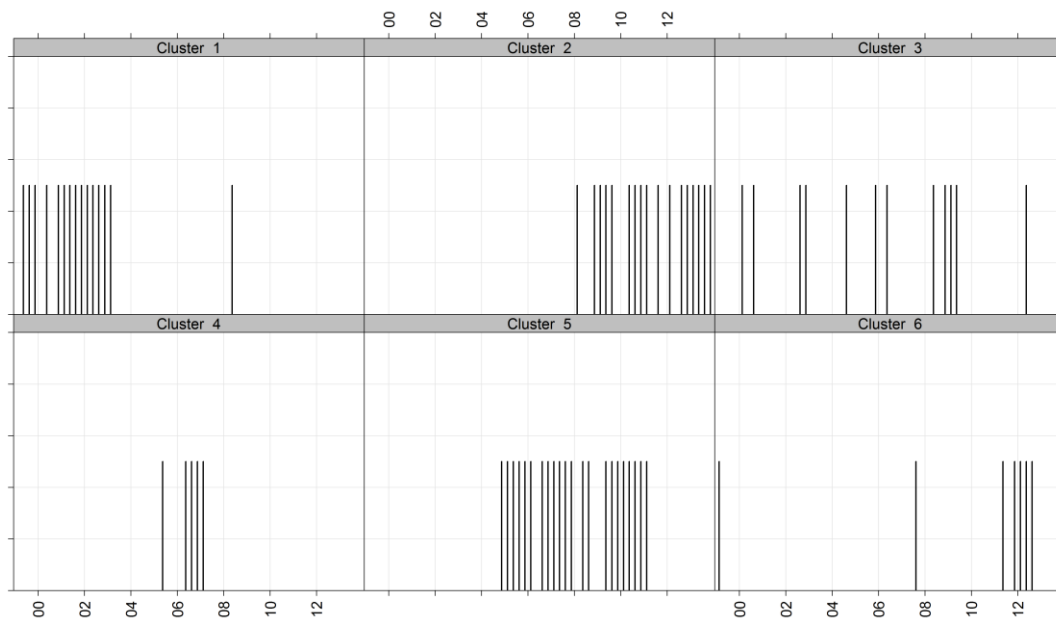


Abbildung 161: PCB-Deposition (städtische Messorte); zeitliche Verteilung der geclusterten Beobachtungen für Messorte In Sachsen-Anhalt



### PMF-Modellierung NW\_01 (Dortmund) und NW\_07 (Essen-Vogelheim)

Ausgehend von der aus den Clusteranalysen resultierenden guten Übereinstimmung der PCB-Zusammensetzung für die beiden Messorte in NRW wurden im Folgenden die PMF-Modelle für beide Messorte miteinander verglichen.

Die ins Modell eingespeisten Daten waren identisch mit jenen, die für die Clusteranalyse genutzt worden sind, abgesehen vom zusätzlichen Ausschluss des Kongeners PCB114. Die Auswertung mit dem erweiterten Screeplot ergab eine sinnvoll anzusetzende Zahl von 3 Faktoren.

Abbildung 162 zeigt die miteinander korrespondierenden Profilgrafiken, die mit den beiden Modellen erhalten werden. Die grundsätzliche Ähnlichkeit der Faktorprofile ist offensichtlich, allerdings gibt es in den Teilprofilen sowohl sehr gute als auch weniger gute Übereinstimmung. So beträgt die Distanz zwischen den Paaren NW01-F1 und NW07-F2 bzw. NW01-F3 und NW07-F1 für das dl-Kongenerenprofil nur 0,9 bzw. 1,0. Das dritte Faktorpaar weist mit einer Distanz von 5.2 jedoch größere Unterschiede auf. Gleichartige Inkonsistenzen finden sich auch für die anderen Teilprofile.

Die Zeitreihen der Faktorbeiträge (Abbildung 163) bestätigen die getroffene Zuordnung der Faktoren, zeigen aber ebenfalls deutliche Unterschiede. So ist beim Faktor NW01-F1 ein Anstieg der Deposition bis etwa 2008 zu erkennen, der von einem Rückgang der Werte auf das Niveau vom 2004 gefolgt wird. Der korrespondierende Faktor NW07-F2 zeigt zwar auch in 2008 maximale Ausschläge der Deposition, bleibt aber ansonsten auf geringerem Niveau relativ konstant. Auch bei den anderen Faktorpaaren sind ähnliche Zeitverläufe bei etwas unterschiedlichen Depositionsniveaus festzustellen.

Bezogen auf die Gesamt-PCB-Deposition tragen die jeweiligen korrespondierenden Faktoren in etwa vergleichbare Anteile (vgl. Abbildung 164). Mit Toxizitätsbewertung verschieben sich diese, da vom Modell die hauptsächlich TEQ-relevante Komponente PCB126 den korrespondierenden Faktorprofilen unterschiedlich zugeteilt wird.

Insgesamt ergibt sich so das Bild eines ähnlichen Depositionsmusters an beiden Messorten, wobei ein stärkerer lokaler Einfluss am Messort Dortmund vorliegt, der sich insbesondere im Faktor NW01-F1 in der Periode 2004 bis 2010 bemerkbar macht.

Abbildung 162: PCB-Deposition (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Messorte NW\_01 (Dortmund und NW\_07 (Essen): Faktorprofile

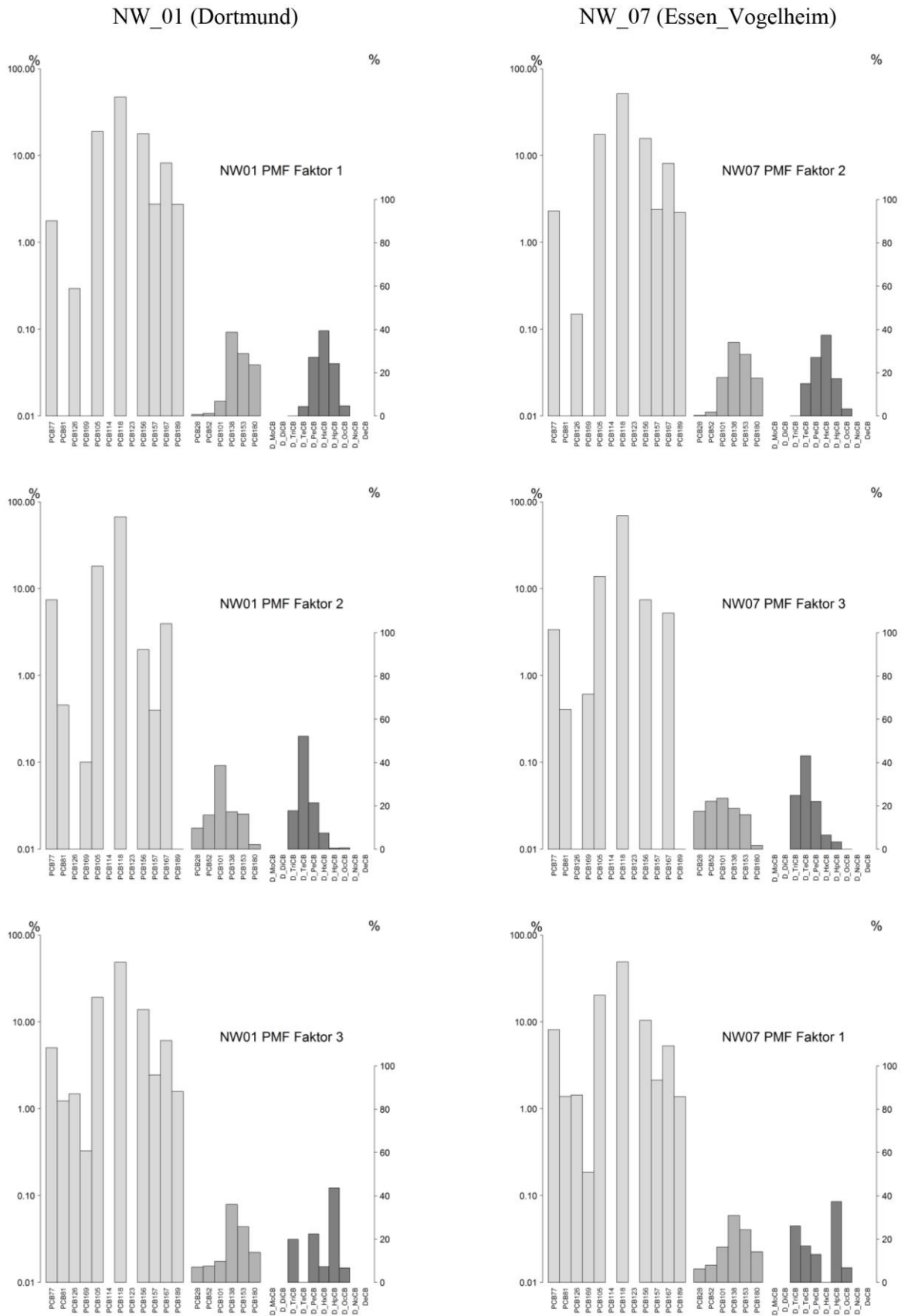
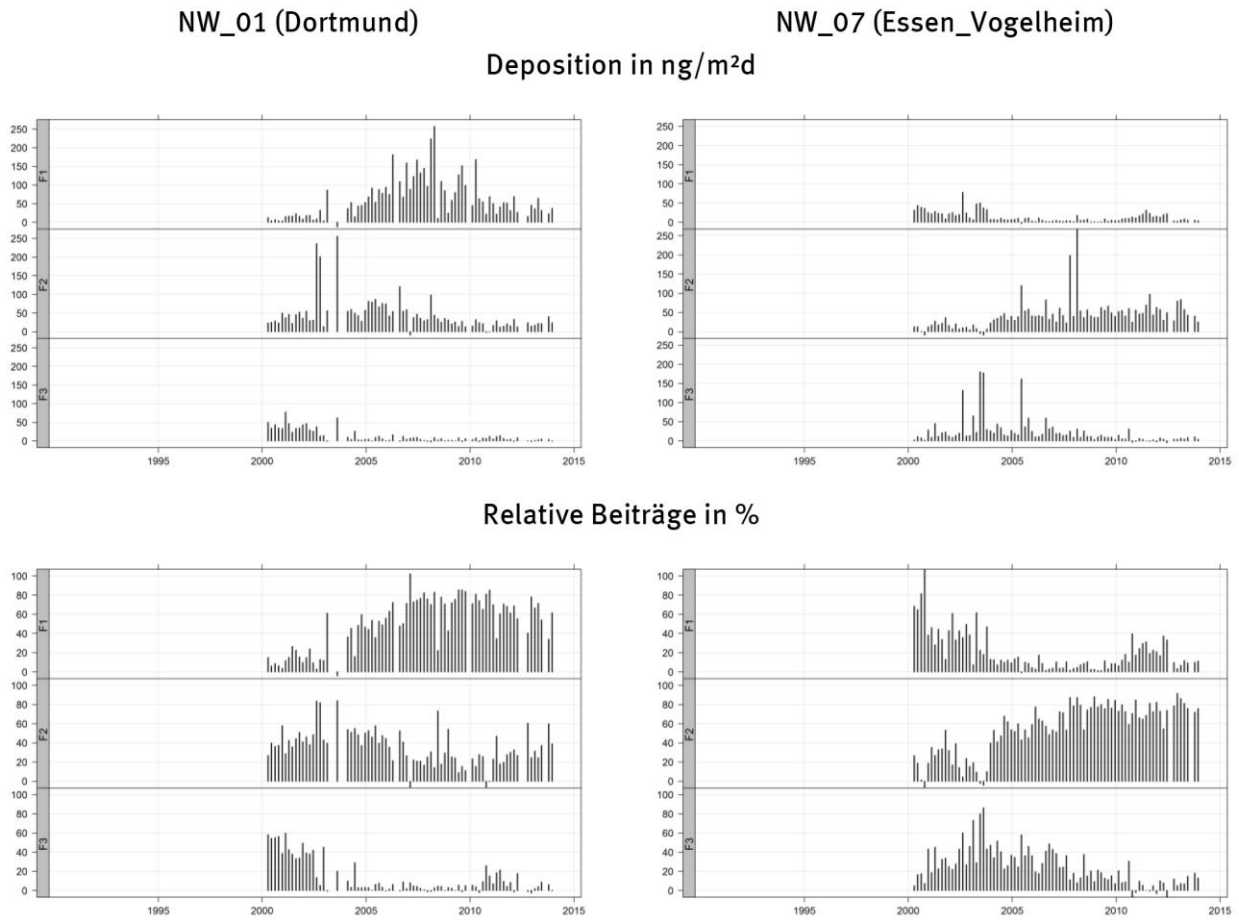
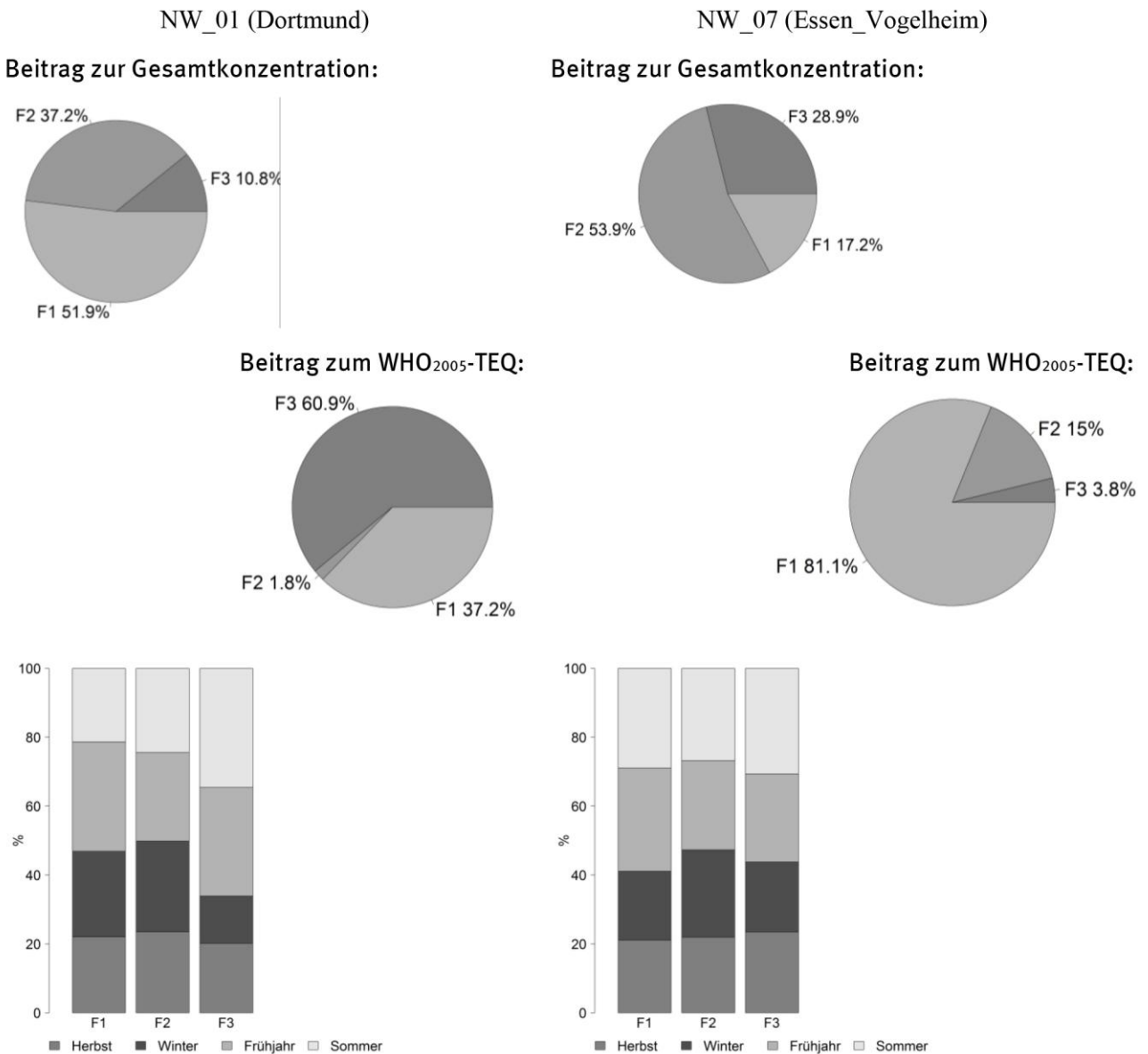


Abbildung 163: PCB-Deposition (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Messorte NW\_01 (Dortmund und NW\_07 (Essen): Zeitreihen der Faktorbeiträge



Korrespondierende Faktorpaare: F1-F2, F2-F3, F3-F1

Abbildung 164: PCB-Deposition (städtische Messorte); PMF-Modellierung für die Messorte NW\_01 (Dortmund und NW\_07 (Essen): Durchschnittliche Faktoranteile und –saisonalität



Korrespondierende Faktorpaare: F1-F2, F2-F3, F3-F1

## Schlussfolgerungen PCB-Deposition (vor-)städtische Standorte

Die verfügbaren Daten zur PCB-Deposition an vorstädtischen und städtischen Messorten sind sowohl im Hinblick auf den Umfang der Erhebungen als auch das gemessene Stoffspektrum sehr inhomogen. Annähernd komplette Stoffspektren mit längeren Zeitreihen existieren nur von Messorten in Nordrhein-Westfalen (Dortmund und Essen) und mit Einschränkungen für Erfurt in Thüringen. Letztere waren aber wegen mangelhafter Datenqualität (viel BGN-ersetzte Werte und Fehlstellen) nicht für eine Detailauswertung geeignet. Längere Messreihen von Quartalsdurchschnittswerten, allerdings ohne Homologensummen, sind weiterhin für Sachsen-Anhalt verfügbar.

Clusteranalysen und PMF-Modellierung für die beiden Messorte in NRW zeigen einerseits eine prinzipielle Ähnlichkeit und zeitlichen Gleichlauf der PCB-Zusammensetzung, andererseits aber auch Unterschiede, die insbesondere der Periode zwischen 2005 und 2010 zugeordnet werden können und mit erhöhten Belastungen in Dortmund einhergehen. Dies ist offensichtlich analog zu den Ergebnissen, die auch für die PCB-Immission erhalten worden sind und unterstützt die Annahme, dass die in dieser Periode bekanntgewordenen Emissionen aus dem Dortmunder Hafengebiet damit korrespondieren.

Es kann weiterhin festgestellt werden, dass die PCB-Deposition in Sachsen-Anhalt an drei der vier betrachteten Messorten (Eisleben, Aschersleben, Leuna und Zorbau) relativ homogene Profile zeigt, für Eisleben jedoch zwischen 1999 und 2003 deutlich unterscheidbare PCB-Zusammensetzungen vorlagen. Insgesamt zeigen die PCB-Depositionsprofile in Sachsen-Anhalt nur wenige Übereinstimmungen mit jenen aus NRW.

### 12.2.5 Zusammenfassung der Datenanalyse für (vor-)städtische Standorte („VH/SH“-Kategorien)

Abbildung 165 und Abbildung 166 zeigen im Überblick die toxizitätsbewerteten Immissionen und Depositionen von PCDD/F bzw. PCB für die verfügbaren vorstädtischen und städtischen Messorte, jeweils unterteilt in die Periode vor und nach 2005. Daraus geht hervor, dass

- ▶ PCDD/F für den Eintrag toxischer Kongenere relevanter sind als PCB,
- ▶ die mittleren (medianen) Einträge an fast allen Messorten, für die eine entsprechend lange Messreihe existiert, zurückgegangen sind, wobei dieser Trend an den Messorten in NRW geringer ausfällt als in Thüringen oder Sachsen-Anhalt,
- ▶ im Falle der PCDD/F-Immissionen in den letzten Jahren nahezu gleiche Belastungen an allen Messorten bestehen, während für die anderen Kompartimente/Stoffklassen noch eine größere räumliche Variabilität existiert,
- ▶ für Aschersleben (ST\_06) aufgrund mehrerer Messdaten mit hoher Belastung nach 2005 keine Verringerung der durchschnittlichen PCDD/F Belastung errechnet wird; der Median für alle Werte nach 2009 liegt allerdings dann bei 54% der Werte vor 2005.

Abbildung 165: Boxplots der WHO-TEQ-Belastungen für alle (vor-)städtischen Messorte für Perioden vor und nach 2005 (Immission)

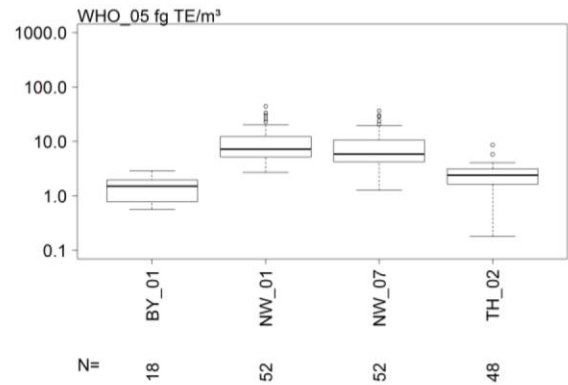
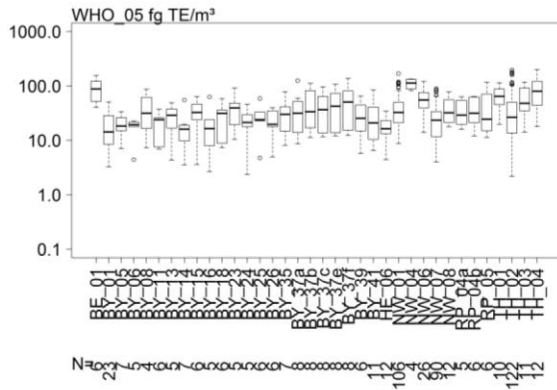
Immission

PCDD/F

PCB

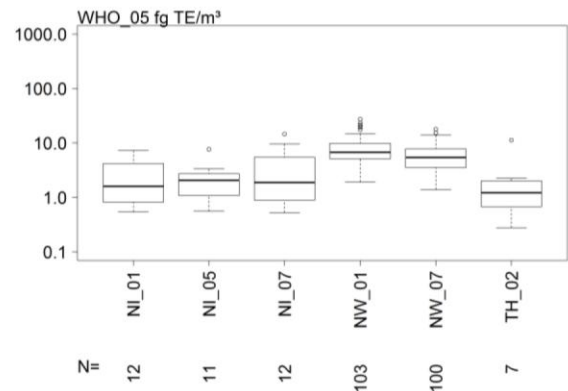
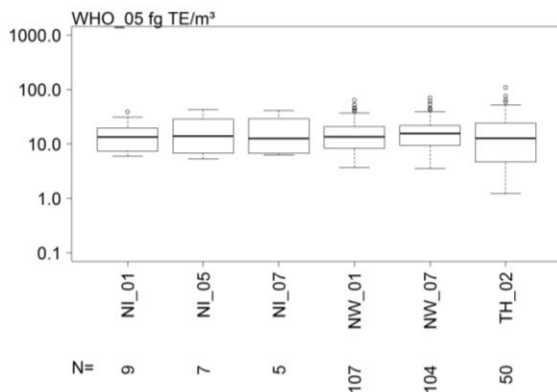
Vor 2005

Vor 2005



Ab 2005

Ab 2005



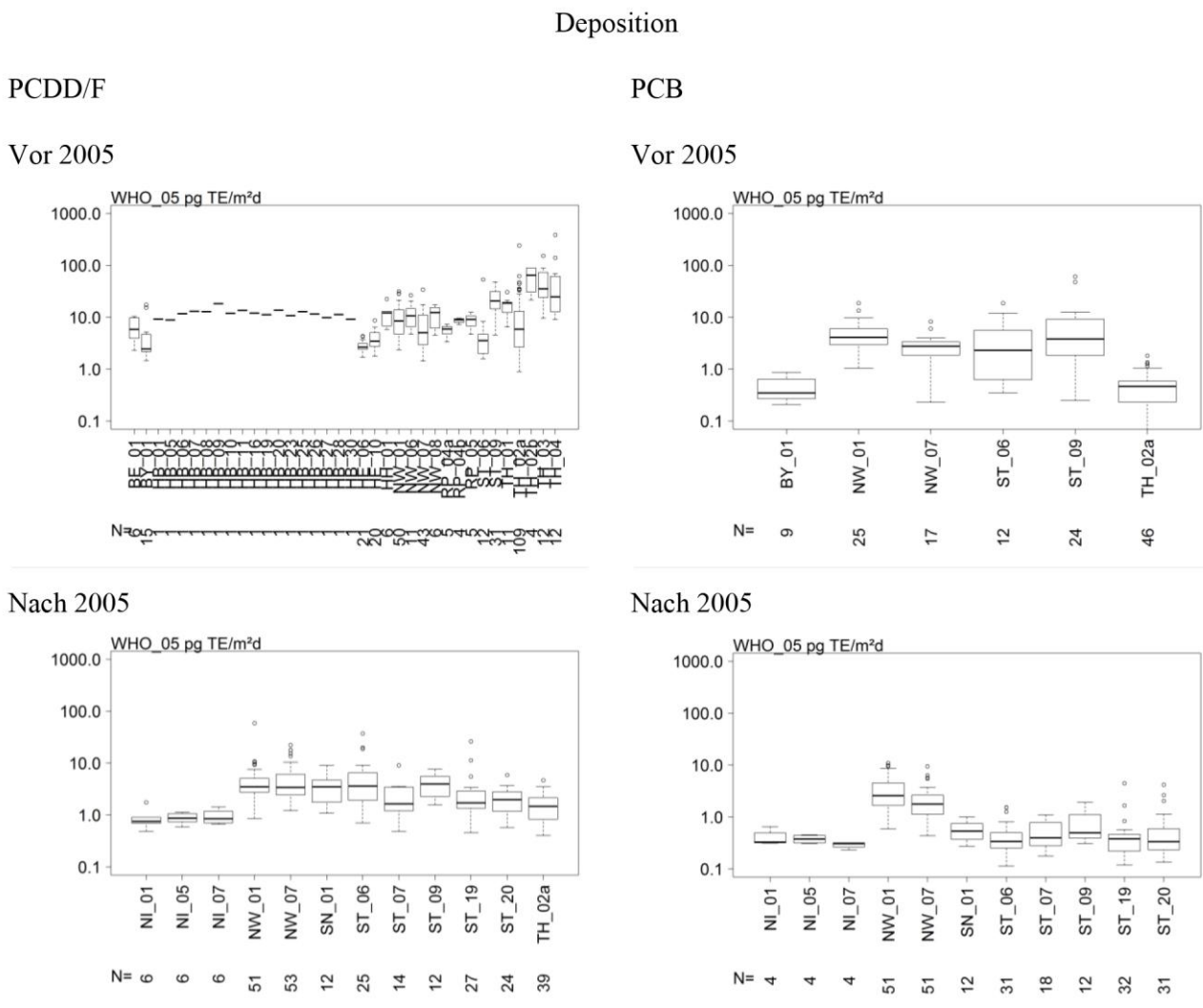
Verhältnis Mediane nach/vor 2005:

Verhältnis Mediane nach/vor 2005:

NW01: 42%    NW07: 66%    TH02: 48%;

NW01: 94%    NW07: 93%    TH02: 51%;

Abbildung 166: Boxplots der WHO-TEQ-Belastungen für alle (vor-)städtischen Messorte für Perioden vor und nach 2005 (Deposition)



Verhältnis Mediane nach/vor 2005:

NW01: 41%    NW07: 67%  
 ST06: 102%;    ST09: 19%    TH02: 25%;

Verhältnis Mediane nach/vor 2005:

NW01: 62%    NW07: 64%  
 ST06: 15%    ST09: 13%

Aus den Detailanalysen der längeren Messreihen mittels Clusterung bzw. PMF resultieren folgende wesentliche Ergebnisse:

**PCDD/F-Immission:**

- ▶ Die abnehmende Immissionsbelastung mit PCDD/F geht mit einer sich ändernden Zusammensetzung des PCDD/F-Stoffprofils einher, wobei tendenziell niederchlorierte Furane ab- und OCDD zunehmen.
- ▶ Insgesamt ist das Stoffprofil variabler als im ländlichen Hintergrund.
- ▶ Saisonale Unterschiede sind erkennbar, wobei, wie bereits für den ländlichen Hintergrund festgestellt, höhere TCDF-Anteile im Homologen-Profil in der wärmeren Jahreshälfte auftreten.
- ▶ Die mittels PMF-Modellierung erhaltenen virtuellen Quellprofile sind, abgesehen von einem Faktorpaar für die Messorte Dortmund und Essen, untereinander wenig vergleichbar. Dies spricht gegen regional übergreifende Quelleinflüsse.

### **PCDD/F-Deposition:**

- ▶ Die Datenlage zu PCDD/F-Depositionen ist zeitlich und räumlich sehr inhomogen, was die Vergleichbarkeit erschwert. Die Variation der Depositionswerte wird maßgeblich dadurch mitbestimmt, dass in einigen Messprogrammen Proben nur in der kalten Jahreszeit (höhere Werte) oder nur in der warmen Jahreszeit (niedrige Werte) erhoben wurden.
- ▶ Einige Teildatensätze (Erfurt, Eisleben) weisen Datenqualitätsmängel auf, die eine Detailauswertung verhindern.
- ▶ Längere Messreihen aus NW, TH und ST zeigen einen Rückgang der Depositionen bis etwa zum Jahr 2000 mit danach stagnierenden Werten. In Sachsen-Anhalt ist dieser Trend um ca. fünf Jahre verschoben.
- ▶ Die PCDD/F-Profile für Clusterprofile in der Deposition an den Messorten Dortmund und Essen ähneln sich, unterscheiden sich aber merkbar von jenen, die an Messorten in Sachsen-Anhalt erhoben werden.
- ▶ Für den Standort Dortmund ist eine Verschiebung des Profils von hohen zu geringen Anteilen niederchlorierter PCDD/F (Insbesondere Tetra-, Penta-, HxCDF) in der Periode vor dem Jahr 2000 zu beobachten, der zeitlich mit dem Rückgang und endgültigen Einstellung der Stahlproduktion koinzidiert.
- ▶ Vergleiche der mittels PMF sowohl für den Gesamtzeitraum, wie auch für die Periode ab 2001 erhaltenen Faktorprofile und ihrer zeitlichen Entwicklung weisen ebenfalls auf eine temporär aktive Quelle hin, deren Emissionen durch hohe Anteile niederchlorierter PCDD/F gekennzeichnet war und bis etwa 2001 die Deposition in Dortmund dominiert hat.

### **PCB-Immission:**

- ▶ Mit nur wenigen längeren Messreihen (Dortmund und Essen in NW, Erfurt in TH) und einigen Kurzzeit-Untersuchungen ist der verfügbare Datenbestand deutlich geringer als bei den PCDD/F. Zusätzlich Probleme für die Auswertung ergeben sich aus teilweise unvollständigen Stoffspektren.
- ▶ Im Vergleich zu den quellenfernen Messorten im regionalen Hintergrund sind die PCB-Immissionen deutlich erhöht (TEQ: Faktor ca. 3,5, Gesamt-PCB: Faktor ca. 6, Homologensummen: Faktor ca. 2).
- ▶ Die Detailanalysen der Daten für Essen und Dortmund ergeben, bei ähnlichen Profilen, markante Unterschiede im Zeitverlauf, die auf lokale Belastungen in Dortmund zwischen ca. 2005 und 2010 hinweisen und vermutlich im Zusammenhang mit bekanntgewordenen erhöhten Emissionen aus dem Dortmunder Hafengebiet (P. Bruckmann, E. Hiester and M. Klees, et al. 2011) stehen. Das diesen Konzentrationsanstieg reflektierende PMF-Faktorprofil korrespondiert allerdings nicht mit der Zusammensetzung von kontaminierten Bodenproben, die behördlicherseits auf dem Firmengelände erhoben worden waren. Dies kann sich einerseits daraus erklären, dass es zeitgleich mehrere unterschiedliche Emissionsquellgebiete im Dortmunder Hafengebiet gab, die in der Immission zu statistisch nicht unterscheidbaren Mischprofilen führen. Andererseits reflektieren am Boden zurückgebliebene Rückstände gerade die nicht leicht zu verflüchtigen Bestandteile der ursprünglich ausgebrachten PCB-Mischungen, und liefern somit kein geeignetes Emissions-Vergleichsprofil.

### **PCB-Deposition:**

- ▶ Wie bei den PCB-Immissionsmesswerten sind die verfügbaren Daten zur PCB-Deposition an vorstädtischen und städtischen Messorten sowohl im Hinblick auf den Umfang der Erhebungen als auch auf das gemessene Stoffspektrum sehr inhomogen. Lediglich für Messorte in NW und Sachsen-Anhalt liegen auswertbare längere Messreihen vor.
- ▶ Im Vergleich der beiden NW-Messorte finden sich auch in der PCB-Deposition Anhaltspunkte für erhöhte Einträge in der Periode zwischen 2004 und 2010, die somit vermutlich ebenfalls auf die erhöhten Emissionen im Dortmunder Hafengebiet zurückzuführen sind.

- ▶ Die PMF-Analyse ergibt einen Faktor mit entsprechendem Zeitverlauf, der sich vom Zeitverlauf des korrespondierenden Faktors für den Messort Essen unterscheidet.
- ▶ Abgesehen von den Profilen für Eisenach sind die Muster der Daten aus ST einander sehr ähnlich.
- ▶ Zwischen den Depositionsmustern aus NW und ST bestehen aber deutliche Unterschiede.

## Quellenverzeichnis

- Aitchison, J. "The Statistical Analysis of Compositional Data Monographs on Statistics and Applied Probability." *Chapman and Hall Ltd.*, 1986: 416 p.
- Aitchison, J., C. Barcelo-Vidal, J.A. Martin-Fernandez, and V. Pawlowsky-Glahn. "Logratio analysis and compositional distance." *Mathematical Geology*, 2000: 271-275.
- Alshorachi, G., N. Kalbfuß, and P. Rabl. *Dioxinmessungen in der Umgebungsluft in Bayern: Immissionen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen in Bayern*. München: Bayrisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU), Juli 1995.
- Ames, Michael, Stephen Zemba, Laura Green, Maria João Botelho, and David Gossman. "Polychlorinated dibenzo(p)dioxin and furan (PCDD/F) congener profiles in cement." *Science of the Total Environment*, 2012 йил 26-Januar: 37-43.
- Anderson, David R., and Raymond Fisher. "Sources of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources." *Chemosphere* 46, 2002: 371-381.
- Anderson, Philip N., and Ronald A. Hites. "OH Radical Reactions: The Major Removal Pathway for Polychlorinated Biphenyls from the Atmosphere." *Environ. Sci. Technol.*, 1996: 1756–1763.
- Antunes, Pedro, Paula Viana, Tereza Vinhas, J. River, and Elvira M.S.M. Gaspar. "Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal." *Chemosphere*, 2012: 1332–1339.
- Antweiler, Ronald C., and Howard E. Taylor. "Evaluation of Statistical Treatments of Left-Censored Environmental Data using Coincident Uncensored Data Sets: I. Summary Statistics." *Environ. Sci. Technol.*, 2008: 3732–3738.
- Apfel, Jens, and Wucheng Zhang. "Environmental Compliance and Profitable Steelmaking – Always a Challenge!" Edited by Badische Stahlwerke Kehl. 2010.
- Aydin, Yagmur Meltem, Melik Kara, Yetkin Dumanoglu, Odabasi Mustafa, and Elbir Tolga. "Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey." *Atmospheric Environment*, 2014: 271-285.
- Ballschmiter, K., and M. Zell. "Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography." *Fresenius Z. Anal. Chem* 302, 1980: 20-31.
- Belis, Claudio A., et al. *European Guide on Air pollution Source Apportionment with Receptor Models*. European Commission, Joint Research Centre, 2014.
- Bieber, Elke. *Informationen zur PCB-Messung im UBA-Messnetz*; telefonische Auskunft, 2014 йил 22-Juli.
- Bruckmann, Peter, Ernst Hiester, M. Klees, and L. Radermacher. "Environmental pollution by polychlorinated biphenyls (PCB) in the harbour region of Dortmund." *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 2011: 151-158.
- Bruckmann, Peter, Ernst Hiester, Marcel Klees, and Cornelius Zetsch. "Trends of PCDD/F and PCB concentrations and depositions in ambient air in Northwestern Germany." *Chemosphere*, 2013, 93 ed.: 1471-1478.
- Buekens, A., E. Cornelis, H. Huang, and T. Dewettnick. "Fingerprints of dioxin from thermal industrial processes." *Chemosphere*, 2000: 1021-1024.
- Bzdusek, Philip A., and Erik R. Christensen. "Comparison of a new variant of PMF with other receptor modeling methods using artificial and real sediment PCB data sets." *Environmetrics*, 2006: 387–403.
- Carslaw, D.C., and K. Ropkins. "openair — an R package for air quality data analysis." *Environmental Modelling & Software*, 2012: 52–61.

Cleverly, David, et al. "A General Indication of the Contemporary Background Levels of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs in the Ambient Air over Rural and Remote Areas of the United States." *Environ. Sci. Technol.*, 2007: 1537–1544.

Cosemans, Guido, Pierre Geuzens, Martine Blondeel, Koen Mergaert, and Robert Baert. "Near Source Deposition of Dioxins during a Snowstorm." *14th Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes*. Kos, Griechenland, 2011. 255-259.

Du, Songyan, and Lisa A. Rodenburg. "Source identification of atmospheric PCBs in Philadelphia/Camden using positive matrix factorization followed by the potential source contribution function." *Atmospheric Environment* 41, 2007 йил July: 8596-8608.

Ehrlich, Christian et al. *Anlagenbezogenes Dioxinmeßprogramm in Sachsen-Anhalt (Anlagenband)*. Sachsen-Anhalt: Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, 1996.

EMPA. *Emissionen und Stoffflüsse von (Rest-)Holzfeuerungen*. Abteilung Luftfremdstoffe / Umwelttechnik, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Dübendorf: Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, 2000, 180.

Eurofins GfA. "Dioxin/Furan-Messprogramm in Hessen im Jahr 2004." Jahresbericht, Münster-Roxel, 2005.

Eurofins GfA GmbH. *Messungen auf polychlorierte Dioxine und Furane sowie polychlorierte Biphenyle in der Außenluft und in der Deposition in Niedersachsen (Abschlussbericht)*. Münster-Roxel: Eurofins GfA GmbH, Juli 2010.

Europäische Kommission. "Durchführungsbeschluss 2011/850/EU der Kommission mit Bestimmungen zu den Richtlinien 2004/107/EG und 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates im Hinblick auf den Austausch von Informationen und die Berichterstattung über die Luftqualität." *Amtsblatt der Europäischen Union*, 2011 йил 12-12: 86-106.

Fernández-Martínez, G., et al. "First assessment of dioxin emissions from coal-fired power stations in Spain." *Chemosphere* 57, 2004 йил 18-April: 67-71.

GfA Gesellschaft für Arbeitsplatz und Umweltanalytik mbH. *Untersuchung von Immissionsproben im Rahmen des Dioxin-Immissionsmeßprogramms in Rheinland-Pfalz*. Münster-Roxel: GfA Gesellschaft für Arbeitsplatz und Umweltanalytik mbH, Juni 1994.

Grochowalski, Adam, and Jan Konieczyn. "PCDDs/PCDFs, dl-PCBs and HCB in the flue gas from coal fired CFB boilers." *Chemosphere* 73, 2008 йил 09-July: 97-103.

Hausmann, Andrea, and Uwe Wolf. *Luftqualität in Riesa - Ergebnisse der Sondermessung 2008/2009*. Informationsschrift, Dresden: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, 2010, 63.

Hedman, Björn, Morgan Näslund, and Stellan Marklund. "Emission of PCDD/F, PCB, and HCB from Combustion of Firewood and Pellets in Residential Stoves and Boilers." *Environ. Sci. Technol.*, 2006: 4968-4975.

Hennecke, Dieter, Rolf-Alexander Düring, and Leonie Becker. *Expositionsbetrachtung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und*. UBA-Texte, Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt, 2011, 198.

Holt, Eva, et al. "Assessing Dioxin Precursors in Pesticide Formulations and Environmental Samples As a Source of Octachlorodibenzo-p-dioxin in Soil and Sediment." *Environ. Sci. Technol.*, 2008: 1472-1478.

Howel. "Multivariate data analysis of pollutant profiles: PCB levels across Europe." *Chemosphere*, 2007: 1300–1307.

Hübner, C., R. Boos, and T. Prey. "In-field measurements of PCDD/F emissions from domestic heating appliances for solid fuels." *Chemosphere*, 2005: 367-372.

Ishikawa, Yukar, Yukio Noma, Yoshihito Mori, and SakaimShin-ichi. "Congener profiles of PCB and a proposed new set of indicator congeners." *Chemosphere* 67, 2007 йил 30-Januar: 1838-1851.

Joas, Anke, and Elisabeth Müller. *Dioxine Daten aus Deutschland 5. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine*. Dessau-Rosslau: Umweltbundesamt, 2007.

Katsoyannis, Athanasios, Rosalinda Gioia, Andrew J. Sweetman, and Kevin C. Jones. "Continuous Monitoring of PCDD/Fs in the UK Atmosphere: 1991-2008." *Environ. Sci. Technol.*, 2010: 5735-5740.

Klees, Marcel, Ernst Hiester, Peter Bruckmann, Karl Molt, and Torsten C. Schmidt. "Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in street dust of North Rhine-Westphalia, Germany." *Science of the Total Environment (511)*, 2015: 72-81.

Körner, PD Dr. Wolfgang et al. *Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern*. Augsburg: Bayerisches Landesamt für Umwelt, Aug. 2006.

Kranenburg, R., A. J. Segers, C. Hendriks, and M. Schaap. "Source apportionment using LOTOS-EUROS: module description and evaluation." *Geosci. Model Dev.*, 2013: 721-733.

Krematorium Dortmund GmbH. *Die Geschichte des Dortmunder Krematoriums*. 2015. [http://www.dortmund.de/de/leben\\_in\\_dortmund/umwelt/friedhoeft/krematorium/geschichte\\_krematorium/](http://www.dortmund.de/de/leben_in_dortmund/umwelt/friedhoeft/krematorium/geschichte_krematorium/) accessed 2015 йил 22-01.

LANUV. *Bodenuntersuchungen im Umfeld der Firma Envio, Dortmund*. Recklinghausen: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, 2012.

Lee, Robert G. M., Peter Coleman, Joanne L. Jones, Kevin C. Jones, and Rainer Lohmann. "Emission Factors and Importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the Domestic Burning of Coal and Wood in the U.K." *Environ. Sci. Technol.*, 2005: 1436–1447.

Lee, Wei-Shan, Guo-Ping Chang-Chien, Lin-Chi Wang, Wen-Jhy Lee, Kuen-Yuh Wu, and Perng-Jy Tsai. "Emissions of Polychlorinated Dibenzop-Dioxins and Dibenzofurans from Stack Gases of Electric Arc Furnaces and Secondary Aluminum Smelters." *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2012 йил Januar-03: 218-226.

Lehmann, René. "A new approach for assessing the state of environment using isometric log-ratio transformation and outlier detection for computation of mean PCDD/F patterns in biota." *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014: 21 S.

Liu, Guorui, Minghui Zheng, Mingwei Cai, Zhiqiang Nie, Bing Zhang, and Wenbin, Dua, Bing Liu. "Atmospheric emission of polychlorinated biphenyls from multiple industrial thermal processes." *Chemosphere* 90, 2012 йил 13-Dezember: 2453-2460.

Masunaga, Shigeki, Takumi Takasuga, and Jumko Nakashini. "Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations." *Chemosphere*, 2001: 873-875.

Masunaga, Shigeki, Yuan Yao, Isamu Ogura, Takeo Sakurai, and Junko Nakanishi. "Source and behavior analyses of dioxins based on congener-specific information and their application to Tokyo Bay basin." *Chemosphere*, 2003: 315-324.

McLachlan, Prof. Dr. Michael S. et al. *Untersuchung der atmosphärischen Belastung, des weiträumigen Transports und Verbleibs von polychlorierten Bibenzodioxinen, Dibenzofuranen und coplanaren Biphenylen in ausgewählten Gebieten Deutschlands*. Schlussbericht: Anhang, Bayreuth: Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie der Universität Bayreuth, 1998.

Odabasi, Mustafa, et al. "Electric Arc Furnaces for Steel-Making: Hot Spots for Persistent Organic Pollutants." *Environ. Sci. Technol.*, 2009: 5205–5211.

Paatero, Pentti, and U. Tapper. "Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values." *Environmetrics*, 1994: 111.126.

Palarea-Albaladejo, J., and J.A. Martín-Fernández. "Values below detection limit in compositional chemical data." *Analytica Chimica Acta*, 2013: 32– 43.

- Pfeffer, U., L. Breuer, D. Gladtko, and T. J. Schuck. "Contribution of Wood Burning to the Exceedance of PM10 Limit Values in North Rhine-Westphalia." *Gefahrstoffe - Reinhalt. Luft*, 2013: 239-245.
- Pfeiffer, F., M. Struschka, G. Baumbach, H. Hagenmaier, and K.R.G. Hein. "PCDD/PCDF emissions from small @ring systems in households." *Chemosphere*, 2000: 225-232.
- Piazzalunga, Andrea, et al. "Contribution of wood combustion to PAH and PCDD/F concentrations in two urban sites in Northern Italy." *J. Aerosol Science*, 2013: 30-40.
- Quass, Ulrich, and Thomas Kuhlbusch. "2. Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben: Zuordnung und Quantifizierung der Dioxineinträge auf dem Luftpfad mittels Betrachtung der emissionsseitigen und immissionsseitigen Kongenerenmuster." Bericht zum UfoPlan-Projekt; FKZ 3712 65 407 (2), 2013.
- R Core Team. "R: A language and environment for statistical computing." Edited by R Core Team. R Foundation for Statistical Computing. 2013. <http://www.R-project.org>.
- Rappe, Christoffer. "Dioxin, patterns and source identification." *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994 йил 20-Aug.: 63-75.
- Revelle, William. "psych: Procedures for Personality and Psychological Research." <http://cran.r-project.org/web/packages/psych/psych.pdf>. Northwestern University, Evanston, Illinois, USA, 2014.
- Shatalov, Victor, Jana H. Johansson, Karin Wiberg, and Ian T. Cousins. "Tracing the origin of dioxins in Baltic air using an atmospheric modeling approach." *Atmospheric Pollution Research* (3), 2012 йил 20-Aug.: 408-416.
- Sofilic, T., J. Jendri, Z. Kovacevic, and M. Cosic. *Measurement of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxin And Dibenzofuran Emission From EAF Steel Making Process*. Archives of Metallurgical and Materials, März 2012.
- Sun, Xiaomin, Chenxi Zhang, Yunyang Zhao, Jing Bai, Qingzhu Zhang, and Wenxing Wang. "Atmospheric Chemical Reactions of 2,3,7,8-Tetrachlorinated Dibenzofuran Initiated by an OH Radical: Mechanism and Kinetics Study." *Environ. Sci. Technol.*, 2012: 8148-8155.
- Sundqvist, KL., M. Tysklind, P. Geladi, PK. Hopke, and K. Wiberg. "PCDD/F source apportionment in the Baltic Sea using Positive Matrix Factorization." *Environmental Science and Technology*, 2010: 1690-1697.
- Templ, Matthias, Karel Hron, and Peter Filzmoser. "robCompositions: an R-package for robust statistical analysis of compositional data." In *Compositional Data Analysis. Theory and Applications*, edited by V. Pawlowsky-Glahn and A. Buccianti, 341-355. Chichester (UK): John Wiley & Sons, 2011.
- Thanner, Gerhard, and Wolfgang Moche. *Emission von Dioxinen, PCBs und PAHs aus Kleinf Feuerungen*. Wien: Umweltbundesamt GmbH (Federal Environment Agency Ltd), 2002.
- Tian, Fulin, et al. "Source identification of PCDD/Fs and PCBs in pine (*Cedrus deodara*) needles: A case study in Dalian, China." *Atmospheric Environment*, 2008: 4769-4777.
- Tysklind, Mats, Ingrid Fangmark, Stellan Markiund, Anne Lindskog, Lennart Thaning, and Chrlistoffer Rappe. "Atmospheric Transport and Transformation of Polychlorinated Dibenzo-pdioxins and Dibenzofurans." *Environ. Sci. Technol.*, 1993: 2190-2197.
- Uchimiya, Minori, Mari Arai, and Shigeki Masunaga. "Fingerprinting Localized Dioxin Fingerprinting Localized Dioxin Case." *Environ. Sci. Technol.*, 2007: 3864-3870.
- van Bavel, Bert, and Esteban Abad. "Long-term worldwide QA/QC of dioxins and dioxin-like PCBs in environmental samples." *Analytical Chemistry*, 2008 йил Juni: 3957-3964.
- Van den Berg, Martin, et al. "The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds." *TOXICOLOGICAL SCIENCES*, 2006: 223-241.

van den Boogaart, K.G., and R. Tolosana-Delgado. "'compositions": a unified R package to analyze Compositional Data." *Computers & Geosciences* 34 (4), 2008: 320-338.

Viana, Mar, Thomas A.J. Kuhlbusch, Xavier Querol, and A. Alastuey. "Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results." *Aerosol Science*, 2008: 827-849.

Weber, Roland. "Dioxin und PCB: Stand des Wissens zu Eintragungspfaden und Belastungssituation." 2013. <http://www.boelw.de/dioxin2013.html> accessed 2014 йил 12-10.

White, P., et al. "Application of congener based multi-matrix profiling techniques to identify potential PCDD/F sources in environmental samples from the Burrishoole Catchment in the West of Ireland." *Environmental Pollution*, 2014: 449-456.

Wilson, Paul, and Colin Cooper. "Finding the magic number." *Psychologist*, Vol. 21,, 2008: 866-867.

## Anhänge

### Anhang 1: Liste der Messorte (Immission/Deposition)

Kürzel	Ort	Rechtswert	Hochwert	Länge	Breite	Einstufung	Klasse
BB_01	Vogelsang	5476800	5784000	14.6587657	52.1891929	Ländlich , Industrieinfluss	L, I
BB_02	Eisenhüttenstadt, Stadt	5475500	5780300	14.6400179	52.1558804	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
BB_03	Eisenhüttenstadt, Stadt	5476800	5780100	14.6590338	52.1541388	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
BB_04	Eisenhüttenstadt, Stadt	5477200	5781200	14.6648062	52.1640451	Vorstädtisch, Industrieinfluss	V, I
BE_01	Berlin	4587429	5827932	13.4060728	52.5191679	Städtisch, Hintergrund	S, H
BY_01	Augsburg	4419196	5356264	10.9085929	48.339072	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_02a	Bayreuth, Stadt	4470670	5530031	11.5902286	49.9060138	Ländlich, stadtnah	L, S
BY_02b	Bayreuth, Stadt	3685613	5536687	11.5846551	49.9377493	Städtisch, Hintergrund	S, H
By_02d	Bayreuth, Stadt	4470290	5533563	11.5846551	49.9377493	Städtisch, Hintergrund	S, H
BY_03	Grassau, Markt	4533600	5294790	12.4470123	47.7905194	Ländlich, stadtnah	L, S
BY_04	Kulmbach	4457366	5550281	11.4027734	50.0872616	Ländlich, Hintergrund	L, H
BY_05	Bad Brückenau, Stadt	3556136	5574530	9.7868863	50.3041008	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_06	Teuschnitz, Stadt	4456363	5584629	11.3847901	50.3959573	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_07	Gramschatz	3569713	5532218	9.969729	49.9223137	Ländlich, Hintergrund	L, H
BY_08	Heigenbrücken	3527107	5543589	9.37724065	50.0279906	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_09	Warmensteinach	4486001	5539000	11.803317	49.9872094	Ländlich, Hintergrund	L, H
BY_10	Waldmünchen, Stadt	4539915	5478094	12.5488906	49.4384734	Ländlich, Hintergrund	L, H
BY_11	Kaisheim, Markt	4411822	5404198	10.7989882	48.7690535	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_12	Schwaig	4478749	5403474	11.7094575	48.7684292	Vorstädtisch, Industrieinfluss	V, I
BY_13	Freyung-Grafenau	5391912	5412679	13.5255734	48.8421887	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_14	Scheuring	4414207	5338885	10.8448397	48.1821559	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H

Kürzel	Ort	Rechtswert	Hochwert	Länge	Breite	Einstufung	Klasse
BY_15	Altötting	4556030	5345180	12.7529267	48.2421073	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_16	Buchenberg, Markt	3592997	5284718	10.2378776	47.6940934	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_17	Kreuth	4481705	5281911	11.7549527	47.6752897	Ländlich, stadtnah	L, S
BY_18	Zirndorf, Stadt	4424865	5477853	10.9626703	49.4329554	Städtisch, Hintergrund	S, H
BY_19	Emmering	4449557	5338193	11.3202632	48.1797296	Ländlich, Industrieinfluss	L, I
BY_20	Vöhringen, Stadt	3579818	5349110	10.074289	48.2748576	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
BY_21	Meitingen, Markt	4415558	5376389	10.8554645	48.5195411	Ländlich, Industrieinfluss	L, I
BY_22	Kempton (Allgäu), Stadt	3599952	5292615	10.3323261	47.7640554	Ländlich, Industrieinfluss	L, I
BY_23	Schwandorf, Stadt	4508382	5464317	12.1138092	49.3158408	Städtisch, Hintergrund	S, H
BY_24	Würzburg, 3 gemfr. Gebiete	3573531	5517891	10.0201658	49.7930616	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_25	Schwabach, Stadt	4432193	5466038	11.0657103	49.3275992	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_26	Schweinfurt, Stadt	3586821	5543891	10.2105435	50.0249971	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_27	Baar-Ebenhausen	4462062	5395362	11.4832037	48.6946967	Ländlich, Industrieinfluss	L, I
BY_28	Harburg (Schwaben), Stadt	4403620	5406060	10.6869949	48.7845753	Ländlich, Industrieinfluss	L, I
BY_29	Außernzell	4590824	5398955	13.2329465	48.721569	Ländlich, Industrieinfluss	L, I
BY_30	Erbenschwang	4411581	5297099	10.8181482	47.8060651	Ländlich, stadtnah	L, S
BY_31	Nürnberg, Stadt	4432419	5474870	11.0673187	49.4070224	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
BY_32	Offingen, Markt	3603232	5370096	10.3948006	48.4601628	Ländlich, stadtnah	L, S
BY_33	Neumarkt i.d. OPf., Stadt	4461489	5458378	11.4694649	49.2612869	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
BY_34	Töging a. Inn, Stadt	4544691	5345665	12.6003348	48.2473632	Vorstädtisch, Industrieinfluss	V, I
BY_35	Hof, Stadt	4493485	5577170	11.9070118	50.330493	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_36	Fürth, Stadt	4424334	5485110	10.953965	49.4981328	Vorstädtisch, Industrieinfluss	V, I
BY_37a	Friedberg, Stadt	3644600	5365200	10.9521588	48.4080241	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_37b	Friedberg, Stadt	3645700	5365425	10.9670781	48.4097852	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H

Kürzel	Ort	Rechtswert	Hochwert	Länge	Breite	Einstufung	Klasse
BY_37c	Friedberg, Stadt	3644500	5363575	10.9502496	48.393436	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_37d	Augsburg, Stadt	3621713	5361375	10.6420496	48.3784644	Ländlich, stadtnah	L, S
BY_37e	Augsburg, Stadt	3642100	5364575	10.9181987	48.4029722	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_37f	Augsburg, Stadt	3641225	5363650	10.9502496	48.393436	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_37g	Augsburg, Stadt	3639834	5358123	10.8854693	48.3454817	Städtisch, Hintergrund	S, H
BY_37h	Heretsried	3627808	5370856	10.7361361	48.4596483	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_38	Forchheim	4431342	5512130	11.0459681	49.7418686	Vorstädtisch, Industrieinfluss	V, I
BY_39	Fürth im Wald	4561521	5463339	12.8444783	49.304017	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
BY_40	München	4471373	5334998	11.6138185	48.1523526	Städtisch, verkehrsbelastet	S, V
BY_41	Nürnberg	4433157	5480003	11.0766182	49.4532563	Städtisch, Hintergrund	S, H
HB_01	Bremen, Stadt	3467000	5898380	8.50485259	53.216435	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
HB_02	Bremen, Stadt	3487950	5892120	8.8187116	53.1610715	Ländlich, Hintergrund	L, H
HB_03	Bremen, Stadt	3480090	5883460	8.70173851	53.0830159	Vorstädtisch, Industrieinfluss	V, I
HB_04	Bremen, Stadt	3495250	5889780	8.92788465	53.1401619	Ländlich, Hintergrund	L, H
HB_05	Bremen, Stadt	3492430	5877120	8.88604352	53.0263695	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
HB_06	Bremen, Stadt	3470580	5896840	8.5585917	53.2028028	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
HB_07	Bremen, Stadt	3472510	5897220	8.58743732	53.2063221	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
HB_08	Bremen, Stadt	3472000	5895190	8.57997997	53.1880569	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
HB_09	Bremen, Stadt	3475110	5894350	8.62657362	53.1806611	Städtisch, Hintergrund	S, H
HB_10	Bremen, Stadt	3477660	5893190	8.66479577	53.1703563	Städtisch, Hintergrund	S, H
HB_11	Bremen, Stadt	3481590	5892060	8.7236223	53.1603495	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
HB_12	Bremen, Stadt	3481080	5889250	8.71616122	53.1350812	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
HB_13	Bremen, Stadt	3480860	5886770	8.71303621	53.1127893	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
HB_14	Bremen, Stadt	3485100	5886750	8.77635144	53.1127453	Städtisch, Industrieinfluss	S, I

Quellenzuordnung des Dioxin- und PCB Eintrags auf dem Luftpfad anhand von Kongenerenmustern

Kürzel	Ort	Rechtswert	Hochwert	Länge	Breite	Einstufung	Klasse
HB_15	Bremen, Stadt	3487670	5886970	8.814723	53.1147888	Industriegebiet	I, I
HB_16	Bremen, Stadt	3493350	5888400	8.89952492	53.1277452	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
HB_17	Bremen, Stadt	3483270	5884150	8.74916278	53.0893279	Industriegebiet	I, I
HB_19	Bremen, Stadt	3491110	5884910	8.86616063	53.0963489	Städtisch, Hintergrund	S, H
HB_20	Bremen, Stadt	3492360	5884670	8.88481903	53.0942109	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
HB_21	Bremen, Stadt	3484200	5881980	8.76314121	53.0698587	Industriegebiet	I, I
HB_23	Bremen, Stadt	3489390	5882340	8.84055944	53.0732238	Städtisch, Hintergrund	S, H
HB_24	Bremen, Stadt	3493600	5881400	8.90340216	53.0648414	Industriegebiet	I, I
HB_25	Bremen, Stadt	3495810	5881500	8.93636614	53.0657625	Städtisch, Hintergrund	S, H
HB_26	Bremen, Stadt	3481350	5879800	8.72074726	53.0501789	Städtisch, Hintergrund	S, H
HB_27	Bremen, Stadt	3487950	5878080	8.81924114	53.0349166	Städtisch, Hintergrund	S, H
HB_28	Bremen, Stadt	3489070	5878340	8.83591969	53.037278	Städtisch, Hintergrund	S, H
HB_29	Bremen, Stadt	3492440	5879090	8.88614601	53.0440697	Vorstädtisch, Industrieinfluss	V, I
HB_30	Bremen, Stadt	3496520	5877970	8.94698584	53.0340533	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
HE_01	Darmstadt, Stadt	3475100	5529600	8.65092434	49.9059024	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
HE_02	Frankfurt am Main, Stadt	3471970	5551000	8.60720743	50.0945665	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
HE_02a	Frankfurt am Main, Stadt	3471650	5551160	8.59635736	50.1029926	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
HE_03	Hanau, Stadt	3494225	5555425	8.91815713	50.134982	Industriegebiet	I, I
HE_04	Hünfelden	3439500	5578200	8.14895883	50.3360713	Ländlich, Hintergrund	L, H
HE_05	Jossgrund	3528775	5558600	9.40165446	50.1628628	Ländlich, Hintergrund	L, H
HE_06	Kassel, Stadt	3533773	5686708	9.48330938	51.3141644	Städtisch, Hintergrund	S, H
HE_07	Lampertheim, Stadt	3465619	5509259	8.52218131	49.7189715	Ländlich, Hintergrund	L, H
HE_08	Riedstadt	3465250	5521075	8.51681227	49.8251649	Ländlich, stadtnah	L, S
HE_09	Wetzlar, Stadt	3464695	5603641	8.50060653	50.5674002	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
HE_10	Wiesbaden, Landeshauptstadt	3449225	5541525	8.29061518	50.0078807	Städtisch, Industrieinfluss	S, I

Kürzel	Ort	Rechtswert	Hochwert	Länge	Breite	Einstufung	Klasse
HH_01	Hamburg	3567144	5935603	9.993679	53.5510826	Städtisch, Hintergrund	S, H
HH_02	Hamburg	3567144	5935603	9.993679	53.5510826	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
HH_03	Hamburg	3567144	5935603	9.993679	53.5510826	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
HH_04	Hamburg	3567144	5935603	9.993679	53.5510826	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
HH_05	Hamburg	3567144	5935603	9.993679	53.5510826	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
HH_06	Hamburg	3581499	5919232	10.2241217	53.3985458	Ländlich, Industrieinfluss	L, I
HH_07	Hamburg	3570005	5935085	10.0548725	53.5426122	Städtisch, Industrieinfluss	S, I
NI_01	Walsrode, Stadt	3542063	5855379	9.62295362	52.829429	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
NI_02	Jork	3545507	5932734	9.68462596	53.5239925	Ländlich, stadtnah	L, S
NI_03	Cuxhaven, Stadt	3486988	5966590	8.80121859	53.830171	Ländlich, stadtnah	L, S
NI_04	Wilhelmshaven, Stadt	3439866	5940912	8.0905917	53.5961672	Ländlich, stadtnah	L, S
NI_05	Emden, Stadt	2580415	5915187	7.20726272	53.3623498	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
NI_06	Bösel	3429081	5874475	7.94256631	52.9979635	Vorstädtisch, Industrieinfluss	V, I
NI_07	Lingen (Ems), Stadt	2589515	5819196	7.3174675	52.4985472	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
NW_01	Dortmund - Mitte	2601164	5712387	7.45740988	51.5369021	städtisch, Hintergrund	S, H
NW_02	Duisburg - Buchholz	2553157	5694783	6.76294624	51.3852365	städtischer Wohnbereich mit Industrieinfluss	S, I
NW_03	Duisburg - Meiderich	2554766	5703559	6.78740306	51.463961	städtischer Wohnbereich mit Industrieinfluss	S, I
NW_04	Duisburg - Walsum	2551983	5710211	6.74835052	51.5240029	städtisch, Hintergrund	S, H
NW_05	Duisburg - Wanheim	2551260	5694081	6.73559527	51.379108	nachbarschaftlicher Industrieinfluss	S, I
NW_06	Essen - Altendorf	2567414	5703107	6.96929617	51.4585391	städtisch, Hintergrund	S, H
NW_07	Essen - Vogelheim	2568170	5707343	6.98099313	51.4965118	Städtisch, Hintergrund	S, H
NW_08	Köln - Riehl	2569584	5648556	6.98994151	50.9680106	städtisch, Hintergrund	S, H
NW_09	Duisburg - Wanheim Kläranlage	2551531	5693551	6.73940981	51.3743162	Kläranlagengelände,	V, I

Kürzel	Ort	Rechtswert	Hochwert	Länge	Breite	Einstufung	Klasse
						Industrieeinfluss	
NW_10	Duisburg - Wanheim Messstation MIM	2551280	5694211	6.73589699	51.380274	städtischer Wohnbereich mit Industrieeinfluss	S, I
NW_11	Duisburg - Wanheim Trafostation	2551260	5694081	6.73559527	51.379108	nachbarschaftlicher Industrieeinfluss	I, I
NW_12	DuisburgKGA Am Damm	2553155	5710555	6.765288	51.5269889	Kleingartenanlage, Industrieeinfluss	V, I
NW_13	DuisburgKGA Biegerhof	2552183	5693968	6.74882765	51.378005	Kleingartenanlage, Industrieeinfluss	V, I
NW_14	DuisburgKGA Binsengeweg	2548829	5692743	6.70050421	51.3672903	Kleingartenanlage, Industrieeinfluss	I, I
NW_15	DuisburgKGA Feierabend	2551883	5694410	6.74459273	51.3820066	Kleingartenanlage, Industrieeinfluss	V, I
NW_16	DuisburgKGA Industriegarten	2552482	5697728	6.75368373	51.4117696	Kleingartenanlage, Industrieeinfluss	I, I
NW_17	DuisburgKGA Neuenhof	2553551	5695319	6.76867814	51.3900224	Kleingartenanlage, Industrieeinfluss	V, I
NW_18	DuisburgKGA Parallelstraße	2553824	5706534	6.7743053	51.4907917	Kleingartenanlage, Industrieeinfluss	V, I
NW_19	DuisburgKGA Wiesengrund	2550728	5692427	6.72772112	51.3642871	Kleingartenanlage, Industrieeinfluss	V, I
NW_20	Eifel	2519919	5613108	6.2810246	50.6532149	ländliches Gebiet, regional	L, H
NW_21	Essen - Ost	2571682	5702345	7.03053522	51.4511667	städtischer Wohnbereich, Verkehr	S, V
NW_22	Osenberg	2600672	5676916	7.4402765	51.2182638	ländliche Messstation, Hintergrund	L, H
NW_23	Düsseldorf, Mörsenbroicher Ey	2555979	5679845	6.80113969	51.2507161	städtisches Gebiet, Verkehr	S, V
RP_01	Kaiserslautern, Stadt	3409100	5478200	7.7457275	49.4338962	Industriegebiet	I, I
RP_02	Leisel	2586100	5512300	7.19388749	49.7411172	Ländlich, Hintergrund	L, H

Kürzel	Ort	Rechtswert	Hochwert	Länge	Breite	Einstufung	Klasse
RP_03a	Ludwigshafen-Nord	3457000	5486500	8.40515575	49.5137996	Vorstädtisch, Industrieeinfluss	V, I
RP_03b	Ludwigshafen-Süd	3459100	5480500	8.43477258	49.4599965	Städtisch, Industrieeinfluss	S, I
RP_04a	Mainz-Ost	3446900	5538900	8.25854781	49.9840795	Städtisch, Hintergrund	S, H
RP_04b	Mainz-West	3445600	5542400	8.23993408	50.0154207	Industriegebiet	I, I
RP_05	Wörth am Rhein, Stadt	3448800	5433700	8.25742934	49.0517394	Städtischer Hintergrund	S, H
RP_06	Worms, Stadt	3454400	5501200	8.36754793	49.6457697	Industriegebiet	I, I
RP_07	Trier, Stadt	2549800	5517800	6.69103575	49.7946571	Industriegebiet	I, I
RP_08	Koblenz, Stadt	3399300	5581800	7.58365511	50.3635044	Städtisch, Industrieeinfluss	S, I
SN_01	Chemnitz-Mitte	4564732	5633405	12.9173341	50.8324596	Städtisch, Hintergrund	S, H
SN_04	Riesa, Fr. Ebert-Platz	4589512	5687705	13.282418	51.317138	Städtisch, Industrieeinfluss	S, I
SN_05	Riesa, MP1 Haldenstraße	4588931	5687548	13.274047	51.315818	Städtisch, Industrieeinfluss	S, I
SN_06	Riesa, MP2 Uttmanstraße	4589252	5687456	13.278627	51.314941	Städtisch, Industrieeinfluss	S, I
SN_07	Riesa, MP3 Hafenstraße	4589490	5687603	13.282077	51.316225	Städtisch, Industrieeinfluss	S, I
SN_08	Chemnitz-Nord	4565642	5634972	12.930537	50.846438	Städtisch, verkehrsnah	S, V
ST_01	Magdeburg, Landeshauptstadt	4474693	5777519	11.6288797	52.1308096	Städtisch, Hintergrund	S, H
ST_02	Hettstedt, Pappelweg 9	4466630	5722118	11.516506	51.632475	Vorstädtisch, Industrieeinfluss	V, I
ST_03	Hettstedt, Molmecker Str.111	4465768	5722323	11.504037	51.634265	Vorstädtisch, Industrieeinfluss	V, I
ST_04	Hettstedt, Stockhausstraße 43	4466308	5722349	11.511833	51.634532	Vorstädtisch, Industrieeinfluss	V, I
ST_05	Hettstedt, Mansfeld-Museum	4466358	5721301	11.512656	51.625116	Vorstädtisch, Industrieeinfluss	V, I
ST_06	Aschersleben, Schierstedter Str., Kläranlage	4464768	5735265	11.488284	51.75052	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
ST_07	Bernburg	4486300	5741500	11.799826	51.807502	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
ST_08	Wolfen ,Thalheimer Str.59a	4518014	5725333	12.258805	51.662081	Vorstädtisch,	V, I

Kürzel	Ort	Rechtswert	Hochwert	Länge	Breite	Einstufung	Klasse
						Industrieeinfluss	
ST_09	Eisleben, Mittelreihe 34	4468100	5710700	11.538776	51.529938	Städtisch, Hintergrund	S, H
ST_10	Helbra, Fahrradteilewerk, Parkplatz	4464750	5712480	11.490325	51.545736	Industriegebiet	I, I
ST_11	Helbra, Bolzenschachtstr.7	4464850	5713100	11.491704	51.551315	Vorstädtisch, Industrieeinfluss	V, I
ST_12	Halle, Reideburger Str.47	4500414	5705633	12.004428	51.485301	Städtisch, Industrieeinfluss	S, I
ST_13	Großkayna, MUEG-Deponie	4494624	5683891	11.92141	51.28985	Ländlich, Industrieeinfluss	L, I
ST_14	Thale, Wolfsburgstr.25	4433310	5735670	11.032733	51.751294	Städtisch, Industrieeinfluss	S, I
ST_15	Rothensee, AVA	4479574	5784110	11.699758	52.190244	Vorstädtisch, Industrieeinfluss	V, I
ST_16	Staßfurt, AVA	4474004	5748607	11.621017	51.870937	Ländlich, Industrieeinfluss	L, I
ST_17	Ilseburg, Pulvermühle 19	4410441	5750150	10.697906	51.878211	Industriegebiet	I, I
ST_18	Zartau	4444020	5829222	11.172348	52.593147	Ländlich, Hintergrund	L, H
ST_19	Zorbau	4503450	5672041	12.04782	51.183352	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
ST_20	Leuna	4500891	5688902	12.011258	51.334917	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H
TH_01	Weimar, Stadt	4452380	5649921	11.320366	50.9825555	Städtisch, Hintergrund	S, H
TH_02	Erfurt, Stadt	4432539	5649798	11.0378784	50.979463	Städtisch, Hintergrund	S, H
TH_02a	Erfurt, Stadt	4432539	5649798	11.0378784	50.979463	Städtisch, Hintergrund	S, H
TH_02b	Erfurt, Stadt	4431660	5652260	11.0249036	51.0014894	Städtisch, Hintergrund	S, H
TH_03	Gera, Stadt	4505362	5637998	12.0746681	50.8773306	Städtisch, Hintergrund	S, H
TH_04	Greiz, Stadt	4514615	5613380	12.2051686	50.6558717	Städtisch, Hintergrund	S, H
UBA_05	Schmücke, Ilm-Kreis	4413090	5613928	10.7748514	50.6546252	Ländlich, Hintergrund	L, H
UBA_08	Zingst	4547155	6034316	12.7250881	54.436654	Ländlich, Hintergrund	L, H
UBA_09	Ansbach, Stadt	4397095	5457718	10.5851332	49.2478976	Ländlich, stadtnah	L, S
UBA_10	Bassum, Stadt	3479091	5857307	8.68851791	52.847978	Ländlich, stadtnah	L, S
UBA_11	Schöfweg	4589559	5409543	13.2180573	48.8169369	Ländlich, Hintergrund	L, H

Quellenzuordnung des Dioxin- und PCB Eintrags auf dem Luftpfad anhand von Kongenerenmustern

Kürzel	Ort	Rechtswert	Hochwert	Länge	Breite	Einstufung	Klasse
UBA_12	Deuselbach	2575997	5514434	7.05416567	49.761666	Ländlich, Hintergrund	L, H
UBA_16	Hohenwestedt	3551975	5994187	9.79289358	54.0756656	Ländlich, Hintergrund	L, H
UBA_20	Rottenburg am Neckar, Stadt	3496825	5368611	8.95604357	48.4552471	Ländlich, Hintergrund	L, H
UBA_21	Freiburg im Breisgau, Stadt	3418408	5309090	7.90740944	47.9147697	Ländlich, Hintergrund	L, H
UBA_22	Starnberg, Stadt	4442167	5309656	11.2247549	47.9224725	Ländlich, Hintergrund	L, H
UBA_24	Lüder	4416232	5852742	10.7563813	52.8008777	Ländlich, Hintergrund	L, H
UBA_25	Westerland, Stadt	3455577	6085125	8.30647675	54.8932524	Ländlich, stadtnah	L, S
UBA_26	Oberhavel	4569130	5890460	13.0315019	53.1418555	Ländlich, Hintergrund	L, H

## Anhang 2a: Liste der PCDD/F-Emissions-Profile

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
1_K-H	AT_EMI_01	Österreich		Kaminofen, Typ 1, Holz	Thanner , G., Moche, W. (2002)
2_K-K	AT_EMI_01a	Österreich		Kaminofen, Typ 1, Kohle	Thanner , G., Moche, W. (2002)
3_K-Kk	AT_EMI_01b	Österreich		Kaminofen, Typ 1,Koks	Thanner , G., Moche, W. (2002)
4_K-H	AT_EMI_02	Österreich		Kaminofen, Typ 2, Holz	Thanner , G., Moche, W. (2002)
5_K-Kk	AT_EMI_02a	Österreich		Kaminofen, Typ 2, Kohle	Thanner , G., Moche, W. (2002)
6_K-Kk	AT_EMI_02b	Österreich		Kaminofen, Typ 2, Koks	Thanner , G., Moche, W. (2002)
7_K-H	AT_EMI_03	Österreich		Kaminofen, Typ 3, Holz	Thanner , G., Moche, W. (2002)
8_K-K	AT_EMI_03a	Österreich		Kaminofen, Typ 3, Kohle	Thanner , G., Moche, W. (2002)
9_M-Fe	BE_EMI_01	Belgien		Deposition nahe einer Sinteranlage während eines Schneesturms	Cosemans, et al. 2011
10_Rein	BY_EMI_01	Bayern	1992-11-1	Chemische Reinigungen	POP-Dioxin-DB
11_Feu-H	CH_EMI_01	Schweiz		Anlage A -Verpackungsholz/Baurestholz	EMPA 2000
12_Feu-H	CH_EMI_02	Schweiz		Anlage C -Abbruchholz	EMPA 2000
13_Feu-H	CH_EMI_03	Schweiz		Anlage D -Waldhackschnitzel	EMPA 2000
14_Feu-H	CH_EMI_04	Schweiz		Anlage E - Waldhackschnitzel	EMPA 2000
15_Feu-H	CH_EMI_05	Schweiz		Anlage F - Schreinereirestholz mit hohem Spanplattenanteil	EMPA 2000
16_Feu-H	CH_EMI_06	Schweiz		Anlage G -Einwegpaletten	EMPA 2000

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
17_Feu-H	CH_EMI_07	Schweiz		Anlage I -sortiertes Baurestholz	EMPA 2000
18_Feu-H	CH_EMI_08	Schweiz		Anlage J -sortiertes sauberes Abbruchholz	EMPA 2000
19_Feu-H	CH_EMI_09	Schweiz		Anlage K -Schreinerei-Restholz mit geringem Spanplattenanteil	EMPA 2000
21_Feu-K	ES_EMI_01	Spanien	1998-3-1	Kohlekraftwerke	Fernández-Martínez, et al. 2004
22_M-FeEaf	HR_EMI_01a	Kroatien		Stahlerzeugung	Sofilic, et al. März 2012
23_M-FeEaf	HR_EMI_01b	Kroatien		Stahlerzeugung	Sofilic, et al. März 2012
24_M-Fe	NW_EMI_01	Nordr.-Westf.	1991-12-1	Sinteranlagen der Eisen- und Stahlindustrie	POP-Dioxin-DB
25_M-Fe	NW_EMI_02	Nordr.-Westf.	2006-1-1	Sinteranlage Hüttenheim	Messbericht
26_M-NE	NW_EMI_03	Nordr.-Westf.	2008-10-1	Sinteranlage DK	Messbericht
27_M-Fe	NW_EMI_04	Nordr.-Westf.	2001-8-1	Sinteranlage Band 4	Messbericht
28_M-Fe	NW_EMI_04a	Nordr.-Westf.	2010-3-1	Sinteranlage Band 3 EGR	Messbericht
29_M-Fe	NW_EMI_04b	Nordr.-Westf.	2001-8-1	Sinteranlage Band 2	Messbericht
30_M-Fe	NW_EMI_04c	Nordr.-Westf.	2001-8-1	Sinteranlage Band 3	Messbericht
31_M-Fe	NW_EMI_04d	Nordr.-Westf.	2005-1-1	Sinteranlage Band 3 A	Messbericht
32_M-Fe	NW_EMI_04e	Nordr.-Westf.	2005-1-1	Sinteranlage Band 3 B	Messbericht
33_M-NE	NW_EMI_05	Nordr.-Westf.	2000-10-1	IS-Cowper-Anlage	Messbericht
34_Chem	NW_EMI_06	Nordr.-Westf.	2005-11-1	Anlage zur Herstellung von SO <sub>2</sub>	Messbericht
35_M-Fe	NW_EMI_07	Nordr.-Westf.	2003-3-1	Hochofen/Gießhalle	Messbericht
36_M-Fe	NW_EMI_08	Nordr.-Westf.	2003-3-1	Hochofen/Winderhitzer	Messbericht
37_M-Fe	NW_EMI_09	Nordr.-Westf.	2005-10-1	Koksofen, Batterie 1	Messbericht
38_M-Fe	NW_EMI_09	Nordr.-Westf.	2005-10-1	Koksofen, Batterie 2	Messbericht
39_Krem	NW_EMI_10	Nordr.-Westf.	2002-11-1	Krematorium Hamm / Ofen 2a	Messbericht

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
40_Krem	NW_EMI_10a	Nordr.-Westf.	2002-11-1	Krematorium Hamm/ Ofen 2b	Messbericht
41_Krem	NW_EMI_10b	Nordr.-Westf.	2002-11-1	Krematorium Hamm/ Ofen 2 c	Messbericht
42_Krem	NW_EMI_11	Nordr.-Westf.	2003-10-1	Krematorium/Ofen 1	Messbericht
43_Krem	NW_EMI_11a	Nordr.-Westf.	2003-10-1	Krematorium/Ofen 2	Messbericht
44_Krem	NW_EMI_11b	Nordr.-Westf.	2003-10-1	Krematorium/Ofen 3	Messbericht
45_M-Al	NW_EMI_13	Nordr.-Westf.	2004-3-1	Aluminium-Schmelzanlage	Messbericht
46_Feu-P	NW_EMI_14	Nordr.-Westf.	2000-5-1	Feuerung_Papierfabrik	Messbericht
47_M-NE	NW_EMI_15	Nordr.-Westf.	2000-11-1	Wälzanlage	Messbericht
48_M-NE	NW_EMI_15	Nordr.-Westf.	2005-2-1	Wälzanlage	Messbericht
49_M-NE	NW_EMI_15	Nordr.-Westf.	2008-8-1	Wälzanlage	Messbericht
50_Feu-K	PL_EMI_01	Polen		Kraftwerkskessel	Grochowalski and Konieczyn 2008
51_Feu-K	PL_EMI_02	Polen		Kraftwerkskessel	Grochowalski and Konieczyn 2008
52_Feu-K	PL_EMI_03	Polen		Kraftwerkskessel	Grochowalski and Konieczyn 2008
53_Feu-K	PL_EMI_04	Polen		Kraftwerkskessel	Grochowalski and Konieczyn 2008
54_Zem	PT_EMI_01	Portugal		Zementöfen zur Herstellung von Zementklinker, Ofen 8	Ames, et al. 2012
55_Zem	PT_EMI_01b	Portugal		Zementöfen zur Herstellung von Zementklinker, Ofen 9	Ames, et al. 2012
56_M-Fe	SN_EMI_02	Sachsen	1994-9-1	Stahl, Eisen und sonstige Metalle einschließlich Verarbeitung	POP-Dioxin-DB
57_Krem	SN_EMI_02a	Sachsen	1994-9-1	Einäscherungsanlagen (Krematorien)	POP-Dioxin-DB
58_Krem	SN_EMI_04	Sachsen	1994-9-1	Einäscherungsanlagen (Krematorien)	POP-Dioxin-DB

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
59_M-FE	SN_EMI_05	Sachsen	1995-2-1	Anlagen zur Stahlgewinnung und zum Erschmelzen von Gußeisen einschließlich Stahlspänetrocknung	POP-Dioxin-DB
60_M-NE	SN_EMI_06	Sachsen	1994-10-1	Anlagen zur Gewinnung von Nichteisenrohmetallen	POP-Dioxin-DB
61_M-FeSf	SN_EMI_07	Sachsen	1994-8-1	Anlagen zum Aufbringen von metallischen Schutzschichten auf Metalloberflächen	POP-Dioxin-DB
62_M-Sf	SN_EMI_08	Sachsen	1994-8-1	Anlagen zum Aufbringen von metallischen Schutzschichten auf Metalloberflächen	POP-Dioxin-DB
63_Schr	SN_EMI_09	Sachsen	1994-9-1	Anlagen zum Zerkleinern von Schrott	POP-Dioxin-DB
64_Feu-H	SN_EMI_10	Sachsen	1994-10-1	Holzfeuerungsanlagen	POP-Dioxin-DB
65_Krem	SN_EMI_11	Sachsen	1994-8-1	Einäscherungsanlagen (Krematorien)	POP-Dioxin-DB
66_Schr	SN_EMI_12	Sachsen	1994-8-1	Anlagen zum Zerkleinern von Schrott	POP-Dioxin-DB
67_Krem	ST_EMI_01	Sachsen-Anhalt	1998-3-1	Einäscherungsanlagen (Krematorien)	POP-Dioxin-DB
68_Zem	ST_EMI_01a	Sachsen-Anhalt	1997-8-1	Produktion von Zement	POP-Dioxin-DB
69_Zem	ST_EMI_01a	Sachsen-Anhalt	1999-5-1	Produktion von Zement	POP-Dioxin-DB
70_Feu-R	ST_EMI_02	Sachsen-Anhalt	1998-10-1	Anl. z. tlw. o. vollst. Beseitigung v. festen oder flüssigen Stoffen durch Verbrennen	POP-Dioxin-DB
71_Feu-H	ST_EMI_02a	Sachsen-Anhalt	1997-10-1	Holzfeuerungsanlagen	POP-Dioxin-DB
72_Feu-H	ST_EMI_02a	Sachsen-Anhalt	1998-4-1	Holzfeuerungsanlagen	POP-Dioxin-DB
73_Feu-H	ST_EMI_02a	Sachsen-Anhalt	1999-3-1	Holzfeuerungsanlagen	POP-Dioxin-DB
74_Feu	ST_EMI_03	Sachsen-Anhalt	1999-2-1	Wärmeerzeugung, Bergbau, Energie	POP-Dioxin-DB
75_Feu-R	ST_EMI_04	Sachsen-Anhalt	1998-3-1	Anl. z. tlw. o. vollst. Beseitigung v. festen oder flüssigen Stoffen durch Verbrennen	POP-Dioxin-DB
76_Feu-R	ST_EMI_04	Sachsen-Anhalt	1999-4-1	Anl. z. tlw. o. vollst. Beseitigung v. festen oder	POP-Dioxin-DB

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
				flüssigen Stoffen durch Verbrennen	
77_Glas	ST_EMI_04a	Sachsen-Anhalt	1997-3-1	Anlagen zur Herstellung von Glas	POP-Dioxin-DB
78_Zem	ST_EMI_04b	Sachsen-Anhalt	1997-11-1	Produktion von Zement	POP-Dioxin-DB
79_K-BK	ST_EMI_05	Sachsen-Anhalt	1996-3-1	Hausbrandfeuerstätten	POP-Dioxin-DB
80_K-BK	ST_EMI_05	Sachsen-Anhalt	1996-3-1	Hausbrandfeuerstätten	POP-Dioxin-DB
81_K-BK	ST_EMI_05	Sachsen-Anhalt	1996-3-1	Hausbrandfeuerstätten	POP-Dioxin-DB
82_M-Fe	ST_EMI_05a	Sachsen-Anhalt	1997-11-1	Stahl, Eisen und sonstige Metalle einschließlich Verarbeitung	POP-Dioxin-DB
83_M-NE	ST_EMI_06	Sachsen-Anhalt	1996-1-1	Anlagen zur Gewinnung von Roheisen oder Nichteisenrohmetallen	POP-Dioxin-DB
84_M-NE	ST_EMI_06a	Sachsen-Anhalt	1997-5-1	Anlagen zum Schmelzen und Raffinieren von Nichteisenmetallen	POP-Dioxin-DB
85_Zem	ST_EMI_07	Sachsen-Anhalt	1996-5-1	Produktion von Zement	POP-Dioxin-DB
86_Krem	ST_EMI_08	Sachsen-Anhalt	1998-4-1	Einäscherungsanlagen (Krematorien)	POP-Dioxin-DB
87_M-NE	ST_EMI_09	Sachsen-Anhalt	1996-6-1	Anlagen zur Gewinnung von Roheisen oder Nichteisenrohmetallen	POP-Dioxin-DB
88_M-NE	ST_EMI_09	Sachsen-Anhalt	1999-1-1	Anlagen zur Gewinnung von Roheisen oder Nichteisenrohmetallen	POP-Dioxin-DB
89_Zem	ST_EMI_10	Sachsen-Anhalt	1998-3-1	Produktion von Zement	POP-Dioxin-DB
90_Feu-K	ST_EMI_101	Sachsen-Anhalt		Kraftwerk, Rohbraunkohle	Ehrlich 1996
91_Feu-BK	ST_EMI_103	Sachsen-Anhalt		Heizwerk, Rohbraunkohle, Spanplattenreste	Ehrlich 1996
92_Feu-H	ST_EMI_104	Sachsen-Anhalt		Holzfeuerungsanlage A, Holzspäne, Holzabfälle, z. T. mit Kunststoffbeschichtung	Ehrlich 1996
93_Feu-H	ST_EMI_105	Sachsen-Anhalt		Holzfeuerungsanlage B, Holzspäne, Holzabfälle, z. T. mit Kunststoffbeschichtung	Ehrlich 1996

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
94_Feu-H	ST_EMI_106	Sachsen-Anhalt		Holzfeuerungsanlage C, Spanplatten-Sägemehl, Spanplattenreste	Ehrlich 1996
95_Feu-H	ST_EMI_107	Sachsen-Anhalt		Holzfeuerungsanlage D (Abbruchholz)	Ehrlich 1996
96_Feu-R	ST_EMI_108	Sachsen-Anhalt		Rückstandsverbrennung, gasf und fl. Rückstände aus der VC-Produktion)	Ehrlich 1996
97_So	ST_EMI_109	Sachsen-Anhalt		Tapetenbeschichtungsanlage mit TNV	Ehrlich 1996
98_Feu-R	ST_EMI_11	Sachsen-Anhalt	1999-6-1	Verwertung und Beseitigung von Reststoffen	POP-Dioxin-DB
99_Feu-KM	ST_EMI_110	Sachsen-Anhalt		Klinikmüllverbrennung (Organabfälle aus der Pathologie)	Ehrlich 1996
100_M-Cu	ST_EMI_111	Sachsen-Anhalt		Sekundärkupferanlage (Schachtofen)	Ehrlich 1996
101_M-Cu	ST_EMI_112	Sachsen-Anhalt		Sekundärkupferanlage (Anodenofen)	Ehrlich 1996
102_M-Cu	ST_EMI_113	Sachsen-Anhalt		Sekundärkupferanlage (Konverter)	Ehrlich 1996
103_M-FeEaf	ST_EMI_114	Sachsen-Anhalt		Induktionsofen	Ehrlich 1996
104_M-FeEaf	ST_EMI_115	Sachsen-Anhalt		Lichtbogenofen	Ehrlich 1996
105_M-NE	ST_EMI_116	Sachsen-Anhalt		Verzinkerei	Ehrlich 1996
106_M-Al	ST_EMI_118	Sachsen-Anhalt		Sekundär-Aluminiumhütte, Niederschachtofen	Ehrlich 1996
107_M-Fe	ST_EMI_119	Sachsen-Anhalt		Kupolofen zur Erzeugung von Gusseisen	Ehrlich 1996
108_Chem	ST_EMI_12	Sachsen-Anhalt	1996-3-1	Anlagen zur Herstellung von Kunststoffen oder Chemiefasern	POP-Dioxin-DB
109_So_Ziegel	ST_EMI_121	Sachsen-Anhalt		Ziegelwerk, Tunnelofen	Ehrlich 1996
110_So-Asph	ST_EMI_122	Sachsen-Anhalt		Asphaltemischanlage	Ehrlich 1996
111_K-BK	ST_EMI_123	Sachsen-Anhalt		Kachelofen-Luftheizung (Mitteldeutsche Braunkohlebrikett Profen)	Ehrlich 1996
112_K-BK	ST_EMI_124	Sachsen-Anhalt		Kachelofen-Luftheizung (Mitteldeutsche Braunkohlebrikett Stedten)	Ehrlich 1996

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
113_K-BK	ST_EMI_125	Sachsen-Anhalt		Kachelofen-Luftheizung (Lausitzer Braunkohlebrikett Senftenberg)	Ehrlich 1996
114_K-BK	ST_EMI_126	Sachsen-Anhalt		Kachelofen-Luftheizung ( Braunkohlebrikett Salzkohle)	Ehrlich 1996
115_K-BK	ST_EMI_127	Sachsen-Anhalt		Dauerbrandofen (Mitteldeutsche Braunkohlebrikett Profen)	Ehrlich 1996
116_K-BK	ST_EMI_128	Sachsen-Anhalt		Dauerbrennofen (Lausitzer Braunkohlenbrikett)	Ehrlich 1996
117_K-BK	ST_EMI_129	Sachsen-Anhalt		Dauerbrandofen (Additiv-Brikett)	Ehrlich 1996
118_Feu-R	ST_EMI_12a	Sachsen-Anhalt	1998-6-1	Anl. z. tlw. o. vollst. Beseitigung v. festen oder flüssigen Stoffen durch Verbrennen	POP-Dioxin-DB
119_Feu-R	ST_EMI_12a	Sachsen-Anhalt	1998-9-1	Anl. z. tlw. o. vollst. Beseitigung v. festen oder flüssigen Stoffen durch Verbrennen	POP-Dioxin-DB
120_Feu-R	ST_EMI_12a	Sachsen-Anhalt	1999-6-1	Anl. z. tlw. o. vollst. Beseitigung v. festen oder flüssigen Stoffen durch Verbrennen	POP-Dioxin-DB
121_Chem	ST_EMI_12b	Sachsen-Anhalt	1997-6-1	Anlagen zur Herstellung von Halogenen oder Halogenerzeugnissen	POP-Dioxin-DB
122_Chem	ST_EMI_12c	Sachsen-Anhalt	1997-6-1	Anlagen der Chemischen Industrie	POP-Dioxin-DB
123_Feu-R	ST_EMI_13	Sachsen-Anhalt	1998-5-1	Anl. z. tlw. o. vollst. Beseitigung v. festen oder flüssigen Stoffen durch Verbrennen	POP-Dioxin-DB
124_Feu-R	ST_EMI_13	Sachsen-Anhalt	1999-5-1	Anl. z. tlw. o. vollst. Beseitigung v. festen oder flüssigen Stoffen durch Verbrennen	POP-Dioxin-DB
125_Krem	ST_EMI_130	Sachsen-Anhalt		Krematorium A Reingas	Ehrlich 1996
126_Krem	ST_EMI_131	Sachsen-Anhalt		Krematorium B Reingas	Ehrlich 1996
127_Krem	ST_EMI_132	Sachsen-Anhalt		Krematorium C Reingas	Ehrlich 1996
128_So	ST_EMI_133	Sachsen-Anhalt		Räucheranlage A Reingas	Ehrlich 1996

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
129_So	ST_EMI_134	Sachsen-Anhalt		Räucheranlage B Reingas	Ehrlich 1996
130_So	ST_EMI_15	Sachsen-Anhalt	1997-11-1	Sonstige Anlagen	POP-Dioxin-DB
131_Feu	ST_EMI_16	Sachsen-Anhalt	1998-12-1	Kraftwerke	POP-Dioxin-DB
132_M-Al	TW_EMI_01	Taiwan		Sekundär-Aluminium-Hütte	Lee, et al. 2012
133_M-Al	TW_EMI_02	Taiwan		Sekundär-Aluminium-Hütte	Lee, et al. 2012
134_M-Al	TW_EMI_03	Taiwan		Sekundär-Aluminium-Hütte	Lee, et al. 2012
135_M-Al	TW_EMI_04	Taiwan		Sekundär-Aluminium-Hütte	Lee, et al. 2012
136_M-Al	TW_EMI_05	Taiwan		Sekundär-Aluminium-Hütte	Lee, et al. 2012
137_M-Al	TW_EMI_06	Taiwan		Sekundär-Aluminium-Hütte	Lee, et al. 2012
138_M-Al	TW_EMI_07	Taiwan		Sekundär-Aluminium-Hütte	Lee, et al. 2012
139_M-Al	TW_EMI_08	Taiwan		Sekundär-Aluminium-Hütte	Lee, et al. 2012
140_M-FeEaf	TW_EMI_09	Taiwan		Elektrolichtbogenofen	Lee, et al. 2012
141_M-FeEaf	TW_EMI_09a	Taiwan		Elektrolichtbogenofen	Lee, et al. 2012
142_M-FeEaf	TW_EMI_09b	Taiwan		Elektrolichtbogenofen	Lee, et al. 2012
143_M-FeEaf	TW_EMI_12	Taiwan		Lichtbogenöfen	Lee, et al. 2012
144_M-FeEaf	TW_EMI_13	Taiwan		Lichtbogenöfen	Lee, et al. 2012
145_M-FeEaf	TW_EMI_14	Taiwan		Lichtbogenöfen	Lee, et al. 2012
146_M-FeEaf	TW_EMI_15	Taiwan		Lichtbogenöfen	Lee, et al. 2012
147_M-Fe	UK_EMI_01	Vereinigtes Königreich		Sinteranlage	Anderson and Fisher 2002
148_K-H	LIT_EMI_148	Deutschland		Kaminofeneinsatz, Holz	Pfeiffer, et al. 2000
149-PCP	LIT_EMI_149	Japan	2001	Pentachlorphenol-Profil	Masunaga, Takasuga and Nakashini 2001
150-PCP	LIT_EMI_150	Japan	2001	Pentachlorphenol-Profil	Masunaga, Takasuga

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
151-PCP	LIT_EMI_151	Japan	2001	Pentachlorphenol-Profil	and Nakashini 2001 Masunaga, Takasuga and Nakashini 2001

## Anhang 2b: Liste der PCB-Emissionsmessungen bzw. -profile

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
1a_K-H	AT_EMI_01	Österreich	2002	Kaminofen, Typ 1, Holz;	Ishikawa et al. (2007)
2a_K-K	AT_EMI_01	Österreich	2002	Kaminofen, Typ 1, Kohle	Thanner , G., Moche, W. (2002)
3a_K-Kk	AT_EMI_01	Österreich	2002	Kaminofen, Typ 1,Koks	Thanner , G., Moche, W. (2002)
6a_K-Kk	AT_EMI_02	Österreich	2002	Kaminofen, Typ 2, Koks	Thanner , G., Moche, W. (2002)
Entfällt	PL_EMI_01	Polen	keine Angabe	Kraftwerkskessel	Grochowalski, A., Konieczynski, J. (2008)
Entfällt	PL_EMI_02	Polen	keine Angabe	Kraftwerkskessel	Grochowalski, A., Konieczynski, J. (2008)
Entfällt	PL_EMI_03	Polen	keine Angabe	Kraftwerkskessel	Grochowalski, A., Konieczynski, J. (2008)
Entfällt	PL_EMI_04	Polen	keine Angabe	Kraftwerkskessel	Grochowalski, A., Konieczynski, J. (2008)
68a_Zem	ST_EMI_01	Sachsen-Anhalt	1997	Produktion von Zement	POP-Dioxin-DB
Entfällt	ST_EMI_02	Sachsen-Anhalt	1998	Anl. z. tlw. o. vollst. Beseitigung v. festen oder flüssigen Stoffen durch Verbrennen	POP-Dioxin-DB
79a_K-Bk 80a_K-Bk 81a_K-Bk	ST_EMI_05	Sachsen-Anhalt	1996	Hausbrandfeuerstätten (Dauerbrandofen/Böhmische Braunkohlenbriketts)	POP-Dioxin-DB
82a_M-Fe	ST_EMI_05a	Sachsen-Anhalt	1997	Stahl, Eisen und sonstige Metalle einschließlich Verarbeitung	POP-Dioxin-DB
86a_Krem	ST_EMI_08	Sachsen-Anhalt	1998	Einäscherungsanlagen (Krematorien)	POP-Dioxin-DB
Entfällt	ST_EMI_14	Sachsen-Anhalt	1999	Anlagen zur Rückgewinnung von einzelnen Bestandteilen aus festen Stoffen durch Verbrennen	Ehrlich,C. et al.
90a_Feu-BK	ST_EMI_101	Sachsen-Anhalt	1995	Kraftwerk, Rohbraunkohle	Ehrlich,C. et al.
91a_Feu-BK	ST_EMI_103	Sachsen-Anhalt	1995	Heizwerk, Rohbraunkohle, Spanplattenreste	Ehrlich,C. et al.

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
Entfällt	ST_EMI_104	Sachsen-Anhalt	1994	Holzfeuerungsanlage A, Holzspäne, Holzabfälle, z T. mit Kunststoffbeschichtung	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_105	Sachsen-Anhalt	1994	Holzfeuerungsanlage B, Holzspäne, Holzabfälle, z T. mit Kunststoffbeschichtung	Ehrlich,C. et al.
94a_Feu-H	ST_EMI_106	Sachsen-Anhalt	1995	Holzfeuerungsanlage C, Spanplatten-Sägemehl, Spanplattenreste	Ehrlich,C. et al.
95a_Feu-H	ST_EMI_107	Sachsen-Anhalt	1995	Holzfeuerungsanlage D (Abbruchholz)	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_108	Sachsen-Anhalt	1992	Rückstandsverbrennung, gasf. Rückstände aus der VC-Produktion	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_109	Sachsen-Anhalt	1992	Tapetenbeschichtungsanlage mit TNV	Ehrlich,C. et al.
99a_Feu-KM	ST_EMI_110	Sachsen-Anhalt	1995	Klinikmüllverbrennung (Organabfälle aus der Pathologie)	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_111	Sachsen-Anhalt	1992	Sekundärkupferanlage (Schachtofen)	Ehrlich,C. et al.
101a_M-Cu	ST_EMI_112	Sachsen-Anhalt	1994	Sekundärkupferanlage (Anodenofen)	Ehrlich,C. et al.
102a_M-Cu	ST_EMI_113	Sachsen-Anhalt	1995	Sekundärkupferanlage (Konverter)	Ehrlich,C. et al.
103a_M-FeEaf	ST_EMI_114	Sachsen-Anhalt	1995	Induktionsofen	Ehrlich,C. et al.
104a_M-FeEaf	ST_EMI_115	Sachsen-Anhalt	1995	Lichtbogenofen	Ehrlich,C. et al.
105a_M-NE	ST_EMI_116	Sachsen-Anhalt	1995	Verzinkerei	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_117	Sachsen-Anhalt	1994	Messingbolzengießerei (Strangießanlage)	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_118	Sachsen-Anhalt	1994	Sekundär-Aluminiumhütte, Niederschachtofen	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_119	Sachsen-Anhalt	1994	Kupolofen zur Erzeugung von Gußeisen	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_120	Sachsen-Anhalt	1994	Schredderanlage, Rotormühle	Ehrlich,C. et al.
109a_So-Ziegel	ST_EMI_121	Sachsen-Anhalt	1995	Ziegelwerk, Tunnelofen	Ehrlich,C. et al.
110a_So-Asph	ST_EMI_122	Sachsen-Anhalt	1995	Asphaltmischanlage	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_123	Sachsen-Anhalt	1993	Kachelofen-Luftheizung (Mitteldeutsche Braunkohlebrikett Profen)	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_124	Sachsen-Anhalt	1992	Kachelofen-Luftheizung (Mitteldeutsche Braunkohlebrikett Stedten)	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_125	Sachsen-Anhalt	1992	Kachelofen-Luftheizung (Lausitzer	Ehrlich,C. et al.

Kennung Emissionstyp	Kennung Herkunft/Standort	Bundes(Land)	Jahr d. Messung	Anlage/Quelle	Referenz
				Braunkohlebrikett Senftenberg)	
Entfällt	ST_EMI_126	Sachsen-Anhalt	1993	Kachelofen-Luftheizung ( Braunkohlebrikett Salzkohle)	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_127	Sachsen-Anhalt	1994	Dauerbrandofen (Mitteldeutsche Braunkohlebrikett Profen)	Ehrlich,C. et al.
117a_K-BK	ST_EMI_129	Sachsen-Anhalt	1995	Dauerbrandofen (Additiv-Brikett)	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_130	Sachsen-Anhalt	1994	Krematorium A Reingas	Ehrlich,C. et al.
126a_Krem	ST_EMI_131	Sachsen-Anhalt	1995	Krematorium B Reingas	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_131	Sachsen-Anhalt	1995	Krematorium B Rohgas *)	Ehrlich,C. et al.
127a_Krem	ST_EMI_132	Sachsen-Anhalt	1995	Krematorium C Reingas	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_133	Sachsen-Anhalt	1995	Räucheranlage A Reingas	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_134	Sachsen-Anhalt	1995	Räucheranlage B Reingas	Ehrlich,C. et al.
Entfällt	ST_EMI_134	Sachsen-Anhalt	1995	Räucheranlage B Rohgas *)	Ehrlich,C. et al.
154_Feu	ST_EMI_05b	Sachsen-Anhalt	1998	Wärmeerzeugung, Energie	POP-Dioxin-DB
156_ngbA	TH_EMI_01	Thüringen	2002	Nicht genehmigungsbedürftige Anlagen	POP-Dioxin-DB
157_Feu-BK	ST_EMI_102	Sachsen-Anhalt	1995	Heizwerk, Rohbraunkohle	Ehrlich,C. et al.
158_K-BK	ST_EMI_128	Sachsen-Anhalt	1995	Dauerbrennofen (Lausitzer Braunkohlenbrikett)	Ehrlich,C. et al.
159_A30	LIT_EMI_01			Clophen A30	Ishikawa et al. (2007)
160_A40	LIT_EMI_02			Clophen A40	Ishikawa et al. (2007)
161_A40	LIT_EMI_03			Clophen A50	Ishikawa et al. (2007)
162_A60	LIT_EMI_04			Clophen A60	Ishikawa et al. (2007)
163_T64	LIT_EMI_05			Clophen T64	Ishikawa et al. (2007)
164_Chlorofen	LIT_EMI_06			Chlorofen(Poland)	Ishikawa et al. (2007)

Die in der Studie ergänzten Profile aus den Bundesländern sind mit einer Kenn-Nr >100 versehen, während bereits in der POP-DB enthaltene Daten Kennungen <100 haben. Aus der Literatur ergänzte Daten beginnen mit der Abkürzung „LIT“ bzw. dem Länderkürzel für das Land, in dem die Messungen durchgeführt wurden. Die Kennung Emissionstyp wurde nur für Datensätze vergeben, die genügend Messwerte größer Bestimmungsgrenze enthalten, ansonsten durch „Entfällt“ gekennzeichnet.

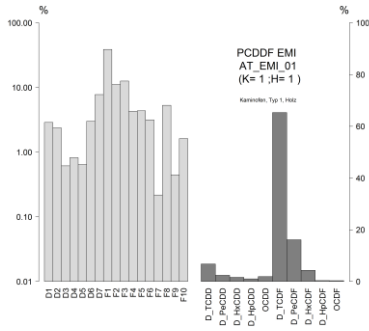
\*) Rohgas-Profile werden nicht weiter in die Auswertung einbezogen, da ihre mögliche Korrespondenz zu Immissionsdaten unklar ist.

## Anhang 3: Grafische Darstellungen der Emissionsprofile

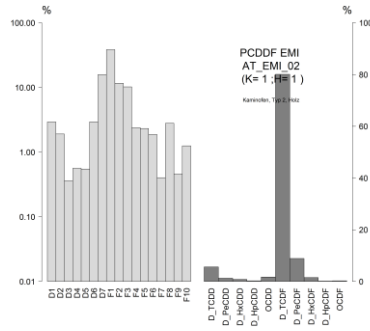
### PCDD/F-Profile

#### Hausbrand: Holz

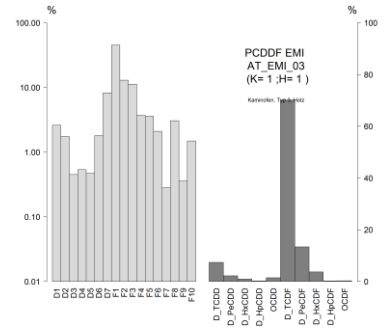
AT\_EMI\_01



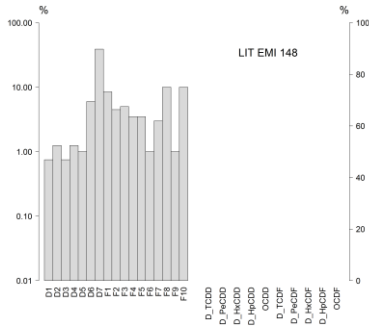
AT\_EMI\_02



AT\_EMI\_03

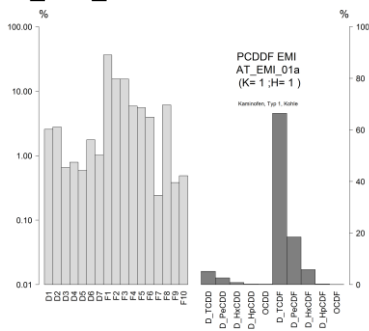


Lit\_EMI\_148

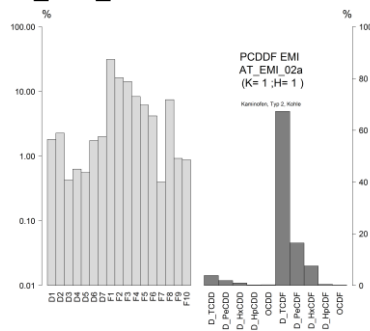


#### Hausbrand: Koks

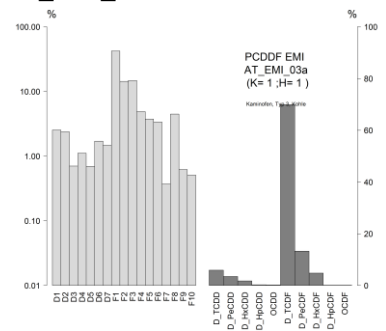
AT\_EMI\_01a



AT\_EMI\_02a

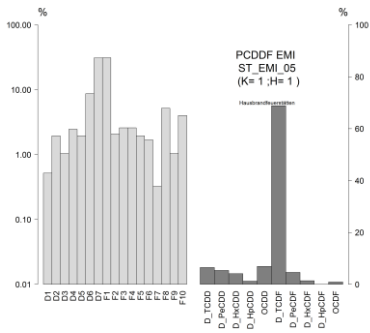


AT\_EMI\_03a

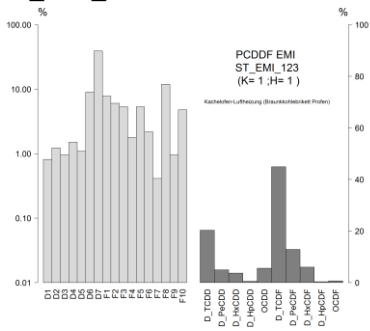


Hausbrand: Braunkohle

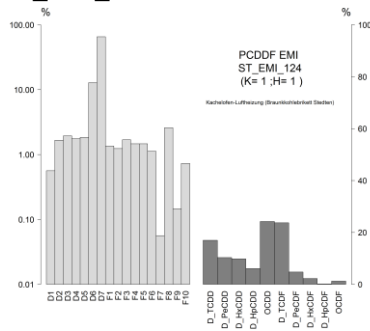
ST\_EMI\_05



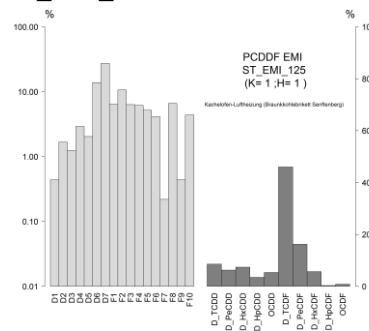
ST\_EMI\_123



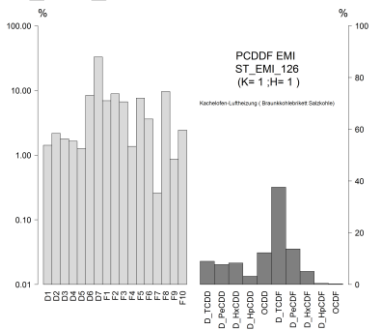
ST\_EMI\_124



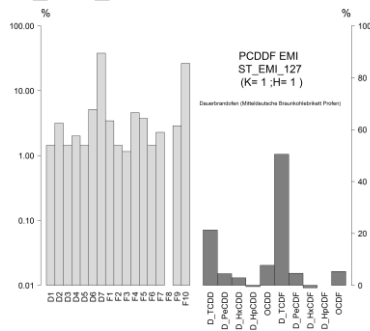
ST\_EMI\_125



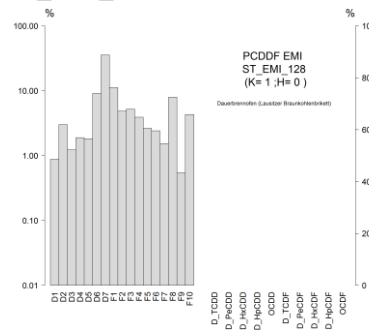
ST\_EMI\_126



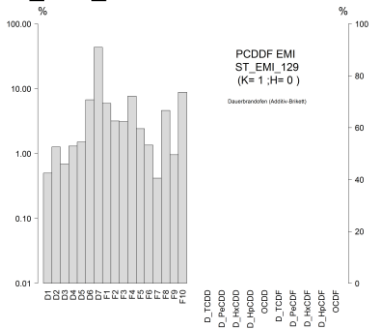
ST\_EMI\_127



ST\_EMI\_128



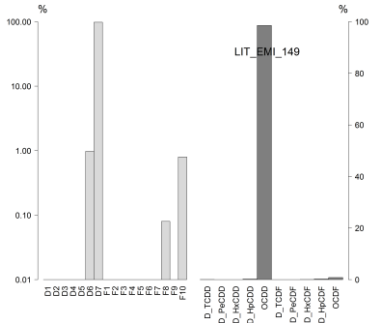
ST\_EMI\_129



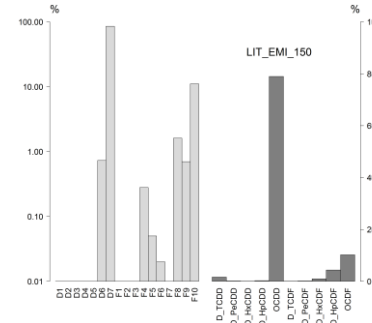
### PCP-Verunreinigung

Aus Literatur: Masunaga, Takasuga and Nakashini 2001

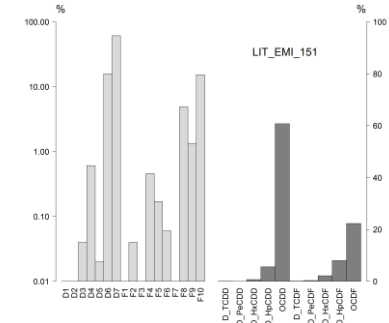
LIT\_EMI\_149



LIT\_EMI\_150



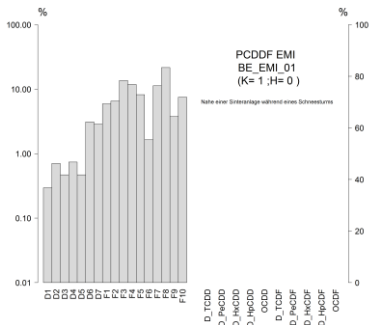
LIT\_EMI\_151



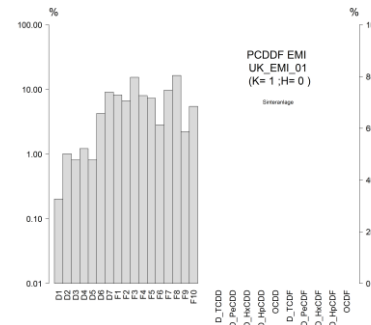
### Metallindustrie: Sinteranlagen

BE, UK: aus Literatur (Cosemans, et al. 2011, Anderson and Fisher 2002)

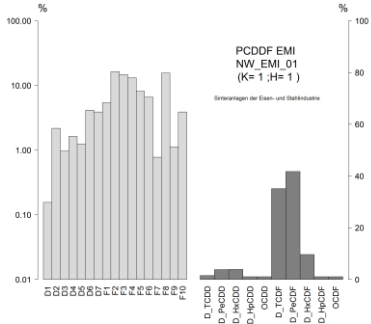
BE\_EMI\_01



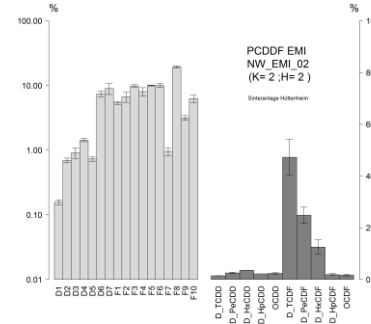
UK\_EMI\_01



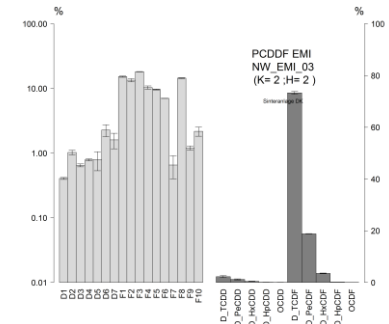
NW\_EMI\_01



NW\_EMI\_02

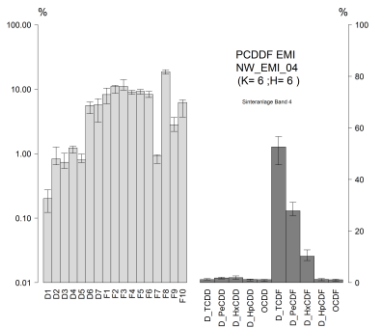


NW\_EMI\_03

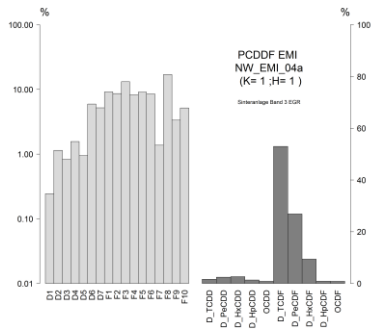


Verschiedene Sinterbänder zu verschiedenen Kampagnen am selben Standort

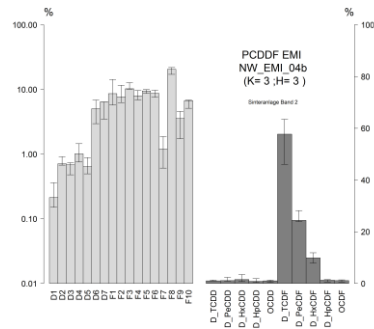
NW\_EMI\_04



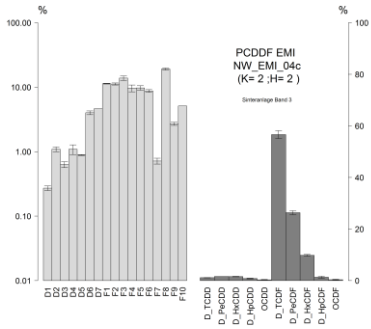
NW\_EMI\_04a



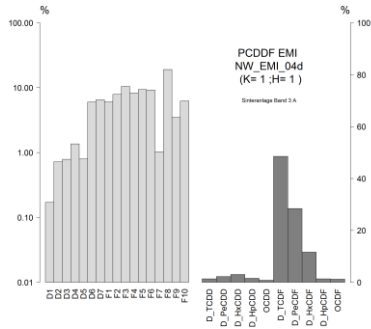
NW\_EMI\_04b



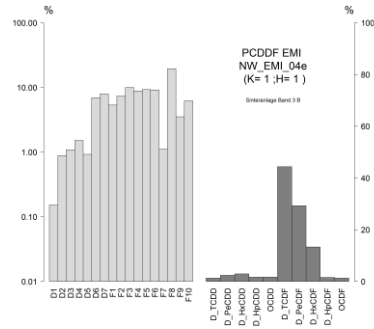
NW\_EMI\_04c



NW\_EMI\_04d



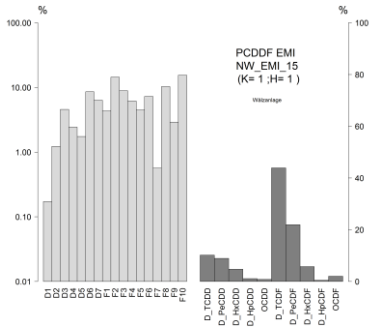
NW\_EMI\_04e



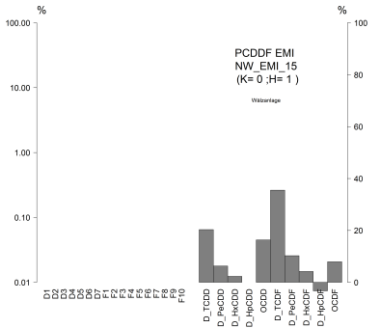
Metallindustrie: Wälzanlage

gleiche Anlage, unterschiedlich Messjahre

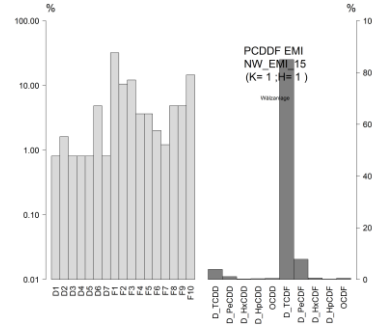
NW\_EMI\_15



NW\_EMI\_15



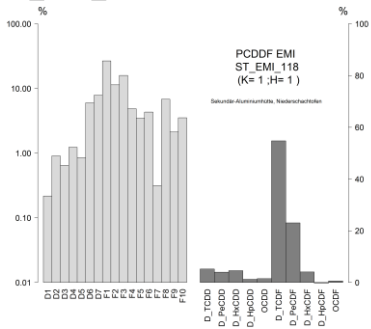
NW\_EMI\_15



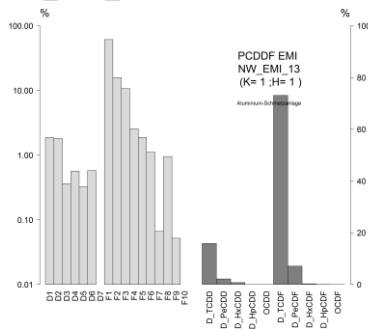
### Metallindustrie: Sekundär-Aluminiumhütte

(TW: Taiwan, aus Literatur (Lee, et al. 2012))

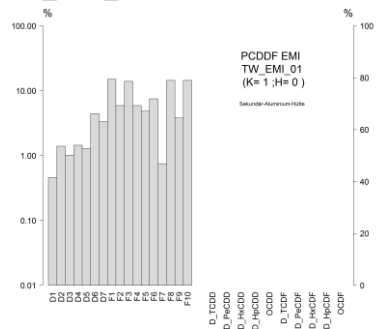
ST\_EMI\_118



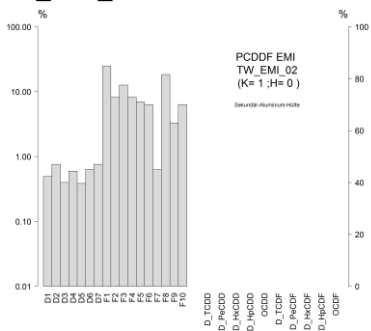
NW\_EMI\_13



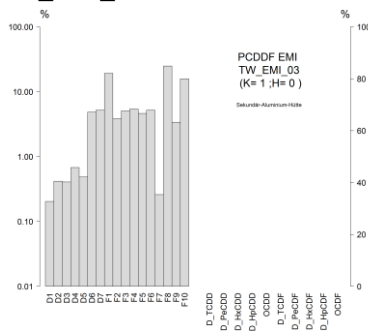
TW\_EMI\_01



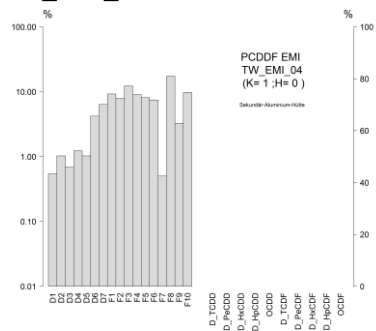
TW\_EMI\_02



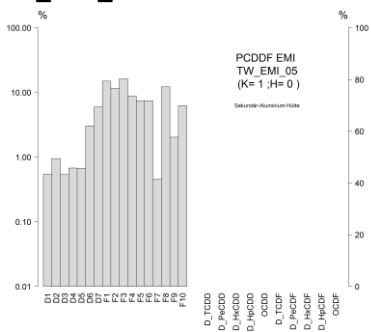
TW\_EMI\_03



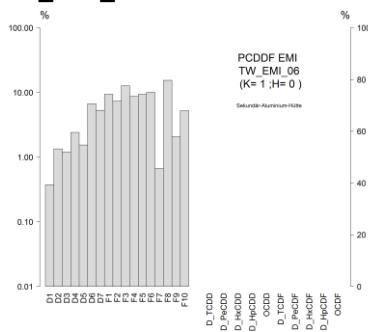
TW\_EMI\_04



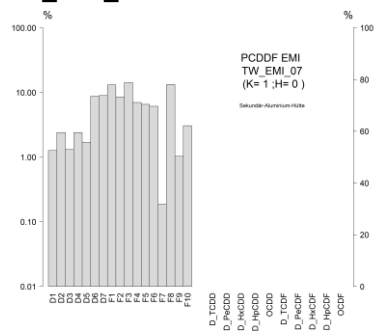
TW\_EMI\_05



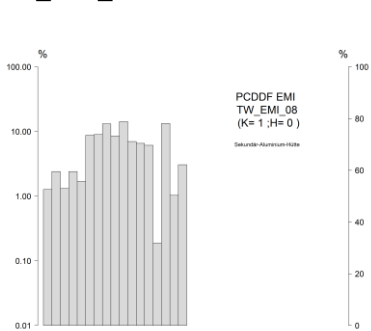
TW\_EMI\_06



TW\_EMI\_07



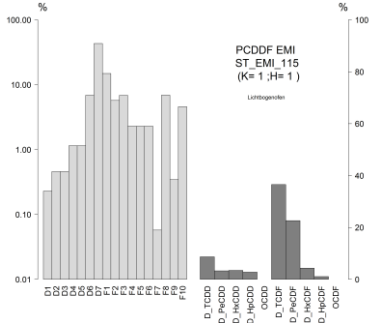
TW\_EMI\_08



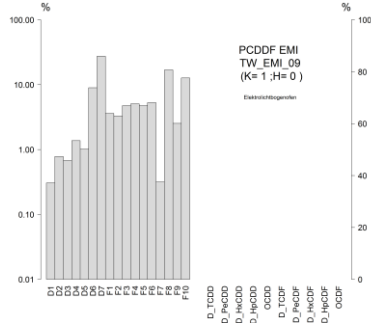
**Metallindustrie: Lichtbogenofen**

(TW: Taiwan, aus Literatur (Lee, et al. 2012))

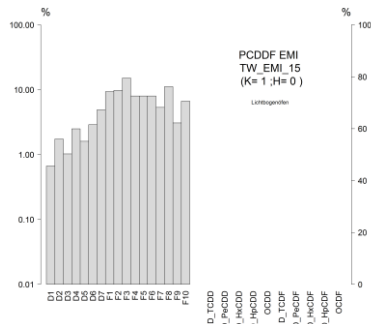
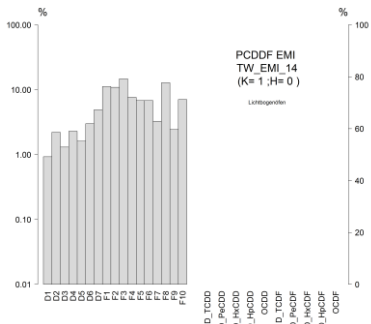
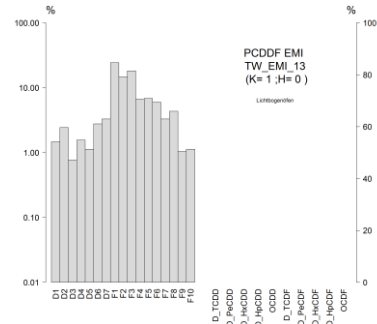
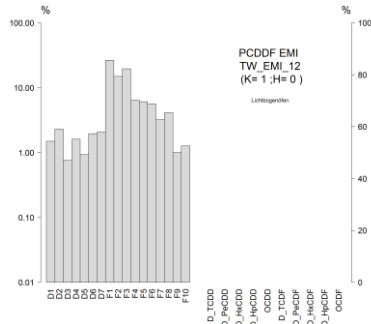
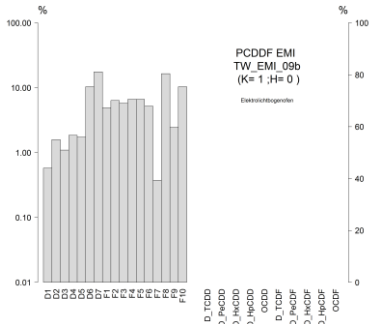
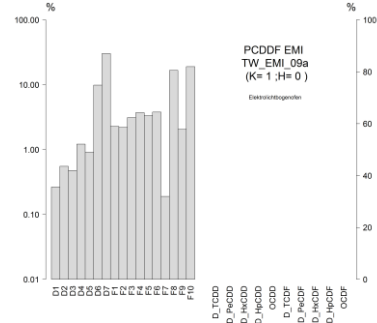
**ST\_EMI\_115**



**TW\_EMI\_09**



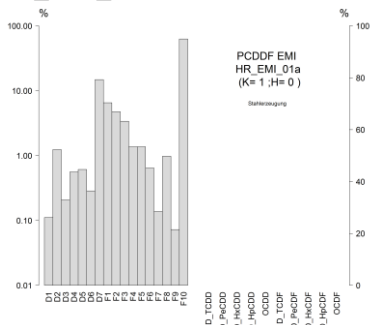
**TW\_EMI\_09a**



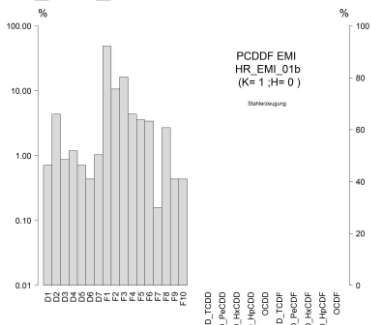
**Metallindustrie, diverse Anlagen**

Kroatien, (Sofilic, et al. März 2012)

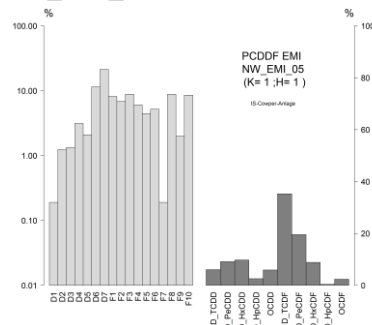
**HR\_EMI\_01a**



**HR\_EMI\_01b**

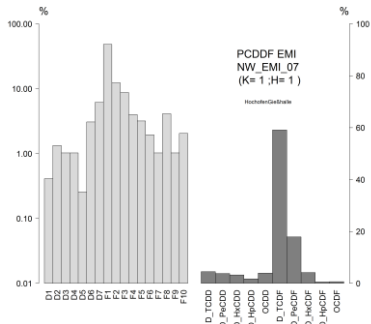


**NW\_EMI\_05**

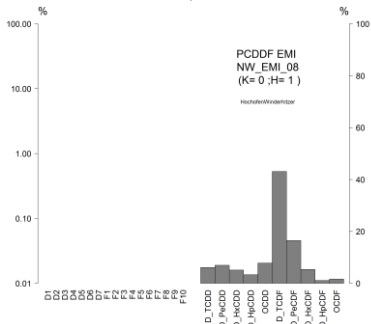


Gleiche Anlage, verschiedene Messtage

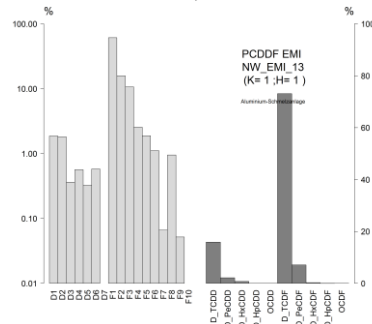
**NW\_EMI\_07: Hochofen/Gießhalle**



**NW\_EMI\_08: Hochofen/Cowper**

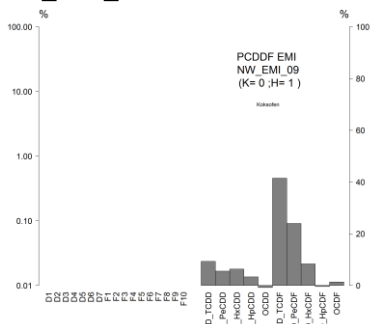


**NW\_EMI\_08: Hochofen/Cowper**

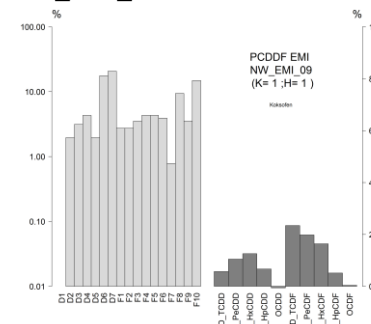


**NW\_EMI\_09: Koksofen, 2 Batterien**

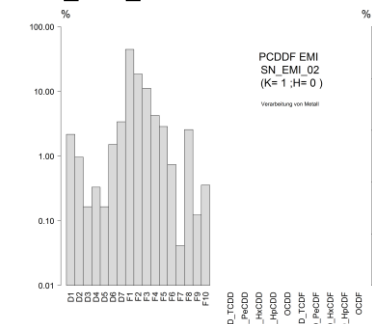
**NW\_EMI\_09**



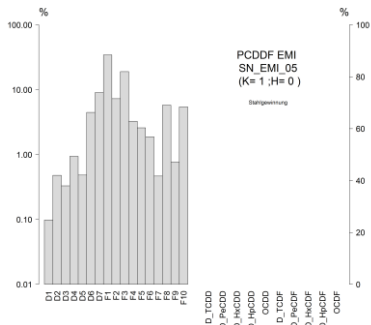
**NW\_EMI\_09**



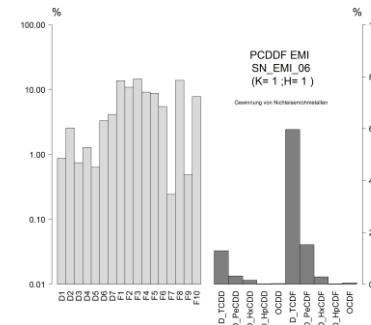
**NW\_EMI\_02**



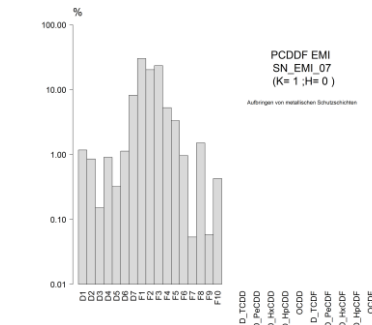
**SN\_EMI\_05**



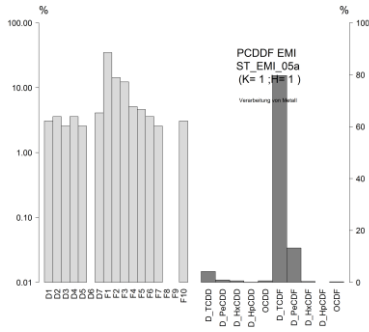
**SN\_EMI\_06**



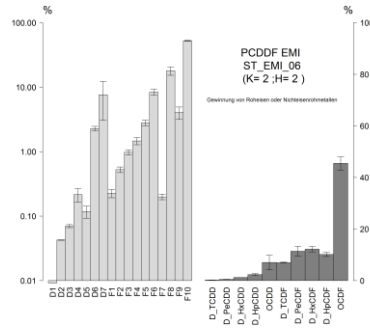
**SN\_EMI\_07**



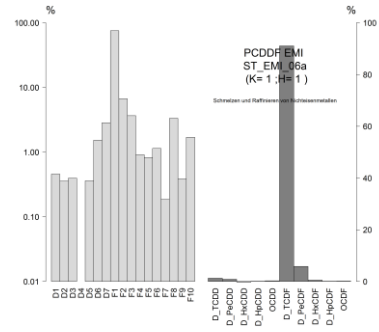
ST\_EMI\_05a



ST\_EMI\_06

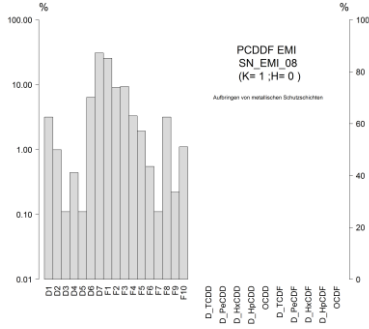


ST\_EMI\_06a

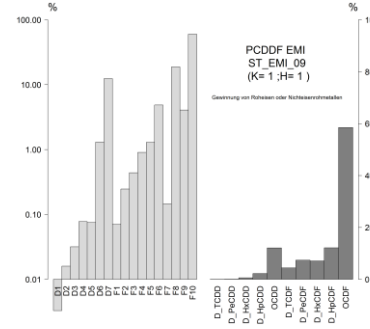


Gleiche Anlage, verschiedene Messjahre

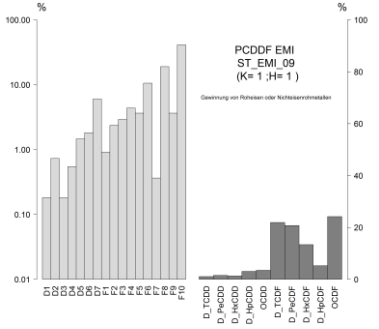
SN\_EMI\_08



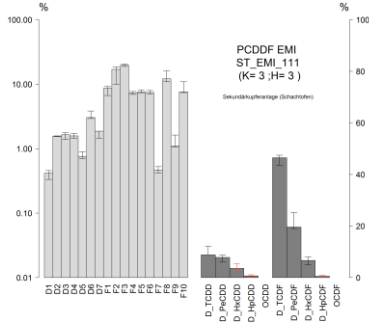
ST\_EMI\_09



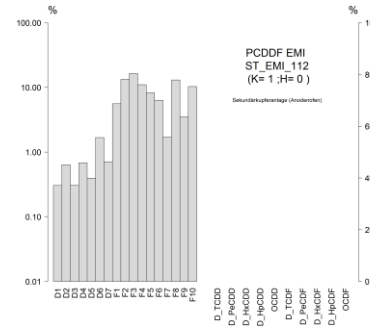
ST\_EMI\_09



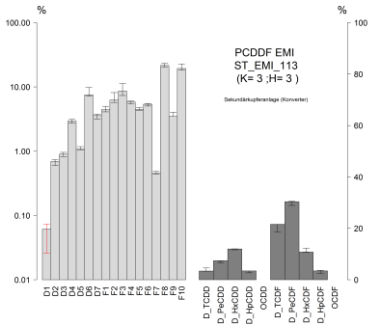
ST\_EMI\_111



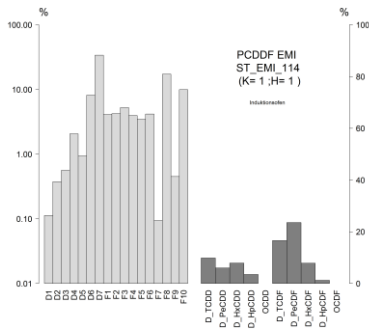
ST\_EMI\_112



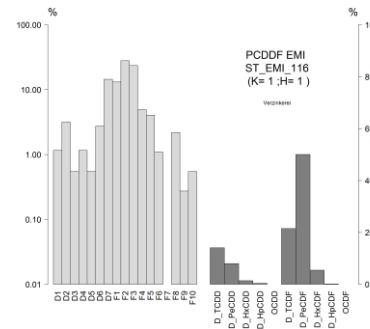
ST\_EMI\_113



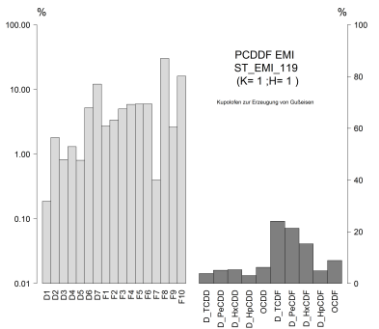
ST\_EMI\_114



ST\_EMI\_116

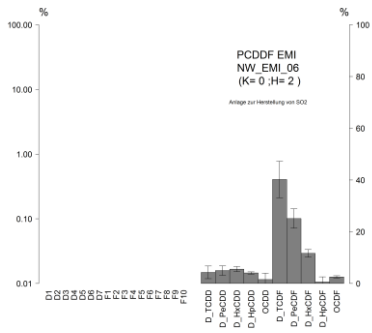


ST\_EMI\_119

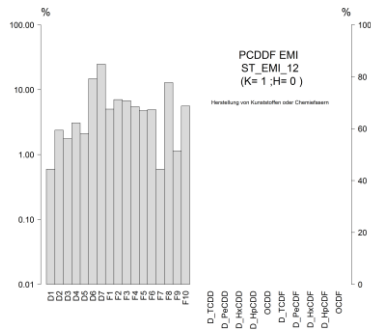


## Chemische Industrie und chemische Reinigungen

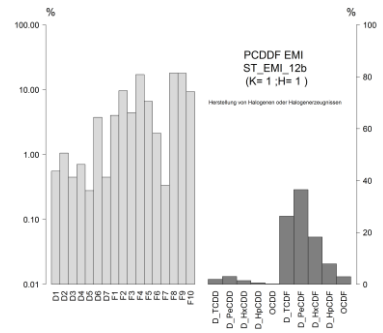
NW\_EMI\_06



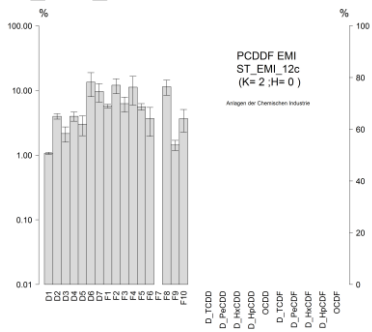
ST\_EMI\_12



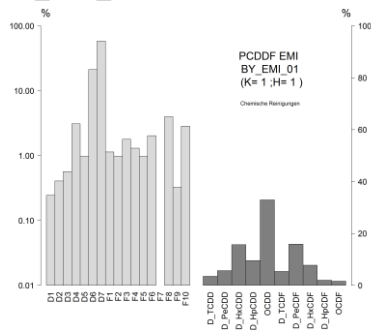
ST\_EMI\_12b



ST\_EMI\_12c5

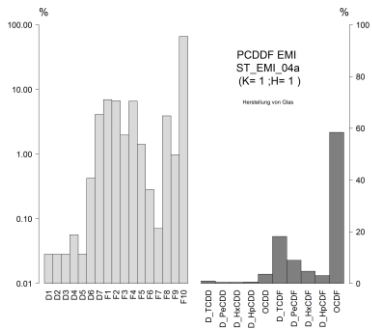


BY\_EMI\_01

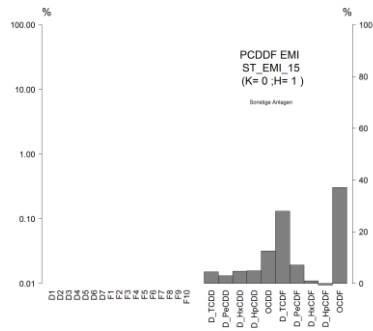


## Sonstige thermische Emissionen

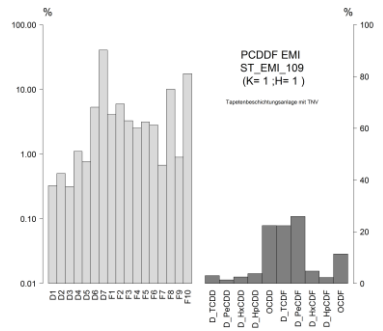
ST\_EMI\_04a



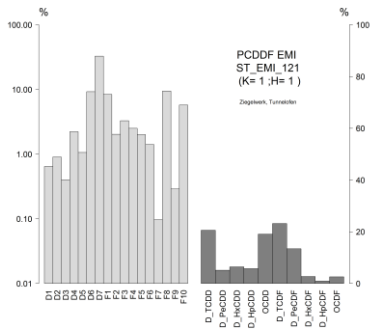
ST\_EMI\_15



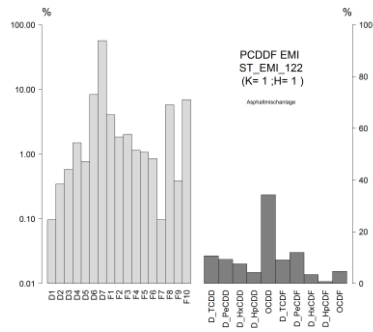
ST\_EMI\_109



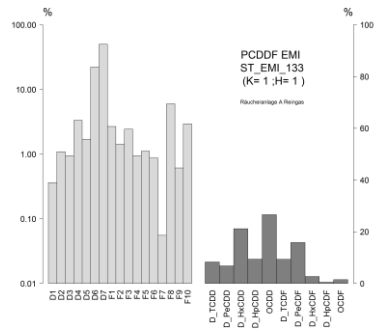
ST\_EMI\_121



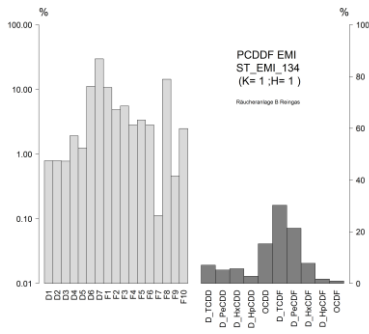
ST\_EMI\_122



ST\_EMI\_133

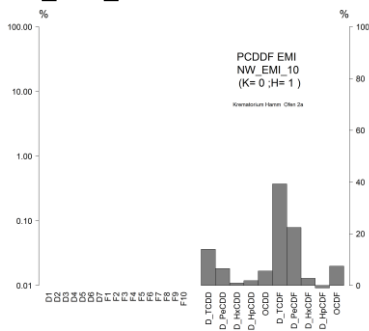


### ST\_EMI\_134

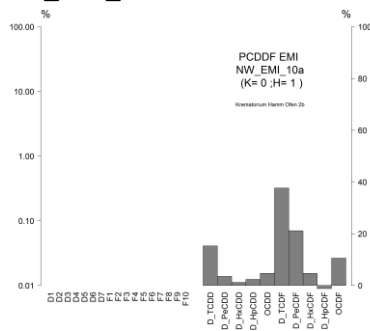


### Krematorien (gleiche Anlage, verschiedene Emissionsquellen)

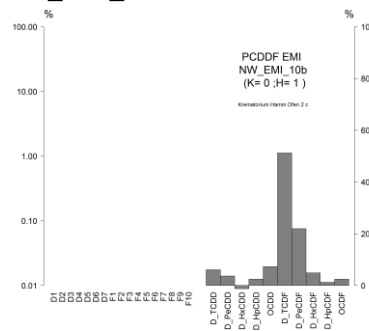
#### NW\_EMI\_10



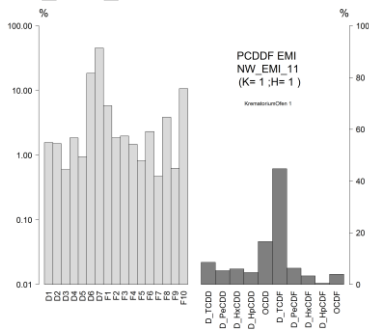
#### NW\_EMI\_10a



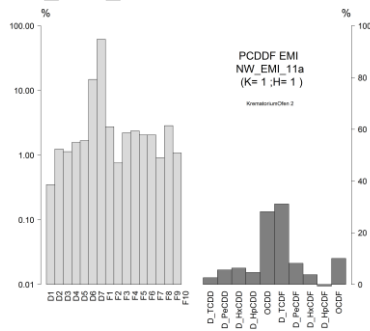
#### NW\_EMI\_10b



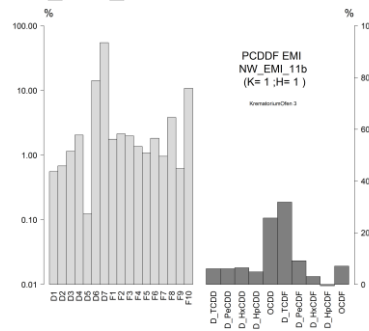
#### NW\_EMI\_11



#### NW\_EMI\_11a

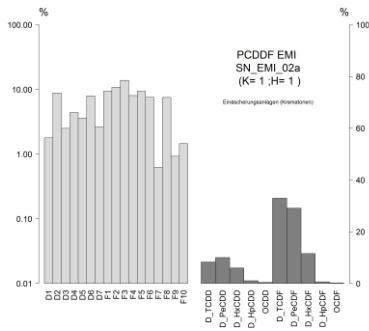


#### NW\_EMI\_11b

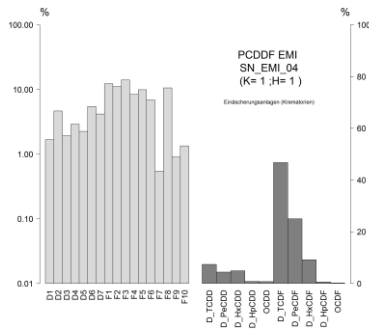


### Krematorien (unterschiedliche Anlagen)

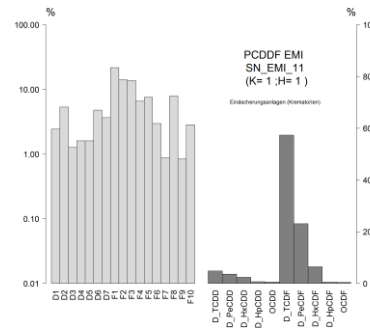
#### SN\_EMI\_02a



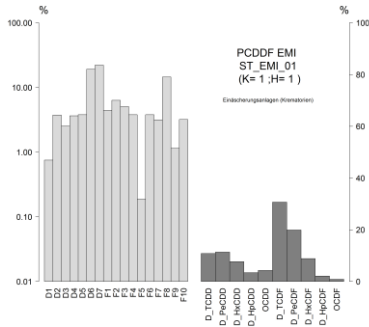
#### SN\_EMI\_04



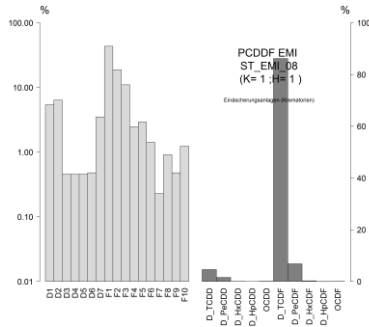
#### SN\_EMI\_11



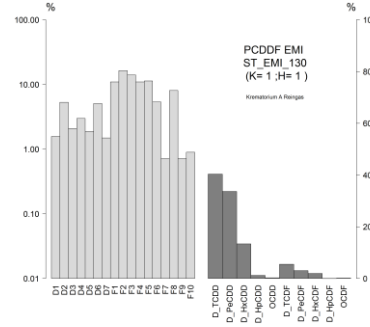
ST\_EMI\_01



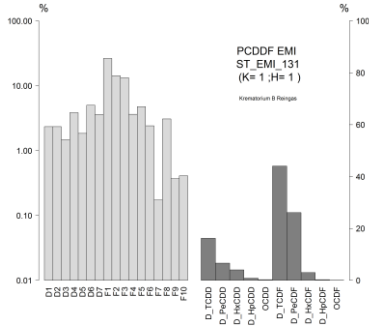
ST\_EMI\_08



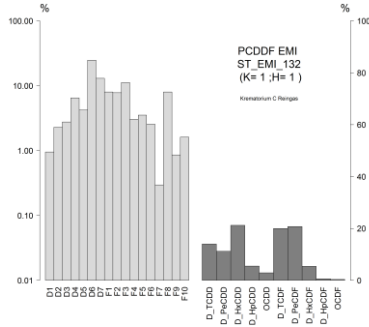
ST\_EMI\_130



ST\_EMI\_131



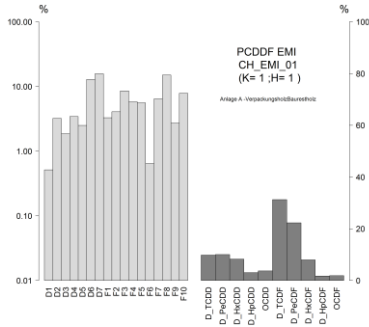
ST\_EMI\_132



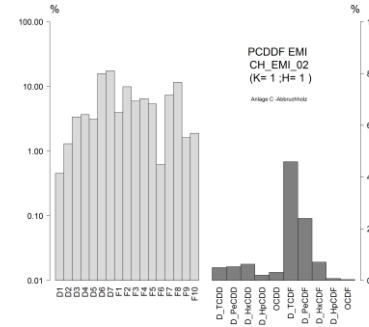
Industrielle Feuerungsanlagen

CH: Restholzverbrennung, PL, ES: Kohlekraftwerke (aus Literatur, EMPA 2000, Grochowalski and Konieczyn 2008, Fernández-Martínez, et al. 2004)

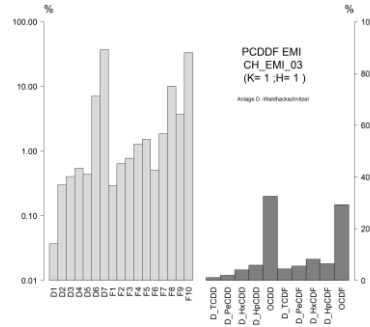
CH\_EMI\_01



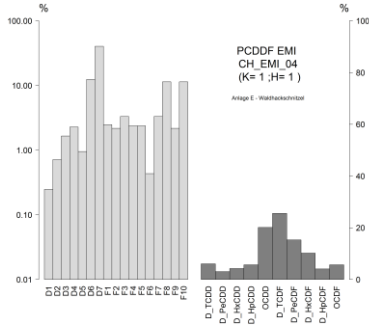
CH\_EMI\_02



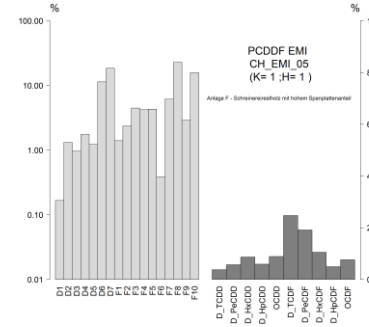
CH\_EMI\_03



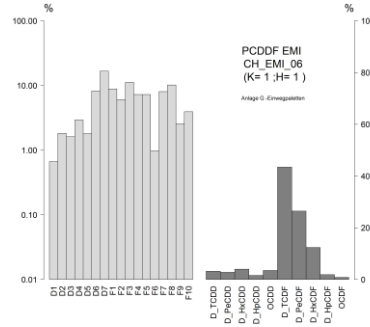
CH\_EMI\_04



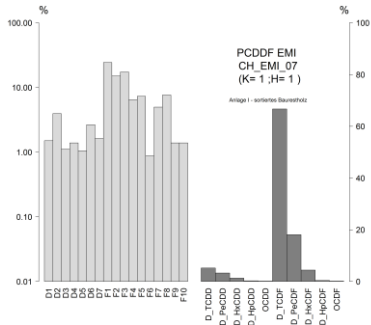
CH\_EMI\_05



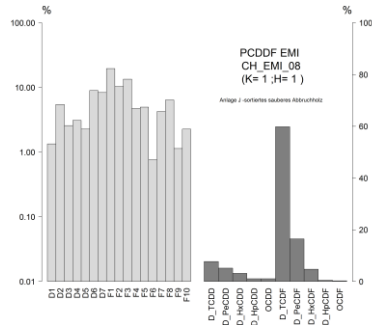
CH\_EMI\_06



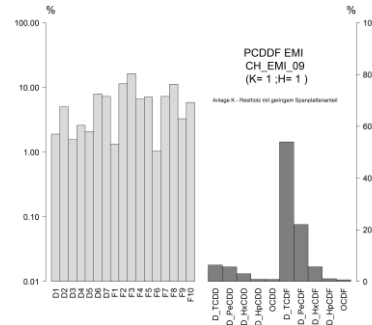
CH\_EMI\_07



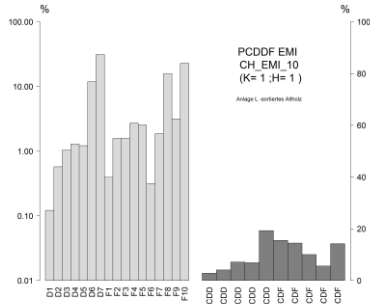
CH\_EMI\_08



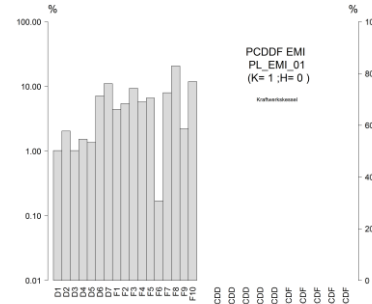
CH\_EMI\_09



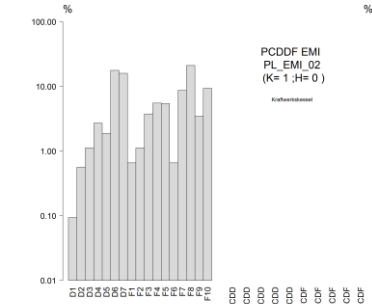
CH\_EMI\_10



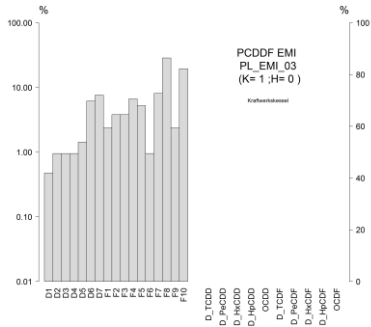
PL\_EMI\_01



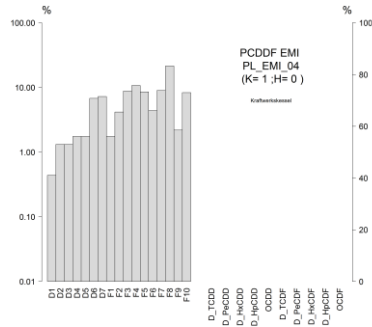
PL\_EMI\_02



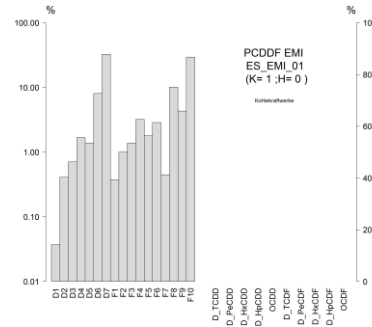
PL\_EMI\_03



PL\_EMI\_04

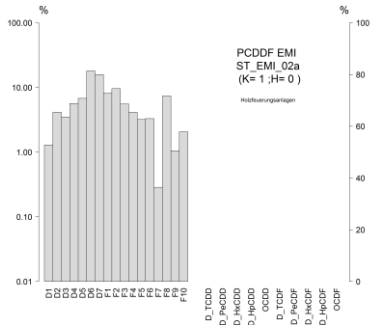


ES\_EMI\_01

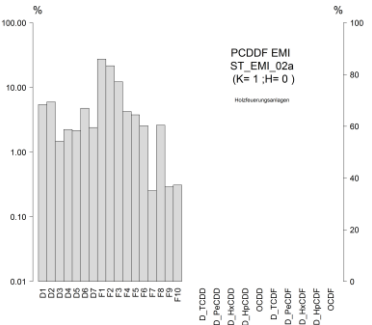


Holzverbrennung, gleiche Anlage, verschiedene Messjahre

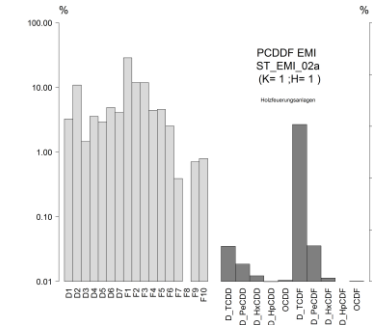
ST\_EMI\_02a



ST\_EMI\_02a

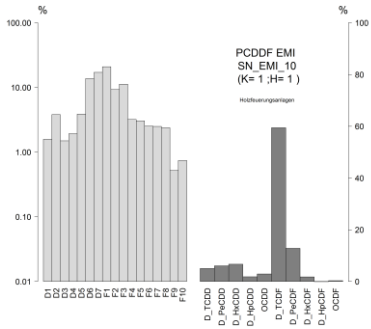


ST\_EMI\_02a

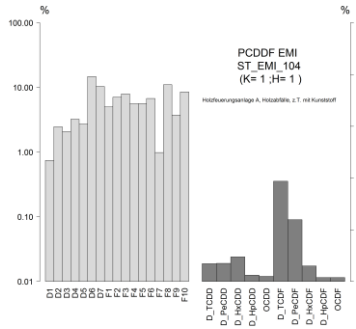


### Holzverbrennung,, unterschiedliche Anlagen

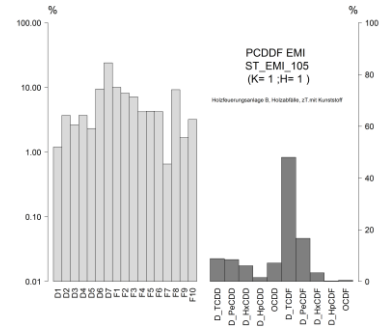
SN\_EMI\_10



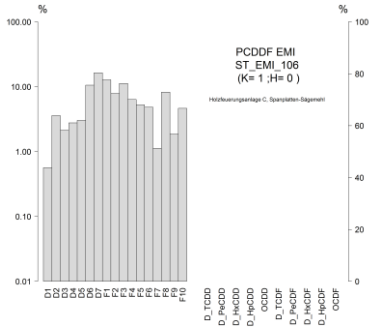
ST\_EMI\_104



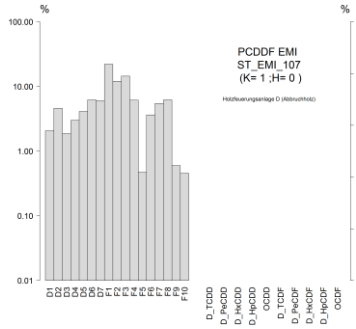
ST\_EMI\_105



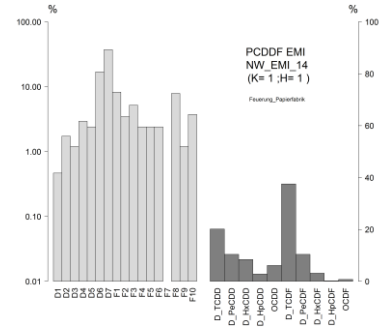
ST\_EMI\_106



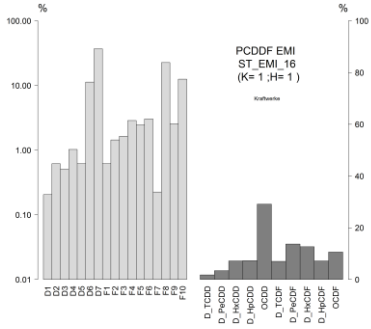
ST\_EMI\_107



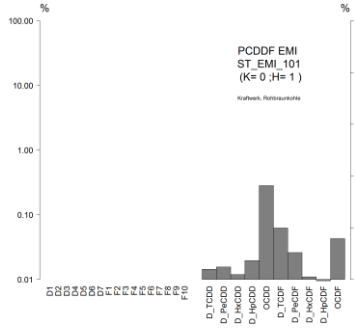
NW\_EMI\_14



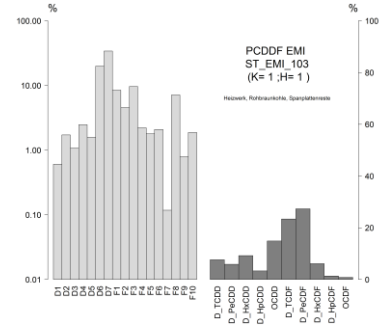
ST\_EMI\_16



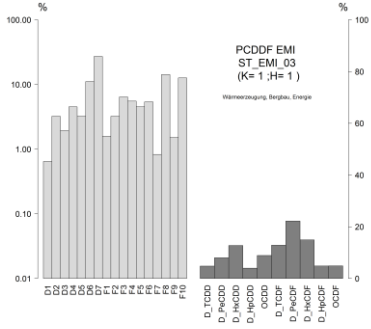
ST\_EMI\_101



ST\_EMI\_103



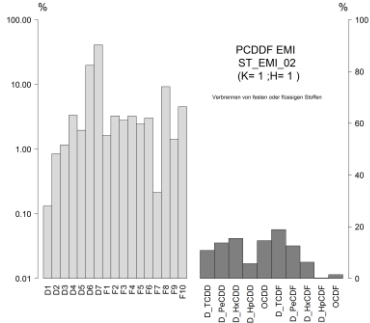
ST\_EMI\_03



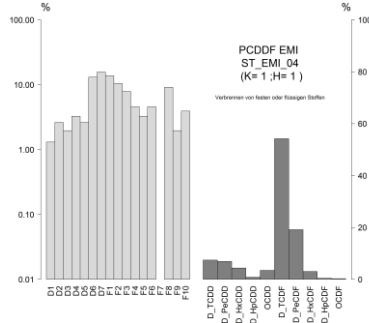
## Verbrennungsanlagen

### Gleiche Anlage, verschiedene Messjahre

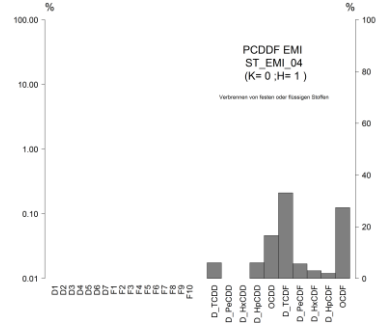
ST\_EMI\_02



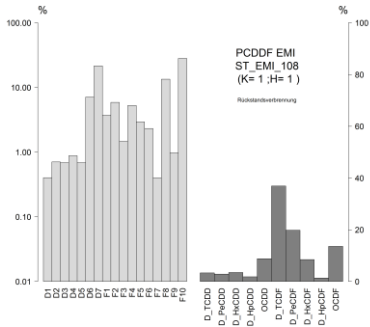
ST\_EMI\_04



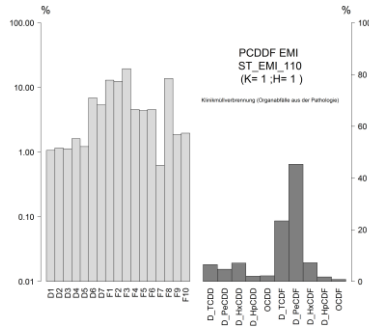
ST\_EMI\_04



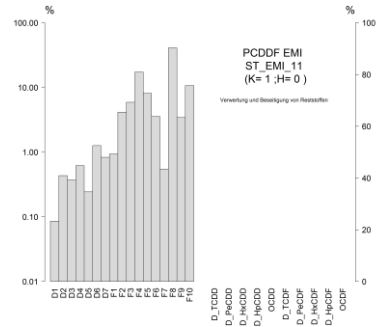
ST\_EMI\_108



ST\_EMI\_110

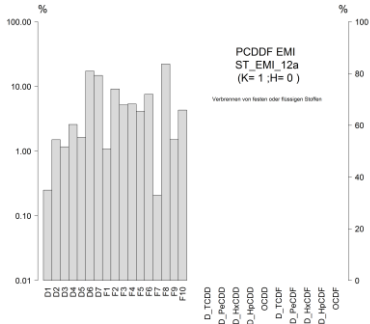


ST\_EMI\_11

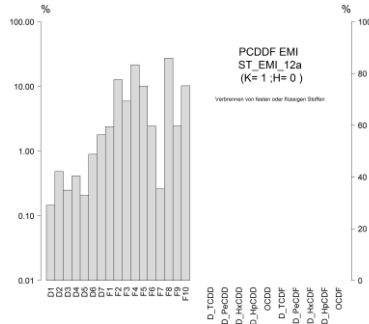


### Jeweils gleiche Anlage, verschiedene Messjahre

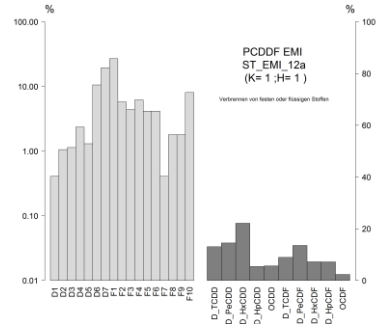
ST\_EMI\_12a



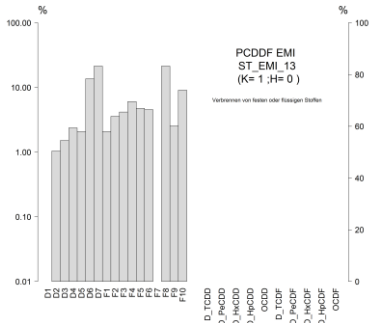
ST\_EMI\_12a



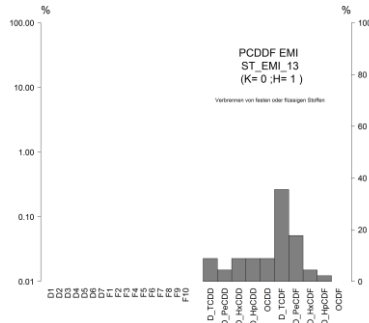
ST\_EMI\_12a



ST\_EMI\_13



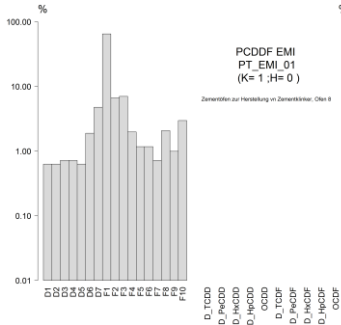
ST\_EMI\_13



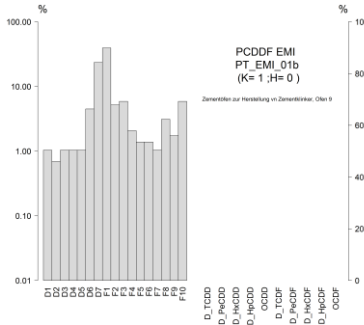
## Zementanlagen

Aus Literatur, PT: Portugal (Ames, et al. 2012)

PT\_EMI\_01

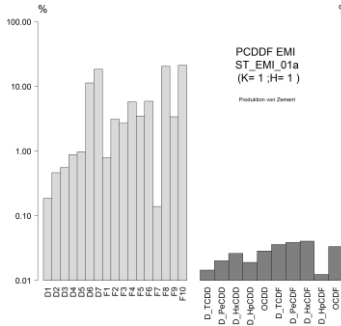


PT\_EMI\_01b

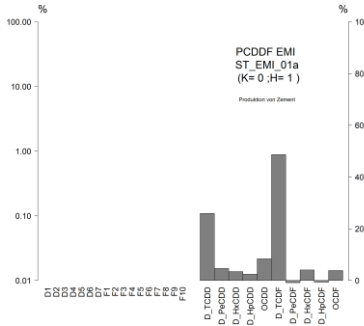


Gleiche Anlage, verschiedene Messjahre

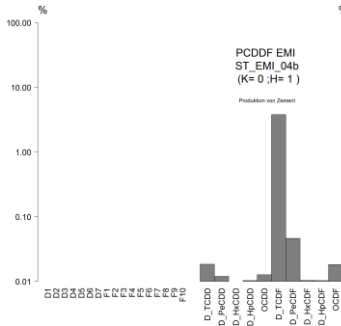
ST\_EMI\_01a



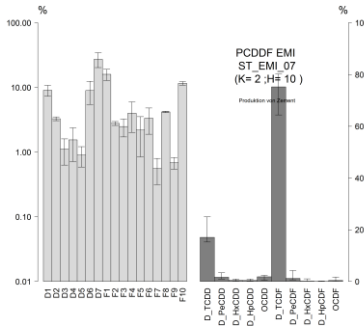
ST\_EMI\_01a



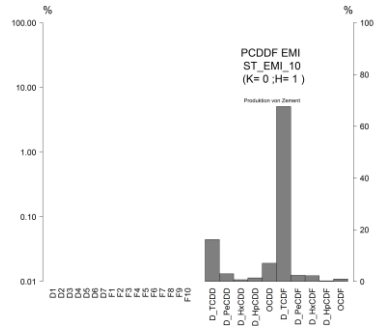
ST\_EMI\_04b



ST\_EMI\_07

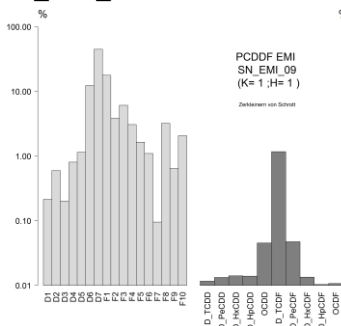


ST\_EMI\_10

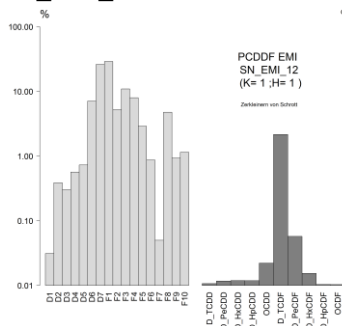


## Schredderanlagen

SN\_EMI\_09



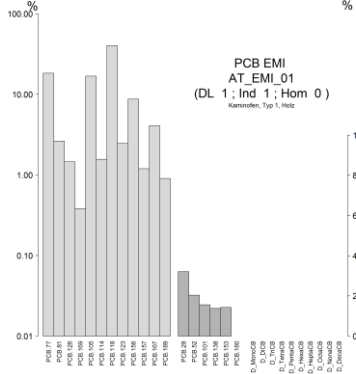
SN\_EMI\_12



# PCB-Profil

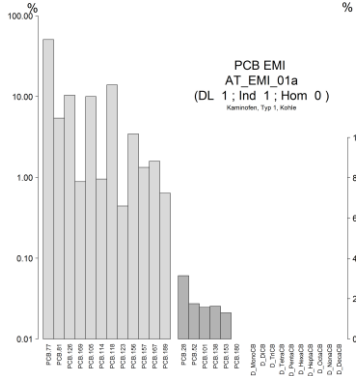
## Hausbrand: Holz, Koks, Kohle

AT\_EMI\_01



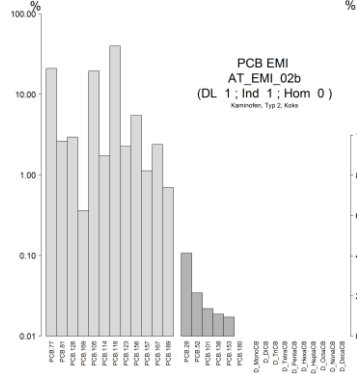
Holz

AT\_EMI\_01a



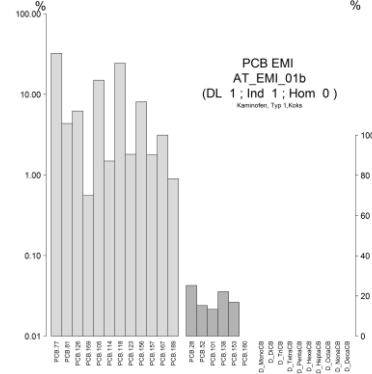
Kohle

AT\_EMI\_02b



Koks

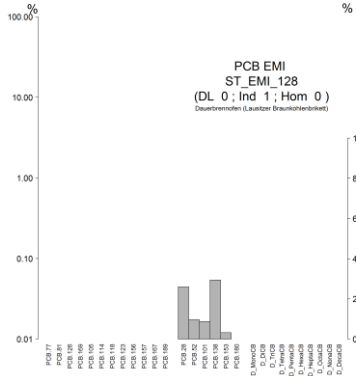
AT\_EMI\_01b



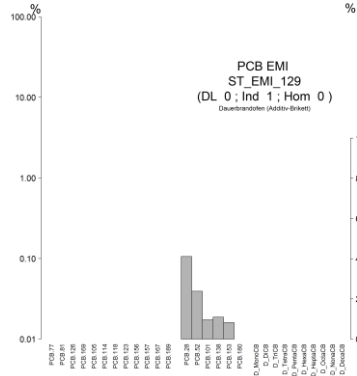
Koks

## Hausbrand: Verschiedene Braunkohlensorten

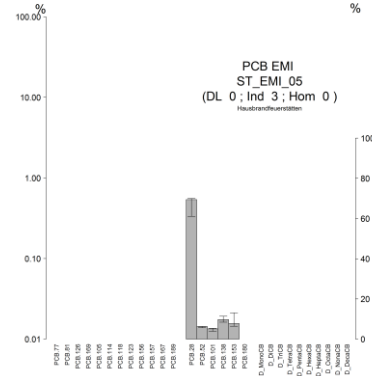
ST\_EMI\_128



ST\_EMI\_129



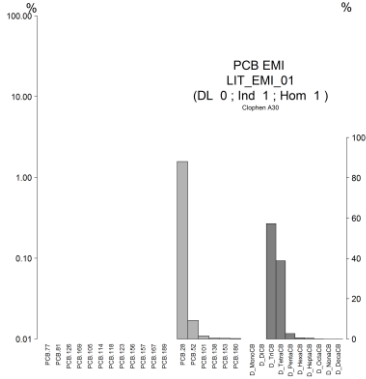
ST\_EMI\_05



### Technische PCB-Mischungen

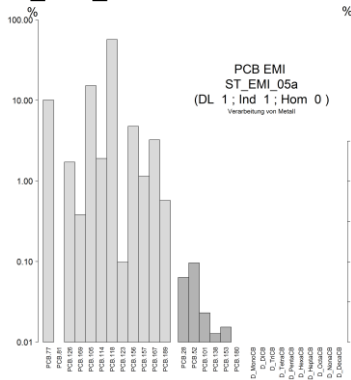
Aus Literatur: (Ishikawa, et al. 2007)

LIT\_EMI\_01

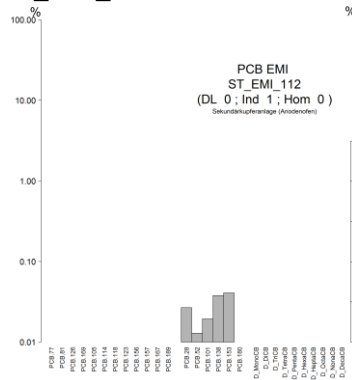


### Metallindustrie

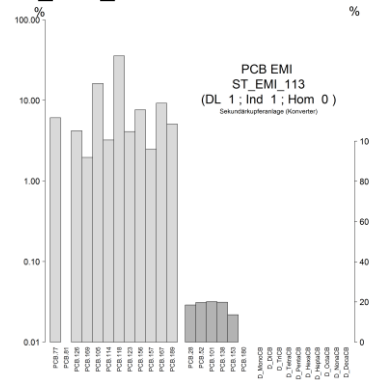
ST\_EMI\_05a



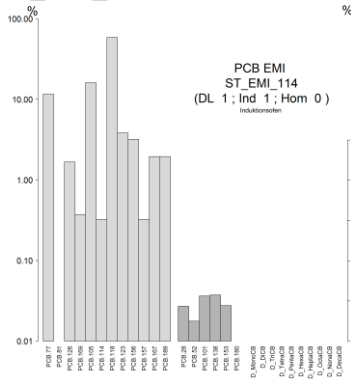
ST\_EMI\_112



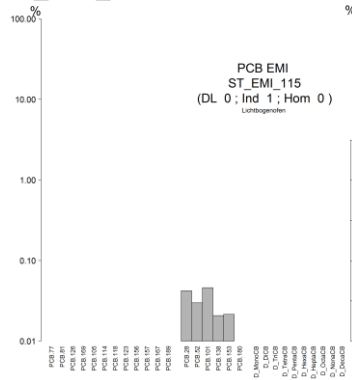
ST\_EMI\_113



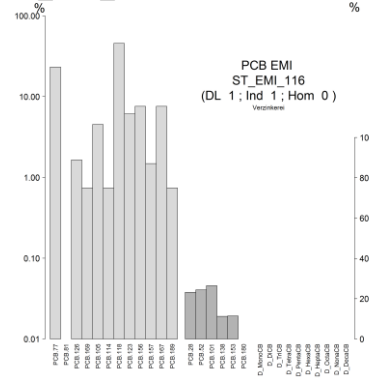
ST\_EMI\_114



ST\_EMI\_115

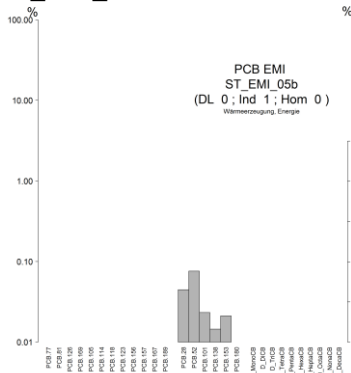


ST\_EMI\_116

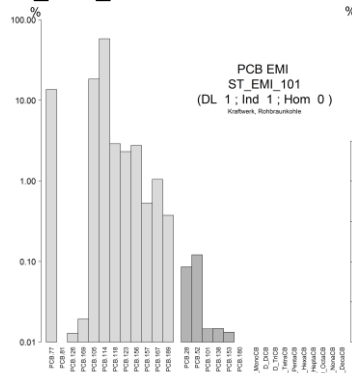


## Feuerungsanlagen

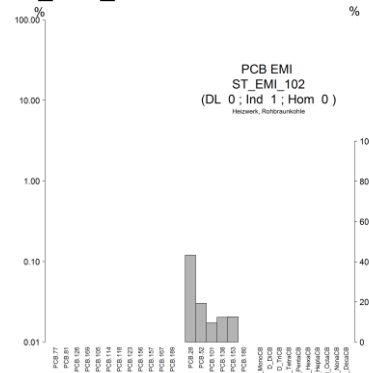
ST\_EMI\_05b



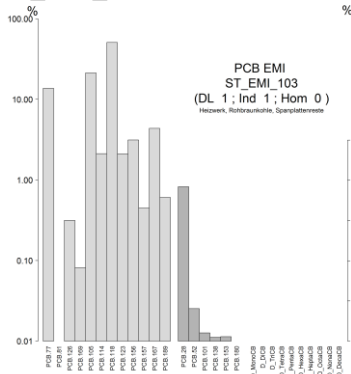
ST\_EMI\_101



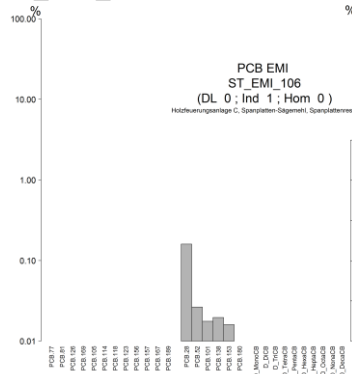
ST\_EMI\_102



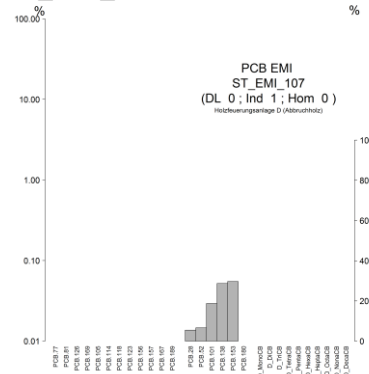
ST\_EMI\_103



ST\_EMI\_106

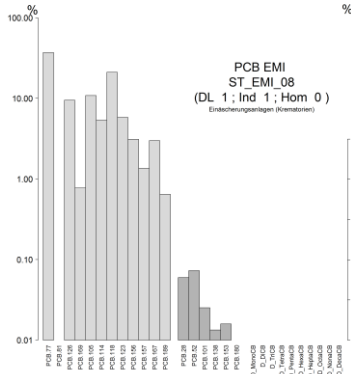


ST\_EMI\_107

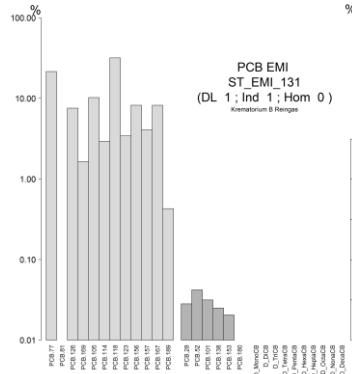


## Krematorien

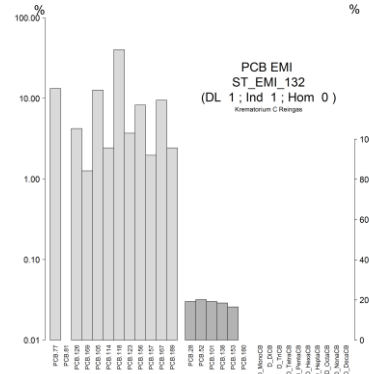
ST\_EMI\_08



ST\_EMI\_131

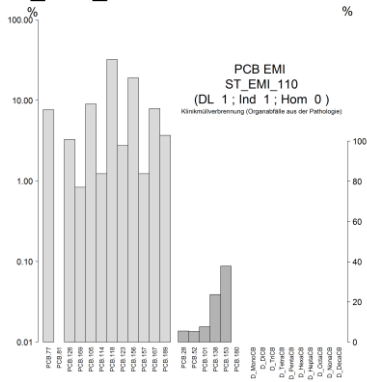


ST\_EMI\_132



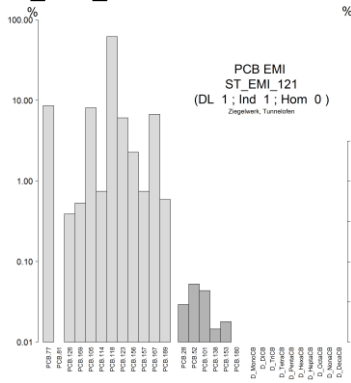
## Verbrennungsanlagen

ST\_EMI\_110

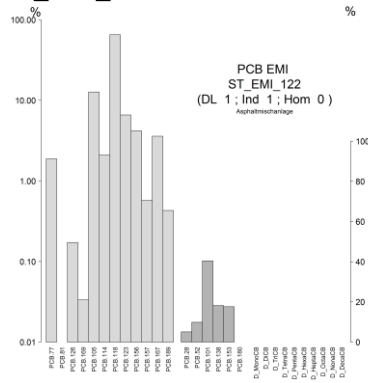


## Sonstige thermische Emissionen

ST\_EMI\_121



ST\_EMI\_122



TH\_EMI\_01

