

9. Ergebnisse und Bewertung der Analysen auf organische und anorganische Verbindungen

H. Fiedler, O. Hutzinger, G. Gaßner & C. Lau

Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie der Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

9.1 Fichtennadelproben

9.1.1 Ergebnisse für Chlorbenzole, -phenole und PAK

Die Ergebnisse der Analysen auf Chlorbenzole (ClBz), Chlorphenole (ClPh) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) finden sich im Anhang in den Tabellen B-2-Va bis B-2-Vc. An dieser Stelle sind neben den PAK nur die Daten für Hexachlorbenzol (HCB) und Pentachlorphenol (PCP) als jeweilige Vertreter dieser beiden Stoffklassen aufgeführt, da nur für diese Substanzen Vergleichsdaten aus Meßprogrammen anderer Bundesländer vorliegen (z.B. Baden-Württemberg, LfU-BW 1994). Die Mittelwerte und Wertebereiche der Analysen auf HCB und PCP für die einjährigen Fichtennadeln aus dem Biomonitoring-Programm Biebesheim sind in Tabelle 41 zusammengestellt. Es ist aber anzumerken, daß nur in drei von insgesamt 24 analysierten Fichtennadeln die Verbindung Pentachlorphenol über der Nachweisgrenze von 0,8 µg/kg TS lag.

Tab. 41: Mittelwerte und Wertebereich der Gehalte an HCB und PCP in einjährigen Fichtennadeln, Stationen 1-24. Angaben in µg/kg TS

	<i>Mittelwert</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>
Hexachlorbenzol (HCB)	2,22	1,54	2,83
Pentachlorphenol (PCP)	0,83	<0,8	1,4

Tabelle 42 enthält die Übersicht über die PAK-Gehalte in den untersuchten Fichtennadeln.

Tab. 42: Mittel-, Minimum- und Maximumwert der Summe von 27 im Biomonitoring Biebesheim analysierten PAK. Angaben in µg/kg TS

	<i>Mittelwert</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>
Summe PAK (insgesamt 27 Verbindungen)	233,6	21,5	579,3

Wie aus Tabelle 41 und Tabelle 42 zu erkennen ist, ist die Spannbreite der PAK-Werte sehr viel größer als die für Hexachlorbenzol und Pentachlorphenol.

9.1.2 Bewertung der Gehalte von ClBz, ClPh und PAK in Fichtennadeln

Zum Vergleich liegen uns Werte für die Verbindungen Hexachlorbenzol (HCB), Pentachlorphenol (PCP) und polychlorierte Biphenyle (PCB) aus Baden-Württemberg vor (LfU-BW 1994) (siehe Tabelle 43). In Baden-Württemberg wurden im industriellen Ballungsraum insbesondere in den Standortfichten im Vergleich zum landesweiten Klonfichten-Meßnetz, das die Hintergrundbelastung ermitteln soll, im Mittel 2-3fach erhöhte Konzentrationen an HCB und PCP gefunden. Die PAK-Gehalte waren um den Faktor 10 erhöht. Auch für PCB lagen die Konzentrationen etwa 4fach höher. Auffällig waren die hohen Gehalte an PCP. Die großen Standardabweichungen zeigen allerdings auch, daß innerhalb der Meßgebiete große Varianzen auftraten.

Tab. 43: Durchschnittliche Gehalte organischer Schadstoffe in Tannen- und Fichtennadeln aus Baden-Württemberg. Angaben in ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)

<i>Substanz</i>	<i>Waldflächen Tannen, n = 4</i>	<i>Meßnetz Klonfichten, n = 30</i>	<i>Industrieller Ballungsraum Standortfichten, n = 78</i>
HCB	2,5	1,2	2,2
PCP	21	3,9	8,3
PCB	3,8	3,1	14,4
PAK	10,3	24	239

Vergleicht man die HCB-Werte aus Hessen mit denen aus Baden-Württemberg, so zeigt sich, daß die Gehalte aus der Region Biebesheim vergleichbar denen der baden-württembergischen Ballungsgebiete sind und deutlich höher liegen als die Konzentrationen, die als Hintergrundbelastungen in Baden-Württemberg ermittelt wurden. Die PCP-Gehalte aus dem Biomonitoring-Programm Biebesheim liegen dagegen wesentlich niedriger als die Hintergrundkonzentrationen in Baden-Württemberg und um ca. den Faktor 10 niedriger als in Ballungsräumen. Die PAK-Werte können nicht miteinander verglichen werden, da in Baden-Württemberg ein kleineres Substanzspektrum analysiert wurde als in Hessen und keine Einzelwerte aus Baden-Württemberg vorliegen.

9.1.3 Ergebnisse für PCDD/PCDF

Die PCDD/PCDF-Belastung der Fichtennadeln im Raum Biebesheim werden in Tabelle 44 zusammengefaßt. Die PCDD/PCDF-Konzentrationen wurden in Internationale Toxizitätsäquivalente (I-TEQ) umgerechnet. Die Berücksichtigung der geräteabhängigen Nachweisgrenze (NWG) bei der Berechnung des I-TEQ führt zu praktisch identischen Ergebnissen. Das bis vor einigen Jahren ebenfalls verwendete Schema des Umweltbundesamtes/Bundesgesundheitsamtes zur Berechnung des Toxizitätsäquivalents einer Probe (BGA-TEQ) wird ebenfalls wiedergegeben, da Dioxinkonzentrationen in Vergleichsproben bis ca. 1990 sehr häufig als BGA-TEQ angegeben sind. Diese Werte liegen in den vorliegenden Proben bis auf eine Ausnahme geringfügig höher als die I-TEQ Werte, da außer den 2,3,7,8-substituierten Kongenere auch die übrigen Kongenere entsprechend ihres Chlorierungsgrades (tetra bis octa) bei der TEQ-Berechnung berücksichtigt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier nur die wichtigsten Kennwerte aus der einzelnen Meßreihen dargestellt.

Tab. 44: PCDD- und PCDF-Gehalte als Toxizitätsäquivalente (ng I-TEQ/kg TS) der Fichtennadelproben aus dem Raum Biebesheim

Stationen 1-24 mit Einheitserde (n=24):

	<i>TEQ mit NWG</i>	<i>I-TEQ ohne NWG</i>	<i>BGA-TEQ ohne NWG</i>
Minimum	1,01	1,02	1,07
Maximum	2,54	2,54	2,55
Mittelwert	1,72	1,75	1,84
Median	1,71	1,72	1,85

Stationen 2a ,9a, 15a, 17a mit Standorterde (n=4):

	<i>TEQ mit NWGI</i>	<i>I-TEQ ohne NWG</i>	<i>BGA-TEQ ohne NWG</i>
Minimum	1,44	1,45	1,49
Maximum	2,65	2,67	2,54
Mittelwert	2,08	2,09	2,05
Median	1,82	1,83	1,85

Vergleichsproben (n=2):

<i>Station I</i>	<i>TEQ mit NWGI</i>	<i>I-TEQ ohne NWG</i>	<i>BGA-TEQ ohne NWG</i>
Reinluftstandort, Fürth	2,14	2,14	2,27
Open Top Kammer, Gießen	1,24	1,25	1,33

Zur Durchführung von Korrelationsrechnungen (siehe Abschnitt 9.6) ist ein normalverteilter Datensatz erforderlich. Bei einer Signifikanzzahl von 0,05 (5 % Irrtumswahrscheinlichkeit) sind die Homologenkonzentrationen der PCDD/PCDF nach dem sogenannten Chi-Quadrat-Test normalverteilt.

9.1.4 Bewertung der PCDD/PCDF-Gehalte

Die Werte aus dem Untersuchungsprogramm um Biebesheim werden mit den Ergebnissen verglichen, die von Reischl et al. (1989) und Köhler (1994) bei Untersuchungen von Fichtennadeln aus Bayern erhoben wurden (Tabelle 45 und Tabelle 46).

Tab. 45: Mittlere PCDD/PCDF-Gehalte als Toxizitätsäquivalente (ng BGA-TEQ/kg TS) in Fichtennadeln aus Bayern (Reischl et al. 1989)

<i>Standort</i>	<i>BGA-TEQ</i>
Hof (n=7)	1,15
Nürnberg (n=10)	4,47
Passau (n=10)	1,17
Schwandorf (n=10)	1,83

Die Probenahmen der Fichtennadeln bei Reischl et al. (1989) stammen bereits aus dem Jahr 1988, also zu einer Zeit, als viele der Luftreinhaltemaßnahmen noch nicht in dem Maß durchgeführt wurden, wie heute. Der Standort Nürnberg repräsentiert einen industriellen Ballungsraum, während Passau und Hof als eher ländlich und emittentenfern eingestuft werden können. In der Umgebung von Schwandorf wird eine Müllverbrennungsanlage betrieben, zudem waren zum Zeitpunkt der Untersuchung Immissionsbelastungen durch industrielle Tätigkeit in der benachbarten Tschechischen Republik zu vermuten. Neuere Untersuchungen eines 1992 und 1993 bayernweit an 26 Standorten durchgeführten Monitoringprogramms von PCDD/PCDF mit Hilfe von Klonfichten sind in Tabelle 46 zusammengefaßt (Köhler 1994). Daraus wird deutlich, daß mit dem Auftreten typischer jahreszeitlicher Immissionsbelastungen bei gleichzeitig ungünstigen meteorologischen Verhältnissen (winterliche Inversionswetterlagen und niedrige Temperaturen) die PCDD/PCDF-Gehalte im Akkumulationsindikator Fichtennadel ansteigen.

Tab. 46: PCDD/PCDF-Gehalte (in ng I-TEQ/kg TS) in Fichtennadeln aus Bayern (Köhler 1994)

<i>Kennwert</i>	<i>Probenahme im</i>	
	<i>Oktober 1992</i>	<i>April 1993</i>
Minimum	0,18	0,27
Maximum	1,20	3,45
Mittelwert	0,53	1,12
Median	0,43	0,84

Ein Vergleich der Meßergebnisse aus Biebesheim mit den oben genannten Daten zeigt, daß sich die PCDD/PCDF-Gehalte der im Raum Biebesheim exponierten Fichtennadeln in einem Bereich bewegen, der für eine ländlich geprägte, industriennahe Region nicht außergewöhnlich hoch ist, sondern eher in der Größenordnung der Belastung von Reinluftgebieten liegt. Ein ähnliches Bild würde auch der Vergleich der absoluten PCDD und PCDF-Konzentrationen ergeben, die hier nicht gesondert dargestellt wurden. Bereits der Waldstandort Fürth aus dem Biomonitoring-Programm Biebesheim liegt deutlich über dem Median (50 % Perzentil) aller Meßwerte, so daß eine spezifische Immissionsbelastung der Vergleichsstandorte nicht abgeleitet werden kann.

Bei der Bewertung der Ergebnisse von Pflanzenproben ist neben der Expositionszeit auch eine Frachtbetrachtung notwendig: In Waldstandorten, insbesondere auf Bergkämmen kann ein erhöhter Luftdurchsatz stattfinden, so daß aufgrund der Menge herantransportierter Substanzen (hier: PCDD/PCDF) eine vermehrte Aufnahme erfolgen kann.

9.1.5 Ergebnisse und Bewertung der PCB-Gehalte

In Tabelle 47 werden für einige PCB-Kongenere die Gehalte der im Raum Biebesheim exponierten Fichtennadeln mit Werten aus anderen Regionen verglichen.

Tab. 47: Gehalte einiger PCB-Kongenere in Fichtennadeln ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) - Vergleich der Werte aus dem Raum Biebesheim mit Werten aus Nordbayern und dem Raum Leipzig-Halle (n.a. = nicht analysiert)

Standort	PCB52	PCB101	PCB153	PCB138	PCB180	Quelle
<i>Raum Biebesheim</i>						
März, Mittelwert	1,66	2,06	1,61	1,27	1,26	a
Oktober, Mittelwert	1,72	1,39	1,20	0,97	0,96	a
Referenz-Fichtenn.	0,35	0,53	0,45	0,35	<0,05	a
Fürth	0,80	0,97	0,82	0,65	0,67	a
Gefilterte Luft	1,15	1,59	1,25	1,03	0,54	a
<i>Nordbayern</i>						
Fichtelgebirge	0,4	0,6	3,4	n.n.	n.n.	b
Nürnberg	n.a.	2,6	n.n.	2,2	n.n.	c
Hof	0,19	0,47	n.n.	0,71	0,46	c
<i>Raum Leipzig-Halle</i>						
Rötha	0,41	0,85	n.n.	2,15	0,57	c
Lubast	0,40	0,53	n.n.	0,81	<0,30	c
Friedersdorf	0,25	0,47	n.n.	1,10	0,16	c
Großkugel	0,3	0,61	n.n.	0,98	<0,30	c
Rückmarsdorf	0,11	0,76	n.n.	0,50	0,25	c

a) GfA (1993); b) Reischl et al. (1990); c) Umlauf et al. (1990); n.n.: nicht nachweisbar

Die Fichtennadeln aus dem Raum Biebesheim besitzen teilweise erheblich höhere PCB-Gehalte als die diejenigen aus Nordbayern und dem Industriegebiet Leipzig-Halle. Ob dieser Unterschied tatsächlich besteht oder auf unterschiedliche Fichtenspecies oder analytisch bedingt ist (die PCB-Analytik ist bei weitem nicht so weit ausgereift wie die Dioxinanalytik), konnte nicht geklärt werden. Eine Korrelation der Immissionsmeßergebnisse kann nicht durchgeführt werden, da Umlauf et al. (1990) Luftkonzentrationen nur für die PCB #52, #101 und #138 angeben, während Schwebstaubmessungen für den Raum Biebesheim nur eine Auflösung nach Homologengruppen, d.h. dem Chlorierungsgrad, haben. Anzumerken ist jedoch, daß der nordbayerische Raum weder dicht besiedelt noch stark industrialisiert ist und der Raum Leipzig-Halle Ende der 80er Jahre zwar eine hohe Luftverschmutzung aufwies, diese jedoch durch die Massenschadstoffe, wie SO_2 , NO_x und Staub, verursacht war. Aufgrund fehlender Eigenproduktion von PCB in der ehemali-

gen DDR kann nicht angenommen werden, daß eine breite PCB-Anwendung in der Vergangenheit stattgefunden hatte.

9.1.6 Fichtennadeln als Akkumulationsindikatoren

Aus zahlreichen bisher durchgeführten Untersuchungen (Reischl et al. 1991, Hauk et al. 1994) zur Eignung von Fichtennadeln als Akkumulationsindikator für mittel- und schwerflüchtige organische Schadstoffe können folgende Aussagen gemacht werden, die auch für das Biomonitoring-Programm Biebesheim gelten:

- Fichtennadeln sind geeignete Biomonitore zur Überwachung der Luftqualität.
- Mittel- und schwerflüchtige organische Substanzen, wie Hexachlorcyclohexane (HCH), Chlorbenzole (CBz), DDT und Metaboliten, polychlorierte Biphenyle (PCB), Dibenzop-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) sowie polycyclische aromatische Verbindungen (PAK) bewirken keine akuten und sichtbaren Schäden in Wäldern; d.h. es sind keine Schadsymptome bei Exposition gegenüber diesen Schadstoffen zu beobachten.
- Der Eintrag von mittelflüchtigen organischen Schadstoffen (DDT, DDE, HCB, PCB 52, 101, 138, 153, 180) in Fichtennadeln wird bestimmt durch den Transfer Luft \Rightarrow Pflanze, d.h. durch trockene gasförmige Deposition.
- Trockene Partikeldeposition, nasse Deposition und Abwaschen von gelösten oder partikelgebundenen Substanzen haben untergeordnete Bedeutung.
- Die Gleichgewichtseinstellung (und Akkumulation) der mittelflüchtigen Verbindungen aus der Umgebungsluft in Fichtennadeln ist ein langsamer Prozeß;
- Die Gleichgewichtseinstellung für schwerflüchtige Verbindungen wird nicht innerhalb einer Wachstumsperiode erreicht, es sind daher lange Expositionszeiten notwendig
- Bei zu späteren Zeitpunkten erniedrigter Schadstoffkonzentration in der Umgebungsluft findet keine Reduktion des einmal vorhandenen Schadstoffgehaltes in den Nadeln statt.

9.2 Grünkohlproben

9.2.1 Ergebnisse der PCDD/PCDF-Analysen und Bewertung

Zu den PCDD/PCDF-Gehalten von Grünkohl liegen in der veröffentlichten Literatur nur wenige Daten vor. Verglichen werden können die Ergebnisse des hessischen Biomonitorings vor allem mit Werten aus Hamburg (Freie und Hansestadt Hamburg, 1993). Die einzelnen Datensätze (nach dem Chi-Quadrat-Test mit einer Signifikanzzahl von 5 % alle normalverteilt) sind in Tabelle 48 zusammengestellt.

Tab. 48: PCDD/PCDF-Gehalte als Toxizitätsäquivalente (ng BGA-TEQ/kg TS) in Grünkohlproben verschiedener Standorte

<i>Kennwert</i>	<i>Biebesheim</i>	<i>Flughafen Frankfurt</i>	<i>Hamburg</i>
Probenumfang	28	9	22
Minimum	0,75	0,84	0,69
Maximum	1,89	1,75	4,78
Mittelwert	1,09	1,18	2,32
Median	1,05	1,14	2,35
Standardabweichung	0,23	0,29	1,18

Es wurde daraufhin geprüft, ob sich die Mittelwerte der in Tabelle 48 zusammengestellten Datensätze signifikant unterscheiden. Als Signifikanzniveau wurde der Wert 0,05 gewählt; dies bedeutet, daß mit einer Wahrscheinlichkeit von 5 % die beiden zu vergleichenden Mittelwerte irrtümlich als signifikant verschieden erkannt werden.

Die beiden Datenreihen der Grünkohlproben aus dem Raum Biebesheim und vom Flughafen Frankfurt unterscheiden sich demnach nicht signifikant in ihren Mittelwerten; die beobachteten Unterschiede sind zufällig und nicht durch eine unterschiedliche Immissionsituation verursacht. Daraus kann man auf vergleichbare Immissionsbedingungen in den beiden Untersuchungsgebieten schließen.

Wie bereits die bloße Betrachtung der Zahlen in Tabelle 48 (der Mittelwert des BGA-TEQ für Hamburg ist etwa doppelt so groß wie in den hessischen Untersuchungsgebieten) vermuten läßt, ergeben die entsprechenden statistischen Testverfahren zwischen den Mittelwerten von Hamburg und Biebesheim sowie Hamburg und dem Flughafen Frankfurt jeweils signifikant höhere Mittelwerte für Hamburg. Auch wenn man die Daten aus Biebesheim und vom Flughafen Frankfurt zu einem einzigen Datensatz mit 37 (wiederum normalverteilten) PCDD/PCDF-Gehalten zusammenfaßt und deren Mittelwert mit dem der Hamburger Grünkohlproben vergleicht, erhält man das gleiche Resultat. Dies deutet auf eine wesentlich höhere Immissionsbelastung im Raum Hamburg als in den beiden hessischen Untersuchungsgebieten hin.

9.2.2 Ergebnisse der PAK-Analysen und Bewertung

Zur quantitativen Beurteilung der PAK-Gehalte der Grünkohlproben aus dem Raum Biebesheim und vom Flughafen Frankfurt werden Vergleichsdaten von Franzaring et al. (1992) aus Biomonitoring-Versuchen in Wittlich (Rheinland-Pfalz) herangezogen. In der mäßig industrialisierten Gegend von Wittlich wurde von 1989 bis 1990 ein Biomonitoring-Programm mit Grünkohlpflanzen durchgeführt. An zwölf Standorten wurde der Grünkohl mit einer Expositionsdauer von bis zu zwei Monaten als Monitor für PAK (17 Verbindungen nach EPA) verwendet. Die Autoren weisen anhand ihrer Daten auf das grundsätzliche Problem hin, daß die PAK-Gehalte der Grünkohlproben, die am selben Standort, aber zu verschiedenen Zeiten exponiert wurden, starken Schwankungen unterworfen sind. Durch die zahlreichen Parameter (unter anderem die Temperatur), von denen die PAK-Immissionen beeinflusst werden, gestaltet sich daher die Interpretation und der Vergleich von ausschließlich standortbedingten PAK-Belastungen außerordentlich schwierig. In Tabelle 49 sind die Ergebnisse dieser Versuche denen aus dem Biomonitoring-Programm Biebesheim gegenübergestellt.

Tab. 49: PAK-Gehalte in Grünkohl (PAK-Summe nach EPA, $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) - Vergleich der Biomonitoring-Daten aus Wittlich (Franzaring et al. 1992) und dem Raum Biebesheim

<i>Kennwerte</i>	<i>Wittlich</i>	<i>Biebesheim</i>
Probenumfang	28	28
Minimum	55,55	137,9
Maximum	536,30	561,7
Mittelwert	176,14	230,09
Median	145,95	214,5
Standardabweichung	105,80	79,54

Der Konzentrationsbereich der PAK in den beiden Untersuchungsgebieten unterscheidet sich nur wenig. Die Streuung der Meßwerte - ausgedrückt durch die Standardabweichung - ist in Wittlich jedoch deutlich höher. Mittelwert und Median der PAK-Konzentration liegen dagegen unter den in Biebesheim gefundenen Werten: so unterscheidet sich der geringste PAK-Gesamtgehalt aus dem Raum Biebesheim ($137,9 \mu\text{g}/\text{kg}$, Station 4) kaum vom 50 %-Wert (Median) der Werte aus Wittlich ($145,95 \mu\text{g}/\text{kg}$). Ein statistischer Vergleich der Mittelwerte der beiden Meßreihen war nicht möglich, da nur die Daten aus Wittlich der dafür erforderlichen Normalverteilung folgen.

Standort- bzw. Einheitserde hatte keinen Einfluß auf die Höhe der PAK-Belastung der im Raum Biebesheim exponierten Grünkohlpflanzen (Stationen 2/2a, 9/9a, 15/15a, 17/17a).

9.3 Organische Schadstoffe in Pflanzen und Dioxinaufnahme des Menschen

Eine Bewertung der Gehalte organischer Schadstoffe in Pflanzen hinsichtlich einer tolerierbaren täglichen Aufnahmedosis, wie sie für Schwermetalle vorgenommen wurde, kann in diesem Maße nicht vorgenommen werden. Die Gründe hierfür sind vielfach:

- Als chemische Elemente sind Schwermetalle von Natur aus persistent, was für eine Vielzahl organischer Substanzen nicht zutrifft. Die meisten organischen Substanzen können im Körper metabolisiert und ausgeschieden werden.
- Über das Umweltverhalten und den Transfer organischer Schadstoffe, v.a. in Bezug auf Nahrungskettenrelevanz, ist relativ wenig bekannt.
- Unerwünschte Xenobiotika, wie z.B. PCB, DDT, PCP, sind gesetzlich verboten worden. Generell gilt ein Minimierungsgebot. Nur für sehr wenige dieser Stoffe gibt es gesetzlich verankerte Richtwerte für tierische oder pflanzliche Lebensmittel (z.B. Pflanzenschutzmittel-Höchstmengen-Verordnung).

Eine Ausnahme sind die PCDD/PCDF, wo man heute aufgrund intensiver Untersuchungen ein relativ gutes Bild über die Aufnahmewege aus der Umwelt in den Menschen hat. Für die PCDD/PCDF wurde gezeigt, daß ca. 95 % aller Dioxine und Furane über die Nahrung zum Menschen gelangen (Beck et al. 1992). Hierbei tragen wiederum die tierischen Nahrungsmittel, Milch, Fleisch, Fisch, zu mehr als 90 % bei (siehe Tab. 50). Die inhalative Aufnahme und die Aufnahme über die Haut sind demgegenüber als gering einzustufen (Beck et al. 1992).

Der angestrebte TDI (Tolerable Daily Intake; Tolerierbare tägliche Aufnahmedosis) an PCDD/PCDF liegt laut BGA/UBA bei 1 pg I-TEQ pro kg Körpergewicht und Tag, entsprechend einer täglichen Dosis von 70 pg I-TEQ/Person für eine 70 kg schwere Normalperson. Derzeit werden ca. 130 pg/Person und Tag über die Nahrung aufgenommen. Bei einem Mittel-/Medianwert von 1 ng I-TEQ/kg TS und einem mittleren Wassergehalt von 86 % im Grünkohl bedeutet dies, daß lebenslang täglich ca. 500 g Frischsubstanz Grünkohl verzehrt werden müssen/können, um den TDI allein mit Grünkohl abzudecken. Wie aus Tabelle 50 ersichtlich, sind die Beiträge der anderen Lebensmittelgruppen wesentlich höher. Die Ergebnisse der Tabelle 50 basieren auf mehr als 100 Lebensmittelanalysen.

Tab. 50: Tägliche Dioxinaufnahme in der BRD über die Nahrung (Beck et al. 1992)

Substanzgruppe		Konzentration (pg/g Fett)		Aufnahme (pg/Person)	
		2,3,7,8-Cl ₄ DD	TEQ	2,3,7,8-Cl ₄ DD	TEQ
Milch und Milchprodukt	Milch	0,2	1,8	1,8	16,0
	Käse	0,3	2,2	1,4	10,3
	Butter	0,1	1,1	1,4	15,4
	<i>Summe</i>			4,6	41,7
Fleisch/Eier	Schwein	0,03	0,3	0,7	7,0
	Rind	0,6	2,7	5,0	22,4
	Huhn	0,3	2,2	0,5	3,7
	Eier	0,2	1,5	0,8	5,9
	<i>Summe</i>			7,0	39,0
Fisch	Hering	5	34	4,1	27,9
	Kabeljau	23	43	0,2	0,4
	Rotfisch	3	31	0,3	2,8
	Süßwasserfisch	6	35	0,5	2,8
	<i>Summe</i>			5,1	33,9
Pflanzliche Nahrungsmittel	Gemüse	0,005	0,015	1,2	3,7
	Obst	0,005	0,015	0,7	2,0
	Pflanzenöl	0,01	0,02	0,3	0,6
	<i>Summe</i>			2,2	6,3
Wasser		0,5 fg/l	3 fg/l	0,001	0,005
Sonstiges	Brot, Müsli			0,6	5,5
	Fertiggerichte			0,2	0,9
	Geräuchertes			0,3	3,0
	<i>Summe</i>			1,1	9,4
Gesamt:				20	130

Eine aktuelle Studie zur Dioxinbelastung des Menschen (Umweltbehörde Hamburg 1995) zeigt, daß die durchschnittliche PCDD/PCDF-Aufnahme der erwachsenen Bundesbürger zwischenzeitlich bei ca. 115 pg I-TEQ pro Tag liegt. Kleinere regionale Unterschiede in der Dioxinaufnahme können durch unterschiedliche Ernährungsgewohnheiten zustande kommen, jedoch nicht durch regional eventuell höhere Immissionsbelastungen mit PCDD/PCDF.

Für PCB gilt bezüglich der Aufnahme durch den Menschen ähnliches wie für die PCDD/PCDF: Die Hauptaufnahme erfolgt über die tierischen Nahrungsmittel (Milch, Fleisch und Fisch). Auch die PAK werden überwiegend mit der Nahrung aufgenommen, obwohl sie ein anderes Wirkungsmuster und teilweise auch andere chemisch-physikalische und biologische Effekte haben als die chloraromatischen Verbindungen der PCB und PCDD/PCDF. Bei der Lebensmittelzubereitung (z.B. Grillen von Fleisch) können PAK gebildet werden und zu einer wesentlich höheren Aufnahme führen als die durch Umweltbelastungen in den Nahrungsmitteln verursachten PAK-Gehalte. Auch das Zigarettenrauchen beeinflusst das Ausmaß der aufgenommenen PAK-Dosis viel stärker als die PCB- und PCDD/PCDF-Belastung.

9.4 Emissions- und Immissionsmessungen

9.4.1 Emissionsmessung der HIM

Im Rahmen des Biomonitoring-Programms Biebesheim wurden im September/Oktober 1993 am Ofen 2 der Sonderabfallverbrennungsanlage der Hessischen Industriemüll (HIM) in Biebesheim zusätzliche umfangreiche Emissionsmessungen vorgenommen. Zu diesem Zeitpunkt war die Umrüstung zur Einhaltung der 17. BImSchV noch nicht erfolgt. Die Ergebnisse der Emissionsmessung sind in Kapitel 4 dieses Bandes dargestellt. Zur Beurteilung der Dioxinmissionswerte der Sonderabfallverbrennungsanlage in Biebesheim sind in Tab. 51 Vergleichswerte aus Bayern angegeben (LFU-Bayern 1992).

Tab. 51: PCDD/PCDF-Konzentrationen im Abgas von bayerischen Sonderabfallverbrennungsanlagen (StMLU 1995)

<i>Ort</i>	<i>Meßzeitraum</i>	<i>Meßwert in ng I-TEQ/m³</i>	<i>Bemerkung</i>
Ebenhausen	03/92	0,26; 0,37	Aktivkohlezugabe in Rauchgasstrom vor Naßelektrofilter
	05/92	0,12	
	03/93	0,11; 0,03; 0,17	
	03/94	0,42; 0,22; 0,10	
Schwabach	02/92	1,6; 1,3; 33,6 [#]	# Ausreißer aufgrund kurzfristiger Betriebsstörungen; künftig durch eingeleitete Maßnahmen ausgeschlossen
	06/92	2,0; 2,0; 1,7; 1,6; 1,6;	
	01/93	0,42; 0,42; 0,55	
	07/94	1,52; 0,79; 5,53	
Schweinfurt	04/91	0,13; 0,17; 0,09	Quasitrockensorption mit Zugabe eines Kalkmilch-Herdofenkoksstaub-Gemisches TS (Kalkmilch, HOK)
	08/92	0,02; 0,01; 0,01	
	10/93	0,018	
	07/94	0,001; 0,008; 0,102	

Die Dioxinkonzentrationen in den Emissionen der Sonderabfallverbrennungsanlage der Hessischen Industriemüll GmbH (HIM) liegen mit Werten von 0,2 bzw. 0,3 ng I-TEQ/m³ niedriger oder im Bereich derer, die zu dieser Zeit an anderen Sonderabfallverbrennungsanlagen - z.B. in Bayern - gefunden wurden. Im Vergleich zu den von europäischen Sonderabfallverbrennungsanlagen publizierten Werten sind sie als niedrig einzustufen.

9.4.2 Immissionsmessungen

9.4.2.1 Datengrundlage und Ergebnisse

Die Immissionsdaten wurden aus dem Hessischen Schwebstaub- und Staubbiederschlagsprogramm" entnommen. Betrachtet wird der Zeitraum der Pflanzenexpositionen, d.h. Beginn der Datenserien ca. 13.05.1992 und Ende ca. 01.04.1993. Zunächst werden die Ergebnisse der Staubbiederschlagsmessungen aufgelistet. Im Untersuchungsgebiet liegt die Meßstation Crumstadt. Zum Vergleich werden die Stationen Griesheim bei Frankfurt und Kirberg im Taunus (Reinluftstation) herangezogen. Für alle drei Standorte wurden die Gebietsmittelwerte herangezogen. Für alle drei Standorte lagen uns die PCDD/PCDF-Daten vor. Meßdaten wurden in einem Abstand von vier Wochen erhoben; für den Monat Dezember 1992 lagen keine Daten vor.

Schwebstaubmessungen existieren für die Standorte Crumstadt-Süd, Griesheim-Frankfurt und die Reinluftstation Kirberg. Meßdaten wurden hier in zweiwöchigem Abstand erhoben. Analysiert wurde auf PCDD/PCDF, Summe der PCB je nach Chlorierungsgrad sowie einige Chlorbenzole und Chlorphenole.

An dieser Stelle sind nur die PCDD/PCDF-Gehalte als I-TEQ-Werte für die Staubbiederschlags- und Schwebstaubmessungen der drei genannten Stationen aufgeführt. Aus Abbildung 50 bis Abbildung 57 geht hervor, daß der Jahresgang der Konzentration der PCDD/PCDF vom Jahresgang des Toxizitätsäquivalents (I-TEQ) größtenteils nachvollzogen wird. Dies ist ein Hinweis auf über den gesamten Zeitraum nahezu gleich hohe relative Anteile an 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF in diesen Proben. Nur in Frankfurt-Griesheim sind unterschiedliche Verläufe zu erkennen.

Tab. 52:

Gebietsmittelwerte der I-TEQ-Werte in Staubbiederschlag an der Station Crumstadt in ($\text{pg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$) bei unterschiedlicher Berücksichtigung der Nachweisgrenze (NWG).

Probenahmeende	I-TEQ ohne NWG	I-TEQ mit NWG	I-TEQ mit halber NWG
21.05.92	1	5	3
15.06.92	1	5	3
15.07.92	1	3	2
12.08.92	2	4	3
22.09.92	11	12	12
15.10.92	5	6	5
16.11.92	9	9	9
20.01.93	8	9	9
17.02.93	5	6	5
16.03.93	4	6	5
16.04.93	1	4	2
17.05.93	1	3	2

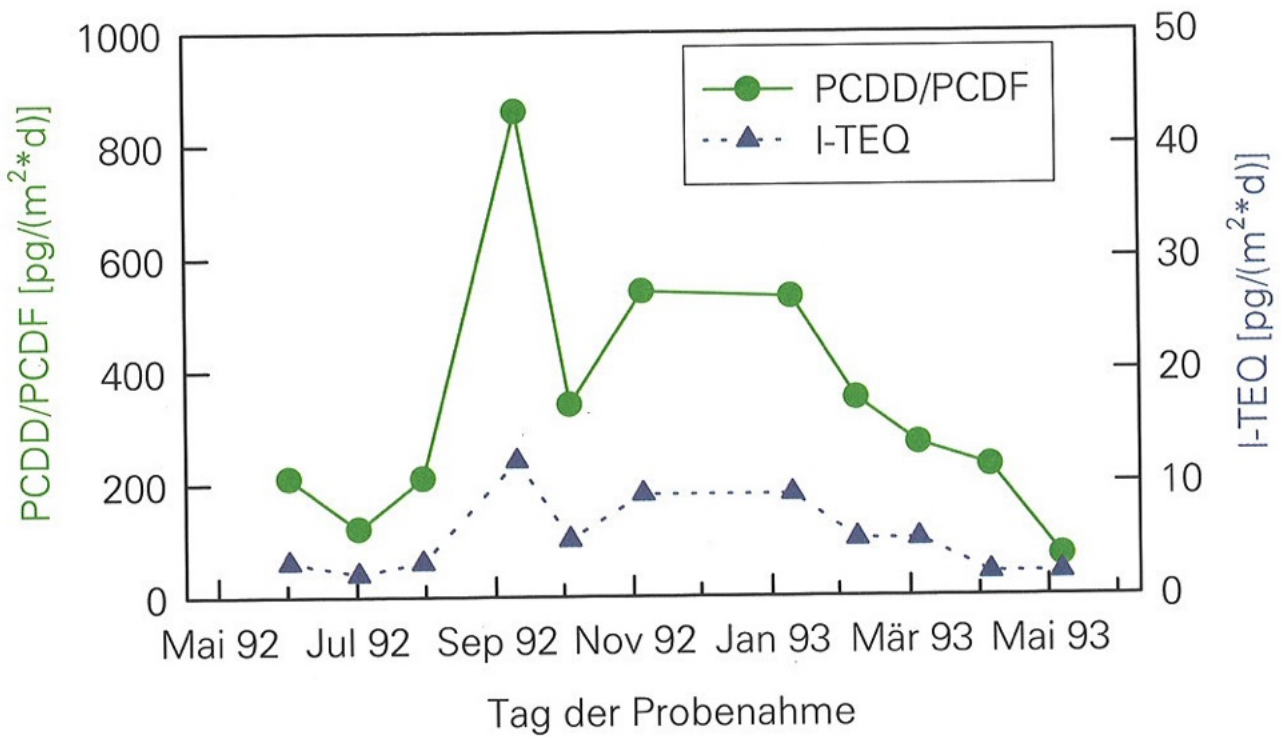


Abb. 50:

Jahresgang der PCDD/PCDF-Konzentration und des I-TEQ (inkl. $\frac{1}{2}$ NWG) in Staubbiederschlag an der Meßstation Crumstadt

Tab. 53: Gebietsmittelwerte der I-TEQ-Werte in Staubniederschlag an der Station Frankfurt-Griesheim in ($\text{pg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$) bei unterschiedlicher Berücksichtigung der Nachweisgrenze (NWG).

Probenahmeende	I-TEQ ohne NWG	I-TEQ mit NWG	I-TEQ mit halber NWG
17.05.92	10	14	12
15.06.92	4	8	6
15.07.92	32	33	33
12.08.92	12	12	12
22.09.92	8	9	9
15.10.92	12	13	13
16.11.92	14	15	14
20.01.93	14	15	14
17.02.93	21	22	21
16.03.93	13	14	14
15.04.93	12	14	13
17.05.93	11	13	12

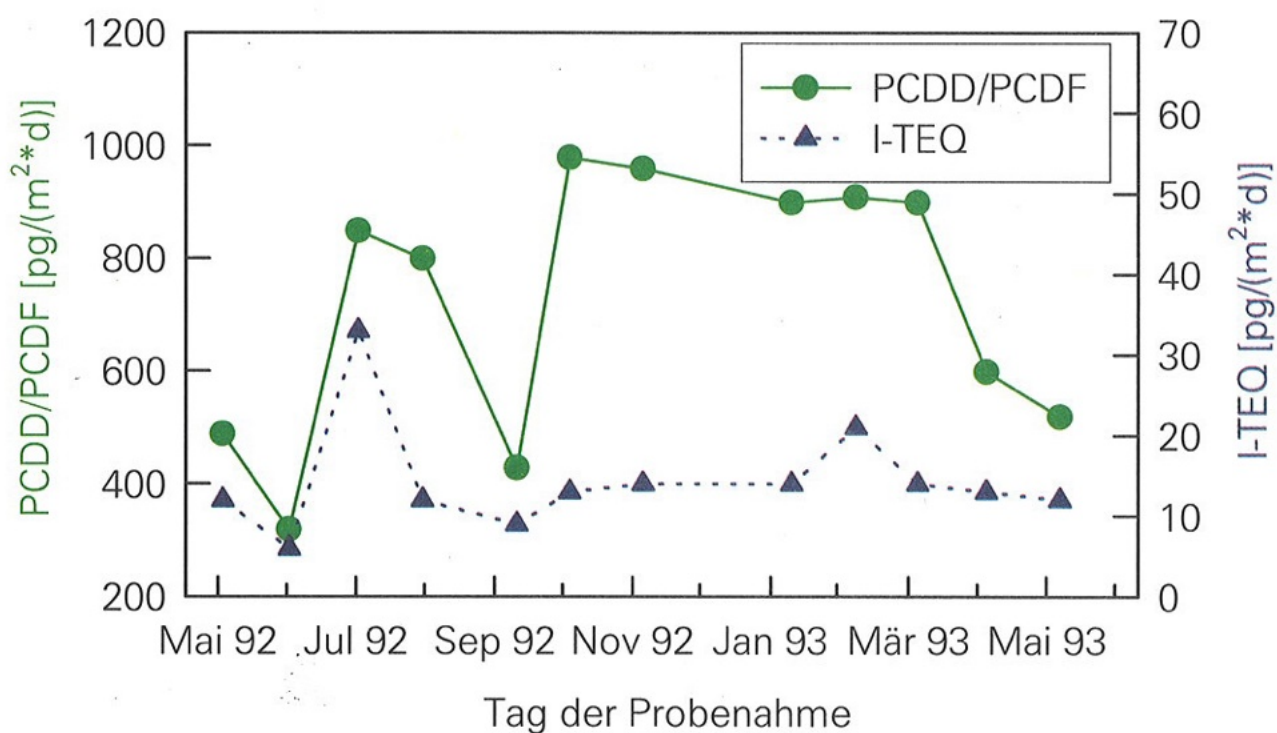


Abb. 51: Jahresgang der PCDD/PCDF-Konzentration und des I-TEQ (inkl. $\frac{1}{2}$ NWG) in Staubniederschlag an der Meßstation Frankfurt-Griesheim

Tab. 54: Gebietsmittelwerte der I-TEQ-Werte in Staubbiederschlag an der Station Kirberg in ($\text{pg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$) bei unterschiedlicher Berücksichtigung der Nachweisgrenze (NWG).

Probenahmeende	I-TEQ ohne NWG	I-TEQ mit NWG	I-TEQ mit halber NWG
22.05.92	1	8	4
17.06.92	1	6	4
17.07.92	3	5	4
17.08.92	1	5	3
21.09.92	3	4	4
19.10.92	4	5	5
17.11.92	4	5	4
21.01.93	7	9	8
18.02.93	1	5	3
17.03.93	3	4	4
14.04.93	1	4	2
18.05.93	2	4	3

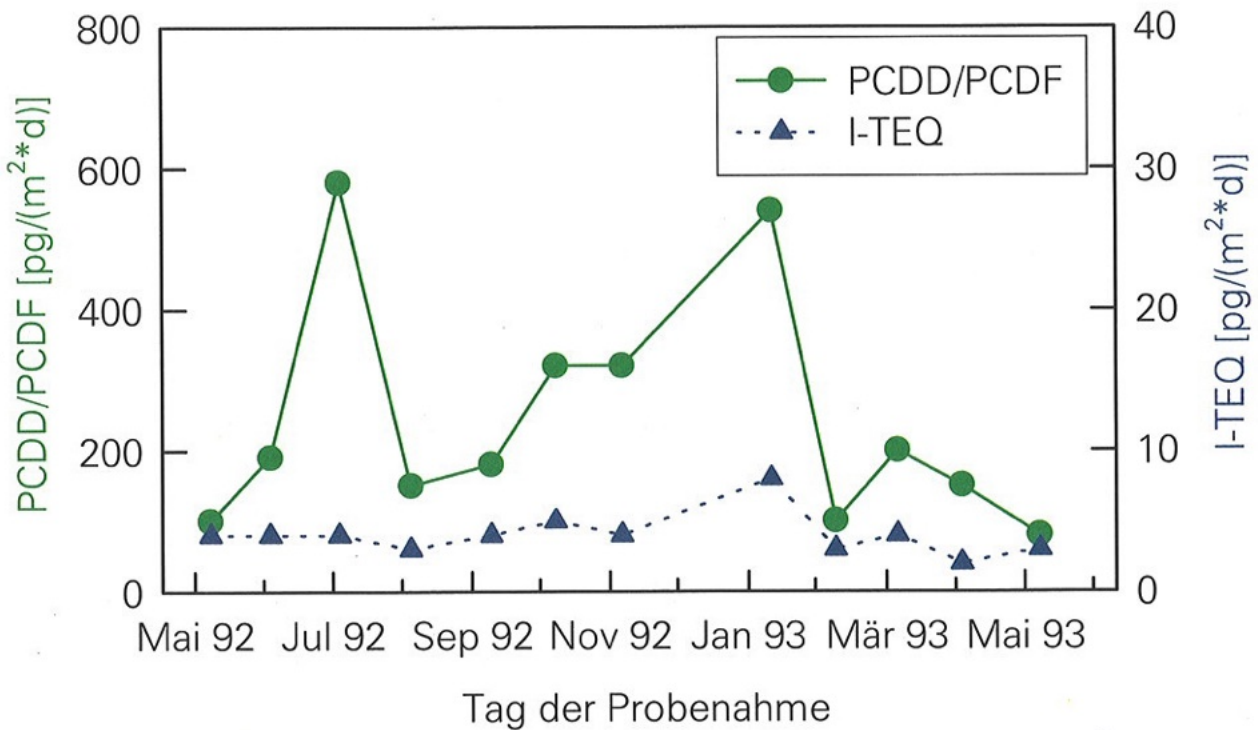


Abb. 52: Jahrgang der PCDD/PCDF-Konzentration und des I-TEQ (inkl. $\frac{1}{2}$ NWG) in Staubbiederschlag an der Meßstation Kirberg

Bei Konzentrationen unter oder in der Nähe der Nachweisgrenze ist der Verlauf der I-TEQ-Werte nicht mehr synchron zu dem der PCDD/PCDF-Konzentration. Je nach Berücksichtigung der Nachweisgrenze ergeben sich in diesem Fall teilweise sehr unterschiedliche TEQ-Werte (siehe Tab. 55).

Tab. 55: I-TEQ-Werte in Schwebstaub an der Station Crumstadt in (fg/m³) bei unterschiedlicher Berücksichtigung der Nachweisgrenze (NWG).

Probenahmeende	I-TEQ ohne NWG	I-TEQ mit NWG	I-TEQ mit halber NWG
25.05.92	8	10	9
11.06.92	7	8	8
28.06.92	5	7	6
15.07.92	23	25	24
31.07.92	13	13	13
18.08.92	12	13	13
04.09.92	25	26	25
21.09.92	15	17	16
08.10.92	32	36	34
25.10.92	34	34	34
11.11.92	25	27	26
28.11.92	72	72	72
15.12.92	188	188	188
08.01.93	65	65	65
25.01.93	34	36	35
13.02.93	53	54	54
28.02.93	49	51	50
16.03.93	45	46	46
01.04.93	46	49	48

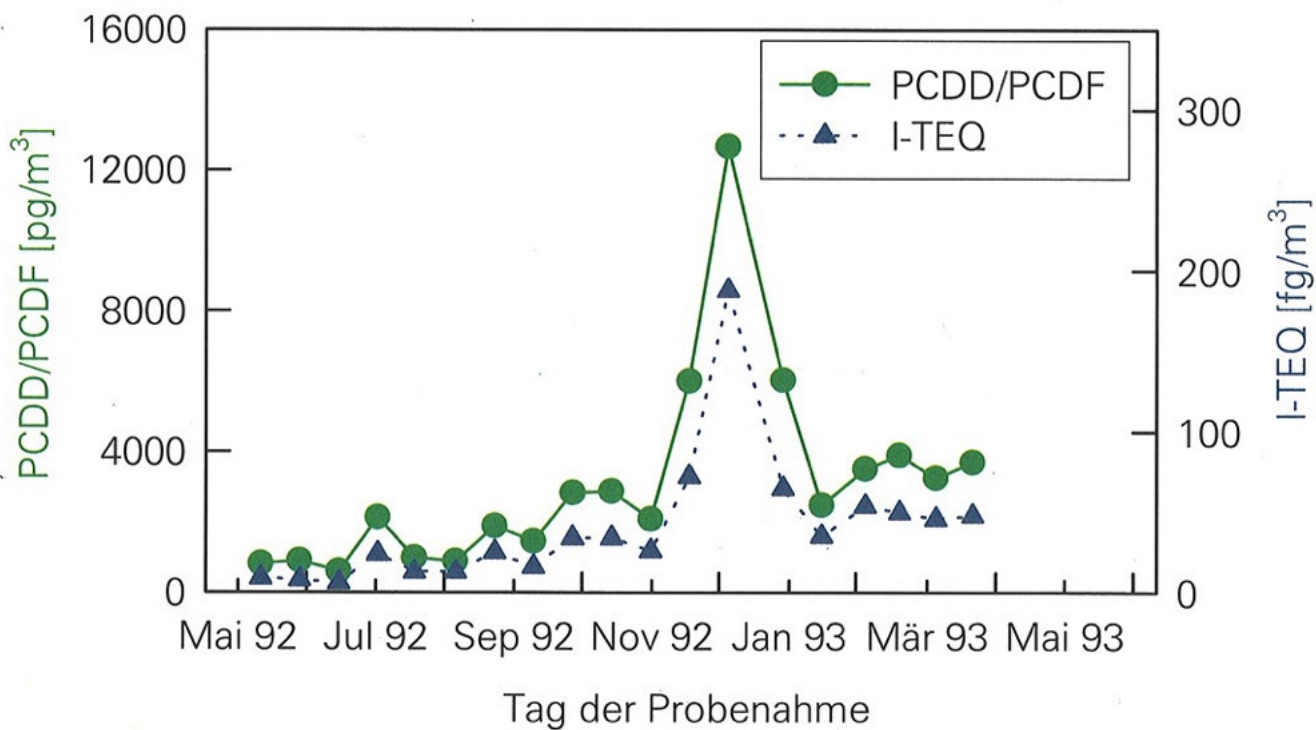


Abb. 53: Jahresgang der PCDD/PCDF-Konzentration und des I-TEQ (inkl. ½ NWG) in Schwebstaub an der Meßstation Crumstadt

Tab. 56:

I-TEQ-Werte in Schwebstaub an der Station Frankfurt-Griesheim in (fg/m³) bei unterschiedlicher Berücksichtigung der Nachweisgrenze (NWG).

Probenahmeende	I-TEQ ohne NWG	I-TEQ mit NWG	I-TEQ mit halber NWG
25.05.92	16	18	17
11.06.92	12	13	13
28.06.92	15	16	16
15.07.92	36	36	36
31.07.92	25	25	25
18.08.92	38	38	38
04.09.92	55	57	56
21.09.92	56	58	57
08.10.92	30	33	32
25.10.92	56	57	57
11.11.92	39	41	40
28.11.92	81	84	83
15.12.92	192	192	192
08.01.93	167	167	167
25.01.93	99	104	101
13.02.93	127	127	127
28.02.93	78	78	78
16.03.93	89	89	89
01.04.93	97	99	98

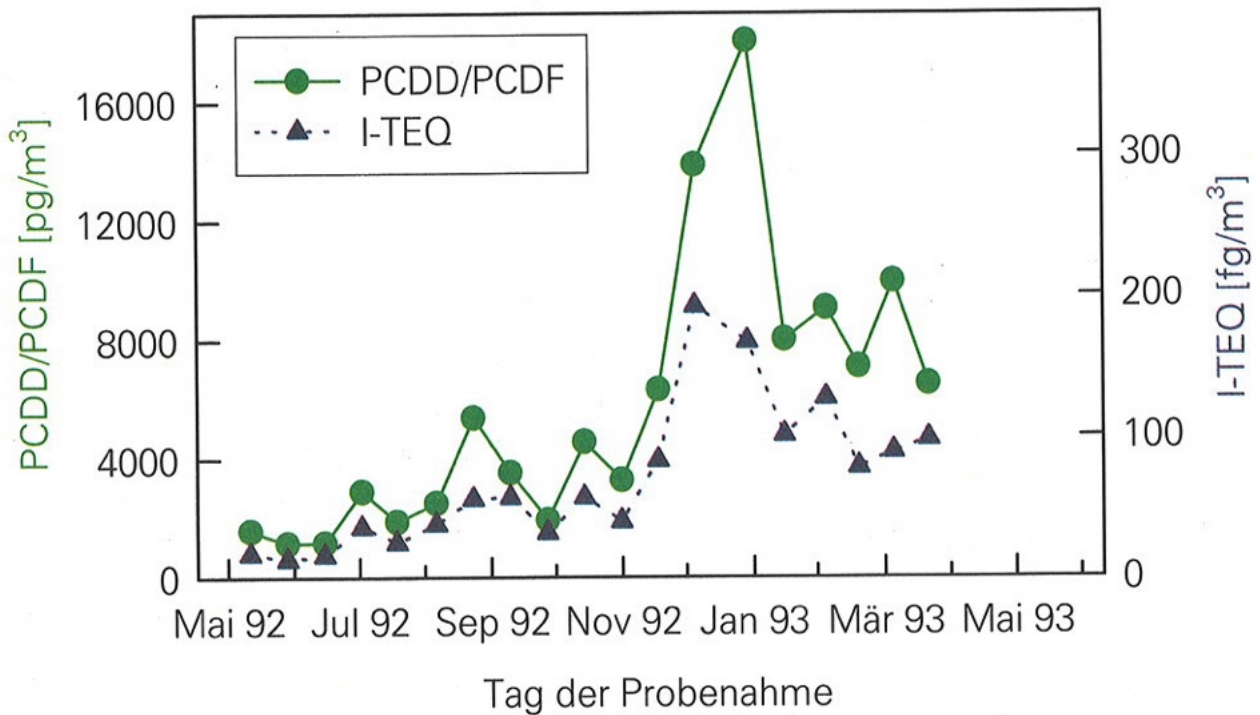


Abb. 54:

Jahrgang der PCDD/PCDF-Konzentration und des I-TEQ (inkl. 1/2 NWG) in Schwebstaub an der Meßstation Frankfurt-Griesheim

Tab. 57: I-TEQ-Werte in Schwebstaub an der Station Kirberg in (fg/m³) bei unterschiedlicher Berücksichtigung der Nachweisgrenze (NWG).

Probenahmeende	I-TEQ ohne NWG	I-TEQ mit NWG	I-TEQ mit halber NWG
07.05.92	14	16	15
25.05.92	6	9	7
11.06.92	6	7	7
28.06.92	15	19	17
15.07.92	14	16	15
31.07.92	8	9	8
18.08.92	10	12	11
04.09.92	10	12	11
21.09.92	10	13	12
08.10.92	27	27	27
25.10.92	22	34	28
11.11.92	18	19	19
28.11.92	53	53	53
15.12.92	149	149	149
08.01.93	25	27	26
25.01.93	22	25	24
13.02.93	85	85	85
28.02.93	52	52	52
16.03.93	21	22	22
01.04.93	44	45	44

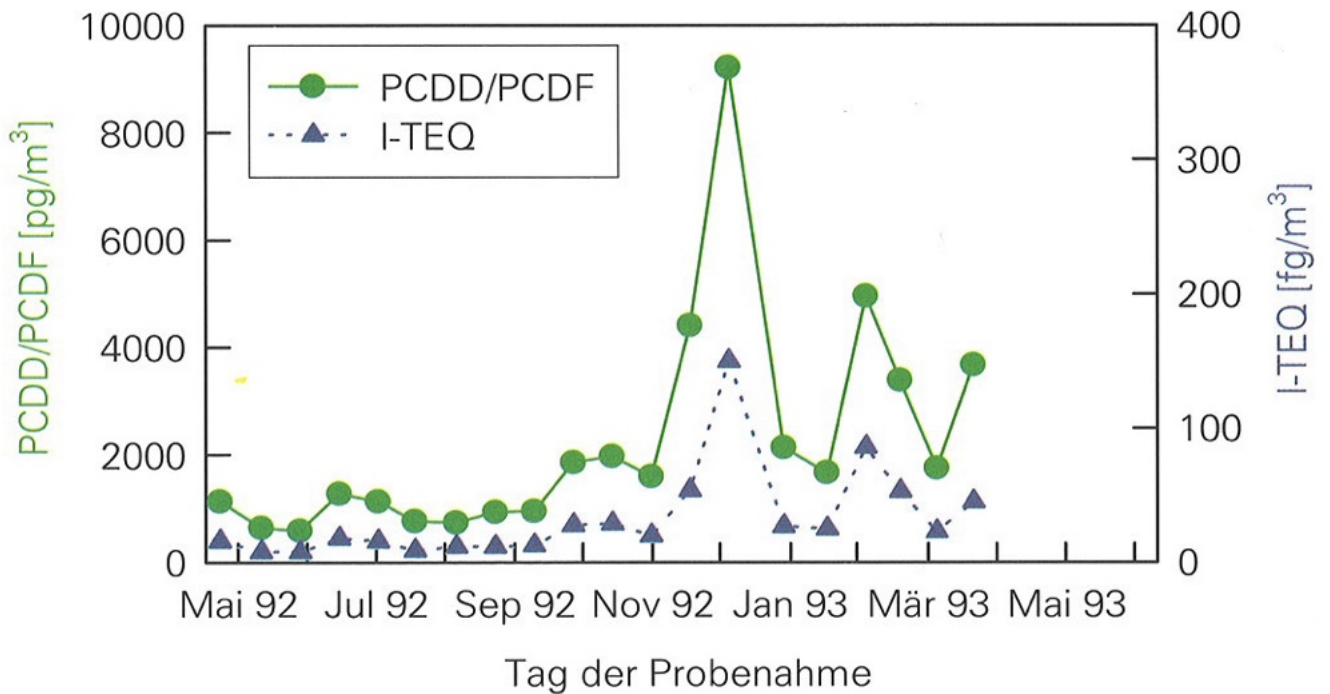


Abb. 55: Jahrgang der PCDD/PCDF-Konzentration und des I-TEQ (inkl. ½ NWG) in Schwebstaub an der Meßstation Kirberg

9.4.2.2 Bewertung der Immissionsmeßergebnisse

PCDD/PCDF-Ergebnisse von Staubniederschlag- und Schwebstaubmessungen liegen jeweils für die drei Standorte Crumstadt, Frankfurt-Griesheim und Kirberg vor. Der hier betrachtete Meßzeitraum ist identisch mit der Expositionszeit der Pflanzen, also von Mai 1992 bis April 1993. Die niedrigsten Dioxinkonzentrationen wurden an der Station Kirberg gefunden und die höchsten jeweils an den Stationen in Griesheim-Frankfurt. Der allgemein beschriebene Jahresgang für PCDD/PCDF mit höheren Konzentrationen im Winter und niedrigeren Werten im Sommer ist für die Schwebstaubmessungen besser ausgeprägt als für die Staubniederschlagsmessungen (siehe hierzu die Abbildung 56 und Abbildung 57). Insgesamt gesehen, laufen die beiden Meßreihen jedoch parallel. Der hohe Wert für Staubniederschlag im Juli 1992 in Griesheim-Frankfurt ist auffällig. Beim Schwebstaub wird diese extreme Abweichung von der Jahresganglinie nicht beobachtet, so daß wir daraus schließen, daß es sich um einen einmaligen Effekt handelt. Die Meteorologie liefert hierzu die Erklärung: Im Monat Juli 1992 gab es in Deutschland die beiden Wirbelstürme Vivian und Wiebke, die einen erhöhten Staubtransport von einer nahegelegenen Halde (mit dioxinkontaminiertem Material) und somit Schadstofftransport erklären. Die höchsten Schwebstaubkonzentrationen werden im Dezember und Anfang Januar gefunden; das Januarmaximum tritt auch beim Staubniederschlag auf (jedoch kaum merkbar), für den Monat Dezember liegen leider keine Werte vor.

Ebenfalls in den Jahren 1992/93 wurden in der Umgebung der Müllverbrennungsanlage Augsburg Immissionsmessungen durchgeführt (Swerev et al. 1995). Die Konzentrationen lagen im Sommer (Mai bis September) durchweg unter 25 fg I-TEQ/m^3 und erreichten im Januar Maximalwerte zwischen 80 und 250 fg I-TEQ/m^3 . Spätere Untersuchungen (1994/95) in der Umgebung der Müllverbrennungsanlage Burgkirchen (Bayern) ergaben einen ähnlichen Jahresverlauf, die Maximalkonzentration im Winter lag aber bei nur 51 fg I-TEQ/m^3 . Der zeitliche Verlauf der Dioxinkonzentrationen in der Luft war an allen Standorten weitgehend derselbe und gleicht dem Jahresgang der Schwebstaubkonzentrationen an den Stationen Crumstadt, Griesheim und Kirberg aus dem vorliegenden Untersuchungsprogramm (siehe Abbildung 57).

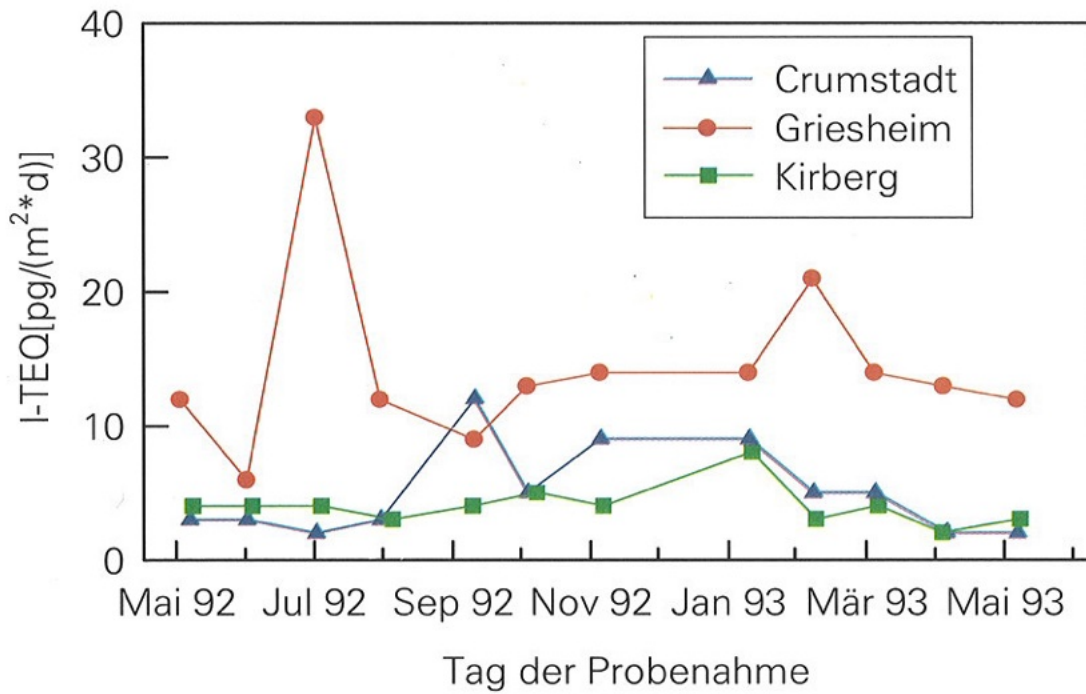


Abb. 56: Jahrgang der PCDD/PCDF (als pg I-TEQ/m² · d) im Staubniederschlag. I-TEQ-Werte mit Berücksichtigung der halben Nachweisgrenze.

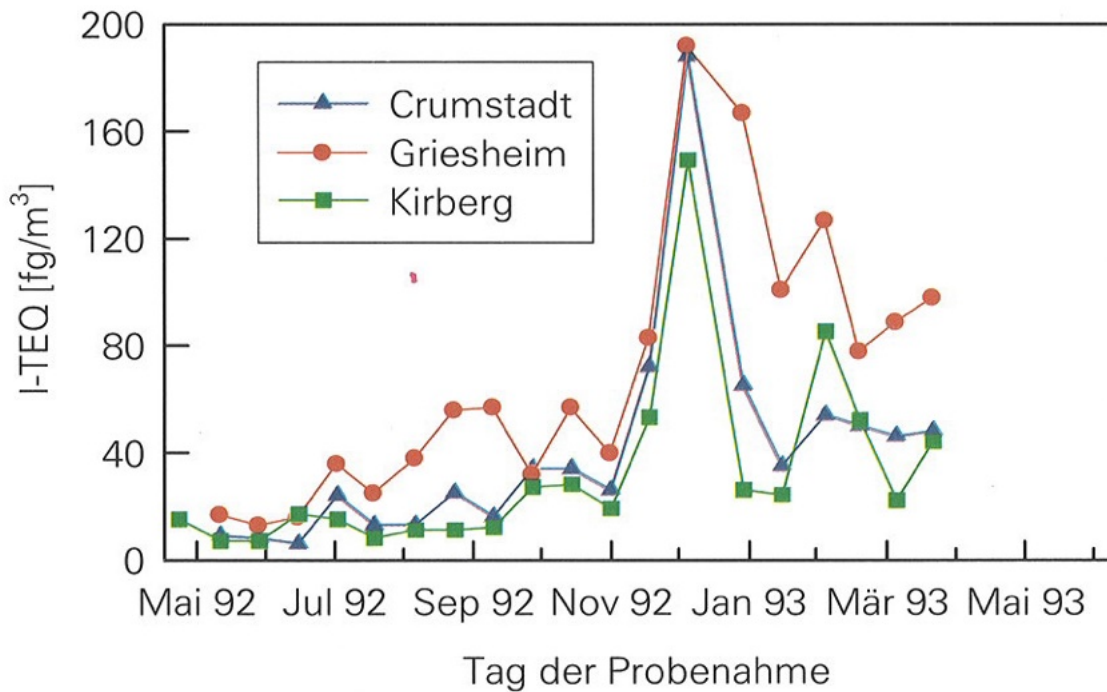


Abb. 57: Jahrgang der PCDD/PCDF (als fg I-TEQ/m³) im Schwebstaub. I-TEQ-Werte mit Berücksichtigung der halben Nachweisgrenze.

Zur Beurteilung der PCB-Immissionen werden einige Vergleichsdaten von Holoubek et al. (1990) aus der damaligen Tschechoslowakei herangezogen (Tab. 58).

Tab. 58: PCB-Immissionen (Summe PCB, ng/m³) - Vergleich von Werten aus Hessen und einer Region in Tschechien

<i>Standort</i>	<i>Summe PCB (Cl₃-Cl₉)</i>	<i>Quelle</i>
Biebesheim	0,661	HLfU (1993)
Crumstadt	0,431	HLfU (1993)
Frankfurt-Griesheim	1,075	HLfU (1993)
Frankfurt-Mitte	9,550	HLfU (1993)
Hanau	1,020	HLfU (1993)
Kirberg	0,624	HLfU (1993)
<i>Tschechoslowakei:</i>	<i>(Cl₃-Cl₈)</i>	
städtisches Wohn- und Industriegebiet mit Hausmüllverbrennungsanlage (6 Messungen)	7,6-23,1	Holoubek et al. (1990)
ländliches Gebiet, Vergleichsstation(4 Messungen)	0,2-1,4	Holoubek et al. (1990)
Kleinstadt, Kunststoffabrik mit Verbrennungsanlage (3 Messungen)	2,55-5,12	Holoubek et al. (1990)

Der Meßwert aus Frankfurt-Mitte liegt erwartungsgemäß höher und im Bereich der Vergleichsdaten aus einem städtischen Gebiet in Tschechien, während alle anderen PCB-Konzentrationen dem ländlich geprägten Gebiet vergleichbar sind.

Obwohl in der zitierten Untersuchung von Holoubek et al. keine nonachlorierten PCB untersucht wurden, sind die Immissionskonzentrationen durchaus vergleichbar. Aufgrund der sehr geringen Flüchtigkeit nonachlorierter Biphenyle, sind in der Atmosphäre diese Verbindungen nur selten nachweisbar und tragen zum gesamten PCB-Gehalt kaum bei.

9.5 Bodenproben

Die Analyse der vier Bodenproben auf organische Schadstoffe sind in Tab. 59 zusammengefaßt. Bei Berücksichtigung der Nachweisgrenze (NWG) zur Berechnung des Toxizitätsäquivalents (TEQ) ergeben sich für die PCDD/PCDF geringfügig höhere Gehalte.

Da neben der Summenbestimmung Tri- bis Decachlorbiphenyle auch die Verbindungen PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 bestimmt wurden, kann daraus gemäß einer Vorschrift des DIN der PCB-Gesamtgehalt durch Multiplikation der Summe dieser sechs Verbindungen mit dem Faktor fünf ermittelt werden. Die Berechnung des PCB-Gesamtgehaltes in den Bodenproben mit der DIN-Methode würde zu einer Überschätzung des tatsächlichen Gehaltes um das 1,5 bis 3fache führen (siehe Tab. 59).

Tab. 59: Gehalte an organischen Schadstoffen in den Böden

<i>Substanz/Dimension</i>	<i>Standort- erde I</i>	<i>Standort- erde II</i>	<i>Standort- erde III</i>	<i>Standort- erde IV -</i>	<i>Einheits- erde</i>
BGA-TEQ (ng/kg)	1,44	2,89	26,78	1,71	1,04
I-TEQ (ng/kg)	1,43	2,71	23,92	1,64	0,98
I-TEQ inkl. ½ NWG (ng/kg)	1,54	2,81	23,92	1,75	1,12
Summe Tri-DecaCB (µg/kg)	4,65	7,15	240,24	2,83	2,22
Summe 6 PCB (µg/kg)	1,86	2,86	70,56	1,23	0,83
Summe PCB nach DIN (µg/kg)	9,30	14,30	352,80	6,15	4,15
HCB (µg/kg)	0,68	2,20	43,57	2,26	0,28
PCP (µg/kg)	0,4	<0,3	3,6	0,5	0,4
Summe PAK (EPA) (mg/kg)	0,08	0,14	5,98	0,20	0,05

Die Standorterden I bis IV weisen in fast allen Fällen (außer PCP in Standorterde II) höhere Gehalte an organischen Verunreinigungen auf als die verwendete Einheitserde. Nur die Standorterde III kann jedoch als belastet eingestuft werden, die Gehalte in den anderen Proben bewegen sich im Bereich der ubiquitären Hintergrundbelastung.

9.5.1 PCDD/PCDF-Gehalte in Böden von Dauerbeobachtungsflächen

An drei Standorten - Biebesheim, Allmendfeld und Eschollbrücken - wurden im Jahr 1992 Sonderuntersuchungen durch das Hessische Ministerium für Landesentwicklung, Wohnen, Landwirtschaft, Forsten und Naturschutz durchgeführt. Beim Standort Biebesheim handelt es sich um ein Überflutungsgebiet des Rheins. In diesem Programm wurde auf Schwermetalle, polycyclische Kohlenwasserstoffe (PAK), Chlororganika, polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) analysiert.

Die kongenerenspezifischen Ergebnisse der Dioxinanalysen von den Dauerbeobachtungsflächen an den drei Standorten - Biebesheim, Allmendfeld und Eschollbrücken - die im Jahr 1992 durchgeführt wurden, sind im Teil B des Berichtes enthalten. In Tab. 60 werden diese nochmals zusammengefaßt. Die Proben wurden den Bodenhorizonten entsprechend genommen. Es zeigt

sich, daß die Werte in allen Bodenhorizonten am Standort Allmendfeld sehr niedrig liegen (Wertebereich: 0,36-1,11 ng I-TEQ/kg TS) und die Konzentrationen in allen anderen Proben der Standorte Biebesheim (Wertebereich: 29,2-85,2 ng I-TEQ/kg TS) und Eschollbrücken (7,8 und 17,3 ng I-TEQ/kg TS) erhöht sind. Der Wert für 10-20 cm Tiefe in Eschollbrücken beträgt jedoch nur 0,3 ng I-TEQ/kg TS. Die Konzentrationen der Auflage (= Litter) sowohl in Allmendfeld wie auch in Biebesheim sind niedrig und weisen auf geringe atmosphärisch bedingte Neueinträge hin. Dies bedeutet, daß die Immissionsbelastung - gasförmig und partikelgebunden - ebenfalls niedrig sein muß.

Tab. 60: PCDD/PCDF an den drei Standorten der Bodendauerbeobachtungsflächen, Probenahmedatum: 11/1992. Alle Angaben in (ng/kg TS)
Berechnung der I-TEQ unter Einbeziehung der vollen Nachweisgrenze; Bodentiefe (cm), L = Litter = Auflage

<i>Allmendfeld</i>	<i>P1 0-30</i>	<i>P2 30-45</i>	<i>P3 45-70</i>	
Σ PCDD	46	18,3	4,3	
Σ PCDF	37,2	14,3	n.n.	
Σ PCDD/PCDF	83,2	32,6	4,3	
I-TEQ	1,11	0,65	0,36	
<i>Biebesheim</i>	<i>P 8 L=2cm</i>	<i>P13 0-5</i>	<i>P12 5-15</i>	
Σ PCDD	94,7	4570	6336	
Σ PCDF	102,3	1120	1886	
Σ PCDD/PCDF	197	5690	8222	
I-TEQ	2,36	24	58,8	
<i>Biebesheim</i>	<i>P11 20-30</i>	<i>P10 30-40</i>	<i>P9 45-60</i>	
Σ PCDD	4033	1252	178	
Σ PCDF	1324	1488	1911	
Σ PCDD/PCDF	5357	2740	2089	
I-TEQ	63,8	29,2	85,2	
<i>Eschollbrücken</i>	<i>P4 L=3cm</i>	<i>P5 Of/Oh =3/5</i>	<i>P6 0-5</i>	<i>P7 10-20</i>
Σ PCDD	68,8	557,7	262,1	5,3
Σ PCDF	67,7	503,6	247,1	4,2
Σ PCDD/PCDF	136,5	1061,3	509,2	9,5
I-TEQ	2,18	17,31	7,77	0,30

An den Standorten Biebesheim und Eschollbrücken liegen die Dioxinkonzentrationen im Litter (= Auflage) jeweils bei ca. 2 ng I-TEQ/kg TS; die darunterliegenden Bodenhorizonte weisen jedoch teilweise Gehalte auf, die über denen für Deutschland als typisch bezeichneten Konzentrationen liegen. Beim Standort Biebesheim muß jedoch die Herkunft des Bodens berücksichtigt werden: es handelt sich hierbei um einen Boden, der im Überflutungsbereich des Rheins liegt.

Wie in vielen Untersuchungen gezeigt werden konnte, sind Flußsedimente stark mit PCDD/PCDF verunreinigt. Die höheren, in tieferen Schichten gefundenen PCDD/PCDF-Konzentrationen sind daher nicht durch vertikale Verlagerung der PCDD/PCDF von der Bodenoberfläche verursacht, sondern durch in der Vergangenheit stattgefundene Überflutungen. Untersuchungen an Sedimentkernen von Seen und Flüssen zeigen oftmals eine zeitabhängige Schichtung der Dioxinkonzentrationen; in allen Proben wurde festgestellt, daß ein Rückgang der Gesamtkonzentrationen seit etwa Mitte der 70er Jahre eingesetzt hat. Eine Altersdatierung der

hier untersuchten Böden wurde nicht vorgenommen. Aufgrund der Bearbeitung des Bodens ist allerdings auch nicht zu erwarten, daß eine Schichtung vorliegt. Interessanterweise verschiebt sich das PCDD:PCDF-Verhältnis in den Proben mit zunehmender Horizonttiefe auf die Seite der PCDF; dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die vom Oberrhein her bekannte chemische Industrie mit ihren hohen PCDF-Kontaminationen, verursacht durch die Chloralkalielektrolyse, bis in den Biebesheimer Raum nachgewiesen werden kann. Für den Standort des Bodens aus Biebesheim müßte gemäß der Richtlinien von BGA/UBA der Anbau auf landwirtschaftliche Produkte, die nur einen minimalen Dioxintransfer aufweisen, eingeschränkt werden (da es sich um einen Acker handelt, muß von einer Bearbeitungstiefe von 30 cm ausgegangen werden). Beim Boden in Eschollbrücken handelt es sich um einen ungestörten Boden; die verhältnismäßig starken Abnahmen der PCDD/PCDF-Konzentrationen von 17,3 auf 0,3 ng I-TEQ/kg TS mit zunehmender Tiefe lassen nicht annehmen, daß ein vertikaler Transport der PCDD/PCDF stattgefunden hat. Alle Proben haben in etwa denselben Anteil von PCDD:PCDF = 1:1.

9.5.2 Bewertung der Gehalte an Schwermetallen und organischen Schadstoffen in den Böden

Während die Bodenproben bei den Schwermetallen keine großen Unterschiede in den Konzentrationen zeigen (auch die Einheitserde hat für viele Elemente keine niedrigeren Gehalte als die Standorterden), so zeigen die Konzentrationen der organischen Schadstoffe deutliche Unterschiede. Für die meisten Organika ist die Einheitserde am geringsten belastet, jedoch meistens in derselben Größenordnung wie die Standorterden II-IV. Deutlich höhere Konzentrationen finden sich in der Standorterde I für alle organischen Substanzen. Erklärt werden können diese Gehalte durch die Tatsache, daß es sich bei diesem Boden um eine Entnahme aus einem Überflutungsgebiet handelt, wo generell höhere Schadstoffgehalte gefunden werden, da die Sedimente der Flüsse als Senken für organische lipophile Schadstoffe gelten.

Eine ausführliche Dokumentation der Schwermetall- und Dioxinbelastung der Böden Hessens wurde von Weidner (Hessisches Landesamt für Bodenforschung, HLFb 1989 und 1992) vorgenommen. Eine Beurteilung der Schadstoffbelastung der hessischen Böden findet sich im Zwischenbericht der Universität Bayreuth „Bewertung der vorhandenen Daten zur Darstellung der Umweltsituation im Raum Biebesheim (Fiedler et al. 1993). Hier wurde zusammengefaßt:

- Die Bodenbelastung mit Schwermetallen ist in der Region um Biebesheim aufgrund der verschieden belasteten Ausgangssubstrate sehr unterschiedlich. Die ermittelten Durchschnittswerte liegen außer für Blei unter dem hessischen Landesdurchschnitt und außer für Nickel und Arsen im Bereich der geogenen Schwermetallgehalte in der Bundesrepublik.
- Richtwertüberschreitungen (AbfklärV bzw. Kloke-Werte) in geringen Anteilen der untersuchten Proben wurden bei den Elementen Nickel, Zink, Vanadium, Arsen festgestellt.
- Die Konzentration an PCDD/PCDF in Böden rund um Biebesheim ist in zwei Bereichen deutlich erhöht. Die Belastungsschwerpunkte sowie deren Ursachen (Rheinüberflutung, HCH-Altlast) lassen sich relativ gut eingrenzen. Die ansonsten gefundenen Werte liegen

zwar leicht über den Vergleichswerten für Ackerböden in Baden-Württemberg aber im Bereich der anderen Bundesländer.

- Bei den übrigen persistenten organischen Schadstoffen läßt sich durch alle Stoffgruppen hindurch der Rheinüberflutungsbereich als Belastungsschwerpunkt lokalisieren. Die Gehalte an den übrigen Meßpunkten liegen meist im Bereich von Vergleichsmessungen für ländliche Gebiete.
- Deutlich erhöhte Konzentrationen - wenn auch unterhalb toxikologisch begründeter Richtwerte - sind für Hexachlorbenzol zu finden.

Die Dioxingehalte in den Böden werden nachfolgend genauer diskutiert: Im Raum Biebesheim wurden die in Tab. 61 zusammengestellten PCDD/PCDF-Gesamtgehalte von Böden gemessen. Für alle Standorte (die nicht mit den Stationen des Biomonitoring-Programms übereinstimmen) wurden die obersten 20, 25, 30, 35 oder 40 cm des Bodens untersucht, für einige Standorte zusätzlich eine Probe der obersten 2 cm.

Für die Mittelwertbildung wurden die Spitzenwerte nicht berücksichtigt. Diese sind nicht auf eine allgemeine Hintergrundbelastung mit Immissionen zurückzuführen, sondern auf räumlich begrenzte Kontaminationsquellen, nämlich die Rheinüberflutung (Standorte 135 und 144) bzw. HCH-Altlasten (Standorte 9, 15 und 138). Von diesen Ausnahmen abgesehen, besitzen die meisten Böden im Raum Biebesheim PCDD/PCDF-Gesamtgehalte von weniger als 5 ng TEQ/kg Trockenmasse und können nach den Richtlinien des BGA somit uneingeschränkt landwirtschaftlich genutzt werden.

Die Bodengehalte in Tab. 61 wurden wie die Pflanzengehalte statistisch ausgewertet. Ohne die Spitzenwerte sind die Daten normalverteilt, wobei der entsprechende Chi-Quadrat-Test nach Kreyszig (1985) bei lediglich elf Proben aus den oberen 0-2 cm kein absolut sicheres Ergebnis liefern kann. Die beiden Mittelwerte (3,06 und 2,75 ng/kg TS) sind nicht signifikant verschieden.

Tab. 61: PCDD/PCDF-Gesamtgehalte von Böden im Raum Biebesheim (ng I-TEQ/kg TS)

<i>Kennwert</i>	<i>Profiltiefe 0-20/25/30/35/40 cm</i>	<i>Profiltiefe 0-2 cm</i>
Probenumfang	22	11
Mittelwert	3,06	2,75
Standardabweichung	1,42	0,80
Median	3,0	2,6

Zur weiteren Beurteilung der Situation im Raum Biebesheim sind in Tabelle 62 und Tabelle 63 einige PCDD/PCDF-Gesamtgehalte als Toxizitätsäquivalente (I-TEQ) von Böden aus anderen Regionen zusammengestellt. Die Untersuchungen wurden nach den Nutzungen Grünland und Acker aufgeteilt.

Angesichts dieser Vergleichsdaten läßt sich festhalten, daß die im Raum Biebesheim untersuchten Ackerböden keine außergewöhnlich hohen immissionsbedingten PCDD/PCDF-Belastungen aufweisen, sondern im Erwartungsbereich gering immissionsbelasteter Ackerböden liegen (Tab. 62).

Tab. 62: PCDD/PCDF-Gesamtgehalte in Grünland (ng I-TEQ/kg TS)

<i>Untersuchungsgebiet</i>	<i>Probenanzahl</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Median</i>	<i>Literatur</i>
Nordrhein-Westfalen	97	6	5	MURL 1991 Brusske et al. 1991
Niedersachsen	30	4	2	Müller et al. 1992
Baden-Württemberg	39	0,7	0,4	LfU-BW 1993
Hamburg	7	14	6	BAGS 1993
Bundesweit				BLAG 1992
Ländlicher Raum	95	3		
Verdichtungsräume	223	3,8		

Tab. 63: PCDD/PCDF-Konzentrationen in Ackerböden (ng I-TEQ/kg TS)

<i>Untersuchungsgebiet</i>	<i>Probenanzahl</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Median</i>	<i>Literatur</i>
Nordrhein-Westfalen	25	4,5		UBA 1992
Niedersachsen	38			Müller et al. 1992
Ballungsraum		2,3		
Ländlicher Raum		1,4		
Baden-Württemberg	40	1,5	1,0	LfU-BW 1993
Hamburg	33	30 11	16	Freie und Hansestadt Hamburg 1993, UBA 1992
Bayern	120	< 0,5-25		LfU-Bayern 1992
Bundesweit				BLAG 1992
Ländlicher Raum	178	2		
Verdichtungsräume	98	2,8		

9.6 Statistische Auswertung und Bewertung der Ergebnisse aus dem Biomonitoring-Programm

9.6.1 Methoden

Zur Beurteilung wurde im vorangegangenen Kapitel die Höhe der Schadstoffkonzentrationen im Raum Biebesheim mit anderen Regionen verglichen.

Daneben ist die Identifizierung möglicher räumlicher und zeitlicher Muster der Schadstoffbelastung im Raum Biebesheim ein wichtiges Kriterium zur Erfassung der Immissionsituation. Für ausgewählte organische Verunreinigungen - PCDD/PCDF, PCB und PAK - werden zwei Methoden vorgestellt, mit denen das Auftreten bestimmter Schadstoffmuster statistisch untersucht werden kann.

9.6.2 Clusteranalyse

Allgemein ist die Clusteranalyse ein halbquantitatives statistisches Verfahren, das die Elemente eines Datensatzes nach ihrer Ähnlichkeit gruppiert (Backhaus et al. 1989).

Auf das Biomonitoring-Programm Biebesheim übertragen bedeutet dies, daß die Schadstoffzusammensetzung (nicht der absolute Gehalt) der Proben an den einzelnen Meßpunkten (Stationen) miteinander verglichen werden kann. Die Clusteranalyse berücksichtigt die relative Ähnlichkeit der Proben und sortiert sie nach zunehmender Ungleichheit. Bei diesem Sortierungsprozeß können ganze Gruppen (= Cluster) von Meßpunkten einander sehr ähnlich sein, während andere Meßpunkte zu einer anderen Gruppe vereinigt werden. An Hand der Zusammensetzung der Gruppen von Meßpunkten können mögliche räumliche oder zeitliche Ähnlichkeiten erkannt werden. Das Ausmaß der (Un-) Ähnlichkeit zwischen Meßpunkten kann durch das Distanzmaß (um so größer, je verschiedener die Meßwerte) quantifiziert werden. Als Distanzmaß wurde die sogenannte quadrierte Euklidische Distanz verwendet, also die Summe der quadrierten Differenzen der einzelnen Variablenwerte zwischen zwei Stationen.

Die vorgestellten Clusteranalysen wurden mit dem Statistik-Programm SPSS/PC+ (SPSS 1986) durchgeführt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in sogenannten Dendrogrammen (= Baumdiagramm), wo Stationen mit ähnlichen Schadstoffmustern zu einer Gruppe verbunden werden (Abbildung 58 und Abbildung 59). Auf der Abszisse gibt eine Skala von 0 bis 25 die relative Abweichung zwischen den Stationen an. Je weiter man auf dieser Skala nach rechts gehen muß, um zwei Stationen durch die Äste des Dendrogramms verbinden zu können, um so stärker unterscheiden sich diese beiden Stationen.

9.6.3 Parameter für die statistische Auswertung

Ähnlichkeitsvergleiche in der Schadstoffzusammensetzung der Proben wurden für die folgenden Stoffgruppen durchgeführt:

- Schwermetalle,
- PCDD/PCDF (Homologen- und Kongenerenmuster),
- Polychlorierte Biphenyle (Homologen- und Kongenerenmuster),
- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.

Grundsätzlich ist bei Clusteranalysen darauf zu achten, daß die einzelnen Variablen etwa gleich stark gewichtet werden. Wenn man beispielsweise bei Schwermetall-Clusteranalysen mit den gemessenen Pflanzengehalten (für alle Metalle in der gleichen Einheit: mg/kg) rechnen würde, kämen die Unterschiede zwischen den Gruppen praktisch nur durch Fe, Mn und Zn (die stets in den höchsten Konzentrationen vorliegen) zustande, während bei den restlichen, geringer konzentrierten Metallen selbst deutliche Unterschiede zwischen einzelnen Stationen keinen Einfluß auf das Ergebnis der Clusteranalyse hätten.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden zunächst die Meßwerte der Schwermetalle normalisiert. Dazu wurde die Formel

$$X_i = \frac{x_i - \bar{x}_i}{S_i}$$

verwendet. Das heißt, vom ursprünglichen Meßwert x_i für ein bestimmtes Metall i wird der Mittelwert \bar{x}_i über alle Stationen subtrahiert und durch die Standardabweichung S_i des analysierten Elements aus allen Meßwerten der Stationen dividiert.

Auf diese Weise erhält man für jedes Metall neue Werte X_i mit dem Mittelwert 0 und der Standardabweichung 1 über alle Stationen. Unter der Annahme, daß sich die relativen Abweichungen innerhalb der einzelnen Elemente nicht wesentlich unterscheiden, liegen die neuen Werte für alle Metalle in den gleichen Größenordnungen und können somit in der Clusteranalyse verwendet werden.

Bei den organischen Schadstoffen wurden nicht die absoluten Konzentrationen, sondern die Konzentrationsverhältnisse einzelner Verbindungen im Verhältnis zum Gesamtgehalt einer Stoffklasse berechnet. Damit können unabhängig von der Konzentrationshöhe mögliche Gemeinsamkeiten in den Immissionsmustern an verschiedenen Stationen erkannt werden.

Für die Stoffgruppe der PCDD und PCDF wurden die folgenden Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Chlorierungsgrade von tetra bis octa (Homologe) zum Gesamtgehalt (ergibt zehn relative Konzentrationen)

$$\frac{Cl4DD}{\text{Summe PCDD}} \text{ , , , , } \frac{Cl8DD}{\text{Summe PCDD}} ; \frac{Cl4DF}{\text{Summe PCDF}} \text{ , , , , } \frac{Cl8DF}{\text{Summe PCDF}}$$

und die Konzentrationsverhältnisse der 2,3,7,8-substituierten Kongenere von tetra bis octa zum jeweiligen Chlorierungsgrad betrachtet (ergibt 17 relative Konzentrationen).

$$\frac{2,3,7,8 - Cl_4DD}{Cl_4DD} \text{ , , , , } \frac{Cl_8DD}{Cl_8DD} \text{ , } \frac{2,3,7,8 - Cl_4DF}{Cl_4DF} \text{ , , , , } \frac{Cl_8DF}{Cl_8DF}$$

Für die Stoffgruppe der PCB wurde der relative Anteil einzelner Chlorierungsgrade (Cl_xCB) am PCB-Gesamtgehalt Tetra bis Heptachlorbiphenyle (ergibt vier Verhältnisse)

$$\frac{Cl_4CB}{\text{Summe}(Cl_4CB - Cl_7CB)} \text{ , , , , } \frac{Cl_7CB}{\text{Summe}(Cl_4CB - Cl_7CB)}$$

und der relative Anteil der Kongenere PCB 52, 101, 105, 138, 153 und 180 am jeweiligen Chlorierungsgrad ermittelt (ergibt sechs Verhältnisse):

$$\frac{PCB 52}{\text{Summe } Cl_4CB} \text{ , , , , } \frac{PCB 180}{\text{Summe } Cl_7CB}$$

Für die Stoffgruppe der PAK berechnet sich der Anteil einzelner Verbindungen am PAK-Gesamtgehalt (maximal 22 Verhältnisse) durch:

$$\frac{Naphthalin}{\text{Summe PAH}} \text{ , , , , } \frac{Anthanthren}{\text{Summe PAH}}$$

Durch diese Umformungen liegen die Werte für alle relativen Konzentrationen zwischen 0 und 1, entsprechend ihrem prozentualen Anteil an der jeweiligen Summe. Nur wenn organische Schadstoffe aus verschiedenen Stoffklassen als Variablen in die Clusteranalyse eingingen, mußte auf die oben für die Schwermetalle beschriebene Standardisierungsmethode zurückgegriffen werden (vgl. Abschnitt 9.6.5.5).

9.6.4 Korrelationsrechnungen

Bei der Clusteranalyse können die Abweichungen zwischen den einzelnen Stationen nur in relativen Einheiten angegeben werden. Das kann unter Umständen Abweichungen (oder auch Ähnlichkeiten) vortäuschen, die in Wirklichkeit gar nicht vorhanden sind.

Die Berechnung von Korrelationen ermöglicht dagegen eher absolute Aussagen über die Übereinstimmung verschiedener Datenkollektive. Es ist ein gebräuchliches Verfahren, um mögliche Zusammenhänge verschiedener Datensätze zu überprüfen und wurde auch in Veröffentlichungen der Hessischen Landesanstalt für Umwelt zur Analyse von Immissionsbelastungen in Hessen verwendet (HLfU 1993). Der Korrelationskoeffizient r kann Werte von -1 bis 1 annehmen, wobei die Übereinstimmung um so größer ist, je weiter sich r dem Wert 1 annähert. Mit weiteren statistischen Tests kann zusätzlich das Signifikanzniveau der Korrelation, d.h. die Irrtumswahrscheinlichkeit berechnet werden.

Beim Vergleich mehrerer Datensätze erhält man eine sogenannte Korrelationsmatrix (siehe z.B. Tab. 64), aus der man direkt die berechneten Korrelationskoeffizienten für jede Kombination

von zwei Stationen entnehmen kann. In der Diagonalen einer solchen Matrix hat r immer den Wert 1 (Station korreliert mit sich selbst).

Die Korrelationsrechnungen konzentrierten sich auf die PCDD/PCDF-Homologen- und Kongenerenprofile. Folgende Proben wurden miteinander verglichen:

- 24 Grünkohlproben aus dem Raum Biebesheim mit "Einheitserde";
2 Grünkohlproben von Referenzstandorten (Fürth, Gießen) mit "Einheitserde";
4 Grünkohlproben aus dem Raum Biebesheim mit "Standorterde"
- 24 Fichtennadelproben (März) aus dem Raum Biebesheim mit "Einheitserde";
2 Fichtennadelproben (März) von Referenzstandorten (Fürth, Gießen) mit "Einheitserde"
- Fichtennadelproben (März) aus dem Raum Biebesheim mit "Standorterde";
4 Fichtennadelproben (Oktober) aus dem Raum Biebesheim mit "Einheitserde";
1 nicht kontaminierte Fichtennadelprobe als Referenz
- 10 Grünkohlproben aus dem Flughafen-Meßprogramm (9 Stationen aus der Umgebung des Flughafens, eine Referenzprobe aus Wißmar bei Gießen)
- 18 Immissionsmeßwerte aus dem hessischen Meßprogramm (HLfU, 1993): jeweils Mittelwerte, Minimalwerte und Maximalwerte von den Stationen Biebesheim, Crumstadt, Frankfurt-Griesheim, Frankfurt-Mitte, Hanau und Kirberg
- 1 Bodenprobe "Einheitserde", die an allen Stationen verwendet wurde;
4 Bodenproben "Standorterde", die an den Stationen 2, 9, 15 und 17 neben der "Einheitserde" verwendet wurde.

9.6.5 Ergebnisse

9.6.5.1 Schwermetalle und Fluorid

Aus den Ergebnissen der Clusteranalyse lassen sich keine räumlichen Tendenzen ableiten, wenngleich teilweise räumlich benachbarte Stationen auch im Dendrogramm zu kleineren Gruppen zusammengefaßt wurden.

Insgesamt können aber keine starken räumlichen Abhängigkeiten im Untersuchungsgebiet gefunden werden. Unterstützt wird dies durch die Tatsache, daß der Waldstandort Fürth für keine der Pflanzenarten eine sehr auffällige Sonderstellung einnimmt. Ähnliches gilt für die mit gefilterter Luft behandelten Proben, auch wenn diese vor allem bei Weidelgras teilweise recht starke Abweichungen von den anderen Proben zeigen. Auch die Stationen 1, 2 und 3 (im Nordosten des Untersuchungsgebiets) finden sich relativ häufig am unteren Ende der Liste (z.B. Station 3 bei Weidelgras der 5. Exposition und Grünkohl).

Da sich nach den Daten von Grünhage (1993) für den Raum Biebesheim recht gleichmäßige und für eine ländliche Region mit Industrieinfluß nicht außergewöhnlich hohe Schwermetallgehalte ergeben, sind diese Abweichungen wohl eher auf zufällige Schwankungen als auf signifikante räumliche Tendenzen zurückzuführen.

9.6.5.2 Dioxine und Furane

Die statistische Auswertung der PCDD/PCDF-Muster stützt sich auf die Homologen- und Kongenerenverhältnisse. Berechnungen mit den Kongenerenverhältnissen sind unter Umständen günstiger, weil die 2,3,7,8-substituierten Kongenere weniger Abbaureaktionen unterliegen und dadurch stabilere Muster ergeben als die Homologenverhältnisse (Hagenmaier, 1993).

Für die hier durchgeführten Clusteranalysen und Korrelationsrechnungen sollten sowohl die Homologen- als auch die Kongenerenverhältnisse berücksichtigt werden. Uneingeschränkt möglich war dies allerdings nur mit den 10 Homologenverhältnissen. Bei den Grünkohlproben mußte auf das Verhältnis 1,2,3,4,6,7,8-Cl₇DF/Summe Cl₇DF verzichtet werden, da bei einigen Grünkohlproben (z.B. von den Stationen 5, 7, 8, 10, 15) höhere 1,2,3,4,6,7,8-Cl₇DF-Gehalte als Cl₇DF-Summengehalte bestimmt wurden¹. Die daraus resultierenden unsinnigen Verhältnisse (> 1) wurden nicht für die Rechnungen verwendet.

9.6.5.2.1 Homologen- und Kongenerenprofile von PCDD/PCDF in Grünkohl

Für die Grünkohlproben (insgesamt 40 aus den beiden Biomonitoring-Programmen Biebesheim und Flughafen Frankfurt) ergibt eine Clusteranalyse anhand der PCDD/PCDF-Homologen keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen räumlich benachbarten Stationen. Es fällt aber auf, daß sich die beiden Reinluftstationen Wißmar (Bezeichnung FAG 11 aus dem Flughafen-Programm Frankfurt) und vor allem Fürth stark von den anderen Standorten unterscheiden.

Die Korrelationsrechnungen bestätigen das Ergebnis der Clusteranalyse. Die Homologenprofile der meisten Grünkohlproben (sowohl aus dem Raum Biebesheim als auch vom Flughafen) stimmen sehr stark überein und die Korrelationskoeffizienten liegen fast immer über 0,95; d.h. eine Korrelation ist mit einer Wahrscheinlichkeit von mehr als 99,5 % vorhanden.

Der Vergleich mit den hier berechneten Korrelationskoeffizienten (Tab. 64) zeigt, daß die Ähnlichkeit zwischen den einzelnen Homologenprofilen mit hoher Wahrscheinlichkeit signifikant ist. Dies gilt selbst für die anhand des Dendrogramms scheinbar deutlich abweichenden Stationen, die mit den anderen Grünkohlproben immerhin meist mit $r > 0,9$ korreliert sind.

¹ Dieser scheinbare Widerspruch ist analytisch bedingt, da die Homologen auf einer anderen Säule bestimmt werden als die Einzelkongenere.

Tab. 64: Korrelationsmatrix der Homologenprofile der Grünkohlproben von den Stationen, die relativ stark von den anderen Grünkohlproben abweichen

	<i>Fürth</i>	<i>Wißmar</i>	<i>2</i>	<i>20</i>	<i>13</i>
Fürth	1,000	0,940	0,937	0,936	0,740
Wißmar	0,940	1,000	0,966	0,975	0,866
2	0,937	0,966	1,000	0,994	0,917
20	0,936	0,975	0,994	1,000	0,910
13	0,740	0,866	0,917	0,910	1,000

Insgesamt deuten die Homologenprofile also lediglich auf relativ geringfügige Unterschiede in den Immissionsbedingungen hin.

Die Clusteranalyse und vor allem die Korrelationsrechnungen zeigen, daß die Homologenprofile in Grünkohlproben, die am gleichen Standort, aber auf unterschiedlichem Bodenmaterial (Standort- oder Einheitserde) gewachsen sind, deutlich übereinstimmen (Tab 65).

Tab. 65: Korrelationskoeffizienten der Homologenprofile von jeweils zwei Grünkohlproben, die an vier Stationen sowohl auf Einheitserde als auch auf Standorterde gewachsen sind

Stationen	2/2a	9/9a	15/15a	17/17a
Korrelationskoeffizient	0,985	0,990	0,988	0,990

Das Bodenmaterial hat also keinen Einfluß auf die Akkumulation von PCDD/PCDF in Grünkohl und die gefundenen Muster können, dem Ziel des Biomonitoring-Programms entsprechend, auf Immissionsbelastungen zurückgeführt werden.

PCDD/PCDF-Kongenerenprofile in Grünkohl wurden ebenfalls mit einer Clusteranalyse (hier nicht dargestellt) und einer Korrelationsrechnung untersucht. Die Korrelationskoeffizienten liegen in allen Fällen über $r = 0,95$, so daß aus dem Kongenerenmuster keine räumliche Struktur der Immissionsbelastung ersichtlich ist.

9.6.5.2.2 Homologen- und Kongenerenprofile von PCDD/PCDF in Fichtennadeln

Abbildung 58 zeigt das Dendrogramm zur Clusteranalyse sämtlicher Fichtennadelproben anhand der PCDD/PCDF-Homologenprofile.

Im wesentlichen kann man in dem Dendrogramm zwei Hauptgruppen (Gruppe I mit Stationen 2a bis Fürth, Gruppe II mit Stationen 15 bis Referenzprobe) relativ gut voneinander trennen. Die Grenze zwischen diesen Gruppen verläuft zwischen den Stationen Fürth und der Station Nr. 15.

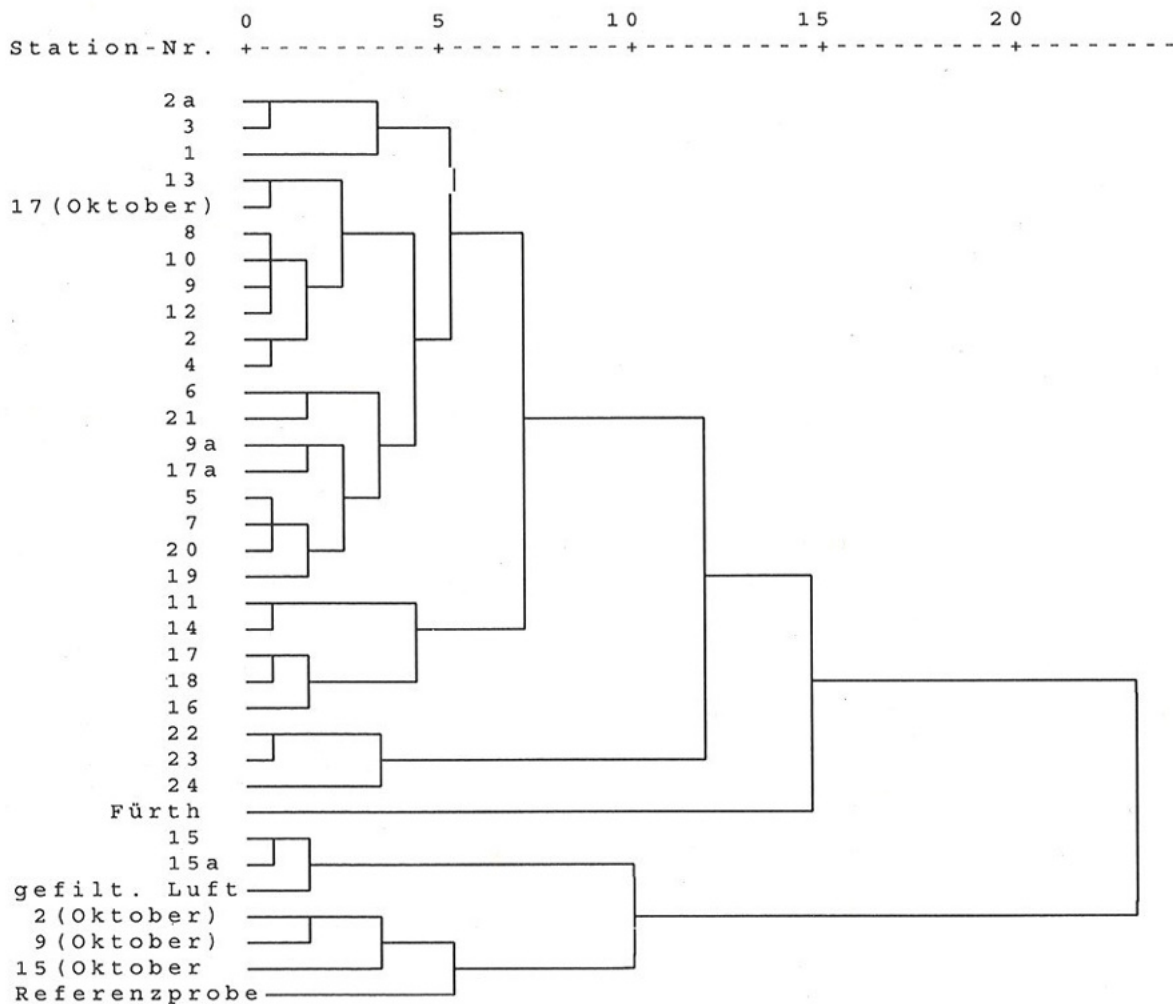


Abb. 58: Clusteranalyse der Meßstationen im Raum Biebesheim anhand der PCDD/PCDF-Homologenprofile der Fichtennadelproben

Es fallen folgende Punkte auf, die durch die Korrelationsrechnungen bestätigt werden: Einige im Gelände benachbarte Stationen liegen auch im Dendrogramm nahe zusammen: Stationen 8, 9, 10, 12; Stationen 16, 17, 18; Stationen 22, 23, 24. Eine eindeutige räumliche Tendenz läßt sich daraus allerdings nicht ableiten.

In Tab. 66 sind die Werte für r zwischen den einzelnen Stationen in der Gruppe II dargestellt. Man erkennt daran eine hohe Übereinstimmung der PCDD/PCDF-Homologenprofile.

Insgesamt stimmen - ähnlich wie die Grünkohlproben - die Fichtennadelproben stärker überein, als man anhand des Dendrogramms der Clusteranalyse vielleicht annehmen würde. Die Korrelationskoeffizienten liegen innerhalb der beiden Hauptgruppen über 0,9 und zwischen Proben aus verschiedenen Gruppen über 0,8, also in einem Bereich, wo man mit hoher Wahrscheinlichkeit signifikante Zusammenhänge zwischen den Homologenmustern annehmen kann.

Tab. 66: Korrelationsmatrix für die Stationen in der Gruppe II des Dendrogramms aus Abbildung 58

	15	15a	Gef. Luft	2(Okt.)	9(Okt.)	15(Okt.)	Referenz
15	1,000	0,997	0,994	0,976	0,947	0,974	0,984
15a	0,997	1,000	0,991	0,972	0,950	0,972	0,992
Gefilt. Luft	0,994	0,991	1,000	0,987	0,963	0,984	0,984
2 (Okt.)	0,976	0,972	0,987	1,000	0,988	0,985	0,977
9 (Okt.)	0,947	0,950	0,963	0,988	1,000	0,979	0,968
15 (Okt.)	0,974	0,972	0,984	0,985	0,979	1,000	0,968
Referenz	0,984	0,992	0,984	0,977	0,968	0,968	1,000

Die Unterschiede in den Korrelationskoeffizienten sind zu gering, um daraus auf räumliche Variabilitäten der Immissionssituation schließen zu können. Dieses Beispiel zeigt, daß man jede statistische Auswertung stets einer Plausibilitätsprüfung unterwerfen muß und die Ergebnisse kritisch betrachten sollte.

Ebenso wie bei Grünkohl hat auch bei den Fichten das Bodenmaterial keinen Einfluß auf die PCDD/PCDF-Homologenprofile; diese stimmen für die vier relevanten Standorte mit Korrelationskoeffizienten von über 0,96 deutlich überein.

Die Clusteranalyse anhand der Kongenerenprofile der Fichtennadeln erlaubt ebenfalls keine Rückschlüsse auf räumliche und zeitliche Immissionsmuster. Die nicht kontaminierten Fichtennadeln und der Waldstandort Fürth zeigen die stärksten Abweichungen von den übrigen Gruppen, doch wiederum erkennt man anhand der Korrelationsrechnungen, daß die Unterschiede nur geringfügig sind. Die Korrelationskoeffizienten der Referenz-Fichtennadeln mit den übrigen Fichtennadelproben liegen stets über 0,97.

9.6.5.2.3 Homologenprofile von PCDD/PCDF in Grünkohl und Fichtennadeln

Tab. 67 zeigt für die einzelnen Stationen die Korrelationskoeffizienten zwischen den PCDD/PCDF-Homologenprofilen der Grünkohl- und der Fichtenproben. Die Übereinstimmung ist - mit Ausnahmen - deutlich niedriger als innerhalb der beiden Pflanzenarten. Bei Werten von $r < 0,632$ besteht auf dem 95% Niveau keine Korrelation mehr.

Möglicherweise bewirken physiologische und ökologische Faktoren Unterschiede im Akkumulationsverhalten oder die unterschiedliche Vorbehandlung führt zu unterschiedlichen Homologenmustern.

Tab. 67: Korrelationskoeffizienten (r) zwischen den PCDD/PCDF-Homologenprofilen von Grünkohl und Fichtennadeln an jeweils gleichen Standorten

Station	1	2	3	4	5	6	7
r	0,800	0,895	0,734	0,867	0,802	0,696	0,783
Station	8	9	10	11	12	13	14
r	0,827	0,806	0,875	0,711	0,803	0,734	0,740
Station	15	16	17	18	19	20	Fürth
r	0,613	0,691	0,681	0,558	0,724	0,833	0,826
Station	Gefilterte Luft	21	22	23	24		
r	0,628	0,761	0,719	0,702	0,747		

Nur für drei der 26 Stationen ergab sich keine Korrelation auf dem 95 % Niveau zwischen den PCDD/PCDF-Homologenprofilen in Grünkohl und in den Fichtennadeln (in Tabelle 67 fettgedruckt). An den anderen Stationen erreichen die Korrelationskoeffizienten höhere Werte, bleiben aber durchweg unter $r = 0,9$.

9.6.5.2.4 Homologenprofile von PCDD/PCDF in Pflanzen und Immissionen

Da die Pflanzengehalte verschiedene Belastungen der Luft mit den untersuchten Schadstoffen widerspiegeln sollen, wurden durch Korrelationsrechnungen die PCDD/PCDF-Homologenprofile der Grünkohl- und Fichtenproben mit denen der Immissionen aus dem hessischen Meßprogramm (HLfU, 1993) verglichen. Insgesamt stimmen die Homologenprofile der Pflanzenproben und der Immissionen eher gering überein. Dies gilt insbesondere für Grünkohl, wo die Korrelationskoeffizienten nur in Ausnahmefällen Werte von 0,5 und mehr erreichen. Bei Fichtennadeln liegen die Korrelationskoeffizienten dagegen meist über 0,6.

Es fällt auf, daß für beide Pflanzenarten die Immissionen gerade mit denjenigen Proben bei weitem am stärksten übereinstimmen, deren Homologenprofile relativ deutlich von denen der anderen Proben abweichen und für die eine eher geringe Immissionsbelastung vermutet wurde. Bei Grünkohl sind dies die Stationen 2 und 20 sowie die Reinluftstationen Fürth und Wißmar, bei den Fichtennadeln Station 15 (mit Einheitserde und Standorterde), gefilterte Luft, die Oktoberproben und die Fichtennadel-Referenzprobe; die Korrelationskoeffizienten zwischen diesen Fichtennadelproben und den Immissionen liegen teilweise über 0,9.

Die Homologenmuster der Immissionsmeßstationen sind einander sehr ähnlich ($r > 0,9$). Für die innerhalb des Biomonitoring-Untersuchungsgebiets gelegenen Immissionsmeßstationen (Biebesheim, Crumstadt) wird daher keine stärkere Korrelation mit den Homologenprofilen der Pflanzen festgestellt als für die anderen drei Meßstationen (Frankfurt-Griesheim, Frankfurt-Mitte, Hanau, Kirberg).

9.6.5.2.5 Homologenprofile von PCDD/PCDF in Pflanzen und Boden

Es wurde bereits anhand der Homologenprofile der auf verschiedenen Bodenmaterialien gewachsenen Pflanzen nachgewiesen, daß das Bodenmaterial keinen Einfluß auf die Gehalte in Pflanzen hat. Dies zeigt sich auch an den niedrigen Korrelationskoeffizienten im direkten Vergleich der Homologenprofile von Boden- und Pflanzenproben (Tab. 68).

Tab. 68: Korrelationskoeffizienten der PCDD/PCDF-Homologenprofile der vier Standorterden mit denen von darauf gewachsenen Grünkohl- und Fichtennadelproben

Station	2	9	15	17
r (Boden/Grünkohl)	0,531	0,249	-0,170	0,347
r (Boden/Fichtennadeln)	0,534	0,355	0,374	0,391

9.6.5.2.6 Homologen- und Kongenerenprofile von PCDD/PCDF in Grünkohlproben von weit entfernten Standorten

Zur Erklärung der ziemlich einheitlichen Homologenprofile innerhalb der Grünkohl- und der Fichtennadelproben bieten sich zwei Möglichkeiten an.

- Die Immissionsbedingungen innerhalb der untersuchten Gebiete sind einheitlich;
- Jede Pflanzenart zeigt ein charakteristisches Akkumulationsverhalten, das zu einer mehr oder weniger deutlichen Verschiebung der Homologenprofile gegenüber denen der Immissionen führt.

Diese beiden Alternativen schließen einander natürlich nicht aus. Einige der bisherigen Beobachtungen sprechen freilich für einen zumindest teilweisen Einfluß eines für die Spezies typischen Akkumulationsverhaltens: die relativ geringe Übereinstimmung zwischen Grünkohl- und Fichtennadelproben gleicher Standorte, die geringen Übereinstimmungen mit den Immissionsmustern und die unterschiedlich starken Übereinstimmungen mit den Immissionsmustern (Fichtennadeln stärker als Grünkohl).

Wenn die Immissionen den größten Einfluß auf das Homologenprofil bestimmter Pflanzen ausüben und man die Möglichkeit von Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Probenaufarbeitungs- und Analysenbedingungen außer acht läßt, dann müßten sich die Pflanzen aus den Biomonitoringprogrammen Biebesheim/Flughafen deutlich von solchen unterscheiden, die an weit entfernten Standorten exponiert wurden.

Um dies zu überprüfen, wurde eine Korrelationsanalyse der Homologenprofile durchgeführt, in die neben den Grünkohlproben aus dem Raum Biebesheim und vom Flughafen Frankfurt auch Meßergebnisse von Grünkohlproben aus Hamburg (Freie und Hansestadt Hamburg, 1993) einbezogen wurden. In Tab. 69 sind einige Korrelationskoeffizienten zwischen Meßstationen in Hamburg und Biebesheim angegeben.

Tab. 69: Korrelationskoeffizienten (r) einiger PCDD/PCDF-Homologenprofile von Grünkohlproben aus dem Raum Biebesheim und dem Hamburger Südosten

Stationen	8/22(Hamburg)	Fürth/13(Hamburg)	8/Fürth
Korrelationskoeffizient	0,973	0,662	0,837
Stationen	Fürth/11(Hamburg)	9/8(Hamburg)	9/11(Hamburg)
Korrelationskoeffizient	0,891	0,997	0,988

Die Korrelationskoeffizienten in Tab. 69 zeigen, daß man die Abweichungen der Hamburger und der Biebesheimer Grünkohlproben als geringfügig ansehen kann. Die Akkumulation von

PCDD/PCDF in Grünkohl führt somit unabhängig von der Region zu einem nahezu einheitlichem Homologenmuster, was auf eine vergleichbare Verteilung der Homologen in der Atmosphäre an beiden Standorten zurückzuführen ist.

Der Vergleich der PCDD/PCDF-Kongenerenverhältnisse der Grünkohlproben aus Hamburg und aus dem Raum Biebesheim bestätigt die Ergebnisse des entsprechenden Vergleichs der Homologenprofile. Die Korrelationen sind sogar stärker als für die PCDD/PCDF-Homologenprofile (Tab. 70).

Tab. 70: Korrelationskoeffizienten (r) einiger PCDD/PCDF-Kongenerenprofile von Grünkohlproben aus dem Raum Biebesheim und dem Hamburger Südosten

Stationen	1/12	3/19(Hamburg)	1/13(Hamburg)	12/16(Hamburg)
Korrelationskoeffizient	0,976	0,986	0,995	0,958
Stationen	11(Hamburg)/ 16(Hamburg)	11(Hamburg)/12	13/18	
Korrelationskoeffizient	0,994	0,960	1,000	

9.6.5.2.7 Auswertung der PCDD/PCDF-Kongenerenmuster

Bei den Korrelationsrechnungen zeigte sich ganz allgemein eine sehr starke Übereinstimmung aller insgesamt 98 Proben. Sämtliche Korrelationskoeffizienten - selbst diejenigen zwischen Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten, die bei den Homologenprofilen meist nicht auf signifikante Zusammenhänge zwischen diesen Proben hindeuten - liegen bei den Kongenerenprofilen meist deutlich über 0,95. Somit lassen sich daraus noch weniger als an den Homologenprofilen räumliche oder zeitliche Muster der Immissionsbelastung ablesen.

9.6.5.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Ähnlich wie bei den PCDD/PCDF bieten sich bei den PCB sowohl Homologen- wie Kongenerenverhältnisse als Variablen für multivariate statistische Methoden an. Da nicht alle Homologe nachgewiesen bzw. störungsfrei bestimmt werden konnten, erfolgte die Auswertung anhand eines reduzierten Datensatzes (vgl. Abschnitt 9.6.3).

In der Fichtennadel-Referenzprobe wurde kein heptachloriertes Kongener nachgewiesen und daher die Summe der Heptachlorbiphenyle mit 0 angegeben. Da auf diese Referenzprobe jedoch nicht verzichtet werden sollte, wurde für die Clusteranalyse anhand der Kongenerenverhältnisse in Fichtennadeln das Verhältnis PCB 180/Summe HeptaCB weggelassen und nur mit fünf Verhältnissen gerechnet. Für Grünkohl konnten dagegen alle sechs Konzentrationsverhältnisse verwendet werden.

9.6.5.3.1 Homologen- und Kongenerenverhältnisse von PCB in Fichtennadeln

Bei den Homologenverhältnissen nehmen die nicht kontaminierten Fichtennadeln wie in einigen anderen Fällen eine gewisse Sonderstellung ein. Dagegen fallen die in gefilterter Luft bzw. am Waldstandort Fürth exponierten Proben nicht aus dem Rahmen. Im Gegensatz zu den PCDD/PCDF findet man für die PCB innerhalb der Fichtennadelproben keine durchgehend hohe Übereinstimmung der Homologenmuster; einige Beispiele für Korrelationskoeffizienten sind in Tab. 71 angegeben. Dies spricht nicht für eine einheitliche Immissionsbelastung mit PCB. Allerdings geben die gebildeten Gruppen keine Hinweise auf räumliche oder zeitliche Muster, sondern sind offensichtlich eher zufällig zustande gekommen.

Tab. 71: Korrelationskoeffizienten (r) von PCB-Homologenprofilen von Fichtennadeln einiger Stationen zur Fichtennadeln-Referenzprobe

Stationen	Referenz/15	Referenz/5	5/15
Korrelationskoeffizient	0,842	0,581	0,228
Stationen	11/15	15/17(Okt.)	5/11
Korrelationskoeffizient	0,076	0,991	0,464
Stationen	Referenz/11	14/16	
Korrelationskoeffizient	0,568	0,808	

Die in gefilterter Luft bzw. am Waldstandort Fürth exponierten Fichtennadeln zeigen keine auffälligen Abweichungen. Dagegen stimmen die Proben von den Standorten 1, 3 und 5 relativ deutlich mit den nicht kontaminierten Fichtennadeln überein. Da diese Stationen im Nordosten des Untersuchungsgebiets dicht beieinander liegen, könnte man hier noch am ehesten eine geringe PCB-Immissionsbelastung vermuten.

Anders als die Homologenprofile sind die PCB-Kongenerenprofile der Fichtennadeln deutlich miteinander korreliert (siehe Beispiele in Tab. 72). Dies deutet ebenso wie das anhand der Kongenerenverhältnisse erhaltene Dendrogramm auf einheitliche Immissionsbedingungen für PCB hin, paßt aber nicht zu dem Ergebnis der Clusteranalyse mit den PCB-Homologenverhältnissen der Fichtennadeln.

Tab. 72: Korrelationskoeffizienten (r) einiger PCB-Kongenerenprofile von Fichtennadeln

Stationen	Fichtennadeln/3	Fichtennadeln/5	Fichtennadeln/22
Korrelationskoeffizient	0,990	0,923	0,882
Stationen	5/22	9a/22	22/23
Korrelationskoeffizient	0,901	0,872	0,999

9.6.5.3.2 Homologen- und Kongenerenverhältnisse von PCB in Grünkohlproben

Bei der Clusteranalyse anhand der Homologen- und Kongenerenverhältnisse der Grünkohlproben werden jeweils zwei größere Gruppen gebildet. Aus der Zusammensetzung der Gruppen können allerdings keine räumlichen Tendenzen innerhalb des Untersuchungsgebiets abgeleitet werden.

Wie einige Beispiele für Korrelationskoeffizienten in Tab. 73 zeigen, gibt es jedoch deutliche Unterschiede zwischen Stationen, die unterschiedlichen Gruppen zugeordnet wurden. Zwischen PCB-Mustern der Stationen, die auch in der Clusteranalyse getrennt werden, ergeben (z.B. 4/19 oder 19/5) sich keine Korrelationen (in Tab. 73 fettgedruckt), während innerhalb einer Gruppe (z.B. 19/20 oder 4/16) hohe Korrelationen vorhanden sind.

Tab. 73: Korrelationskoeffizienten (r) einiger PCB-Homologenprofile von Grünkohlproben aus Biebesheim und vom Flughafen Frankfurt

Stationen	19/20	19/7(Frankfurt)	7/7(Frankfurt)
Korrelationskoeffizient	0,997	0,923	0,950
Stationen	7(Frankfurt)/Fürth	4/16	4/19
Korrelationskoeffizient	0,300	0,872	0,286
Stationen	1/11	19/5	1(Frankfurt)/5
Korrelationskoeffizient	0,992	0,524	0,486

Bei der Clusteranalyse anhand der PCB-Kongenerenverhältnisse der Grünkohlproben fallen einige Meßstationen am Flughafen Frankfurt aus dem Rahmen. Das Dendrogramm gibt aber insgesamt keine Hinweise auf außergewöhnliche Immissionsituationen.

Einige Beispiele für Korrelationskoeffizienten zwischen den Meßstationen sind in Tab. 74 aufgeführt. Ähnlich wie bei den PCDD/PCDF-Homologenverhältnissen schwanken die Korrelationskoeffizienten ziemlich stark, lassen aber wie das Dendrogramm kein räumliches Muster erkennen.

Tab. 74: Korrelationskoeffizienten (r) einiger PCB-Kongenerenprofile von Grünkohlproben

Stationen	2/24	2/8(Frankfurt)	17/5(Frankfurt)
Korrelationskoeffizient	0,998	0,510	0,889
Stationen	4/5(Frankfurt)	4/6(Frankfurt)	4/11
Korrelationskoeffizient	0,931	0,217	0,892
Stationen	2/6(Frankfurt)	2/7(Frankfurt)	6(Frankfurt)/8(Fra
Korrelationskoeffizient	0,270	0,786	0,922

9.6.5.4 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Auch für die PAK bietet sich eine statistische Auswertung der Muster wie bei den PCDD/PCDF und den PCB an. Einige PAK konnten jedoch nicht als Variablen verwendet werden, da sie nicht in allen Proben nachweisbar waren. Bei den Grünkohlproben waren dies Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Dibenz(*a,b*)anthracen und Coronen, bei den Fichtennadeln zusätzlich Benzo(*e*)pyren.

Als Variablen wurden somit bei den Fichtennadeln die Verbindungen Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz(*a*)anthracen, Chrysen, Benzo(*b*)fluoranthren, Benzo(*k*)fluoranthren, Benzo(*a*)pyren, Benzo(*ghi*)perylen, Indeno(*1,2,3-cd*)pyren, Benzo(*b*)fluoren, Benzo(*b*)naphtho(*2,1-d*)-thiophen, Benzo(*c*)phenanthren/Benzo(*ghi*)fluoranthren, Cyclopenta(*cd*)pyren, Chrysen + Triphenylen, Benzofluoranthren (*b+j+k*), Perylen, Dibenz(*ac+ab*)anthracen und Anthanthren verwendet (jeweils auf die Summe dieser Verbindungen bezogen), bei den Grünkohlproben kam zu diesen 21 PAK noch Benzo(*e*)pyren hinzu.

9.6.5.4.1 PAK-Muster in Fichtennadeln

Bei der Clusteranalyse der PAK-Muster in Fichtennadeln findet man eine deutliche Abweichung der rheinland-pfälzischen Stationen 21 und 22 von den übrigen Standorten. Die Fichtennadeln der Stationen 21 und 22 weisen auch die höchsten PAK-Gesamtgehalte (17 PAK nach EPA-Liste) auf, nämlich 504,2 bzw. 292,0 µg/kg. Bei den übrigen Proben liegt die Summe der PAK nach der EPA-Liste meist unter bzw. nur knapp über 100 µg/kg. Die relativ hoch belastete Station 23 (ebenfalls in Rheinland-Pfalz) mit 202,2 µg/kg wird zusammen mit den nicht kontaminierten Fichtennadeln von den anderen, relativ einheitlichen Standorten leicht abgesetzt, aber bei weitem nicht so deutlich wie von den Standorten 21 und 22. Die Oktoberproben sind untereinander sehr ähnlich, da diese wahrscheinlich aufgrund jahreszeitlich charakteristischer Verbrennungsprozesse durch gleiche PAK-Immissionen beeinflusst wurden. Dieser Effekt bewirkt allerdings bei weitem keine so deutliche Veränderung der PAK-Muster wie die offensichtlich höhere Immissionsbelastung durch PAK an den 2 Standorten in Rheinland-Pfalz.

Um wiederum einen Eindruck von der Größenordnung der absoluten Übereinstimmung der PAK-Muster zu vermitteln, sind in Tabelle 75 einige Korrelationskoeffizienten zusammengefaßt. Daraus gehen ebenfalls die Abweichungen der rheinland-pfälzischen Standorte 21, 22 und auch

23 von den übrigen Meßstationen hervor. Etwas überraschend ist jedoch die relativ hohe Übereinstimmung der nicht kontaminierten Fichtennadeln mit den rheinland-pfälzischen Standorten, für die man eine eher hohe Immissionsbelastung mit PAK annehmen kann.

Tab. 75: Korrelationskoeffizienten (r) einiger PAK-Muster von Fichtennadeln

Stationen	15/15a	15/1	15/21
Korrelationskoeffizient	0,999	0,962	0,396
Stationen	21/22	Fichtennadeln/21	Fichtennadeln/15
Korrelationskoeffizient	0,995	0,774	0,835
Stationen	Fichtennadeln/22	21/23	21/24
Korrelationskoeffizient	0,830	0,901	0,523

9.6.5.4.2 PAK-Muster in Grünkohl

Auch bei den Grünkohlproben nimmt der Standort 21 eine Sonderstellung ein und zeichnet sich innerhalb des Raums Biebesheim durch den bei weitem höchsten PAK-Gesamtgehalt (Summe PAK nach EPA: 561,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$) aus. Die übrigen rheinland-pfälzischen Stationen zeigen weder in den Konzentrationen noch in der Zusammensetzung der PAK Besonderheiten. Generell sind die PAK-Gehalte mit 138-349 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in Grünkohl deutlich höher als in Fichten. Einige Grünkohlproben vom Flughafen Frankfurt weisen auch PAK-Gesamtgehalte von mehr als 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ auf.

Räumliche Muster der Immissionsbelastung sind nach der statistischen Analyse nicht zu erkennen. Dies zeigen auch die starken Korrelationen der Proben untereinander (Tab. 75).

Tab. 76: Korrelationskoeffizienten (r) einiger PAK-Muster in Grünkohlproben

Stationen	1(Frankfurt)/2(Frankfurt)	2/1(Frankfurt)	21/1(Frankfurt)
Korrelationskoeffizient	0,999	0,930	0,924
Stationen	Wißmar/Fürth	21/Fürth	Fürth/1(Frankfurt)
Korrelationskoeffizient	0,980	0,962	0,956

9.6.5.5 Vergleich der Summengehalte von PCDD/PCDF, PCB und PAK in Fichtennadeln

Die bisherigen Clusteranalysen mit den organischen Schadstoffen konzentrierten sich auf den Vergleich der konzentrationsunabhängigen Schadstoffmuster innerhalb der Stoffklassen der PCDD/PCDF, PCB und PAK. Da natürlich auch die absolute Höhe der Schadstoffgehalte in den Pflanzen Hinweise auf eine räumlich differenzierte Immissionsbelastung geben kann, wurden mit Grünkohl und Fichtennadeln weitere Clusteranalysen der Schadstoffkonzentrationen mit jeweils drei Summenparametern als Variablen durchgeführt:

- Summenparameter für PCDD/PCDF: Toxizitätsäquivalente (I-TEQ)
- Summenparameter für PCB: Summe der tri- bis deca-chlorierten Biphenyle
- Summenparameter für PAK: Summe von 21 bzw. 22 PAK (siehe Abschnitt 9.6.5.4).

Um eine unterschiedliche Gewichtung der einzelnen Stoffgruppen zu vermeiden, wurden die Werte ebenso wie bei den Schwermetallen standardisiert, d.h. für jede Stoffgruppe wurde ein neuer Wert gebildet, indem vom ursprünglichen Wert der Mittelwert der gesamten Meßreihe der jeweiligen Stoffgruppe subtrahiert und die Differenz durch die Standardabweichung des Datenkollektivs dividiert wurde (vgl. Abschnitt 9.6.3).

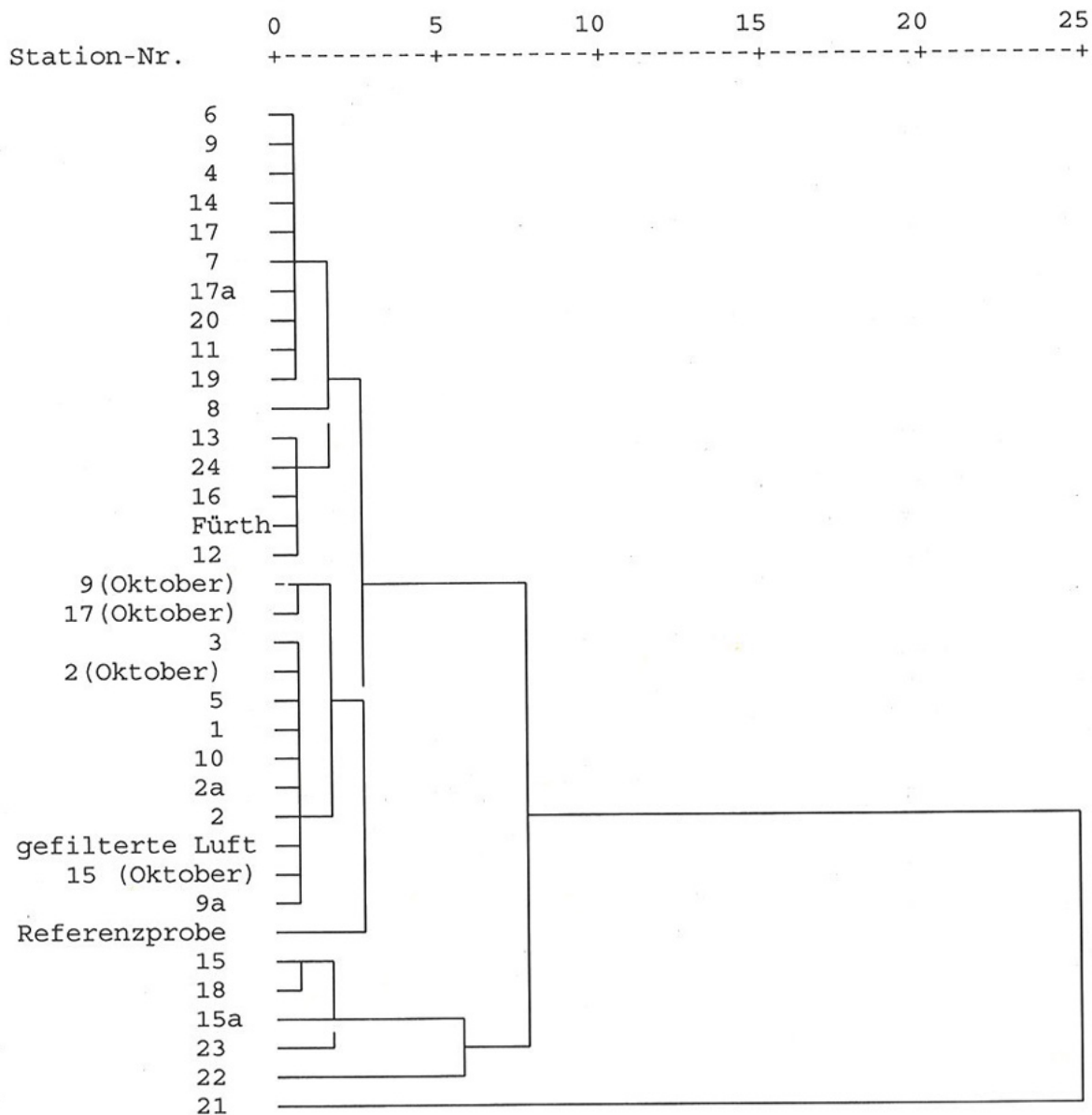


Abb. 59: Dendrogramm der Gehalte an PCDD/PCDF, PCB und PAK in allen untersuchten Fichtennadeln

Einige Stationen im Südwesten des Untersuchungsgebietes (Stationen 15/15a, 18, 21, 22, 23) werden von der Clusteranalyse in einer eigenen Gruppe vereinigt. Die Fichtennadeln an diesen Standorten weisen höhere Gehalte an PCDD/PCDF, PCB und/oder PAK auf. Grünkohl von der Station 21 (Rheinland-Pfalz) mit der absolut höchsten PAK-Konzentration wird von allen anderen Proben getrennt.

9.7 Paralleluntersuchung an Grünkohlproben im Bereich des Flughafens Rhein-Main Analyse auf organische Verbindungen

Unter der Leitung der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden, wurde ein Biomonitoring-Programm am Frankfurter Flughafen mit der gleichen Versuchsanordnung wie in Biebesheim betrieben. Die hierbei erhaltenen Analyseergebnisse wurden in diesen Bericht zum Biomonitoring Biebesheim mit einbezogen. Analysiert wurden insgesamt zehn Grünkohlproben (acht im Bereich des Rhein-Main Flughafens, Frankfurt/Main, sowie eine Referenzprobe in Wißmar (= FAG11) und eine Probe in der Nähe des Klärwerkes am Flughafen).

Die Konzentrationen von Chlorbenzolen, Chlorphenolen, polycyclischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Grünkohl zeigten keine Auffälligkeiten. Eine Zusammenfassung der PCDD/PCDF und PCB-Konzentrationen zeigt Tab. 77.

Der Mittelwert für die Dioxinkonzentrationen von 0,95 ng I-TEQ/kg TS im Flughafen-Programm ist vergleichbar mit dem Mittelwert von 0,87 ng I-TEQ/kg TS aus dem Biomonitoring Biebesheim. In Tab. 77 fällt auf, daß der Grünkohl am Standort FAG 7 sehr stark erhöhte PCB-Werte aufweist. Dies gilt sowohl für die sechs DIN-PCB als auch für das Spektrum der tri- bis decachlorierten Biphenyle. Der Punkt FAG 7 liegt in der Nähe der Terminals und es ist zu vermuten, daß in den dort verwendeten Dichtungsmassen und Hydraulikflüssigkeiten noch PCB verwendet wurden, die in die Außenluft diffundieren. Die PCDD/PCDF-Werte zeigten an diesem Probenahmeort keine Erhöhung.

Tab. 77: Konzentrationen von PCDD/PCDF (ng I-TEQ/kg TS) und PCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) im Grünkohl, Flughafen Frankfurt. * Ohne Maximalwert am Standort FAG7

<i>Station</i>	<i>PCDD/PCDF</i>	<i>PCB (DIN)</i>	<i>PCB (Cl₃-Cl₁₀)</i>
Minimum	0,64	3,04	8,07
Maximum	1,47	43,99	120,28
Mittelwert	0,95	4,57*	11,90*
Median	0,92	4,61*	11,99*

9.8 Zusammenfassung der Datenauswertung mittels statistischer Methoden

Die multivariaten statistischen Methoden (Clusteranalysen, Korrelationsrechnungen), mit denen eine Gliederung des Untersuchungsgebiets nach unterschiedlichen Immissionsbedingungen geprüft wurde, erlauben folgende Aussagen:

- Bei den anorganischen Stoffen (Schwermetalle und Fluorid) wurden in den Clusteranalysen keine Gruppen gebildet, die räumliche Zusammenhänge widerspiegeln. Allenfalls die in gefilterter Luft exponierten und eventuell die im Nordosten des Raums Biebesheim exponierten Pflanzen weichen leicht von den anderen Stationen ab.
- Die PCDD/PCDF-Kongenerenprofile in den beiden Biomonitoring-Untersuchungsgebieten sind sehr einheitlich. Dies gilt selbst für den Vergleich von Proben aus unterschiedlichen Kompartimenten (Pflanzen, Boden, Luft). Diese hohe Übereinstimmung läßt auf einheitliche Immissionsbedingungen schließen, auch wenn in den Clusteranalysen verschiedene Standorte eine Sonderstellung einnehmen (bei Grünkohl Station 12, bei den Fichtennadeln die nicht kontaminierte Referenzprobe und der Waldstandort Fürth).
- Die PCDD/PCDF-Homologenprofile stimmen innerhalb der beiden Pflanzenarten (Grünkohl, Fichtennadeln) jeweils deutlich überein, so daß auch damit keine besonderen Immissionssituationen aufgedeckt werden konnten. Einige durch die Clusteranalyse gebildeten Gruppeneinteilungen konnten durch die Korrelationsanalyse nicht bestätigt werden. Nur die Homologenprofile in Fichtennadeln die rheinland-pfälzischen Standorte im Südwesten des Untersuchungsgebiets weichen auch bei weiteren Analysen etwas von den anderen Stationen ab.
- Bei einem Vergleich der PCDD/PCDF-Homologen- und Kongenerenprofile aus dem Raum Biebesheim und aus dem Hamburger Südosten zeigte sich auch zwischen den Proben von diesen weit voneinander entfernten Standorten eine hohe Korrelation. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß an den beiden Standorten eine ähnliche Verteilung der Homologen und Kongeneren in der Atmosphäre zu finden ist, was sich in den relativ einheitlichen PCDD/PCDF-Mustern widerspiegelt. In diesem Fall können nur die PCDD/PCDF-Gesamtgehalte, nicht aber die Homologen- und Kongenerenprofile in Grünkohl dazu beitragen, unterschiedliche Immissionsbelastungen innerhalb einer Region aufzudecken.
- Die PCB-Muster der Pflanzenproben stimmten bei weitem nicht so deutlich überein wie die PCDD/PCDF-Muster. Bei der Clusteranalyse mit den Kongenerenverhältnissen in Fichtennadeln werden - wie in anderen Clusteranalysen auch - die rheinland-pfälzischen Stationen 21, 22 und 23 sowie die Station 15 (Biebesheim, Wasserwerk) zu einer Gruppe zusammengefaßt. Eine andere Gruppe dieser Clusteranalyse enthält die Stationen 1, 3 und 5 sowie die Fichtennadel-Referenzprobe. Wegen der relativ engen Korrelation mit den nicht kontaminierten Fichtennadeln der Referenzprobe sind diese Standorte im nordöstlichen Teil des Untersuchungsgebiets im Gegensatz zu den Stationen im Südwesten wohl eher durch geringe PCB-Gehalte gekennzeichnet. Weitere Aufschlüsse konnte die Auswertung der PCB-Muster aber nicht liefern.
- Hinsichtlich der PAK-Muster in Fichtennadeln nehmen wiederum die rheinland-pfälzischen Stationen - vor allem Station 21, an der auch der höchste PAK-Gesamtgehalt gemessen wurde

- eine Sonderstellung ein. Bei Grünkohl fällt zwar die Station 21 aus dem Rahmen, allerdings stimmen hier sämtliche Grünkohlmuster ziemlich deutlich überein, so daß eine Gruppenbildung fragwürdig ist.

- Die Clusteranalysen anhand der Gesamtgehalte von PCDD/PCDF, PCB und PAK lieferten erneut für die Fichtennadeln ein klareres Ergebnis, das sich allerdings teilweise mit dem der entsprechenden Clusteranalyse der Grünkohldaten deckt. Die im südwestlichen Teil des Untersuchungsgebiets gelegenen Stationen 15, 18, 21, 22 und 23 weisen die höchsten Gesamtgehalte mit den genannten Schadstoffen auf. Dabei ragt stets die rheinland-pfälzische Station 21 heraus, bei Grünkohl jedoch zusätzlich der Waldstandort Fürth.
- Insgesamt gibt die multivariate statistische Auswertungen der Biomonitoring-Ergebnisse keine Hinweise auf Gebiete hoher bzw. niedriger Immissionsbelastung. Es ist nur eine schwache Tendenz zu erkennen, wonach im Nordosten die exponierten Pflanzen geringere und im Südwesten des Raums Biebesheim (Stationen 15, 18, 21, 22, 23) etwas höhere Gehalte aufweisen. Diese höhere Schadstoffbelastung ist innerhalb dieses Gebietes wiederum auf die Station 21 beschränkt. Man sollte diesen Befund allerdings nicht überbewerten, da mit wenigen Ausnahmen (z.B. Station 7, Frankfurt), alle im Raum Biebesheim und am Flughafen Frankfurt gemessenen Pflanzengehalte in der gleichen Größenordnung liegen wie die Schadstoffgehalte der Pflanzen an den Vergleichsstandorten (Fürth, Wißmar, gefilterte Luft). Teilweise wurden an diesen Standorten sogar die höchsten Werte gefunden (z.B. der höchste PCDD/PCDF-Gehalt des Grünkohls am Waldstandort Fürth).
- Um die Situation im Raum Biebesheim einordnen zu können, wurden die PCDD/PCDF-Gehalte in den exponierten Pflanzen und den Bodenproben mit denen aus anderen Regionen verglichen. Diese Vergleiche zeigen, daß sich die Belastung im Raum Biebesheim in einem für einen ländlichen Bereich mit Industrieinfluß normalen Bereich bewegt. Abgesehen von einigen hohen Bodengehalten, die durch die Rheinüberflutung und HCH-Altlasten erklärt werden können, findet man keine erhöhten Werte. Die PCDD/PCDF-Gesamtgehalte folgen einer Normalverteilung; die Einzelwerte über- bzw. unterschreiten den Mittelwert gleichmäßig und Abweichungen sind eher zufälliger Natur. Dies wiederum läßt auf relativ einheitliche Immissionsbedingungen innerhalb des Raums Biebesheim schließen.

Literaturangaben

- Backhaus K., Erichson B., Plinke W., Schuchard-Fischer C. und Weiber R. (1989): *Multivariate Analysenmethoden*, 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo
- Beck H., Droß A. und Mathar W. (1992a): PCDD, PCDF and Related Contaminants in the German Food Supply. *Chemosphere* 25, 1539-1550
- BLAG, Bund/Länderarbeitsgruppe DIOXINE (1992): *Umweltpolitik: Bericht der Bund/Länderarbeitsgruppe DIOXINE. Rechtsnormen, Richtwerte, Handlungsempfehlungen, Meßprogramme, Meßwerte und Forschungsprogramme.* Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.), Bonn, Januar 1992
- Brusske A., A. Hembrock-Heger, H. Friege und E. Plöger (1991): Belastung von Böden in Ballungsgebieten und ländlichen Gebieten. *Organohalogen Compd.* 7, 47-66. ECO-INFORMA Press, Bayreuth
- Fiedler H., Hoff H., Köttner H. und Hutzinger H. (1993): Bewertung der vorhandenen Daten zur Darstellung der Umweltsituation im Raum Biebesheim. Bericht der Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, im Auftrag des Hessischen Ministeriums für Umwelt, Energie und Bundesangelegenheiten, Mai 1993
- Franzaring J., Bierl R. und Ruthsatz B. (1992): Active Biological Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Kale (*Brassica Oleracea*) as a Monitor-Species. *Chemosphere* 25, 827-834
- Freie und Hansestadt Hamburg, (1993): Untersuchungen zum Transfer von Dioxinen und Furanen. Ergebnisse von Parallelbestimmungen im Boden, Staubniederschlag, Gras sowie in Lebensmitteln tierischer und pflanzlicher Herkunft im Hamburger Südosten. Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales und Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg
- GfA (1993): Untersuchung von Boden- und Pflanzenproben auf ausgewählte organische Schadstoffe (Bericht 62100-004 B01). Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH (GfA), Münster-Roxel
- Grünhage L. (1993): Biomonitoringprogramm Biebesheim - Ergebnisse und Bewertung der Schwermetallanalysen, Institut für Pflanzenökologie, Universität Gießen
- Hagenmaier, H., Lindig, C. und J. She (1993): Correlation of Environmental Occurrence of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans with Possible Sources. *Organohalogen Compounds* 12, 271-274
- Hauk H., G. Umlauf und M.S. McLachlan (1994): Uptake of Gaseous DDE in Spruce Needles. *Environ. Sci. Technol.* 13, 2372-2379
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) (1993): Immissionsbelastung der Atmosphäre durch polychlorierte Biphenyle (PCB) und andere Chloraromaten - Meßergebnisse aus Hessen, Wiesbaden

Holoubek I., A. Kocan, J. Petrik, I. Holoubkova, P. Korínek und M. Bezacinsky (1990): The Fate of Selected Organic Compounds in the Environment. Part IV. PCBs, PCDDs and PCDFs in Ambient Air in Czechoslovakia. *In*: Hutzinger O. und Fiedler H. (Hrsg.): Organohalogen Compounds 1, 419-422, ECOINFORMA Press, Bayreuth

Joneck M und R. Prinz (1991): Dioxine in Böden Bayerns. Gehalte polychlorierter Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierter Dibenzofurane (PCDF) in Auflage- und Oberbodenhorizonten von Böden unterschiedlicher Nutzung und Immissionssituation. GLA-Fachbericht Nr. 7. Bayerisches Geologisches Landesamt, München

Köhler J. (1994): Biomonitoring zur Ermittlung der Dioxin-/Furan-Immissionen. *In*: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.): Dioxine und Furane in der Umwelt. Seminar in Wackersdorf, 21.02.1994. Bayerische Landesanstalt für Umweltschutz, München

Kreyszig E. (1985): Statistische Methoden und ihre Anwendungen, 7. Aufl., Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen

LfU-Bayern (1992): Polychlorierte Dioxine und Furane in der Umwelt - Meßergebnisse aus Bayern. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München

LfU-BW (1994): Signale aus der Natur. 10 Jahre Ökologisches Wirkungskataster Baden-Württemberg. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Karlsruhe, Oktober 1994

LfU-BW (1993): Dioxine in Böden Baden-Württembergs - Materialien zum Bodenschutz Band I. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Bearbeitung Abteilung Boden, Abfall, Altlasten Referat 51 Bodenschutz (Hrsg.), Karlsruhe, Februar 1993

Müller U., V. Hennings und A. Horn (1992): Hintergrundbelastung niedersächsischer Böden mit polychlorierten Biphenylen und Polychlordibenzodioxinen/-furanen. *Wasser+Boden* 9, 571-576

MURL (1991): NRW-Meßprogramm "Chloraromaten - Herkunft und Transfer" 1990. Abschlußbericht. Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, Juni 1991

Reischl A., M. Reissinger, H. Thoma und O. Hutzinger (1989): Accumulation of Organic Air Constituents by Plant Surfaces. Part IV: Plant Surfaces: A Sampling System for Atmospheric Polychlorodibenzo-p-dioxin (PCDD) and Polychlorodibenzo-p-furan (PCDF). *Chemosphere* 18, 561-568

Reischl A., W. Zech, M. Reissinger, D. Lenoir., K.-W. Schramm und O. Hutzinger (1990): Distribution of Chlorinated Aromatics in Leaves, Needles and Two Soils from the Fichtelgebirge (NE-Bavaria), FRG. *In*: Hutzinger O. und Fiedler H. (Hrsg.): Organohalogen Compd. 4, 223-228, ECOINFORMA Press, Bayreuth

Reischl A., M. Reissinger, H. Thoma und O. Hutzinger (1991): Bioindikation luftgetragener Dioxine und Furane mit Hilfe von Fichtennadeln. Materialien 74, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (Hrsg.), 41 Seiten, München

SPSS Inc. (1986): User's Guide to SPSS/PC+, New York

StMLU (1995): Dioxinmessungen in der Umgebungsluft in Bayern. Materialien 113. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (Hrsg.), München, Juli 1995

Swerev M., H. Nordsiek, V. Pawlik, J. Tränkler, G. Dörr, M. Hippelein, H. Kaupp und O. Hutzinger (1995): Belastung der Umwelt durch atmosphärischen Eintrag von Emissionen aus thermischen Abfallverbrennungsanlagen. *Organohalogen Compd.* 22, 355-362

UBA (1992): Dioxin-Belastung der Umwelt in der Bundesrepublik Deutschland - Meßprogramme, Meßwerte, Meßmethoden - Abschlußbericht der UAG I "Meßprogramme" der Bund-/Länder-Arbeitsgruppe "Dioxine". UBA-Texte 21/92, Umweltbundesamt, Berlin, 1992

Umlauf G., Reischl A., McLachlan M., Reissinger M., Hutzinger O., Martinetz D., Weißflog L. und Wenzel K. (1990): Levels of Chlororganics and PAHs in the Former GDR. *In*: Hutzinger O. und Fiedler H. (Hrsg.): *Organohalogen Compounds* 4, 237-242, ECOINFORMA Press, Bayreuth

Umweltbehörde Hamburg (1995): Dioxin-Bilanz für Hamburg. *Hamburger Umweltberichte* 51/95. Freie und Hansestadt Hamburg