

---

# Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern

---

## **Forschungsvorhaben**

im Auftrag des

**Bayerischen Staatsministeriums für  
Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz**

Bayerisches Landesamt für Umwelt



**Augsburg, 2006**

Herausgeber: Bayerisches Landesamt für Umwelt  
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160, 86179 Augsburg  
Tel.: (0821) 90 71 - 0  
Fax: (0821) 90 71 - 55 56  
E-Mail: [poststelle@lfu.bayern.de](mailto:poststelle@lfu.bayern.de)  
Internet: <http://www.bayern.de/lfu>

Verfasser: PD Dr. Wolfgang Körner, Dr. Silke Schädel, Simone Bahner, Dr. Melanie Kerst, Ulrich Waller, Dr. Jutta Köhler

Stand: Juli 2006

Bayer. Landesamt für Umwelt  
Augsburg, 2006

Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) gehört zum Geschäftsbereich des  
Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz (StMUGV).

© Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg, 2006

Gedruckt auf Recyclingpapier

## Kurzfassung

Das vorliegende Projekt sollte aktuelle Daten über die bestehende atmosphärische Hintergrundbelastung in Bayern an PCDD/PCDF, dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB liefern. An den drei Dauerbeobachtungsstationen Augsburg (städtischer Hintergrund), Kulmbach und Grassau (ländliche Gebiete) wurden nach VDI-Richtlinie 3498 Blatt 2 mit Kleinfiltergeräten von Mai 2002 bis Ende 2003 bzw. Mai 2004 (Augsburg) Luftproben im zweiwöchigen Rhythmus gesammelt. Je zwei Proben wurden im Labor zu einer vierwöchigen Mischprobe vereinigt, aufgearbeitet und mit GC-HRMS analysiert. Zur Erfassung der Gesamtdositionsraten (bulk deposition) wurden an den drei Stationen Depositionssammler nach dem Trichter-Adsorber-Verfahren nach VDI-Richtlinie 2090 Blatt 2 installiert und die Probenahme zeitgleich mit der Luftprobenahme durchgeführt. Ferner wurde eine Apparatur zur windrichtungsabhängigen Probenahme von Immissionsproben auf dem Gipfel des Brotjacklriegels im Bayerischen Wald installiert. Bei einer mehrwöchigen Messkampagne wurde diese Probenahmetechnik in der Praxis erfolgreich erprobt.

Die drei ausgewählten Standorte zeigen hinsichtlich der Immissionskonzentrationen und der Depositionsraten der ausgewählten Substanzgruppen nur geringe Unterschiede und geben die aktuelle Hintergrundbelastung in Bayern wieder. Die PCDD/PCDF-Gehalte waren in den kalten Wintermonaten deutlich höher als im Sommerhalbjahr. Bei den PCB-Konzentrationen zeigte sich ein entgegengesetzter jahreszeitlicher Verlauf: Die höchsten Gehalte in der Außenluft wurden in den Sommermonaten gemessen, während die Werte im Winter deutlich niedriger lagen. Aufgrund der gegenläufigen Veränderungen der Konzentrationen im Jahreslauf sind folglich auch für die Beiträge von PCDD/PCDF und PCB zum Gesamt-WHO-TEQ deutliche jahreszeitliche Veränderungen festzustellen. Während der Sommermonate tragen die dioxinähnlichen PCB deutlich mehr zum Gesamt-TEQ bei als in den Wintermonaten. Im Sommer lag der Median des PCB-Anteils bei 21 %, im Winter bei 4 %. Der PCB-TEQ wird in allen Immissionsproben vom non-ortho-Kongener 126 dominiert.

Der Vergleich der PCB- und PCDD/PCDF-Konzentrationen in den untersuchten Außenluftproben mit denen in den im jeweils gleichen Zeitraum am gleichen Standort exponierten Weidelgraskulturen (i.R. der immissionsökologischen Dauerbeobachtung des LfU) zeigt eindeutig, dass der Transfer der dioxinähnlichen PCB von der Luft auf/in die Gräser wesentlich effizienter ist als derjenige der PCDD/PCDF (jeweils bezogen auf Toxizitätsäquivalente). Die Unterschiede in den Transferfaktoren liegen bei den Standorten Augsburg und Kulmbach im Mittel bei einem Faktor von etwa 4. Dioxinähnliche wie nicht-dioxinähnliche PCB sind hinsichtlich ihres Transfers Luft – Gras ähnlich, d.h. innerhalb eines Chlorierungsgrades ergaben sich nur kleine Unterschiede in den Transferraten. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Transferraten vom Chlorierungsgrad: Von den tri- bis heptachlorierten Kongeneren war ein starker Anstieg der Transferraten erkennbar.



# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	3
<b>1 Einleitung und Problemstellung.....</b>	<b>3</b>
<b>2 Probenahme.....</b>	<b>7</b>
2.1 Durchführung der Probenahmen an den Dauermessstationen .....	8
2.2 Erfahrungen an den Dauermessstationen.....	11
2.2.1 Immissionsprobenahme mit dem Low-Volume-Sammler.....	11
2.2.2 Depositionsprobenahme mit dem Trichter-Adsorber-Verfahren .....	12
2.3 Windrichtungsabhängige Probenahme .....	13
<b>3 Analytik.....</b>	<b>15</b>
3.1 Probenaufarbeitung .....	15
3.2 Bestimmung der PCB und PCDD/PCDF mit HRGC/HRMS.....	16
<b>4 Ergebnisse .....</b>	<b>18</b>
4.1 Qualitätssicherung – Blindwerte .....	18
4.1.1 Immission (Schadstoffkonzentrationen in der Außenluft).....	18
4.1.2 Deposition.....	20
4.2 Wiederfindungsraten .....	21
4.3 Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase.....	22
4.4 Immission (Schadstoffkonzentrationen in der Außenluft).....	24
4.4.1 Standort Augsburg.....	24
4.4.2 Standort Kulmbach .....	32
4.4.3 Grassau .....	40
4.5 Vergleich von Immissions- und Pflanzenproben .....	46
4.5.1 Augsburg .....	47
4.5.2 Kulmbach.....	52
4.6 Deposition.....	58
4.6.1 Augsburg .....	58
4.6.2 Kulmbach.....	65
4.6.3 Grassau .....	70
4.7 Windrichtungsabhängige Probenahme .....	76
4.7.1 Witterungsdaten.....	76
4.7.2 Immissionsprobenahme am Brotjacklriegel.....	77
4.7.3 Vergleich der Immissionsproben des Brotjacklriegels mit Augsburg und Kulmbach .....	81
4.7.4 Windrichtungsabhängige Probenahme .....	86
<b>5 Diskussion .....</b>	<b>89</b>
5.1 Probenahme und Aufarbeitung.....	89
5.2 Analytische Qualitätssicherung .....	90
5.2.1 Blindwerte .....	90
5.2.2 Ergebnisunsicherheit .....	91
5.3 Verteilung Gas-/Partikelphase.....	92
5.4 Immissionsmessungen .....	93
5.4.1 PCDD/PCDF .....	93
5.4.2 PCB.....	94
5.4.3 Transfer Luft - Grünpflanzen .....	96
5.5 Deposition.....	99
5.5.1 PCDD/PCDF .....	99
5.5.2 PCB.....	99

**2** Ermittlung der Immissionsbelastung durch PCDD und PCDF sowie dioxinähnliche PCB in Bayern

5.5.3	Richtwerte für Deposition.....	100
5.6	Windrichtungsabhängige Probenahme .....	101
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	103
7	Danksagung.....	107
8	Literatur.....	108

# 1 Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahrzehnten sind Belastungen der Menschen und der Umwelt durch persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP) vermehrt ins allgemeine Bewusstsein von Politik und Öffentlichkeit gerückt. Vorrangiges Interesse besteht daher, potentielle Quellen für diese Substanzen zu erkennen und wenn möglich zu minimieren, um eine Belastung von Mensch und Umwelt möglichst gering zu halten.

Zu den persistenten organischen Schadstoffen gehören auch die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane (PCDD/PCDF) sowie die polychlorierten Biphenyle (PCB). Diese Verbindungen werden aufgrund ihrer Quellen bzw. der Art ihrer Verwendung vorrangig durch den Luftpfad in die Umwelt eingetragen. Aufgrund ihrer Persistenz sind sie durch atmosphärischen Ferntransport mittlerweile global verbreitet.

Viele dieser Substanzen zeigen wegen ihrer guten Fettlöslichkeit (Lipophilie) eine ausgeprägte Fähigkeit zur Bioakkumulation, sodass sich in Lebewesen, welche die letzten Glieder von Nahrungsketten bilden – dazu gehört insbesondere auch der Mensch – erhebliche Konzentrationen dieser Schadstoffe anreichern können. Gesundheitliche Risiken für den Menschen sowie für Tierpopulationen und damit indirekt für Ökosysteme sind somit langfristig nicht auszuschließen.

Die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane sind zwei Verbindungsklassen tricyclischer, aromatischer, nahezu planar gebauter Ether mit vergleichbaren physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften. Abb. 1 zeigt die allgemeine Strukturformel der PCDD/PCDF.

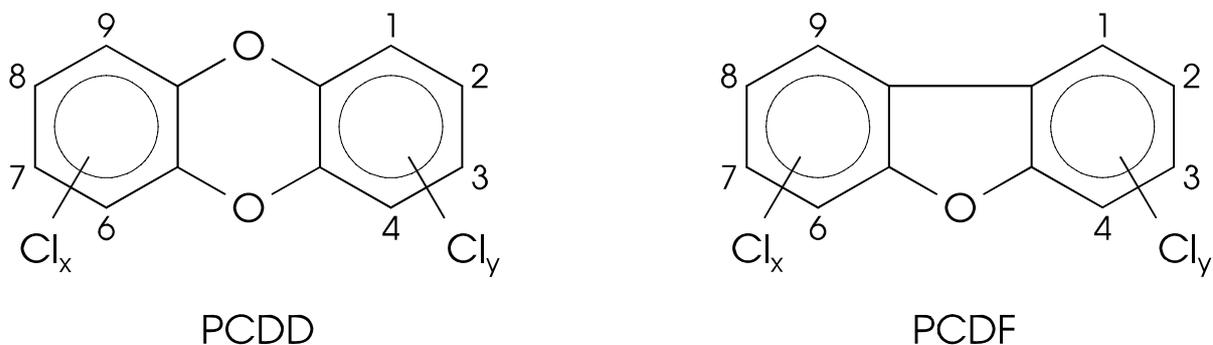


Abb. 1: Allgemeine Strukturformel der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und Dibenzo-*p*-furane (PCDF)

Die Nummerierung der Kohlenstoffatome ermöglicht eine systematische Bezeichnung, an welcher Stelle der aromatische Ring durch Chloratome substituiert ist. Durch die unterschiedliche Symmetrie der Grundkörper der Dioxine und Furane gibt es bei den PCDD 75 verschiedene Kongenere, bei den PCDF 135. Für jeden der acht Chlorierungsgrade (Cl<sub>1</sub>-Cl<sub>8</sub>) ergibt sich eine bestimmte Anzahl von Isomeren gleichen Chlorierungsgrades, die die sogenannten Homologengruppen bilden.

Einzelne Homologengruppen werden durch Angabe des Chlorierungsgrades gekennzeichnet, z.B. TetraCDD, T<sub>4</sub>CDD oder Cl<sub>4</sub>CDD. Die genaue Bezeichnung der Isomere ergibt sich aus der Stellung der Chloratome. Das als Seveso-Dioxin bezeichnete Kongener ist das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin, oder kurz 2,3,7,8-TCDD.

Unter toxikologischen Gesichtspunkten sind 17 Verbindungen der 210 möglichen PCDD/PCDF-Kongene-re besonders relevant. Bei diesen Kongeneren sind alle Wasserstoffatome an den Positionen 2, 3, 7 und 8 durch Chloratome substituiert. Um eine grobe Risikoabschätzung der Wirkung von PCDD/PCDF-Gemischen auf den Menschen zu ermöglichen, wurden sogenannte Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) eingeführt. Zur Berechnung der Toxizitätsäquivalenzkonzentration (TEQ) werden die Konzentrationen der 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF in einer Probe mit dem jeweiligen Toxizitätsäquivalenzfaktor multipliziert und anschließend zum Gesamtoxizitätsäquivalent aufsummiert. Dem toxikologisch am stärksten wirksamen 2,3,7,8-TCDD wird dabei zur Normierung ein TEF von 1 zugewiesen, alle anderen Kongenere werden relativ dazu bewertet.

Im Gegensatz zu den PCDD/PCDF, die als Nebenprodukte von Produkten und Prozessen der Chlorchemie oder unerwünschte Verbrennungsprodukte auftreten, wurden PCB seit den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts industriell hergestellt. In Deutschland wurde in den alten Bundesländern die Verwendung von PCB in offenen Systemen 1978 untersagt, 1983 wurde per Rechtsverordnung die PCB-Produktion verboten. Seit dem 1.1.1989 dürfen nach der PCB-Verbotsverordnung Produkte und Geräte, die mehr als 50 mg Gesamt-PCB nach DIN pro kg enthalten, weder hergestellt, verwendet, importiert noch exportiert werden.

Insgesamt existieren 209 verschiedene PCB-Einzelverbindungen (Kongenere) (allgemeine Strukturformel s. Abb. 2). Von diesen sind in der Umwelt bisher 132 Kongenere nachgewiesen worden. Aufgrund der hohen Anforderungen an die exakte Quantifizierung aller Einzelverbindungen in solchen Multikomponentengemischen hat sich in der Praxis die Bestimmung von ausgewählten PCB-Kongeneren (Indikator- oder Leitkongenere) durchgesetzt, die aufgrund ihres besonders hohen Anteils in technischen Gemischen und Umweltproben relativ leicht zu analysieren sind [DFG 1988]. Die toxikologische Bedeutung der einzelnen PCB spielte bei dieser Auswahl allerdings keine Rolle.

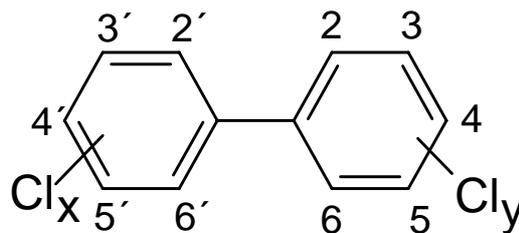


Abb. 2: Allgemeine Strukturformel der polychlorierten Biphenyle (PCB)

In Deutschland werden seit 1988 daher einheitlich die sechs PCB-Kongenere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 bestimmt. Sofern der PCB-Gesamtgehalt ermittelt werden soll, wird der Summenwert der sechs Indikatorkongenere nach einem Vorschlag der LAGA mit dem Erfahrungswert fünf multipliziert.

Bereits vor ca. 15 Jahren hat man erkannt, dass einige PCB-Kongenere eine ähnliche biologische und toxische Wirkung besitzen wie die PCDD/PCDF. Die toxische Wirkung der PCDD/PCDF und der dioxinähnlichen PCB wird durch Bindung an den Ah-Rezeptor hervorgerufen, die jedoch prinzipiell nur bei planaren Molekülen möglich ist. Die beiden Phenylringe der PCB sind allerdings um die C-C-Einfachbindung der Ringverknüpfung frei drehbar, sodass diese Moleküle eine planare Konformation

einnehmen können. Dies ist aufgrund sterischer Hinderungen jedoch nicht bei di- oder höher ortho-substituierten PCB möglich ist (als ortho-Position werden die C-Atome 2, 2', 6 und 6' bezeichnet).

Die nicht- und mono-ortho-substituierten PCB können allerdings unter physiologischen Bedingungen (37 °C) eine planare Molekülkonformation einnehmen, wodurch eine dioxinähnliche biologische Wirkung möglich ist. In Analogie zu den PCDD/PCDF wurde deshalb die dioxinähnliche Toxizität dieser PCB-Kongeneren relativ zum 2,3,7,8-TCDD bestimmt und von der WHO 1998 entsprechende Gewichtungsfaktoren, die Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) vorgeschlagen (van den Bergh et al. 1998).

Untersuchungen von Lebensmitteln tierischen Ursprungs in Deutschland und anderen Ländern zeigen, dass der Beitrag dieser dioxinähnlich wirkenden PCB zum Gesamt-Toxizitätsäquivalent (TEQ) erheblich ist und oft höher liegt als der TEQ der PCDD/PCDF (Alcock et al. 1998). Für Milchprodukte, Fleisch und Eier liegt der Anteil der PCB am Gesamt-TEQ bei 40–70 %, bei Fischen meist noch höher. Entsprechend hoch ist der Anteil der PCB an der Körperbelastung (z. B. Konzentrationen im Blut und in der Muttermilch).

Der wissenschaftliche Lebensmittelausschuss der EU (SCF) setzte im Mai 2001 eine duldbare wöchentliche Aufnahme (tolerable weekly intake, TWI) für die dioxinähnlichen PCB und die PCDD/PCDF von insgesamt 14 pg TEQ/kg Körpergewicht (KG) fest (Kommission 2001). Dies entspricht dem unteren Ende des 1998 von der WHO festgelegten Bereichs einer duldbaren täglichen Aufnahme (tolerable daily intake, TDI) von 1–4 pg TEQ/kg Körpergewicht. Obwohl in Deutschland und anderen Industrieländern aufgrund verschiedener Maßnahmen die tägliche Dioxinaufnahme der erwachsenen Bevölkerung in den letzten 15 Jahren deutlich verringert werden konnte, liegt bei Berücksichtigung der dioxinähnlichen PCB aufgrund neuerer Untersuchungen die durchschnittliche ernährungsbedingte Aufnahme in der EU im Bereich von 1,2–3 pg TEQ/kg KG pro Tag, was bedeutet, dass ein beträchtlicher Teil der europäischen Bevölkerung die duldbare tägliche bzw. wöchentliche Aufnahme noch überschreitet (Kommission 2001).

Mit Ausnahme von Lebensmitteln liegen für Deutschland nur wenige Daten zur Belastung der Umwelt mit dioxinähnlichen PCB vor. Daher ist der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-Toxizitätsäquivalent (TEQ) der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Furane und der dioxinähnlichen PCB für die meisten Umweltmatrices nicht oder nur unzureichend bekannt. Somit sind keine verlässlichen Aussagen zu den wesentlichen Quellen, zum Transport, Verteilung und Verbleib in der Umwelt, zur Anreicherung in den Nahrungsketten, zu zeitlichen Trends und zu Möglichkeiten der künftigen Verringerung der Humanbelastung möglich.

Ausgangspunkt, um die Anreicherung innerhalb der Nahrungsketten zu untersuchen und Transferfaktoren für PCDD/PCDF und PCB bestimmen zu können, ist die Erfassung der Hintergrundbelastung der Außenluft mit diesen Verbindungen. Direkte Daten zur Immissionsbelastung mit PCDD/PCDF und PCB werden bislang hauptsächlich in belasteten Gebieten und in Emittentennähe erhoben. Diese beschränken sich jedoch in den meisten Fällen auf die Erfassung der PCB-Indikatorkongeneren. Indirekte Messungen zur Hintergrundbelastung werden mit Pflanzenproben im Rahmen des Biomonitorings vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz schon seit einigen Jahren an acht verschiedenen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern durchgeführt. Im Rahmen des Projektes 7000 werden hier seit 2001 auch

Daten zu den dioxinähnlichen PCB erhoben. Für die direkte Immissionsbelastung mit dioxinähnlichen PCB lagen für Deutschland zu Beginn des Projektes keine Daten vor.

Das vorliegende Projekt soll mit Hilfe der aktiven und passiven Luftprobenahme Erkenntnisse über die bestehende Hintergrundbelastung in Bayern an PCDD/PCDF, Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB bringen. An ausgewählten Dauerbeobachtungsstationen wurden Depositionssammler nach dem Trichter-Adsorber-Verfahren zur Erfassung der Gesamtdepositionsraten (passive Probenahme) und Luftsammler (aktive Probenahme auf Polyurethan-Schaum) zur Erfassung der Immissionsbelastung installiert. Die erhaltenen Daten zur Belastung mit PCDD/PCDF und PCB können mit anderen Ergebnissen aus dem laufenden Biomonitoringprogramm korreliert werden.

Zur Abrundung der Beurteilung der Immissionskonzentrationen wurde erstmals eine Apparatur zur windrichtungsabhängigen Probenahme erprobt und eingesetzt. Mit Hilfe dieser Probenahmetechnik wurden Immissionsproben eines ausgewählten Windsektors auf dem Gipfel Brotjacklriegel im Bayerischen Wald genommen.

Hier besitzt das Umweltbundesamt bereits eine Messstation, deren Ausstattung dem LfU für die windrichtungsabhängigen Probenahmen innerhalb des Projektes zur Verfügung gestellt wurde. Ziel dieser Probenahmen war es, den Anteil des atmosphärischen Ferntransportes an der PCDD/PCDF- und PCB-Immissionsbelastung in Bayern zu bestimmen. Die Kenntnis des Anteils des Ferntransportes würde eine Aussage ermöglichen, inwieweit zusätzliche ggf. kostenträchtige Anstrengungen in Bayern zur weiteren Reduktion der Dioxin- und PCB-Emissionen tatsächlich zu einer nennenswerten Verbesserung der Luftqualität führen.

## 2 Probenahme

Daten zu den PCB- und PCDD/PCDF-Konzentrationen in Immissions- und Depositionsproben wurden an drei Standorten erhoben, um die Hintergrundbelastung an PCDD/PCDF und PCB repräsentativ für Bayern erfassen. Die Probenahmestellen sollten sich zum einen bezüglich ihrer geographischen Lage unterscheiden und zum anderen verschiedene Einflüsse – städtischer versus ländlicher Raum – zeigen. Innerhalb des LfU besteht seitens der Immissionsökologie (PS 3) bereits ein Messnetz mit acht Dauerbeobachtungsstationen (DBS). Um den zeitlichen Aufwand der Beprobung der Immissions- und Depositionssammler möglichst gering zu halten, wurden drei dieser Dauerbeobachtungsstationen in Bayern ausgewählt, an denen die Probenahme für dieses Projekt durchgeführt wurde. Als geeignete Standorte wurden Augsburg, Kulmbach und Grassau ausgewählt. Die unten abgebildete Karte von Bayern (s. Abb. 3) zeigt die geographische Lage der ausgewählten Dauerbeobachtungsstationen.

Die Dauerbeobachtungsstation (DBS) 207 in Augsburg, die durch ihre Lage unweit einer der Hauptfallstraßen einen städtischen Raum repräsentiert, bietet sich aufgrund ihrer geringen Entfernung zum LfU-Hauptgebäude an. So konnte die Probenahme zu Beginn des Projektes vor Ort überwacht werden. Methodische Veränderungen ließen sich dort leicht realisieren, um die Probenahme zu optimieren.

Die DBS 209 in Kulmbach wurde als Beispiel für einen ländlichen Raum in Nordbayern ausgewählt. Das LfU betreibt hier in Schloss Steinhausen eine Außenstelle, sodass durch Kollegen des Referates K 7 eine Beprobung der Sammler durchgeführt werden konnte.

Als weitere ländlich gelegene Dauerbeobachtungsstation wurde die DBS 203 bei Grassau im Voralpenraum ausgewählt. Der am Chiemsee gelegene Standort am Rande eines Naturschutzgebietes ist ein trockengelegtes Moor, das seit seiner Trockenlegung als landwirtschaftliche Nutzfläche dient. Durch diese zwei regional unterschiedlich liegenden ländlichen Dauerbeobachtungsstationen in Grassau und Kulmbach können verschiedene Einflüsse hinsichtlich der Immissions- und Depositionskonzentrationen in Nord- bzw. Südbayern untersucht werden. An diesen drei ausgewählten Stationen wurden jeweils ein Low-Volume-Sammler zur Immissionsprobenahme und ein Depositionssammler aufgestellt.

Weitere Proben wurden am Brotjacklriegel mit Hilfe eines windrichtungsabhängigen Probensammlers genommen.

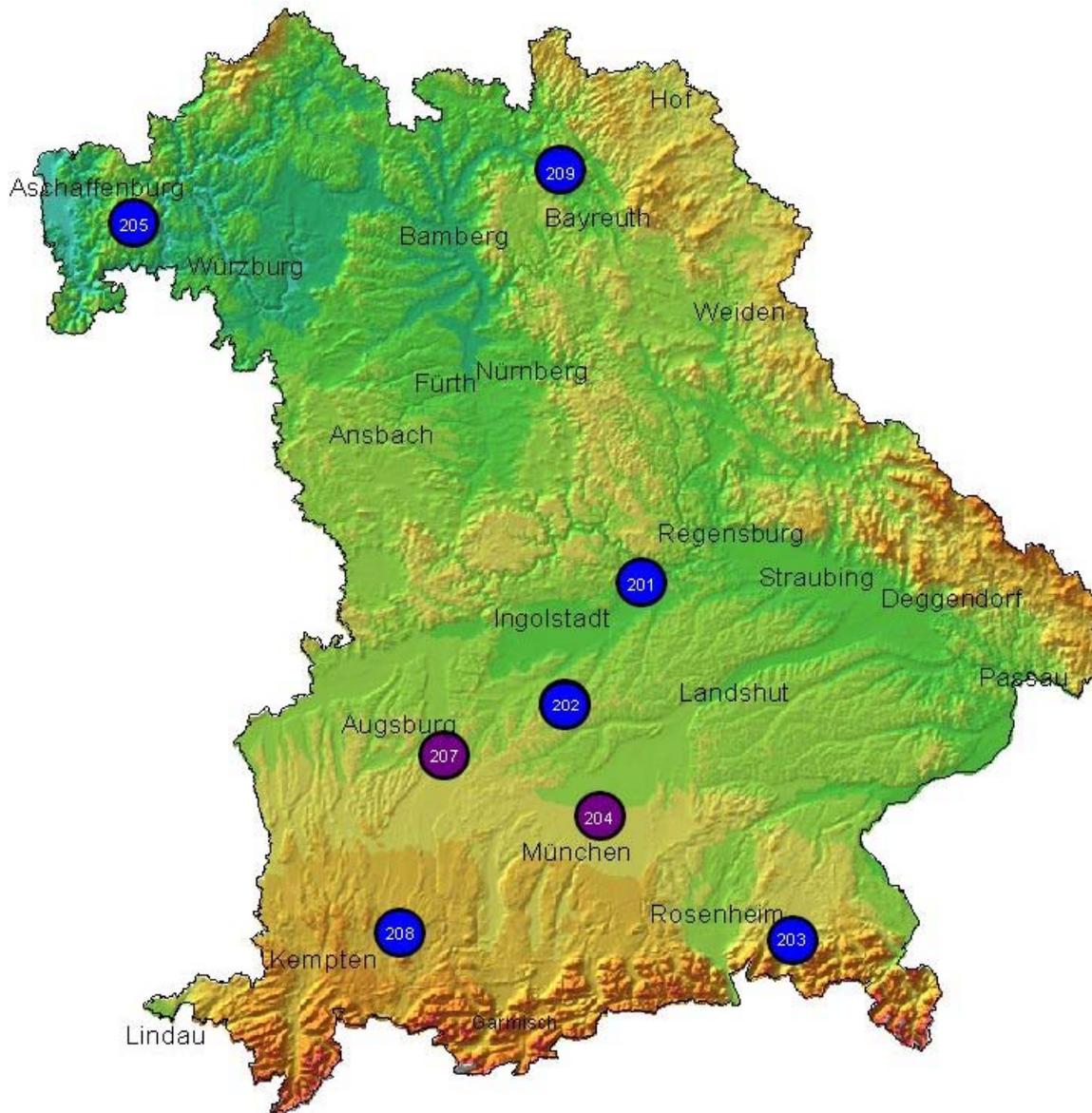


Abb. 3: Ausgewählte Standorte: DBS 207 Augsburg, DBS 209 Kulmbach, DBS 203 Grassau

## 2.1 Durchführung der Probenahmen an den Dauermessstationen

Die Probenahme zur Erfassung der Immissions- und Depositionskonzentrationen wird anhand des Standortes Augsburg erläutert. Die Immissionsprobenahme erfolgt in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3498 Blatt 2 (VDI 2002a) für die Messung von PCDD/PCDF in Außenluft. Eine entsprechende Richtlinie für die Messung von PCB ist derzeit in Vorbereitung (VDI 2005a,b).

Abb. 4 zeigt eine Aufnahme der Dauerbeobachtungsstation Augsburg mit der dazugehörigen Messeinheit. Im Vordergrund ist das Kleinfiltergerät zu sehen, mit dem die Immissionsproben gesammelt werden.



Abb. 4: Dauerbeobachtungsstation Augsburg mit Messeinheit: Immission (vorne) und Deposition (hinten)

Durch eine Drehschieber-Vakuumpumpe wird die Umgebungsluft über einen Quarzglasfilter und zwei darauffolgende zylinderförmige PU-Schäume, die sich im Probenahmekopf befinden, angesaugt. Dabei werden Partikel  $>0.3 \mu\text{m}$  auf dem Glasfaserfilter zurückgehalten, während Partikel  $<0.3 \mu\text{m}$  und die in der Gasphase befindlichen Moleküle auf den PU-Schäumen adsorbiert werden. Abb. 5 zeigt eine schematische Darstellung des Probenahmekopfes des Low-Volume-Sammlers (links).

Zur Vorbereitung der Probenahme werden die PU-Schäume in einer Soxhlet-Apparatur zunächst mit Toluol und dann mit Aceton extrahiert. Die gereinigten Schäume werden bei Raumtemperatur getrocknet und paarweise in Alufolie verpackt. Vor dem Einsetzen der PU-Schäume in die Kartuschen wird jeweils einer der Schäume mit geeigneten  $^{13}\text{C}$ -markierten Probenahmestandards für die PCDD/PCDF und die PCB gespickt und gekennzeichnet. Nach dem Abdampfen des Lösemittels können die Schäume in die Kartusche eingesetzt werden und die gesamte Probenahmeapparatur zusammengebaut werden.

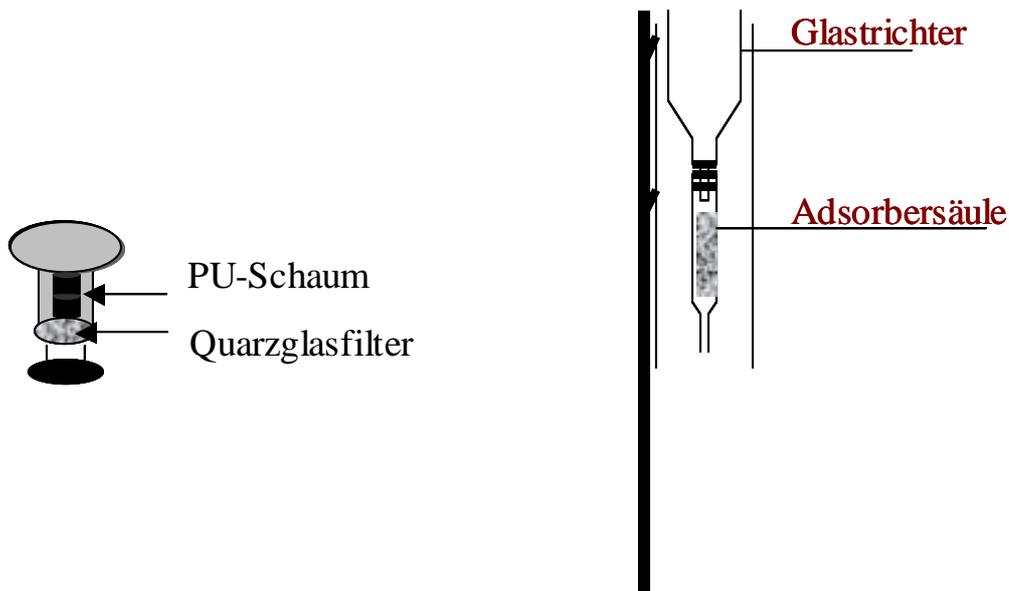


Abb. 5: Schematische Darstellung des Probenahmekopfes des Low-Volume-Sammlers (links) (Anströmrichtung von unten) und der Depositionsprobenahme-Apparatur mit dem Trichter-Adsorber-Verfahren nach VDI 2090-2 (rechts) (Probeneintrag von oben)

Im Betrieb läuft der Low-Volume-Sammler im unregulierten Modus, wobei die maximale Ansaugleistung der Pumpe ausgenutzt wird. So ist es möglich, bis zu  $3.5 \text{ m}^3/\text{h}$  zu sammeln. Nach einem Zeitraum von zwei Wochen (ca.  $1000 \text{ m}^3$  Luft) müssen die Probenahmeköpfe gewechselt werden, um sicherzustellen, dass der Glasfaserfilter durch zu viele Partikel nicht verstopft, wodurch sich die Pumpe automatisch abschaltet.

Um über den gerätebezogenen Bestimmungsgrenzen der verwendeten HRGC/HRMS-Systeme (hochauflösende Gaschromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektroskopie) zu liegen, sollten ca.  $2000 \text{ m}^3$  Luft für eine zu analysierende Probe gesammelt werden. Daher werden jeweils zwei Proben zur Extraktion vereinigt, so dass sich der Probenahmezeitraum insgesamt über vier Wochen erstreckt. Die weitere Aufarbeitung der Proben wird in Kap. 3.1 erläutert.

Zur Bestimmung der Gesamtdepositionsraten (bulk deposition) an PCDD/PCDF und PCB wird laut VDI Richtlinie 2090 Blatt 2 (VDI 2002b) die Probenahme mit dem Trichter-Adsorber-Verfahren durchgeführt. In Hinblick auf die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Messmethoden (aktive und passive Probenahme) wird das gleiche Probenahmeintervall verwendet. Die Probenahmeapparatur ist in Abb. 5 (rechts) schematisch dargestellt.

Die deponierenden Staubpartikel und daran adsorbierte Stoffe werden in einem Glastrichter gesammelt ebenso wie direkt aus der Gasphase deponierende schwerflüchtige Moleküle. Dieser Trichter ist am unteren Auslauf mit einer Adsorbersäule verbunden, die mit einem XAD-2-Harz befüllt ist, an dem hydrophobe und schwer flüchtige organische Stoffe adsorbiert werden.

Das XAD-2-Harz wird zur Vorbereitung der Probenahme in einer Soxhlet-Apparatur zunächst mit Toluol und dann mit Aceton extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösemittels werden etwa 20 g Harz in eine vorbereitete Kartusche gegeben und mit  $^{13}\text{C}$ -PCB 70-Standard als Probenahmestandard versetzt, die Probenahmeapparatur zusammengebaut und am Probenahmestandort exponiert.

Zur Probenahme wird die mit XAD-2-Harz gefüllte Kartusche gegen eine neue ausgetauscht. Zusätzlich wird der Glastrichter mit Aceton gespült, um an der Glasoberfläche adsorbierte Substanzen ebenfalls zu erfassen. Das Spülaceton wird getrennt gesammelt und nach entsprechender Aufarbeitung zum Extrakt des XAD-2-Harzes gegeben.

Abb. 6 zeigt die komplette Dauerbeobachtungsstation am Rande des Augsburgs Siebentischwaldes. Der hier vorgestellte Aufbau der Messeinheit befindet sich auch an den beiden weiteren Dauerbeobachtungsstationen in Grassau und in Kulmbach.



Abb. 6: Dauerbeobachtungsstation Augsburg am Naherholungsgebiet Siebentischwald

## 2.2 Erfahrungen an den Dauermessstationen

### 2.2.1 Immissionsprobenahme mit dem Low-Volume-Sammler

Die Probenahme mit Hilfe der Kleinfltergeräte erwies sich im Verlauf des Projektes als relativ einfach zu handhabende Methode zur Erfassung der Immissionsbelastung. Diese Geräte sind weitgehend witterungsunempfindlich.

Während der Wintermonate 2002 wurden in Grassau jedoch sehr niedrige Temperaturen gemessen, die bis zu  $-20\text{ °C}$  reichten. Durch diese unerwarteten Bedingungen fiel das Stromnetz an der Station aus. Um diese Unterbrechung in der folgenden Winterperiode (2003/04) zu verhindern, wurde eine Isolierung um das Kleinfltergerät errichtet. Bis zum Ende der Probenahme am 7.1.2004 lief das Gerät stabil.

Für die Standorte in Augsburg und Kulmbach waren die Unregelmäßigkeiten in der Probenahme begrenzt. Kleinere Ausfälle ergaben sich durch einen Marderbiss am Stromkabel des Low-Volume-Sammlers in Kulmbach und durch kurzzeitige Stromausfälle an beiden Messstationen. Diese Unterbrechungen konnten jedoch nach kurzer Zeit behoben werden.

### 2.2.2 Depositionsprobenahme mit dem Trichter-Adsorber-Verfahren

Die VDI-Richtlinie 2090 Blatt 2 fordert für die Depositionsprobenahme von PCDD/PCDF mit dem Trichter-Adsorber-Verfahren einen Expositionszeitraum von vier Wochen. Für die Depositionsprobenahme von PCB gibt es jedoch bisher kein validiertes Verfahren.

Bei Untersuchungen zur Deposition von PCB, PAK und Organochlorpestiziden der LfU Baden-Württemberg wurden während der Sommermonate mit dem Trichter-Flasche-Verfahren bei vierwöchiger Probenahmedauer für die PCB und PAK signifikant niedrigere Depositionsraten im Vergleich zu zweiwöchigen Probenahmen mit drei verschiedenen Sammelmethode gemessen (Prüeß et al. 1999). Zwischen den drei 14-tägigen Sammelmethode zeigten sich keine signifikanten Unterschiede. Die Methode mit 4 °C-Kühlung ergab nur für die leichter flüchtigen PAK (Naphthalin bis Fluoren) höhere Werte. Als eine mögliche Ursache für die Verluste bei vierwöchiger Probenahme nennen die Autoren biotischen Abbau der Analyten während der Probenahme. Allerdings zeigten sich bei den hexa- und heptachlorierten Indikator-PCB ähnlich hohe Verluste wie bei den tri- und tetrachlorierten Kongeneren. Dies spricht für einen abiotischen photolytischen Abbau als wesentliche Ursache.

Durch parallele Untersuchungen im zeitgleich laufenden DEPOP-Projekt („Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organohalogenverbindungen (POP) in Bayern“) konnte diese Minderbefunde für die Indikator-PCB nach vierwöchiger Probenahme bestätigt werden. In der Zeit von Mai bis Dezember 2002 wurden am Standort Augsburg parallel zwei Probenahmeapparaturen aufgestellt. Mit der einen wurden die Proben in einem zweiwöchigen Rhythmus genommen und zu einer Vierwochenprobe vereinigt, die dann analysiert wurde. Mit der zweiten Probenahmeapparatur wurden die Proben jeweils nach vier Wochen genommen und nach der Aufarbeitung analysiert. Beim Vergleich der Depositionsraten zeigte sich für die Summe der sechs Indikator-PCB, dass nach vierwöchiger Probenahme bei allen fünf Proben stets erheblich niedrigere Werte gemessen wurden als bei Vereinigung von zwei zweiwöchigen Proben.

Im Rahmen dieses Projektes wurde deshalb die Probenahme der Depositionsproben in einem zweiwöchigen Rhythmus ab Dez. 2002 durchgeführt. Nach Aufarbeitung und Auswertung der ersten Depositionsproben aus den Sommermonaten des Jahres 2002 stellte sich heraus, dass der Probenahmezeitraum von zwei Wochen zu kurz ist. Die erhaltenen Absolutmengen waren sehr gering, so dass viele Kongenere besonders der PCDD/PCDF unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Der Probenahmezeitraum wurde daher auf vier Wochen verlängert. Um jedoch Verluste von PCB bei der Probenahme zu verhindern oder zumindest zu minimieren, wurden die Depositionsproben weiterhin im zweiwöchigen Rhythmus genommen. Vor der Aufarbeitung wurden zwei Depositionsproben vereinigt, um genügend Probenmaterial zu haben.

Während des Winters 2002/2003 traten insbesondere in Grassau unerwartete Probleme bei der Probenahme der Depositionsproben auf. Der gefallene Schnee sammelte sich im Glasbehälter bei sehr kalten Aussentemperaturen an. Durch intensive Sonneneinstrahlung auf die Glasoberfläche erwärmte sich der Trichter jedoch schneller als die Umgebungstemperatur. Das dadurch entstehende Schmelzwasser floss in die Kartusche und gefror dort wieder. Durch die Ausdehnung des gefrierenden Wassers zersprangen mehrere Glaskartuschen, sodass das Probenmaterial nicht mehr verwendet werden konnte. Daher konnten an allen drei Standorten nicht über den gesamten Winter Proben genommen werden. In der Winterperiode 2003/2004 wurden deshalb speziell angefertigte Teflonkartuschen verwendet, die in der Praxis keine Probleme zeigten.

Zur Verdeutlichung der erschwerten Probenahme im Winter zeigt Abb. 7 den Depositionstrichter in Augsburg im Dezember 2002. Durch den schneebedeckten Glastrichter war auch ein Spülen des Trichters mit Lösemittel gemäß VDI-Richtlinie 2090-2 (VDI 2002b) nicht möglich.

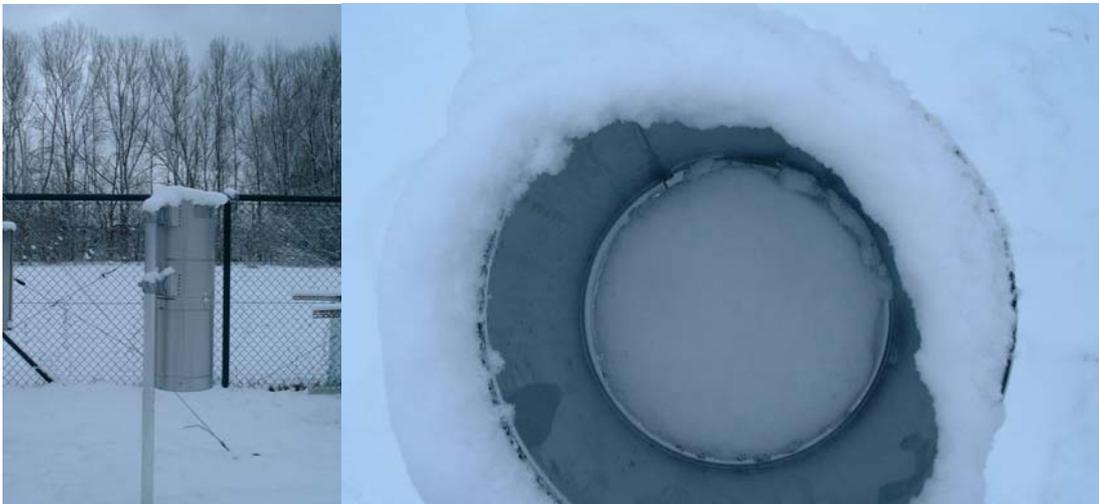


Abb. 7: Depositionssammler in Augsburg während der Wintermonate

Die VDI 2090-2 berücksichtigt die genannten Probleme, die im Winter durch die Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes auftreten können, nicht und sollte dahingehend geändert werden.

## 2.3 Windrichtungsabhängige Probenahme

Zusätzlich zu den Immissions- und Depositionsprobenahmen an den Dauerbeobachtungsstationen Augsburg, Kulmbach und Grassau wurden auf dem Gipfel des Brotjacklriegels im Bayerischen Wald Immissionsproben mit Hilfe einer Apparatur zur windrichtungsabhängigen Probenahme genommen. Parallel zu diesen Proben wurden auch windrichtungsunabhängige Aussenluftproben genommen.

Abb. 8 zeigt die windrichtungsabhängige Probenahmeapparatur: diese besteht aus einem High-Volume-Sammler (grün), der mit einem Steuerungskasten (weiß) verbunden ist. In zwei Meter Entfernung zur Probenahmeapparatur steht ein Windmast mit einer Höhe von 6 m.



Abb. 8: Windrichtungsabhängige Probenahme am LfU in Augsburg

Im Bayerischen Wald auf dem Brotjacklriegel wird mit zwei High-Volume-Sammlern gemessen, von denen einer die Außenluftkonzentrationen erfasst und der zweite auf einen bestimmten Windsektor ausgerichtet ist (z.B. Ostrichtung). Auf dem Brotjacklriegel befindet sich die Messstation auf einem Turm in etwa 10 m Höhe, sodass eine relativ freie Anströmung der Sammler gewährleistet ist. Die beiden Sammler werden ca. 2 m voneinander entfernt aufgestellt, damit eine gegenseitige Beeinflussung ausgeschlossen werden kann. Der oben abgebildete Sammler wird durch die Steuerungseinheit so programmiert, dass der Sammler nur dann Luft ansaugt, wenn der Wind aus einem bestimmten Richtungssegment mit einer vorher definierten Mindestwindgeschwindigkeit kommt. Die dafür nötigen Signale werden von einem Windgeber auf dem Windmasten an den Sammler weitergeleitet.

Der zweite Sammler läuft während der windrichtungsabhängigen Messung im ganz normalen Betrieb. Das Material, auf dem die persistenten organischen Schadstoffe aus der Luft adsorbiert werden, besteht wie bei den KleinfILTERGERÄTEN (LVS) aus zwei PU-Schäumen und einem Quarzglasfilter. Durch die größere Oberfläche ist es möglich eine höhere Ansaugrate zu wählen, ohne dass die Filterbelegung zu hoch wird und so die Filter verstopfen könnten. Daher wird insgesamt ein größeres Probenvolumen gesammelt, sodass höhere Absolutmengen in den Proben gemessen werden. Letztendlich lässt sich durch die parallele Probenahme mit zwei Sammlern ermitteln, in welchem Verhältnis der Anteil aus einem bestimmten Windsektor zu den insgesamt gemessenen Konzentrationen an PCB und PCDD/PCDF liegt.

## 3 Analytik

### 3.1 Probenaufarbeitung

Als Probenahmestandard für die Immissionsprobenahme wurde eine Standardmischung mit drei  $^{13}\text{C}$ -markierten 2,3,7,8-substituierten PCDF-Kongeneren gemäß VDI-Richtlinie 3498-2 (VDI 2002a) sowie  $^{13}\text{C}$ -markiertes PCB 70 (2,3',4',5-Tetrachlorbiphenyl) zugesetzt. Bei den Depositionsproben wurde ausschließlich das  $^{13}\text{C}$ -PCB 70 als Probenahmestandard verwendet (10 ng). Zur Ermittlung der PCB- und PCDD/PCDF-Immissionskonzentrationen wurden die Polyurethanschäume zusammen mit dem Glasfaserfilter extrahiert und wie im folgenden Abschnitt beschrieben aufgearbeitet. Die über Natriumsulfat getrocknete Spüllösung der Depositionsprobe wurde erst nach Extraktion des Harzes aus der Depositionskartusche mit dem jeweiligen Extrakt vereinigt. Im folgenden wird die Probenaufarbeitung aller Immissions- und Depositionsproben skizziert.

Zum Probenmaterial werden vor der Extraktion ein Gemisch aller 17 2,3,7,8-substituierten  $^{13}\text{C}$ -markierten Dioxin- und Furan-Kongenere (14 Kongenere bei den Immissionsproben) sowie  $^{13}\text{C}$ -markierte Standards aller sechs Indikator-PCB und aller zwölf dioxinähnlichen PCB zugesetzt. Anschließend wird die Probe 24 h in der Soxhlet-Apparatur mit Toluol extrahiert. Die Aufreinigung erfolgt zunächst über eine Schwerkraftsäule mit saurem Kieselgel, gefolgt von einer kleinen Säule mit basischem Aluminiumoxid, an der alle ortho-substituierten PCB durch Vorelution von der Fraktion der PCDD/PCDF und non-ortho-PCB abgetrennt wird. Letztere wird nach Zusatz je eines Wiederfindungsstandards für die PCDD/PCDF und PCB mittels hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) analysiert.

Die ortho-PCB-Fraktion wird nach weiterer Aufreinigung mit saurem und basischen Kieselgel und Aluminiumoxid mittels HRGC/HRMS auf einer schwach polaren DB-XLB Kapillarsäule untersucht. Das unten angeführte Schema verdeutlicht die Einzelschritte der Aufarbeitung (Abb. 9).

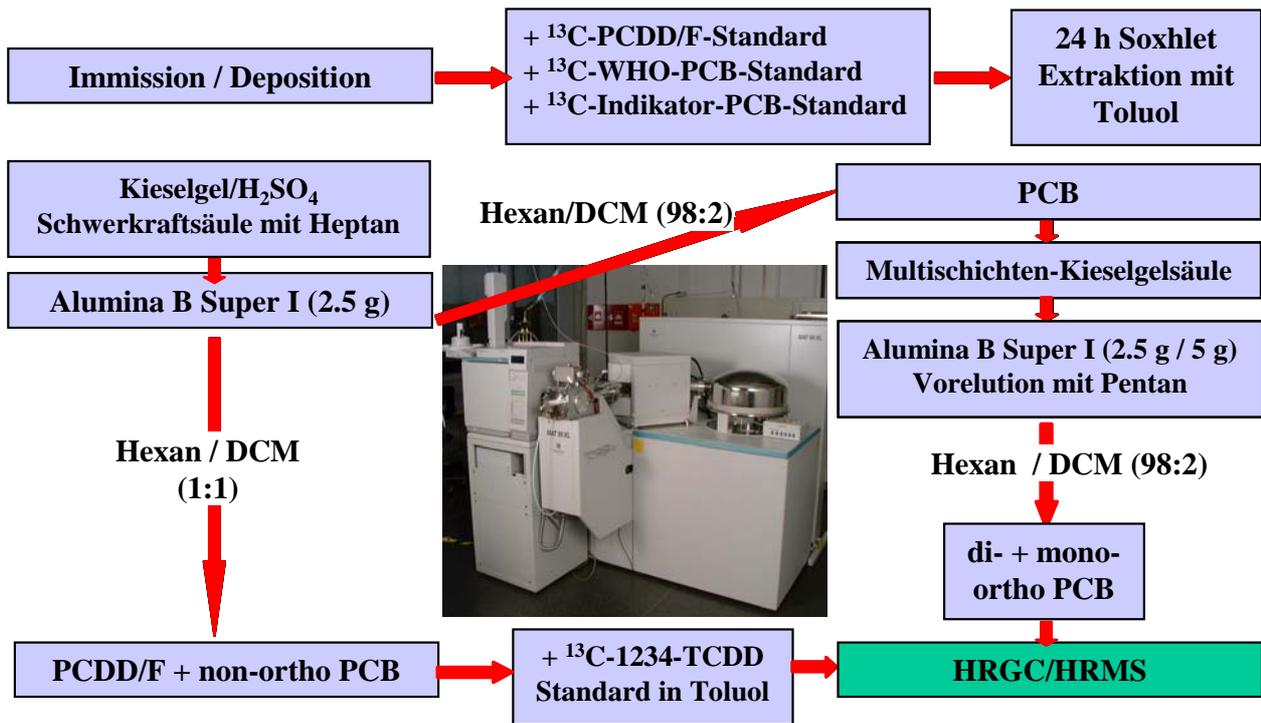


Abb. 9: Schematische Darstellung der Probenaufarbeitung

### 3.2 Bestimmung der PCB und PCDD/PCDF mit HRGC/HRMS

Die instrumentelle Analytik der PCDD/PCDF und PCB erfolgt durch weitgehende Auftrennung der komplexen Gemische mit Kapillargaschromatographie (HRGC) und anschließender massenspektrometrischer Detektion.

Zur Auftrennung der PCDD/PCDF wird eine 60 m DB-XLB GC-Säule der Firma Agilent und zusätzlich eine 60 m SP2331-Säule der Firma Supelco Inc. verwendet. Die SP2331 ermöglicht eine weitestgehende Isomerentrennung und wird zur Bestimmung der tetra- bis hexachlorierten Dioxine und Furane außer 1,2,3,7,8-PeCDF und 1,2,3,7,8,9-HxCDF verwendet. Höherchlorierte Verbindungen werden offenbar teilweise irreversibel von der SP2331-Oberfläche adsorbiert und müssen deshalb auf einer DB-XLB-Säule aufgetrennt und ausgewertet werden. Zur Auftrennung der PCB wird eine 60 m DB-XLB-Säule (Innendurchmesser: 0.25 mm; Filmdicke: 0.25  $\mu\text{m}$ ) der Firma Agilent verwendet. Zur anschließenden massenspektrometrischen Detektion werden die MAT95XL bzw. MAT95 Sektorfeldmassenspektrometer der Firma Thermo verwendet.

Tab. 1: Messbedingungen am HRGC/HRMS

Gerät	Bedingungen
ThermoFinniganMAT MAT 95XL bzw. MAT 95 Sektor- feldmassenspektrometer	MAT 95XL: R=10.000 für PCDD/F MAT 95: R=5000 für PCB MID mode
Agilent Gaschromatograph 6890 mit Autosampler 7683	Trägergas He mit 30 cm/s
Gerstel Kas 4 Plus Injektionssys- tem	80 °C – 4 °C/s – 120 °C – 1.5 min – 12 °C/s – 300 °C – 10 min Injektionsvolumen: 1, 2 oder 4 µl
Agilent Kapillartrennsäule DB-XLB (= 60 m, ID = 0.25 mm, FD = 0.25 µm)	<u>PCDD/F</u> : 120 °C – 1min – 20 °C/min – 230 °C – 2 °C/min – 300 °C – 10 min <u>PCB</u> : 100 °C – 1 min – 3 °C/min – 200 °C – 1.5 °C/min – 280 °C – 20 °C/min – 300 °C – 5 min
Supelco Kapillartrennsäule SP2331 (l = 60 m, ID = 0.25 mm, FD = 0.20 µm)	PCDD/F: 100 °C – 1 min – 30 °C/min – 200 °C – 2 °C/min – 260 °C – 20 min

## 4 Ergebnisse

Die im Projekt erhobenen Daten werden für die Standorte Augsburg, Kulmbach und Grassau hinsichtlich der Konzentrationen an PCDD/PCDF und PCB getrennt voneinander verglichen. Die Untersuchungsergebnisse der windrichtungsabhängigen Probenahmen am Brotjacklriegel werden in einem weiteren Unterkapitel dargestellt.

Zunächst werden jedoch die Ergebnisse der Qualitätssicherungsmaßnahmen und Blindwertbestimmungen und sowie die Ergebnisse einer Voruntersuchung zur Verteilung der Analyten auf Gas- und Partikelphase zusammengestellt.

### 4.1 Qualitätssicherung – Blindwerte

Als generelle Maßnahme zur analytischen Qualitätssicherung wird für die Dioxine und Furane, sowie für die PCB-Indikatorkongenere und die dioxinähnlichen PCB, monatlich mindestens eine Laborblindprobe aufgearbeitet und analysiert. Die regelmäßige Ermittlung der Hintergrundbelastung im eigenen Labor ist aufgrund der niedrigen Konzentrationen der PCB und PCDD/PCDF in gering belasteten Matrices wie Immissions- und Depositionsproben dringend erforderlich. Idealerweise sollten Laborblindwerte maximal 10 % der niedrigsten Gehalte in realen Proben betragen. Nach dem Entwurf der VDI-Richtlinie 2464 Blatt 1 (VDI 2005a) sollte für die Bestimmung von PCB in Luftproben der Blindwert um den Faktor 5 unter dem niedrigsten gemessenen Wert der Proben liegen.

Zusätzlich zu den monatlichen Laborblindproben wurde ab Januar 2003 bei den meisten aufgearbeiteten Probenserien eine Blindprobe parallel extrahiert; für die Immissionsblindwerte wurden dazu bereits vorgereinigte PU-Schäume und für die Depositionsblindwerte gereinigtes XAD-2-Harz verwendet. Generell wurden alle verwendeten Probenahmematerialien (PU-Schäume und XAD-2-Harz) vor der Probenahme durch drei achtstündige Soxhletextraktionen mit Toluol (zweimal) und Aceton vorgereinigt.

Die Probenvorbereitung zur Bestimmung der Blindwerte wird genauso durchgeführt, wie dies für eine normale Realprobe gehandhabt wird. Dazu wird zunächst eine leere Soxhletapparatur 5 h mit Toluol zur Vorreinigung extrahiert. Der anschließend hergestellte und eingeengte Extrakt wird wie in Kap. 3.1 beschrieben aufgereinigt und sowohl die PCDD/PCDF-Fraktion als auch die PCB-Fraktion mittels HRGC/HRMS untersucht.

#### 4.1.1 Immission (Schadstoffkonzentrationen in der Außenluft)

In der nachfolgenden Tab. 2 sind die Ergebnisse der Blindwertbestimmungen aus dem Jahr 2003 dargestellt. Die Blindwerte der zu den Immissionsproben gehörenden Blindproben liegen für die Mehrzahl der Kongenere im Mittel höher als die Werte der routinemäßig aufgearbeiteten Laborblindproben. Im Vergleich zu den in den Immissionsproben gemessenen mittleren Konzentrationen liegen die mittleren Blindwerte bei vier der fünf hexachlorierten mono- und di-ortho substituierten PCB-Kongenere etwas über 20 % (Maximalwert: 31 %). Das Kriterium der VDI-Richtlinie 2464-1 (VDI 2005a) ist also nicht mehr für alle PCB-Kongenere durchwegs erfüllt. Andererseits war für das PCB 126, welches in allen Immissions-

proben bei weitem den größten Beitrag zum PCB-TEQ hat, der Blindwert nahezu vernachlässigbar. Vom Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen wurden bei Außenluftuntersuchungen sogar etwas höhere Laborblindwerte gemessen (Hiester 2003).

Die Blindwerte der PCDD/PCDF in den Immissions-Blindproben lagen ähnlich wie in routinemäßig aufgearbeiteten Laborblindproben und waren im Vergleich zu den in den Immissionsproben gemessenen Konzentrationen unproblematisch. Lediglich für die hepta- und octachlorierten Kongenere wurden geringe Blindwerte von <1 bis wenigen pg pro Probe gefunden.

Tab. 2: Prozentualer Anteil des Blindwertes am Gehalt der PCB in den Immissionsproben. Der durchschnittliche Blindwert der zu den Immissionsproben des Jahres 2003 gehörenden Blindproben wird hier mit dem mittleren Gehalt (Median) der Immissionsproben verglichen.

	Median		Median		Blindwert/ Immission
	Laborblindwert 2003	Blindwert Immission	Blindwert Immission *	Immission 2003	
Probenanzahl	(n=13)	(n=9)	(n=9)	(n=36)	
Einheit	[ng absolut]	[ng absolut]	[pg/m <sup>3</sup> ]	[pg/m <sup>3</sup> ]	[%]
PCB 28	0.487	1.56	0.779	8.52	9
PCB 52	0.488	1.04	0.521	10.2	5
PCB 101	0.861	2.96	1.48	7.95	19
PCB 138	0.619	1.82	0.91	4.03	23
PCB 153	1.24	3.27	1.64	8.01	20
PCB 180	0.418	0.788	0.394	1.72	23
<b>Summe 6 PCB</b>	<b>4.11</b>	<b>11.4</b>	<b>5.72</b>	<b>40.4</b>	<b>14</b>
PCB 77	0.018	0.015	0.0075	0.127	6
PCB 81	0.0004	0.0009	0.0005	0.0043	10
PCB 126	0.0040	0.0015	0.0008	0.0126	6
PCB 169	0.0047	0.0004	0.0002	0.0015	13

	Median		Median		Blindwert/ Immission
	Laborblindwert 2003	Blindwert Immission	Blindwert Immission *	Immission 2003	
Probenanzahl	(n=13)	(n=9)	(n=9)	(n=36)	
Einheit	[ng absolut]	[ng absolut]	[pg/m <sup>3</sup> ]	[pg/m <sup>3</sup> ]	[%]
<b>PCB 105</b>	0.115	0.0775	0.0388	0.418	<b>9</b>
<b>PCB 114</b>	n.n.	n.n.	n.n.	0.0143	-
<b>PCB 118</b>	0.341	0.676	0.338	2.26	<b>15</b>
<b>PCB 123</b>	0.0103	0.0305	0.0153	0.153	<b>10</b>
<b>PCB 156</b>	0.0589	0.146	0.0731	0.239	<b>31</b>
<b>PCB 157</b>	0.0064	0.0095	0.0048	0.0195	<b>24</b>
<b>PCB 167</b>	0.0185	0.0268	0.0134	0.0987	<b>14</b>
<b>PCB 189</b>	0.0130	0.0077	0.0039	0.0212	<b>18</b>

\* Bezug: 2000 m<sup>3</sup>

#### 4.1.2 Deposition

Im Vergleich zu den Immissions-Blindwerten lagen die PCB-Blindwerte der im Jahr 2003 parallel zu den Depositionsproben aufgearbeiteten Blindproben trotz der aufwändigen Vorreinigung des XAD-2-Harzes wesentlich höher. Dies betraf insbesondere alle hexa- und heptachlorierten Kongenere wo der Unterschied sogar eine Größenordnung betrug. Für die non-ortho PCB 77, 81 und 126 waren hingegen kaum Unterschiede festzustellen. Mit Ausnahme dieser drei Kongenere betrug für alle anderen PCB-Kongenere der Anteil des mittleren Blindwertes an der durchschnittlichen Menge in den Depositionsproben 27–55 %. Für eine genaue quantitative Bestimmung ist dieser Anteil des Blindwertes zu hoch. Bei den meisten Depositionsproben aus dem Jahr 2003 waren die PCB-Werte im Vergleich zu den zugehörigen PCDD/PCDF-Werten und zu den PCB-Depositionsraten aus dem Jahr 2002 unplausibel hoch. Diese Proben wurden deshalb bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Zu den Depositionsproben aus dem Jahr 2002 wurde nur eine Blindprobe parallel aufgearbeitet. Die Werte dieser Blindprobe liegen deutlich niedriger als der mittlere Depositionsblindwert im Jahr 2003; allerdings in der gleichen Größenordnung wie die durchschnittliche Menge in den Depositionsproben.

Die PCB-Werte der Depositionsproben aus dem Jahr 2002 und einiger Proben aus den ersten Monaten 2003 sind in den Tabellen und Abbildungen angegeben. Die PCB-Depositionsraten dieser Proben liegen sicher systematisch zu hoch, können aber zumindest als obere Grenze der PCB-Deposition für halb-quantitative Aussagen verwendet werden.

Tab. 3: Prozentualer Anteil des Blindwertes am Gehalt der PCB in den Depositionsproben. Der durchschnittliche Blindwert der zu den Depositionsproben des Jahres 2003 gehörenden Blindproben wird hier mit dem mittleren Gehalt (Median) der Depositionsproben verglichen

	Blindwert Deposition 3.-11.12.02	Median Deposition 2002	Median Blindwert Immission 2003	Median Blindwert Deposition 2003	Median Deposition 2003	Blindwert/ Deposition 2003
	20095_18	(n=19)	(n=9)	(n=20)	(n=37)	%
	[ng absolut]	[ng absolut]	[ng absolut]	[ng absolut]	[ng absolut]	[%]
<b>PCB 28</b>	0.722	1.34	1.56	2.88	5.21	<b>55</b>
<b>PCB 52</b>	1.40	3.00	1.04	3.67	9.47	<b>39</b>
<b>PCB 101</b>	5.32	10.8	2.96	12.9	34.2	<b>38</b>
<b>PCB 138</b>	6.28	10.6	1.82	14.1	33.8	<b>42</b>
<b>PCB 153</b>	9.92	12.9	3.27	23.8	51.3	<b>46</b>
<b>PCB 180</b>	1.52	3.17	0.788	9.06	20.1	<b>45</b>
<b>Summe 6 PCB</b>	<b>25.2</b>	<b>41.8</b>	<b>11.4</b>	<b>66.4</b>	<b>154.1</b>	<b>43</b>
<b>PCB 77</b>	0.0108	0.0340	0.015	0.0187	0.136	<b>14</b>
<b>PCB 81</b>	ND	0.0066	0.0009	0.0003	0.0076	<b>4</b>
<b>PCB 126</b>	0.0009	0.0034	0.0015	0.0012	0.0073	<b>17</b>
<b>PCB 169</b>	0.0005	0.0015	0.0004	0.0010	0.0019	<b>50</b>
<b>PCB 105</b>	0.202	0.501	0.0775	0.466	1.51	<b>31</b>
<b>PCB 114</b>	0.0090	0.046			0.161	
<b>PCB 118</b>	1.47	2.80	0.676	3.32	12.5	<b>27</b>
<b>PCB 123</b>	ND	0.55	0.0305	0.211	0.401	<b>52</b>
<b>PCB 156</b>	0.576	1.03	0.146	1.49	4.16	<b>36</b>
<b>PCB 157</b>	0.047	0.110	0.0095	0.098	0.208	<b>47</b>
<b>PCB 167</b>	0.251	0.457	0.0268	0.590	1.64	<b>36</b>
<b>PCB 189</b>	0.100	0.150	0.0077	0.134	0.396	<b>34</b>

## 4.2 Wiederfindungsraten

Vor der Probenahme für die Messung von PCDD/PCDF in Außenluft werden nach VDI-Richtlinie 3498 Blatt 2 (VDI 2002a) dem PU-Schaum in der Kartusche drei  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF-Kongenere als Probenahmestandards zugesetzt. Die Wiederfindungsraten der Probenahmestandards müssen mindestens 50 % betragen. Dies war bei den Proben mit einzelnen Ausnahmen durchweg der Fall. Analog dazu wurden die PU-Schäume auch mit dem tetrachlorierten  $^{13}\text{C}$ -PCB 70 als Probenahmestandard versetzt.

Die in 29 Immissionsproben von Juni 2002 bis März 2003 ermittelten Wiederfindungsraten des  $^{13}\text{C}$ -PCB 70 lagen im Bereich von 40–123 % (Mittelwert:  $82 \pm 23$  %). Dies ist ein Beweis, dass das für die PCDD/PCDF genormte Probenahme- und Analysenverfahren auch für die PCB geeignet ist.

Bei der Depositionsprobenahme nach Richtlinie 2090 Blatt 2 (VDI 2002b) werden für die PCDD/PCDF keine Probenahmestandards gefordert. Da das Verfahren für die PCB nicht validiert ist, wurde dem XAD-2-Harz in der Kartusche vor Beginn der Probenahme  $^{13}\text{C}$ -PCB 70 zugesetzt. In 28 Depositionsproben

von Juni 2002 bis März 2003 wurden Wiederfindungsraten des <sup>13</sup>C-PCB 70 im Bereich von 15–126 % gefunden. Dabei wurden nur bei zwei Proben Werte unter 50 % ermittelt. Der Mittelwert lag bei 83 ± 26 %.

### 4.3 Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase

Vom 28.-30.10.02 wurde im LfU-Betriebshof mit Hilfe des High-Volume-Samplers eine Probenahme über einen Zeitraum von zwei Tagen durchgeführt. Nach dieser Zeitspanne wurden Filter und PU-Schäume getrennt extrahiert, aufgearbeitet und auf PCDD/PCDF und PCB analysiert. Die Verteilung der einzelnen Kongenere auf diese Matrices und damit auf die Gas- bzw. Partikelphase ist in Abb. 10 bis Abb. 12 dargestellt. Die entsprechenden Konzentrationen sind im Anhang in Tab. 1 und Tab. 2 zusammengefasst.

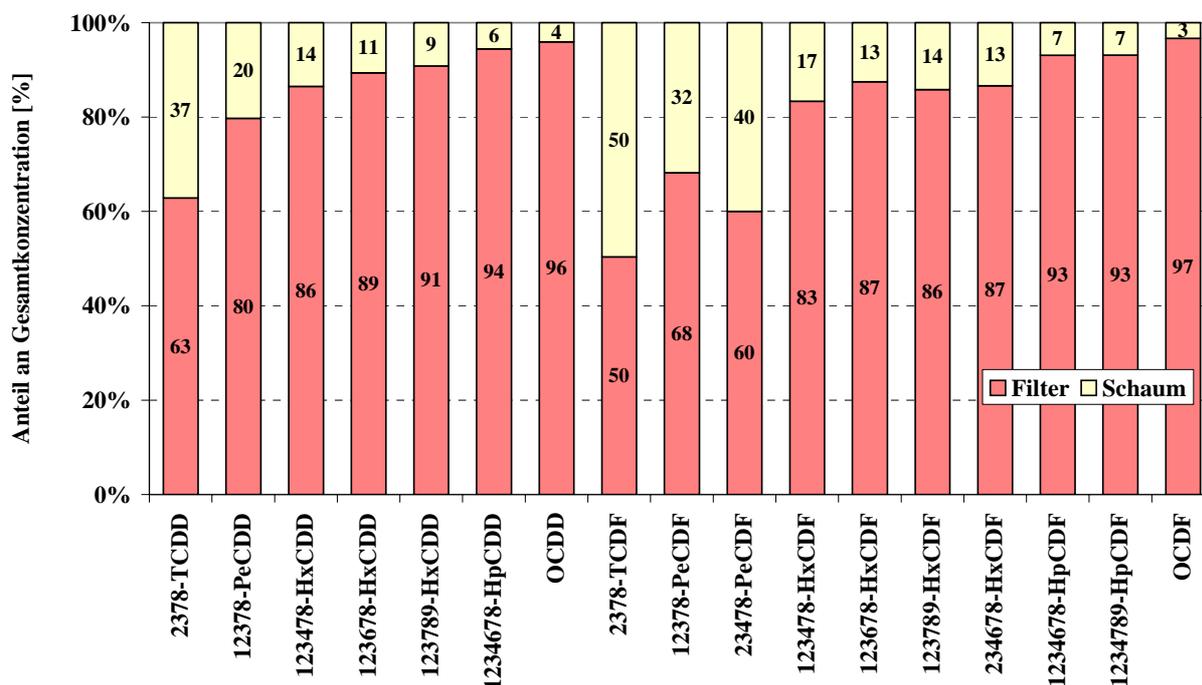


Abb. 10: Verteilung der PCDD/PCDF-Kongenere zwischen Filter (Partikelphase >0.3 µm) und PU-Schaum (Gasphase + Partikelphase <0.3 µm)

In Abb. 10 ist für die Dioxine und die Furane ein Anstieg des partikelgebundenen Anteils des jeweiligen Kongeners mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu sehen. Dabei ist der partikelgebundene Anteil der Kongenere insgesamt größer als 60 % (mit Ausnahme des TCDF).

Für die PCB ist ein entsprechender Anstieg mit dem Chlorierungsgrad zu beobachten. Der partikelgebundene Anteil der Kongenere ist aber insgesamt deutlich geringer (insbesondere bei den Indikator-PCB).

Der Mittelwert der Lufttemperatur im Probenahmezeitraum betrug 3.3 °C.

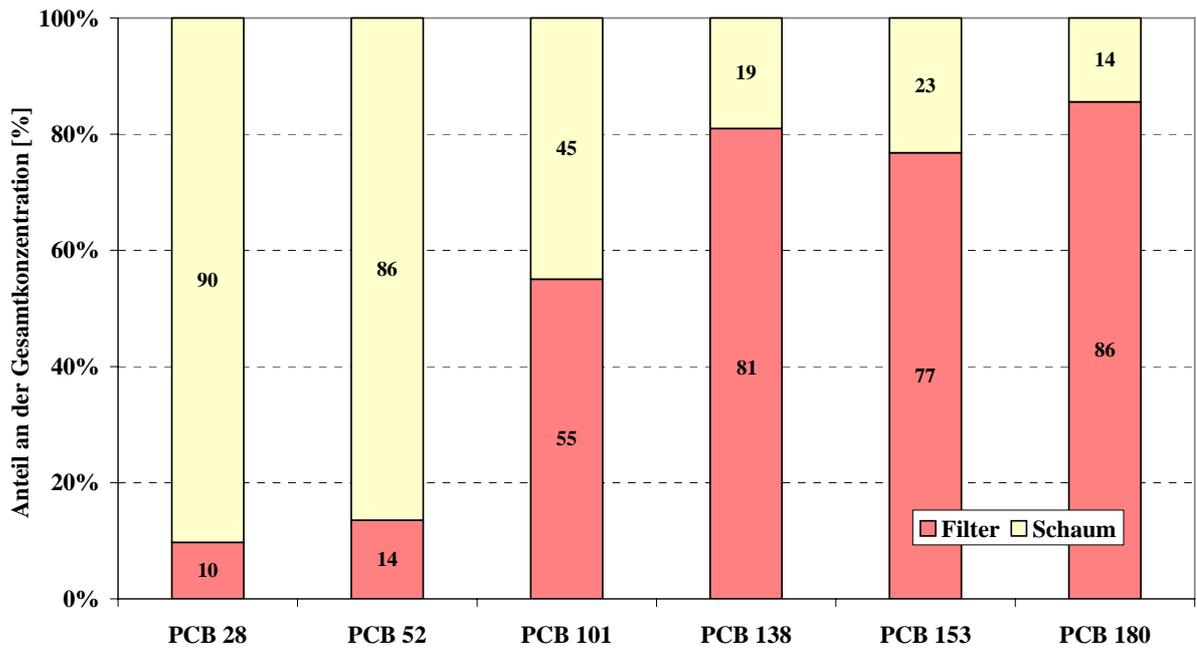


Abb. 11: Verteilung von Indikator-PCB zwischen Filter (Partikel >0.3 µm) und PU-Schaum (Gasphase + Partikel <0.3 µm)

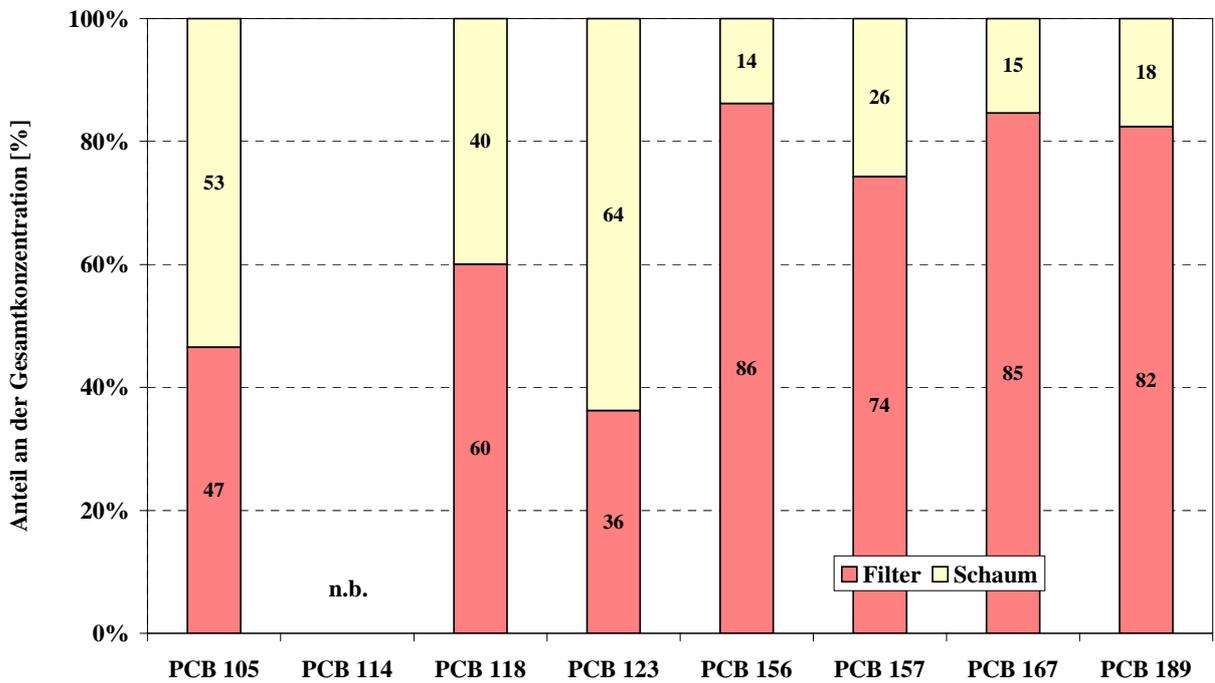


Abb. 12: Verteilung von mono-ortho PCB zwischen Filter (Partikel >0.3 µm) und PU-Schaum (Gasphase + Partikel <0.3 µm)

## 4.4 Immission (Schadstoffkonzentrationen in der Außenluft)

### 4.4.1 Standort Augsburg

An der Dauerbeobachtungsstation in Augsburg wird der Temperaturverlauf der Außenluft kontinuierlich aufgezeichnet. Aus diesen Werten wurden die mittleren Temperaturen für die einzelnen Probenahmezeiträume ermittelt. Diese Werte sind hier gemittelt für das jeweilige Probenahmeintervall in die Graphiken aufgenommen.

Für die Sommermonate (April-September) betrug die niedrigste mittlere Temperatur 5.5 °C und die höchste 22 °C (Median 17 °C). Im Winter (Oktober-März) lagen die mittleren Temperaturen zwischen -3 °C und 8 °C (Median 1 °C).

Die angegebenen Sommer- und Wintermediane beziehen sich auf alle Proben, die in diesen Zeiträumen genommen wurden (d.h. sowohl in 2002 als auch in 2003). Die Ganzjahresmediane fassen die Ergebnisse des jeweiligen Jahres zusammen, d.h. für 2002 nur den Zeitraum ab Ende Mai.

Die Konzentrationen der einzelnen PCDD/PCDF- und PCB-Kongenere in den untersuchten Immissionsproben sind im Anhang in Tab. 3 bis Tab. 12 dargestellt.

#### PCDD/PCDF

In Abb. 13 werden die Konzentrationen der PCDD/PCDF (als WHO-TEQ unter Berücksichtigung der halben Nachweisgrenze) in den in Augsburg genommenen Immissionsproben dargestellt. Der gesamte Probenahmezeitraum des Projektes umfasste die Zeit vom Sommer 2002 bis Ende 2003. Die Ergebnisse für die Proben der an dieser Station fortgeführten Probenahmen aus dem Jahr 2004 wurden zusätzlich in den Bericht aufgenommen. Zusätzlich sind die mittleren Temperaturen während der jeweiligen Probenahmezeiträume aufgetragen.

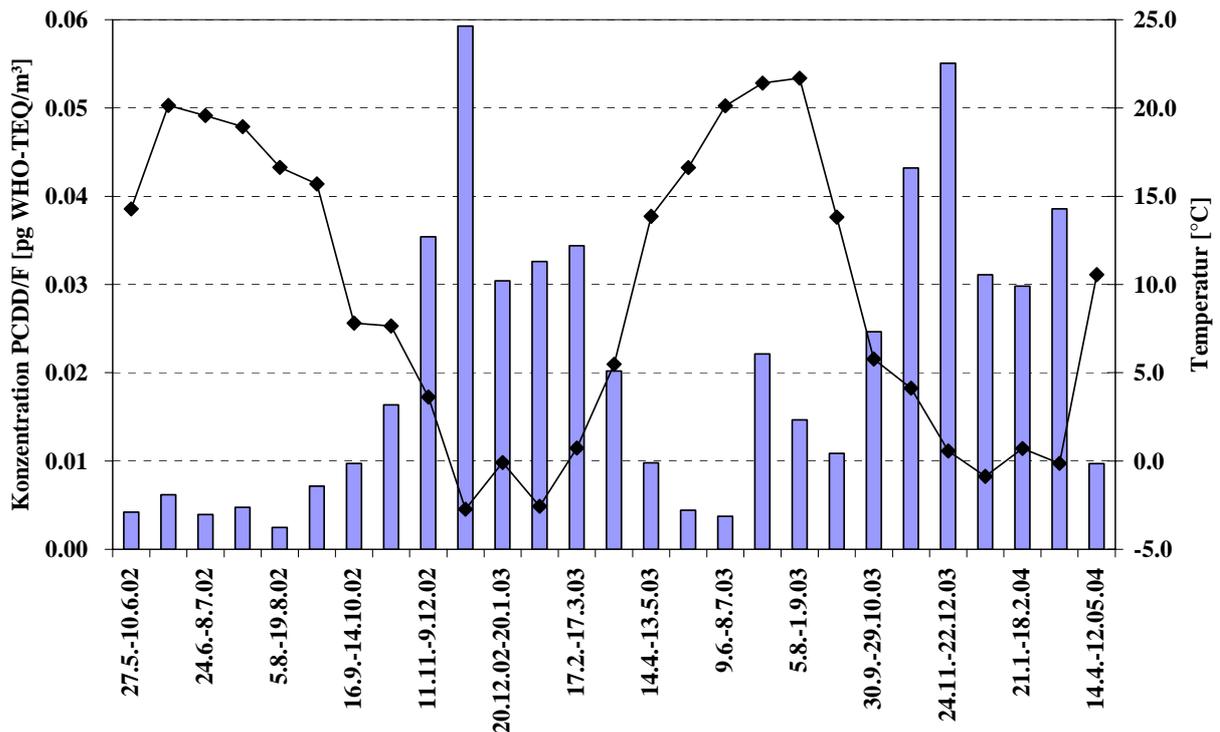


Abb. 13: WHO-TEQ der PCDD/PCDF in Immissionsproben aus Augsburg [pg TEQ/m<sup>3</sup>] sowie die mittleren Temperaturen während dieser Probenahmezeiträume [°C]

In dieser Darstellung ist ein deutlicher gegenläufiger Zyklus zu sehen. In den Wintermonaten, bei niedrigen Durchschnittstemperaturen, wurden höhere PCDD/PCDF-Konzentrationen gemessen als in den Sommermonaten (April-September). Im Sommer lagen die WHO-TEQ zwischen 0.0025 und 0.0221 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> (Median 0.0067 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>). In den Wintermonaten wurden Werte zwischen 0.0097 und 0.0593 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> gemessen (Median 0.0326 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>). Die Ganzjahresmediane der WHO-TEQ lagen für 2002 bei 0.007 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> bzw. für 2003 bei 0.022 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>.

Für jeweils drei ausgewählte Proben aus dem Sommer und dem Winter 2003 wurden die Homologensummen der PCDD/PCDF bestimmt. Die Anteile der einzelnen Chlorierungsgrade an der Gesamthomologensumme sind in Abb. 14 dargestellt.

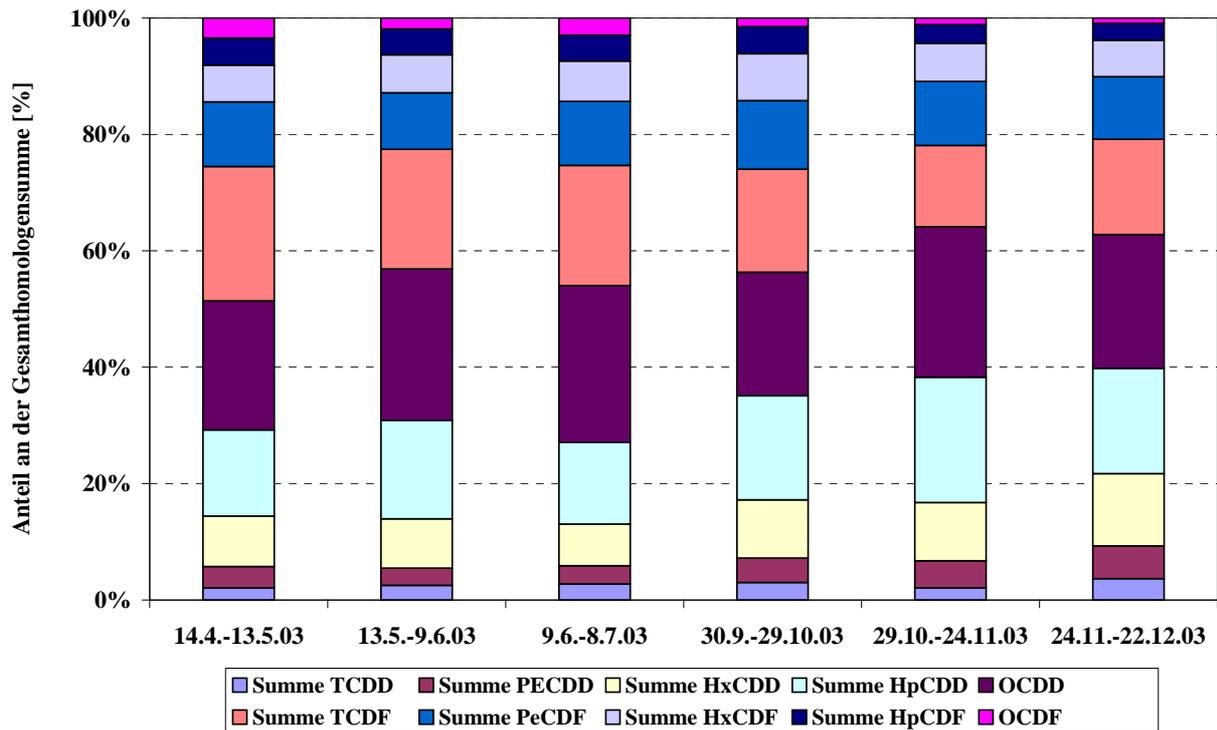


Abb. 14: Anteile der einzelnen Chlorierungsgrad an den gesamten Homologensummen [%] in jeweils drei ausgewählten Sommer- und Winterproben des Jahres 2003 aus Augsburg

Die größten Anteile machen sowohl in den Sommer- als auch in den Winterproben das OCDD (21-27 %), die TCDF (14-23 %) und die HpCDD (14-22 %) aus.

### PCB

Eine jahreszeitliche Veränderung der Konzentrationen ist auch für die PCB zu beobachten. Dies gilt sowohl für die Indikator-PCB (s. Abb. 15) als auch für die dioxinähnlichen PCB (s. Abb. 18).

Bei den PCB stimmen die Konzentrationsverläufe mit dem Temperaturverlauf während der Probenahme überein. Mit zunehmender Temperatur nehmen auch die Konzentrationen der PCB zu. Dies gilt sowohl für die Indikator-PCB als auch für die dioxinähnlichen PCB, wenn auch für letztere in einem geringen Ausmaß. Somit sind die jahreszeitlichen Konzentrationsverläufe der PCDD/ PCDF und der PCB einander entgegengesetzt.

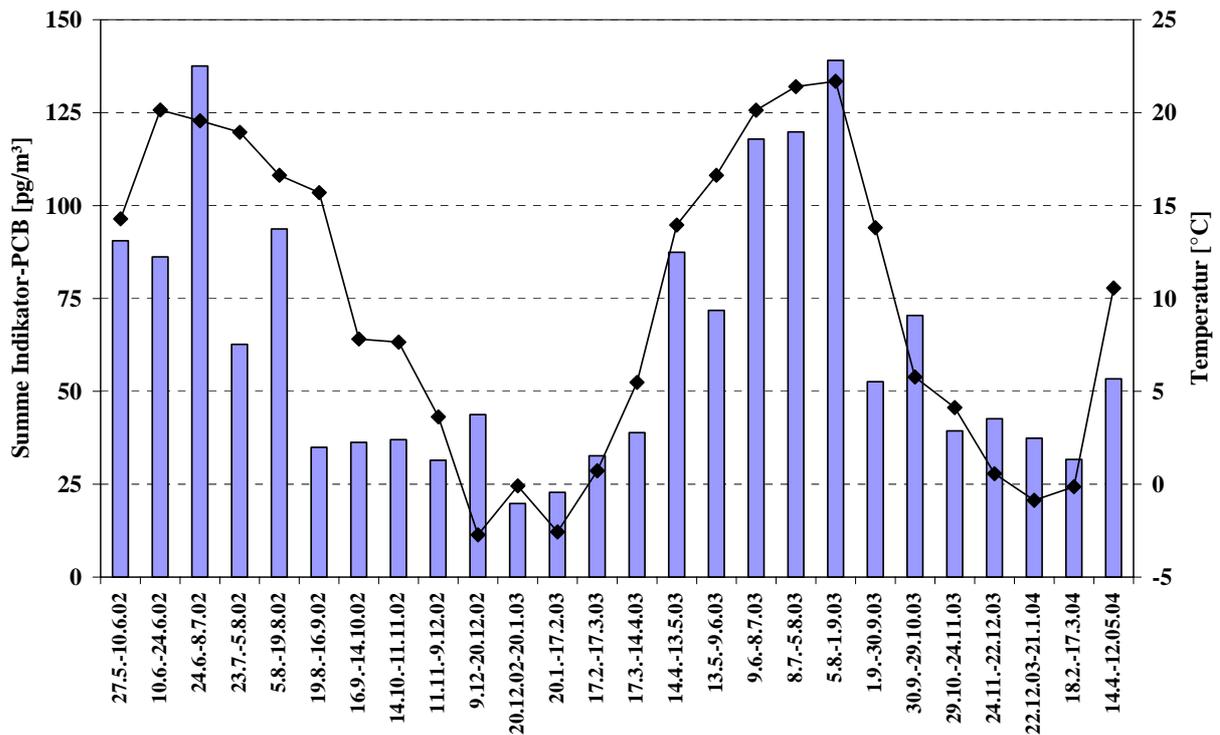


Abb. 15: Summe der Konzentrationen der Indikator-PCB in Immissionsproben aus Augsburg [pg/m<sup>3</sup>] sowie die mittleren Temperaturen während dieser Probenahmezeiträume [°C]

Für die Summe der sechs Indikator-PCB lagen die Konzentrationen im Sommer zwischen 35,0 und 139 pg/m<sup>3</sup> (Median 86,2 pg/m<sup>3</sup>). In den Wintermonaten wurden Werte zwischen 19,8 und 70,4 pg/m<sup>3</sup> gemessen (Median 36,7 pg/m<sup>3</sup>). Im Jahr 2002 lag der Median für das ganze Jahr bei 53,2 pg/m<sup>3</sup>. Im Jahr 2003 lag dieser Wert bei 52,6 pg/m<sup>3</sup>.

Der Anteil der einzelnen Kongenere an der Summe der Indikator-PCB ist jedoch keinem deutlichen jahreszeitlichen Trend unterworfen (s. Abb. 16). Bei allen Proben (bis auf eine) überwiegt der Anteil der niedriger chlorierten Kongenere PCB 28, 52 und 101 (57 bis 85 %).

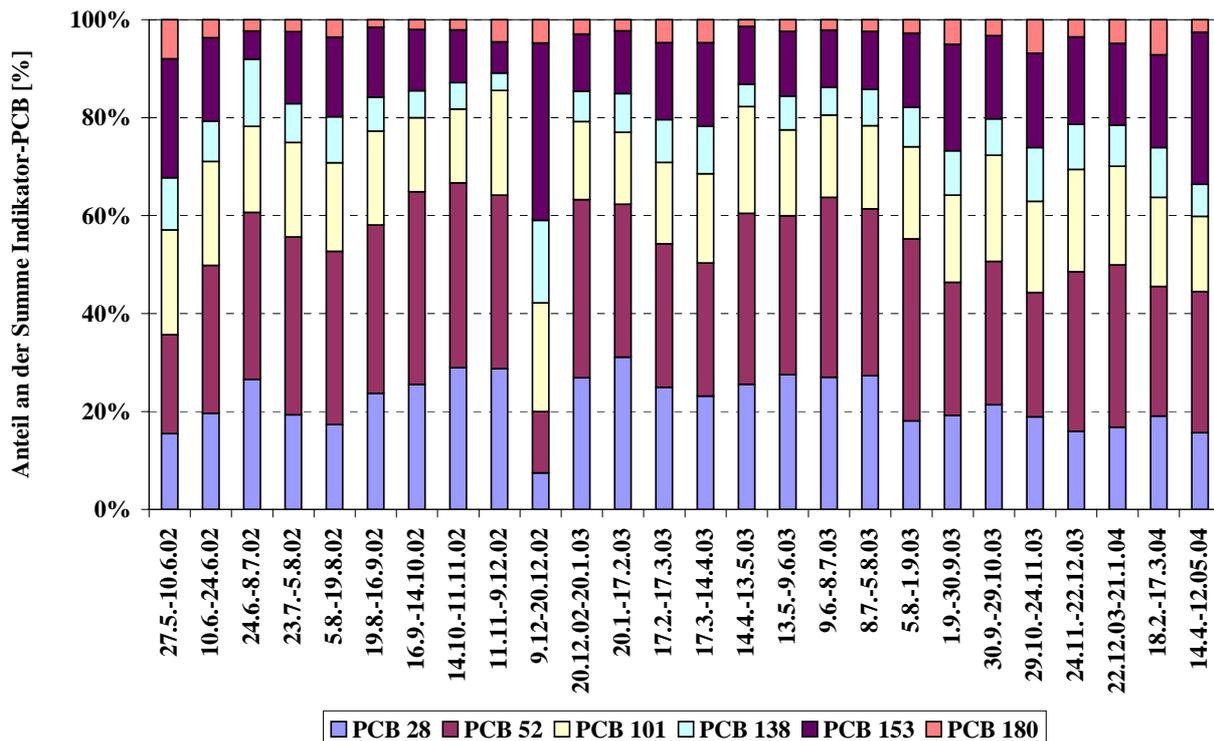


Abb. 16: Anteile der einzelnen Indikator-PCB an ihrer Summe [%] in Immissionsproben aus Augsburg

In Abb. 17 sind die Summen der dioxinähnlichen PCB über die gesamte Beprobungszeit dargestellt. Die Konzentrationen lagen in den Sommermonaten zwischen 2.31 und 13.8 pg/m<sup>3</sup> (Median 5.32 pg/m<sup>3</sup>). Im Winter wurden Werte in einem Bereich zwischen 1.17 und 6.50 pg/m<sup>3</sup> gemessen (Median 2.60 pg/m<sup>3</sup>). Im Jahr 2002 betrug der Ganzjahresmedian 4.82 pg/m<sup>3</sup>, 2003 lag er bei 4.87 pg/m<sup>3</sup>.

Abb. 18 zeigt die WHO-TEQ der PCB über die gesamte Beprobungszeit. Die TEQ lagen im Sommer zwischen 0.0010 und 0.0040 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> (Median 0.0021 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>). Im Winter wurden Werte zwischen 0.0004 und 0.0038 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> gemessen (Median 0.0015 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>). Die Ganzjahresmediane betragen 0.0017 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> im Jahr 2002 bzw. im Jahr 2003 0.0021 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>.

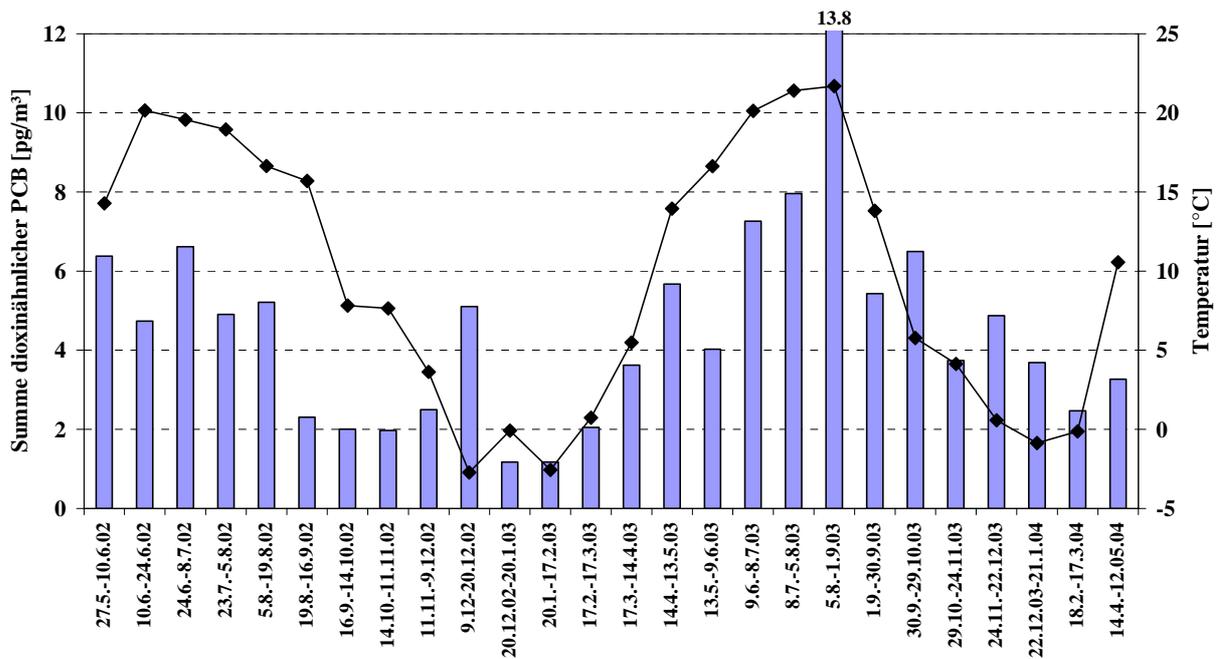


Abb. 17: Summe dioxinähnlicher PCB in Immissionsproben aus Augsburg [pg/m³] sowie die mittleren Temperaturen während dieser Probenahmezeiträume [°C]

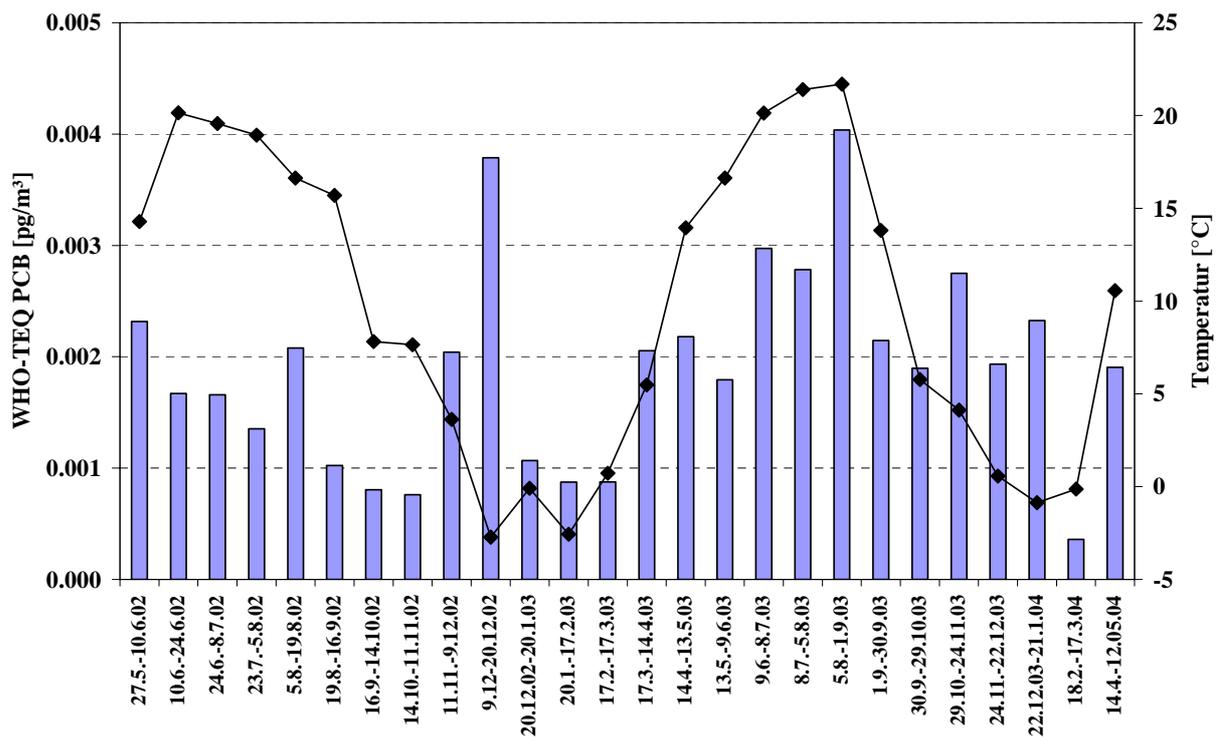


Abb. 18: WHO-TEQ der PCB in Immissionsproben aus Augsburg [pg TEQ/m³] sowie die mittleren Temperaturen während dieser Probenahmezeiträume [°C]

PCB 126 hat mit Werten von etwa 50-80 % in der Regel den größten Anteil am PCB-TEQ. In Abb. 19 sind die Anteile der PCB-Kongenere 126, 105, 118 und 156 dargestellt.

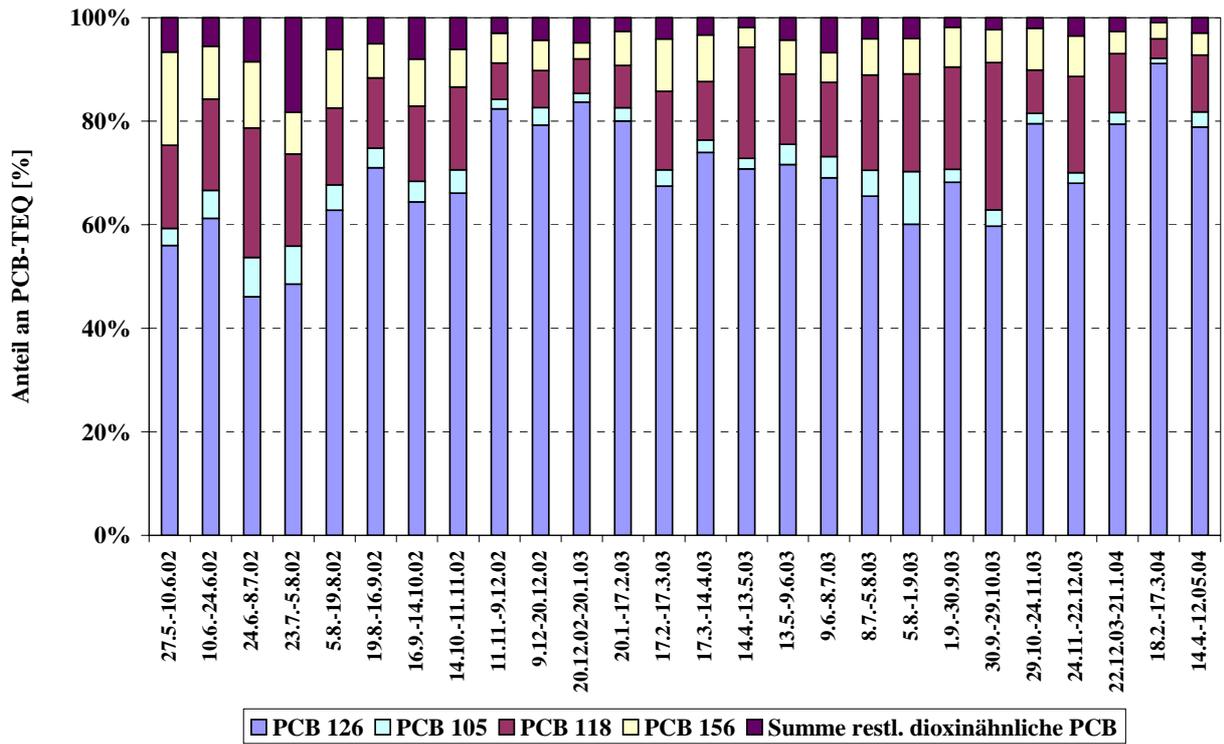


Abb. 19: Anteile der Kongere PCB 126, PCB 105, PCB 118 und PCB 156 am WHO-TEQ der PCB [%] in Immissionsproben des Standortes Augsburg

In Abb. 20 sind die Gesamt-WHO-TEQ aus PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB in Augsburg dargestellt. In den Sommermonaten lagen die Werte zwischen 0.005 und 0.025 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> bei einem Median von 0.008 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>. Während des Winters wurden Gesamt-WHO-TEQ von 0.009 bis 0.063 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> bestimmt. Der Median liegt bei 0.034 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>. Der Ganzjahresmedian von 2002 beträgt 0.008 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>, der von 2003 0.025 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>.

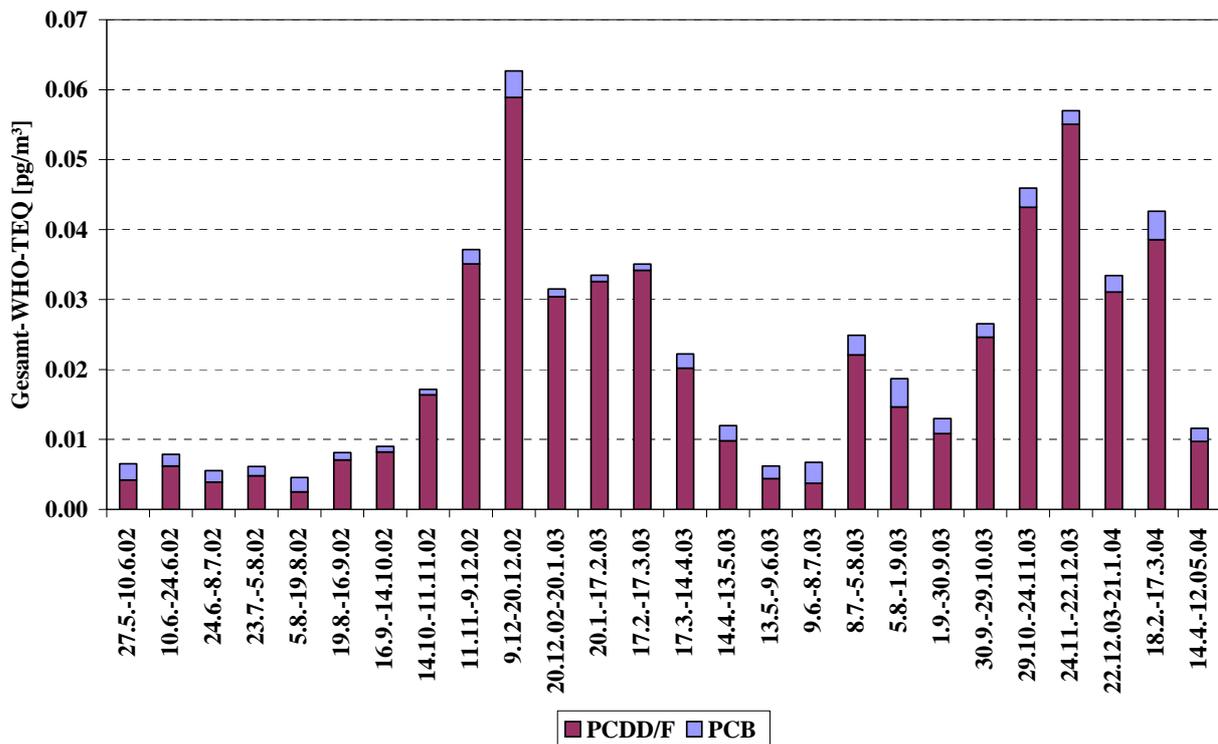


Abb. 20: Gesamt-WHO-TEQ aus PCDD/PCDF und PCB in Außenluftproben aus Augsburg [pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>]

Abb. 21 zeigt die Anteile der PCDD/PCDF und der PCB am WHO-TEQ sowie die mittleren Temperatur während der jeweiligen Probenahmezeiträume. Auch hier sind die Unterschiede in den Anteilen der Verbindungsklassen am Gesamt-TEQ während der Sommer- und Winterproben zu sehen. Während in den Sommerproben die Anteile der PCB zwischen 9 und 45 % lagen, betrugen die Anteile im Winter zwischen 1 und 9 %. Der Median des PCB-Anteils am Gesamt-WHO-TEQ für 2002 (Mai-Dezember) betrug 17 %, für 2003 lag er bei 9 %.

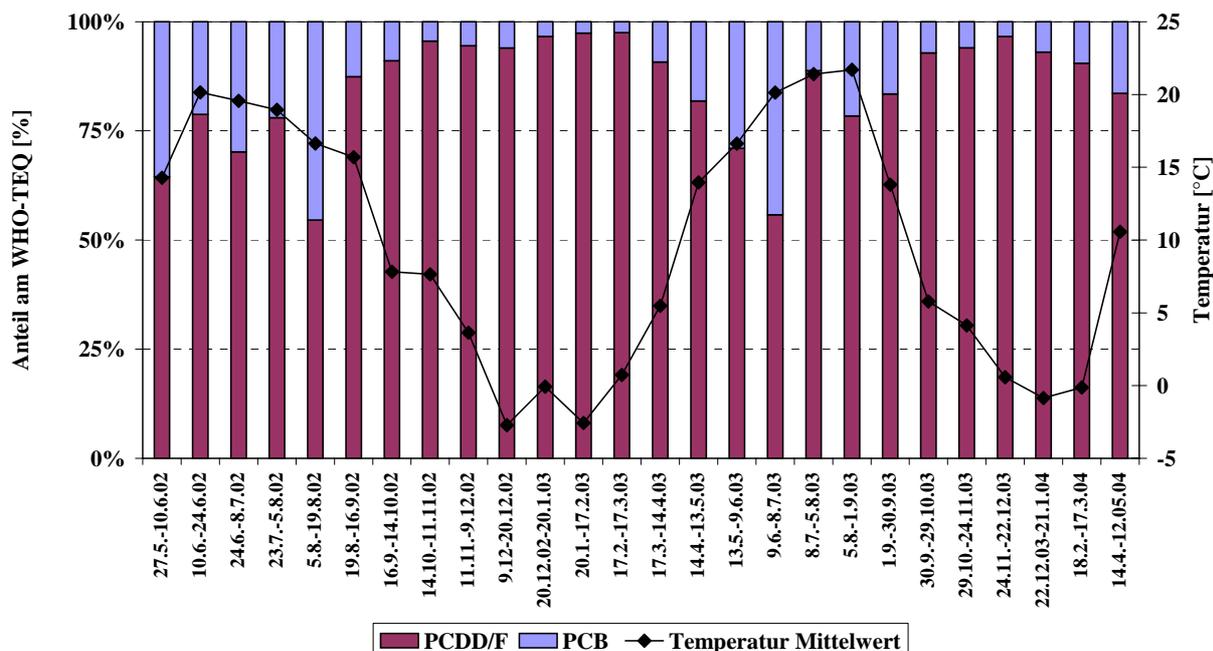


Abb. 21: TEQ-Beitrag [%] von dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt-WHO-TEQ in der Außenluft am Standort Augsburg sowie die mittleren Temperaturen [°C] während der jeweiligen Beprobungszeiträume

#### 4.4.2 Standort Kulmbach

Im folgenden werden die Ergebnisse der Immissionsmessungen an der Dauerbeobachtungsstation in Kulmbach dargestellt. In Kulmbach wurden die Immissions- und auch die Depositionssammler an nahezu den gleichen Tagen wie in Augsburg beprobt, sodass sich die an beiden Standorten gemessenen PCB- und PCDD/PCDF-Konzentrationen für die gleichen Probenahmezeiträume gut miteinander vergleichen lassen. Auch hier wurde der Temperaturverlauf der Außenluft kontinuierlich aufgezeichnet. Aus diesen Werten wurden die mittleren Temperaturen für die einzelnen Probenahmezeiträume ermittelt. Für die Sommermonate (April-September) betrug die niedrigste mittlere Temperatur 7 °C und die höchste 24 °C (Median 20 °C). Im Winter (Oktober-März) lagen die mittleren Temperaturen zwischen -2 °C und 9 °C (Median 3 °C).

Die angegebenen Sommer- und Wintermediane beziehen sich auf alle Proben, die in diesen Zeiträumen genommen wurden (d.h. sowohl in 2002 als auch in 2003). Die Ganzjahresmediane fassen die Ergebnisse des jeweiligen Kalenderjahres zusammen, d.h. für 2002 den Zeitraum ab Anfang Juni.

Die Konzentrationen der einzelnen PCDD/PCDF- und PCB-Kongeneren in den untersuchten Immissionsproben sind im Anhang in Tab. 19 bis Tab. 27 dargestellt.

#### PCDD/PCDF

In Abb. 22 sind die WHO-TEQ der PCDD/PCDF in den Immissionsproben aus Kulmbach während der Probenahmezeiträume dargestellt. Zusätzlich sind die mittleren Temperaturen während dieser Perioden aufgetragen.

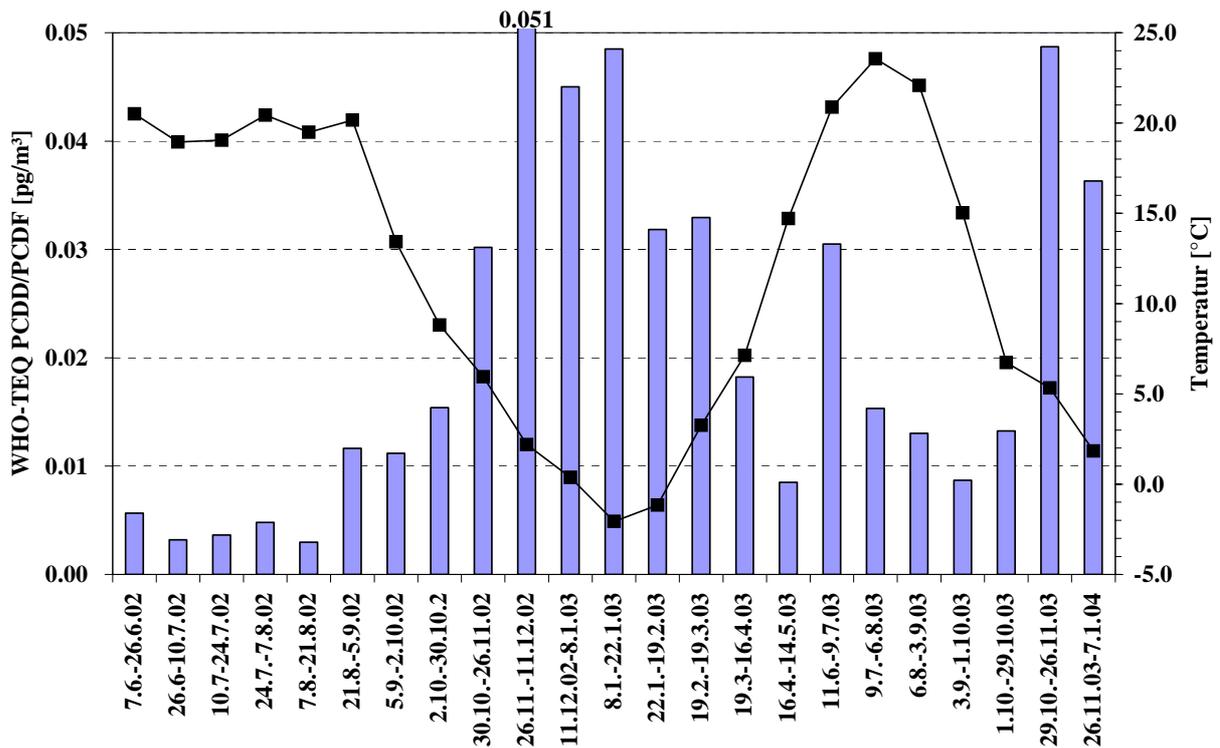


Abb. 22: WHO-TEQ der PCDD/PCDF in Immissionsproben aus Kulmbach [pg TEQ/m<sup>3</sup>] sowie die mittleren Temperaturen während dieser Probenahmezeiträume [°C]

Wie in Augsburg ist auch hier eine gegenläufige Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen bzw. der TEQ zu beobachten. Während der Sommermonate (April-September) lag die Minimalkonzentrationen der WHO-TEQ bei 0.003 pg TEQ/m<sup>3</sup> und die höchsten Konzentrationen bei 0.031 pg TEQ/m<sup>3</sup> (Median 0.009 pg TEQ/m<sup>3</sup>). In den Wintermonaten (Oktober-März) schwankten die Konzentrationen zwischen 0.013 und 0.051 pg TEQ/m<sup>3</sup> (Median 0.035 pg TEQ/m<sup>3</sup>). Der Ganzjahresmedian für 2002 betrug 0.008 pg TEQ/m<sup>3</sup>, für 2003 betrug er 0.031 pg TEQ/m<sup>3</sup>.

Für jeweils drei ausgewählte Proben aus dem Sommer und dem Winter 2003 wurden die Homologensummen der PCDD/PCDF bestimmt. Die Anteile der einzelnen Chlorierungsgrade an der Gesamthomologensumme sind Abb. 23 dargestellt.

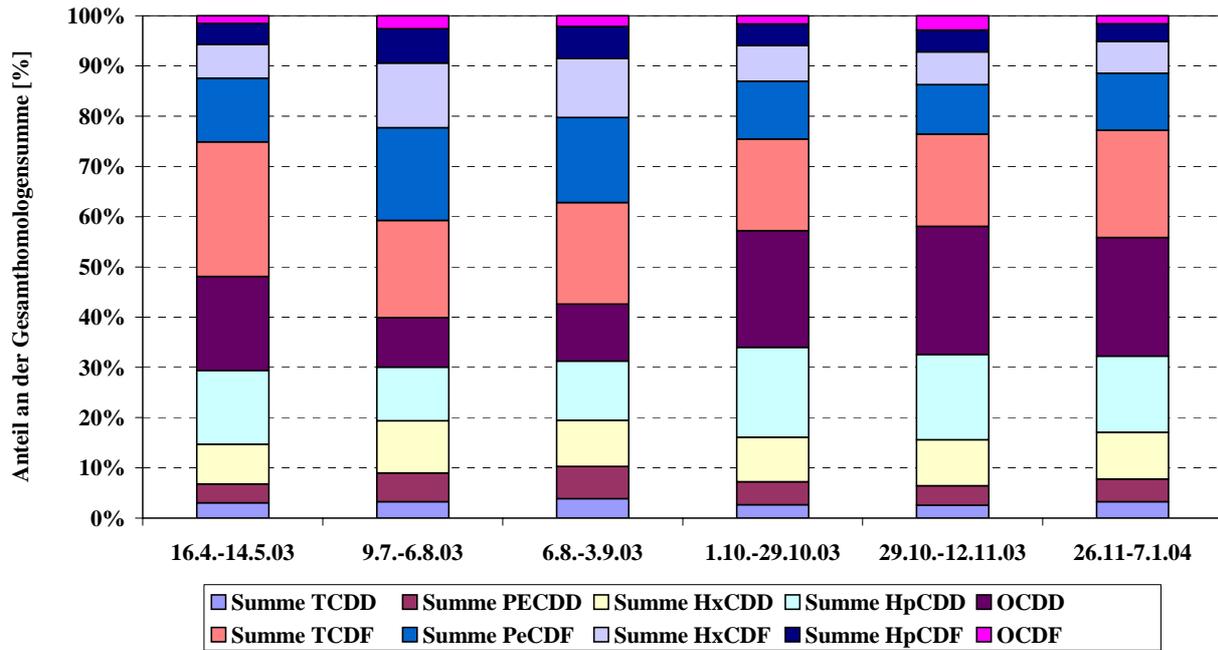


Abb. 23: Anteile der einzelnen Chlorierungsgrade an den gesamten Homologensummen [%] in jeweils drei ausgewählten Sommer- und Winterproben des Jahres 2003 aus Kulmbach

Die größten Anteile der Chlorierungsgrade an den Gesamthomologensummen machen in den Sommerproben die TCDF (19-27 %) und die PeCDF (13-17 %) aus. In den Wintermonaten überwiegen das OCDD mit 23-26 % und das TCDF mit 18-21 %.

### PCB

Wie in den Augsburger Immissionsproben zeigt sich auch in Kulmbach die jahreszeitliche Abhängigkeit der PCB-Konzentrationen. In Abb. 24 sind die Konzentrationen der Indikator-PCB (Summe der sechs Kongenere) sowie die jeweiligen mittleren Temperaturen der Probenahmeperioden dargestellt. Dabei ist zu beobachten, dass mit steigender Lufttemperatur die Konzentrationen der Indikator-PCB ebenfalls zunehmen.

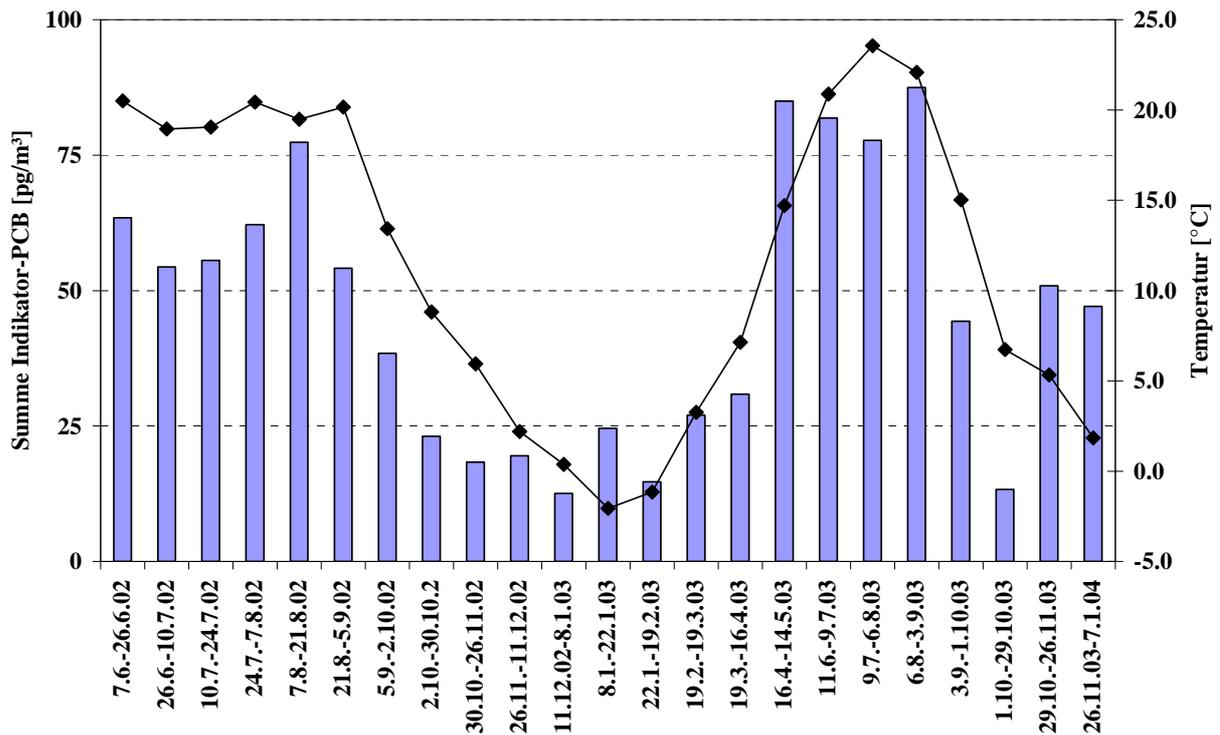


Abb. 24: Summe der Indikator-PCB in Immissionsproben aus Kulmbach sowie die mittleren Temperaturen [°C] während der jeweiligen Beprobungszeiträume

Im Sommer lagen die Konzentrationen der Indikator-PCB zwischen 30.9 und 87.5 pg/m<sup>3</sup> (Median 62.2 pg/m<sup>3</sup>). In den Wintermonaten wurden Werte zwischen 12.5 und 50.9 pg/m<sup>3</sup> gemessen (Median 21.3 pg/m<sup>3</sup>). Die Ganzjahresmediane lagen bei 54.3 pg/m<sup>3</sup> (2002) und 44.4 pg/m<sup>3</sup> (2003).

Die Anteile der einzelnen Kongenere an der Summe der Indikator-PCB ist wie in Augsburg keinen jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen (s. Abb. 25). Der Anteil der niedriger chlorierten Kongenere PCB 28, 52 und 101 (50-76 %) überwiegt bei den meisten Proben.

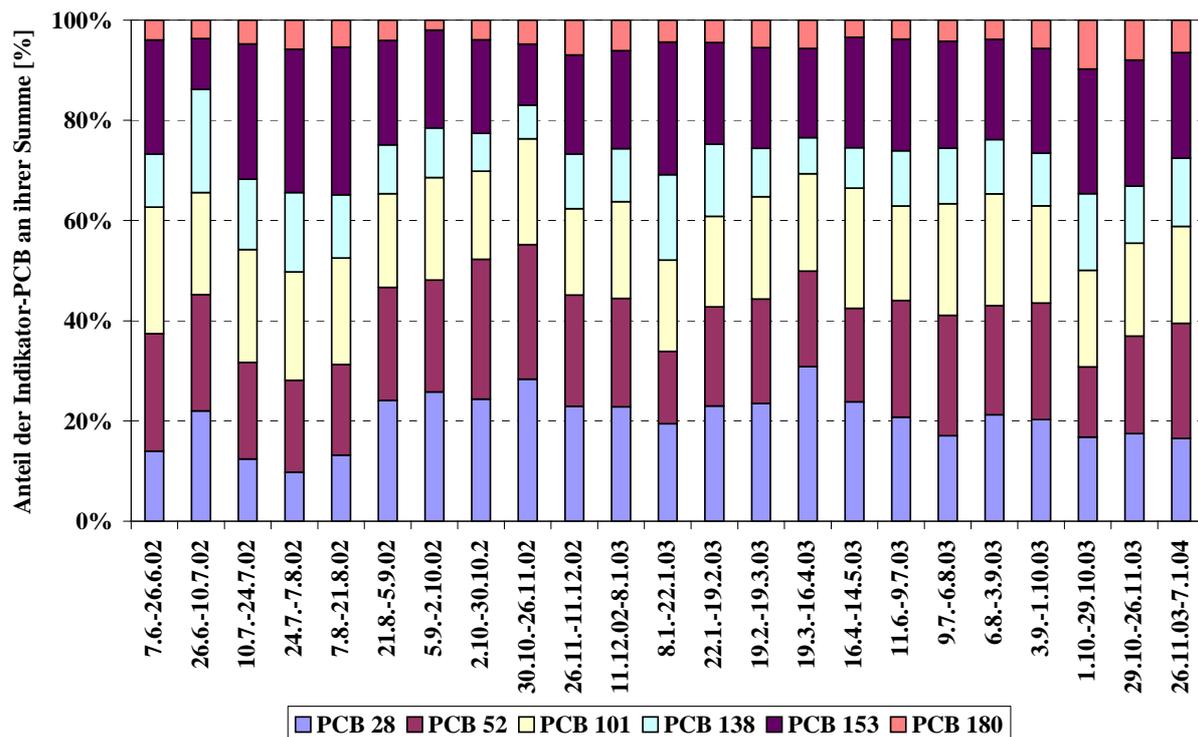


Abb. 25: Anteile der einzelnen Indikator-PCB an ihrer Summe [%] in Außenluftproben aus Kulmbach

Für die Summe der dioxinähnlichen PCB ist ein ähnlicher Konzentrationsverlauf zu beobachten wie für die Indikator-PCB (s. Abb. 26). Auch in diesem Fall steigen die Konzentrationen im Sommer an und fallen im Winter. In den Sommermonaten lagen die Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB in Kulmbach zwischen 2.1 und 6.7  $\text{pg}/\text{m}^3$  (Median 3.8  $\text{pg}/\text{m}^3$ ). Im Winter wurden Werte zwischen 0.8 und 4.1  $\text{pg}/\text{m}^3$  gemessen (Median 1.4  $\text{pg}/\text{m}^3$ ). Die Ganzjahresmediane der dioxinähnlichen PCB betragen im Jahr 2002 2.9  $\text{pg}/\text{m}^3$  und im Jahr 2003 3.2  $\text{pg}/\text{m}^3$ .

Die WHO-TEQ der PCB lagen im Sommer in Kulmbach zwischen 0.0009 und 0.0031  $\text{pg WHO-TEQ}/\text{m}^3$  (Median 0.0021  $\text{pg WHO-TEQ}/\text{m}^3$ ). Im Winter wurden Werte zwischen 0.0006 und 0.0028  $\text{pg WHO-TEQ}/\text{m}^3$  gemessen (Median 0.0011  $\text{pg WHO-TEQ}/\text{m}^3$ ). Der zeitliche Verlauf des WHO-TEQ der PCB ist in Abb. 27 dargestellt. Der Ganzjahresmedian der PCB-WHO-TEQ lag sowohl im Jahr 2002 als auch im Jahr 2003 bei 0.0016  $\text{pg}/\text{m}^3$ .

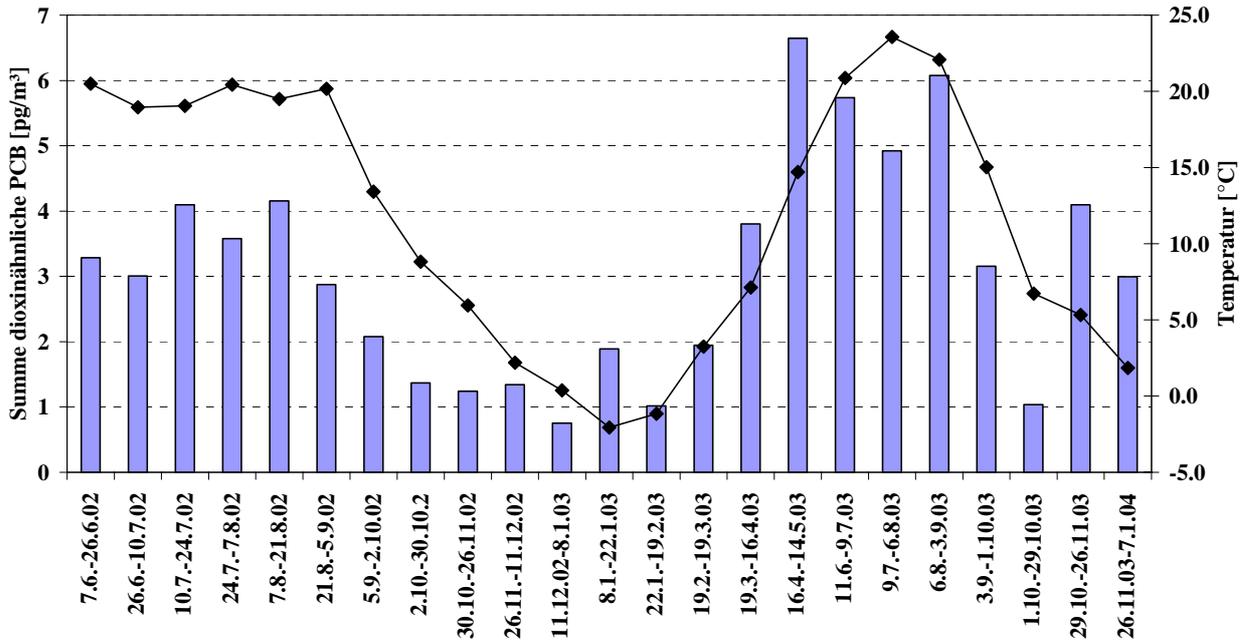


Abb. 26: Summe dioxinähnlicher PCB [pg/m³] in Immissionsproben aus Kulmbach sowie die mittleren Temperaturen [°C] während der jeweiligen Beprobungszeiträume

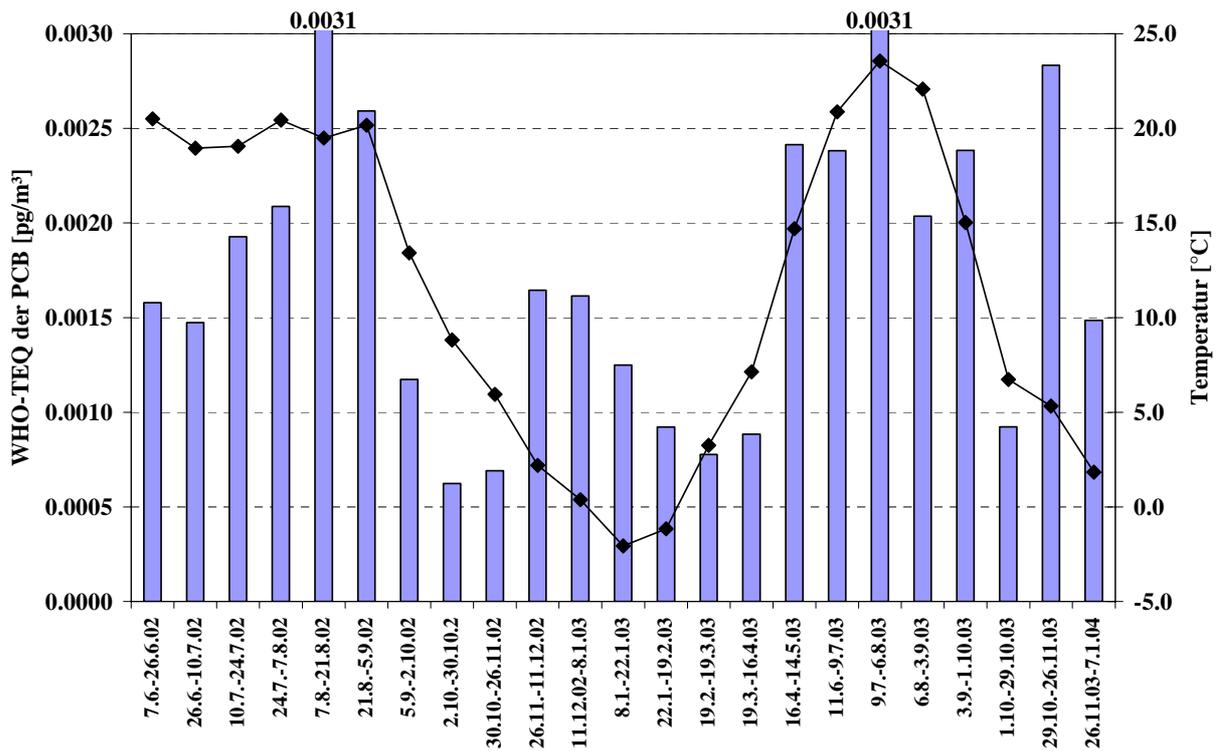


Abb. 27: WHO-TEQ der PCB [pg WHO-TEQ/m³] in Immissionsproben aus Kulmbach sowie die mittleren Temperaturen [°C] während der jeweiligen Beprobungszeiträume

In Abb. 28 sind die Anteile der PCB-Kongeneren 126, 105, 118 und 156 zusammengestellt. PCB 126 hat mit 44-90 % den größten Anteil daran.

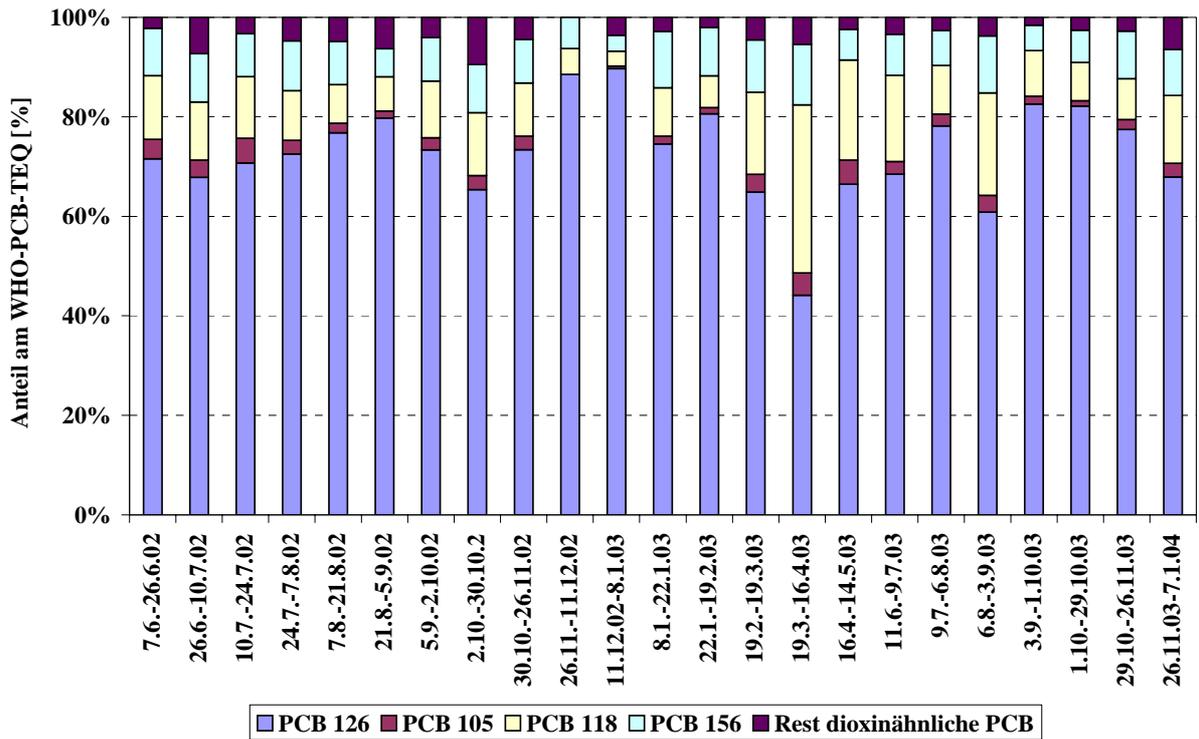


Abb. 28: Anteile der PCB-Kongenere 126, 105, 118 und 156 am PCB-WHO-TEQ [%] in Außenluftproben aus Kulmbach

In Abb. 29 sind die Gesamt-WHO-TEQ aus PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB in Kulmbach dargestellt. In den Sommermonaten lagen die Werte zwischen 0.005 und 0.033 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> bei einem Median von 0.011 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>. Während des Winters wurden Gesamt-WHO-TEQ von 0.014 bis 0.052 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> bestimmt. Der Median liegt bei 0.036 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>. Der Ganzjahresmedian von 2002 beträgt 0.010 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>, der von 2003 0.033 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>.

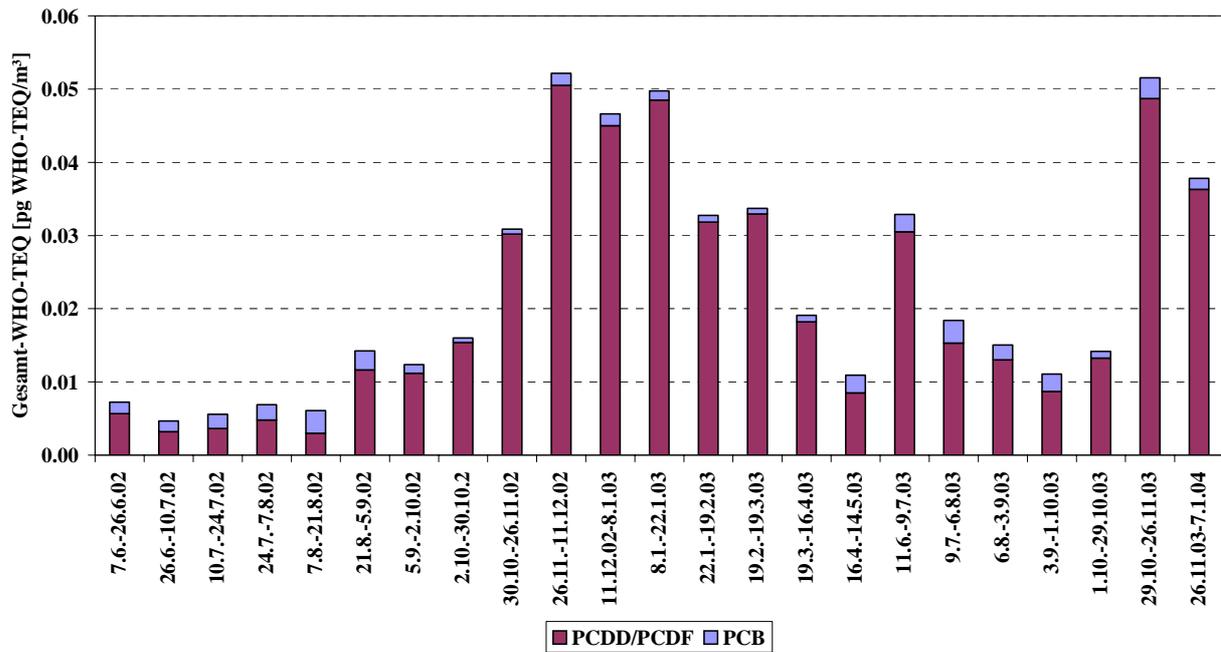


Abb. 29: Gesamt-WHO-TEQ aus PCDD/PCDF und PCB in Immissionsproben aus Kulmbach [pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>]

Wie bei den Konzentrationen der PCDD/PCDF und der PCB sind auch bei den Anteilen der PCDD/PCDF und der PCB am gesamten WHO-TEQ sind jahreszeitliche Unterschiede zu bemerken (s. Abb. 30). Während in den Proben der Sommermonate die Anteile der PCB zwischen 5 und 51 % lagen, betragen ihre Anteile im Winter zwischen 2 und 7 %.

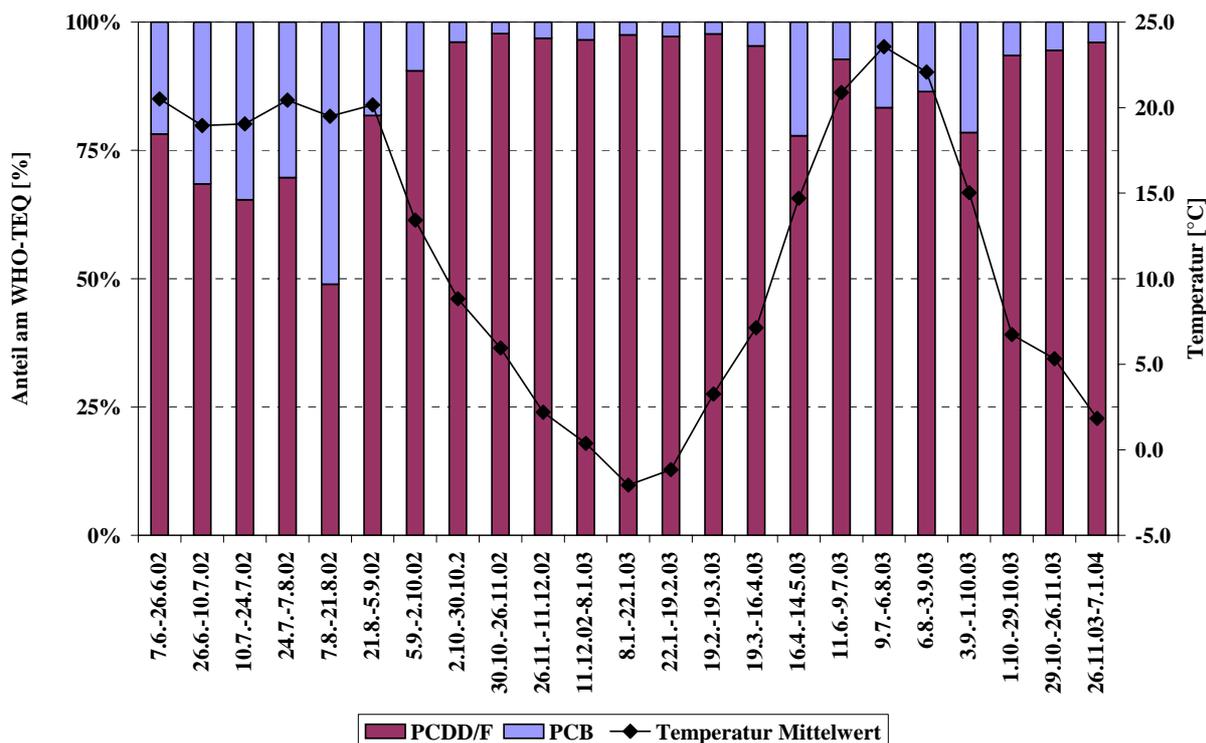


Abb. 30: TEQ-Beitrag [%] von dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt-WHO-TEQ in der Außenluft am Standort Kulmbach sowie die mittleren Temperaturen [°C] während der jeweiligen Probenahmezeiträume

Dieser Verlauf entspricht dem der TEQ-Anteile am Standort Augsburg. Trotz der unterschiedlichen Lage der beiden Dauerbeobachtungsstationen in Kulmbach und in Augsburg (ländlicher im Gegensatz zum städtischer Einfluss) werden ähnliche TEQ-Beiträge der PCB am Gesamt-TEQ gemessen. Die Konzentrationen der PCDD/PCDF, Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB sind ebenfalls an beiden Standorten sehr ähnlich.

#### 4.4.3 Grassau

Im Vergleich zu den Probenahmestationen in Augsburg und Kulmbach konnten in Grassau bis Mitte 2003 nur verhältnismäßig wenige Proben genommen werden, da es häufiger Schwierigkeiten mit den Sammelgeräten gab (s. auch Kap. 2.2). Nachdem die jahreszeitlichen Korrelationen der Konzentrationen von PCDD/PCDF und PCB für Augsburg und Kulmbach dargestellt wurden, wird im folgenden auf eine detaillierte Darstellung des Temperaturverlaufs, insbesondere in den Graphiken verzichtet. Die Konzentrationen sind im Anhang in Tab. 34 bis Tab. 38 zusammen gestellt.

##### PCDD/PCDF

In Abb. 31 sind die WHO-TEQ der PCDD/PCDF in den Außenluftproben aus Grassau dargestellt. Auch bei der geringen Anzahl der Proben ist festzustellen, dass die Proben in den Wintermonaten höhere Konzentrationen aufweisen als in den Sommermonaten. Die WHO-TEQ liegen im gleichen Größenbereich wie in Augsburg und Kulmbach.

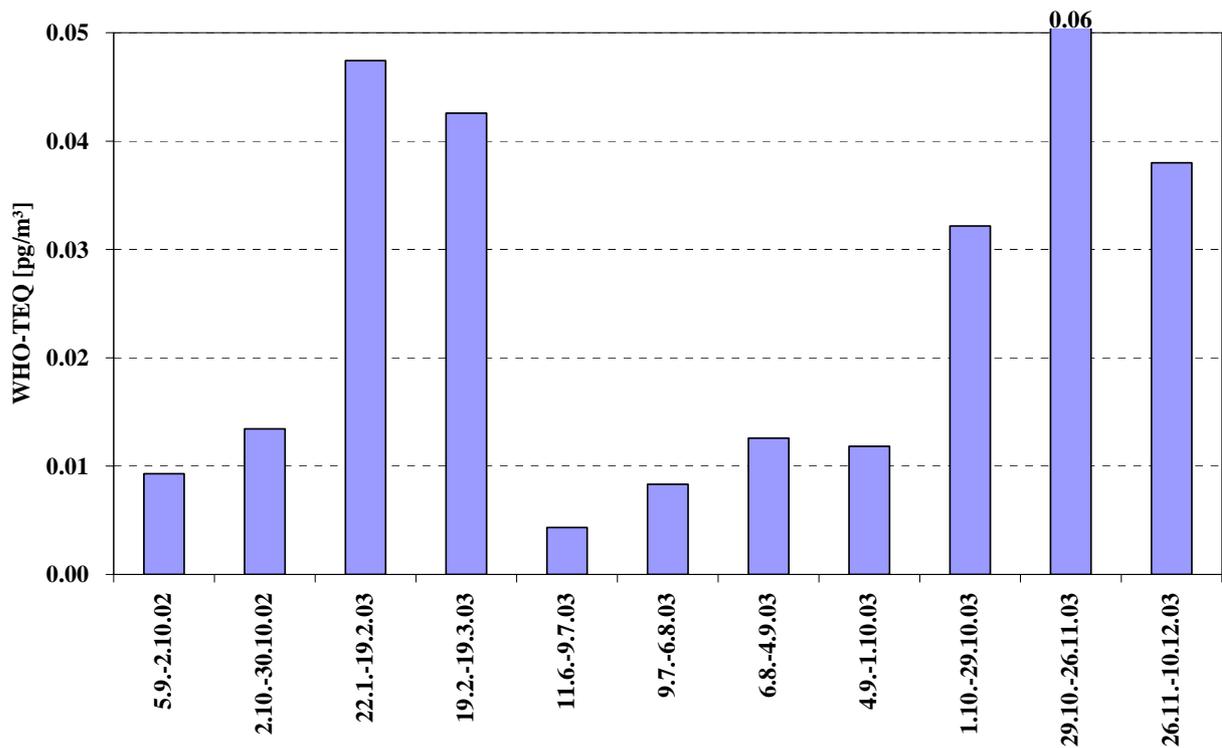


Abb. 31: WHO-TEQ der PCDD/PCDF in Immissionsproben aus Grassau [pg TEQ/m<sup>3</sup>]

#### PCB

Für die Summe der Indikator-PCB zeigt sich analog zu den Proben aus Augsburg und Kulmbach, dass in den Sommermonaten die Konzentrationen deutlich höher waren als in den Wintermonaten (vgl. Abb. 32). Die Gehalte lagen im gleichen Bereich wie in Augsburg und Kulmbach.

In Abb. 33 sind Anteile der einzelnen Indikator-PCB an ihrer Summe dargestellt. Wie auch an den anderen Probenahmestellen überwiegen die niedrig chlorierten Kongenere.

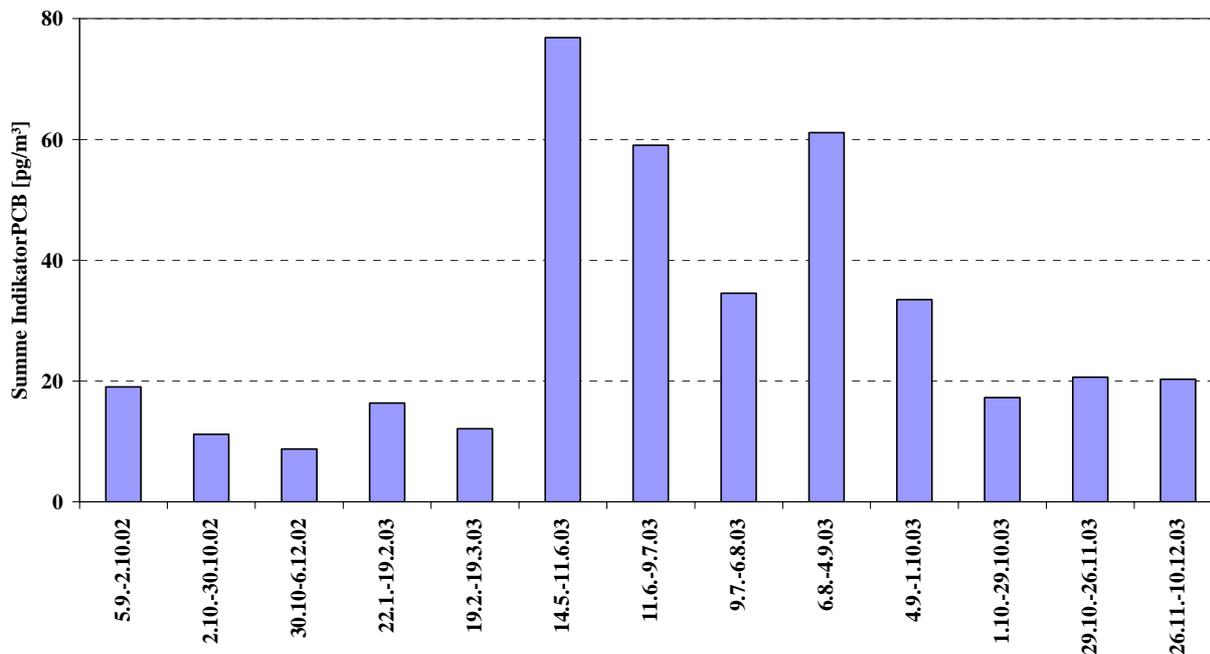


Abb. 32: Summe der Indikator-PCB in Immissionsproben aus Grassau [pg/m³]

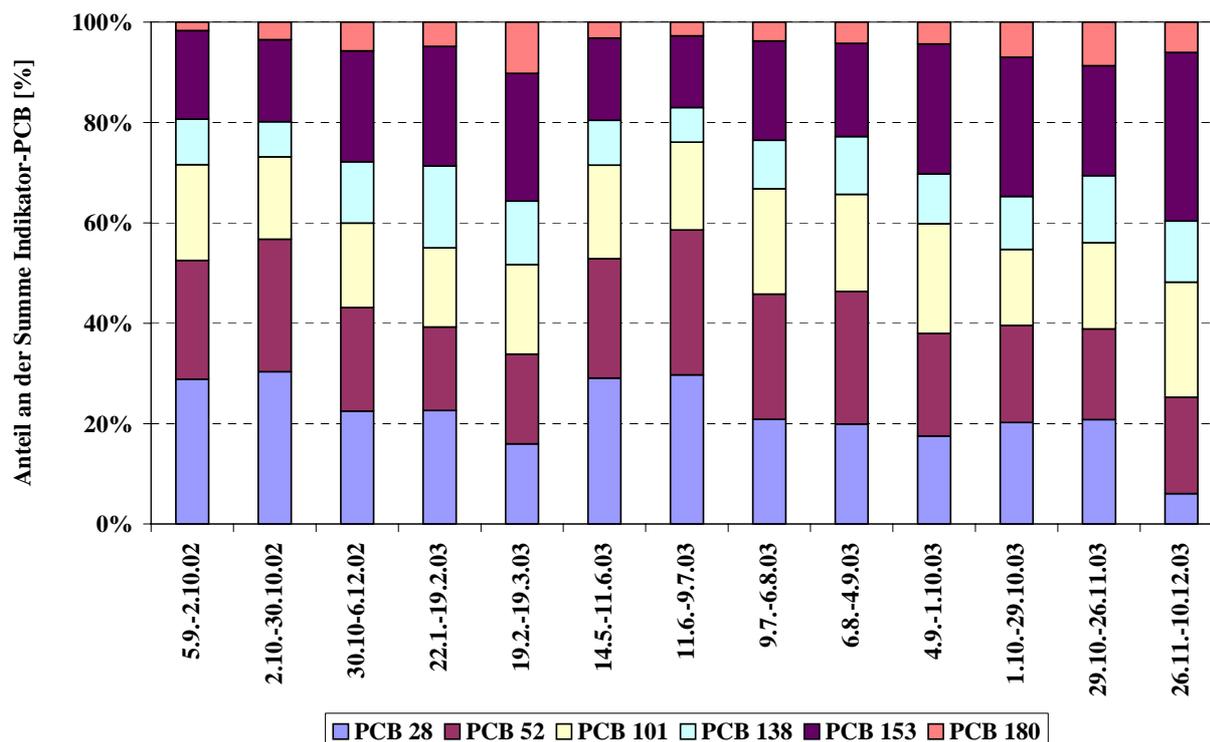


Abb. 33: Anteile der einzelnen Indikator-PCB an ihrer Summe [%] in Außenluftproben aus Grassau

Die jahreszeitlichen Unterschiede in der Höhe der Konzentrationen sind für die dioxinähnlichen PCB bzw. ihre WHO-TEQ aufgrund der geringeren Probenzahlen nicht so deutlich wahrzunehmen wie in Augsburg oder Kulmbach (s. Abb. 34 bzw. Abb. 35). Insgesamt liegen die Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB ähnlich wie in Augsburg und Kulmbach.

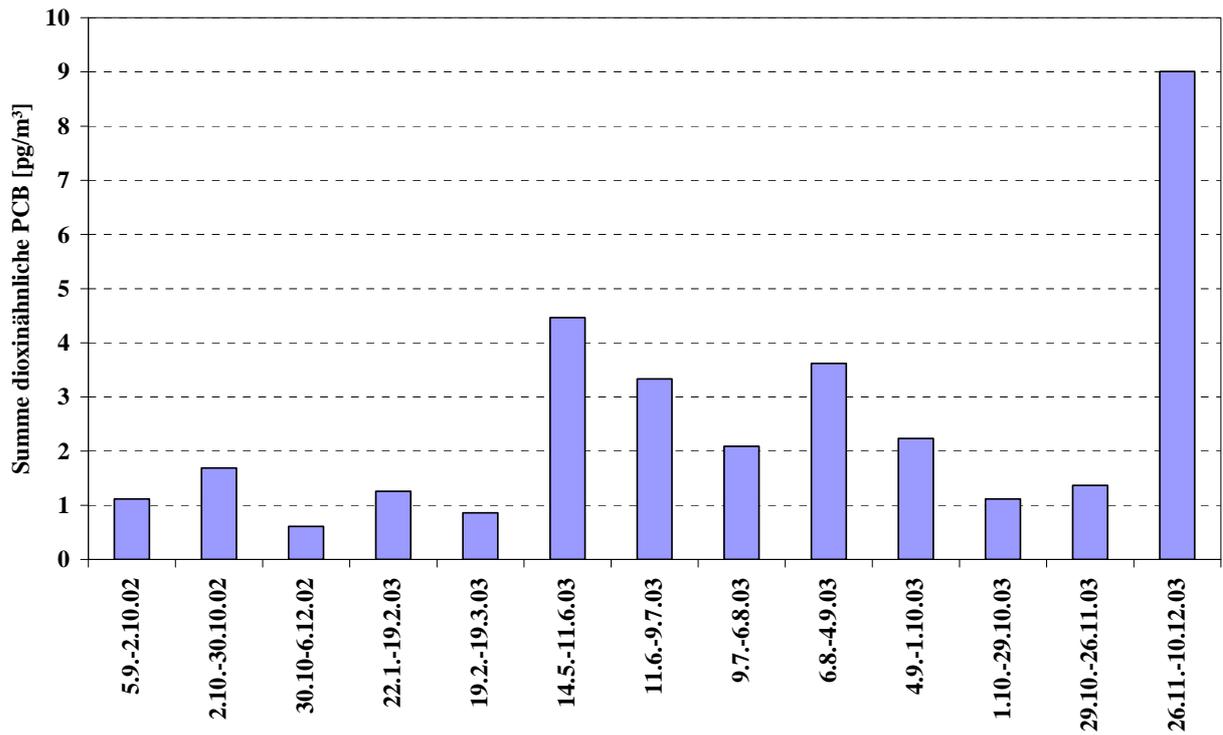


Abb. 34: Summe dioxinähnlicher PCB [pg/m³] in Immissionsproben aus Grassau

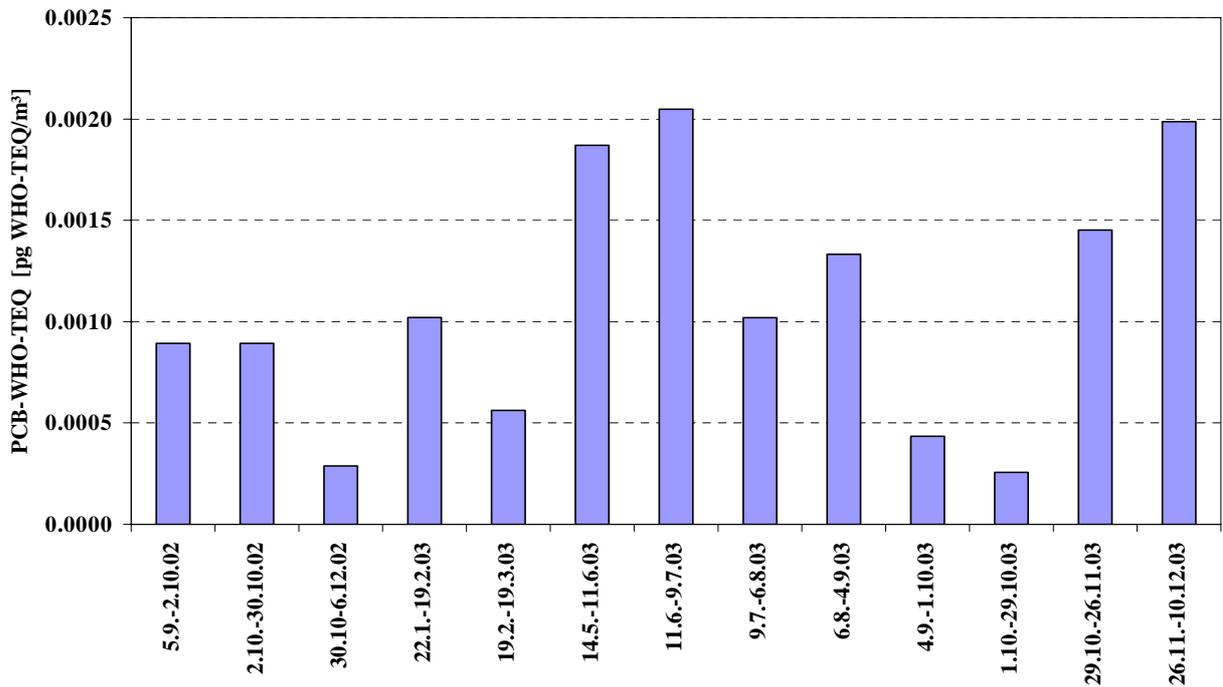


Abb. 35: WHO-TEQ der PCB [pg WHO-TEQ/m³] in Immissionsproben aus Grassau

In Abb. 36 sind die Anteile der PCB-Kongenerne 126, 105, 118 und 156 zusammen gestellt. PCB 126 hat mit 34-86 % in der Regel den größten Anteil daran.

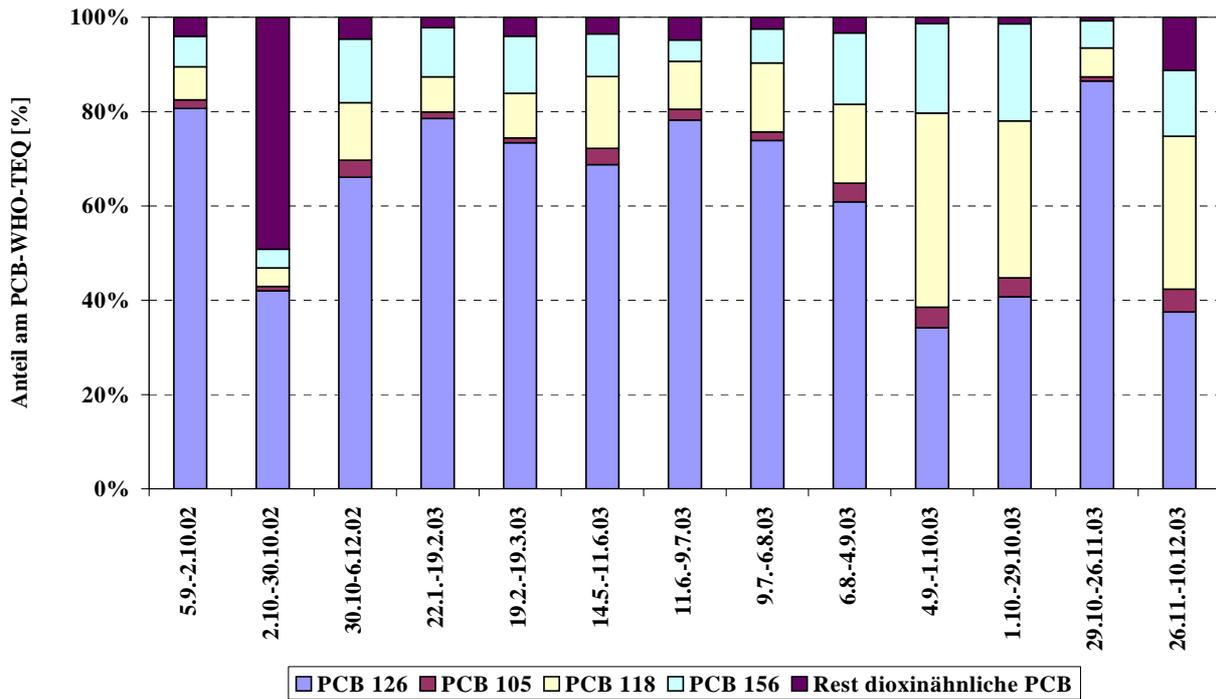


Abb. 36: Anteile der PCB-Kongenerne 126, 105, 118 und 156 am PCB-WHO-TEQ [%] in Außenluftproben aus Grassau

In Abb. 37 ist der Gesamt-WHO-TEQ aus den WHO-TEQ der PCDD/PCDF und der PCB dargestellt.

Abb. 38 zeigt die Anteile von dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt-WHO-TEQ. Insgesamt haben die PCB einen relativ geringen Anteil am TEQ, der bei den Proben aus den Sommermonaten etwas höher ist. Diese Unterschiede zwischen wärmeren und kälteren Probenahmezeiträumen sind in den Proben aus Augsburg und Kulmbach deutlicher ausgeprägt, was aber auch auf die insgesamt größeren Probenzahlen zurückzuführen sein kann.

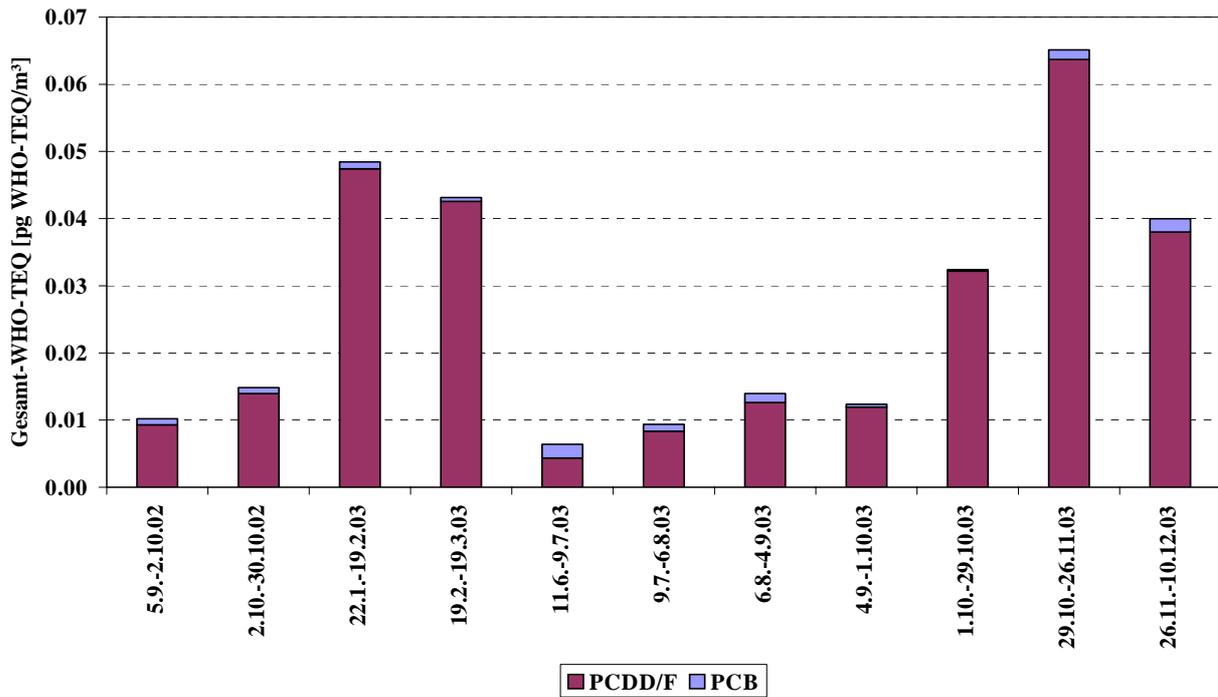


Abb. 37: Gesamt-WHO-TEQ aus PCDD/PCDF und PCB in Außenluftproben aus Grassau [pg WHO-TEQ/m³]

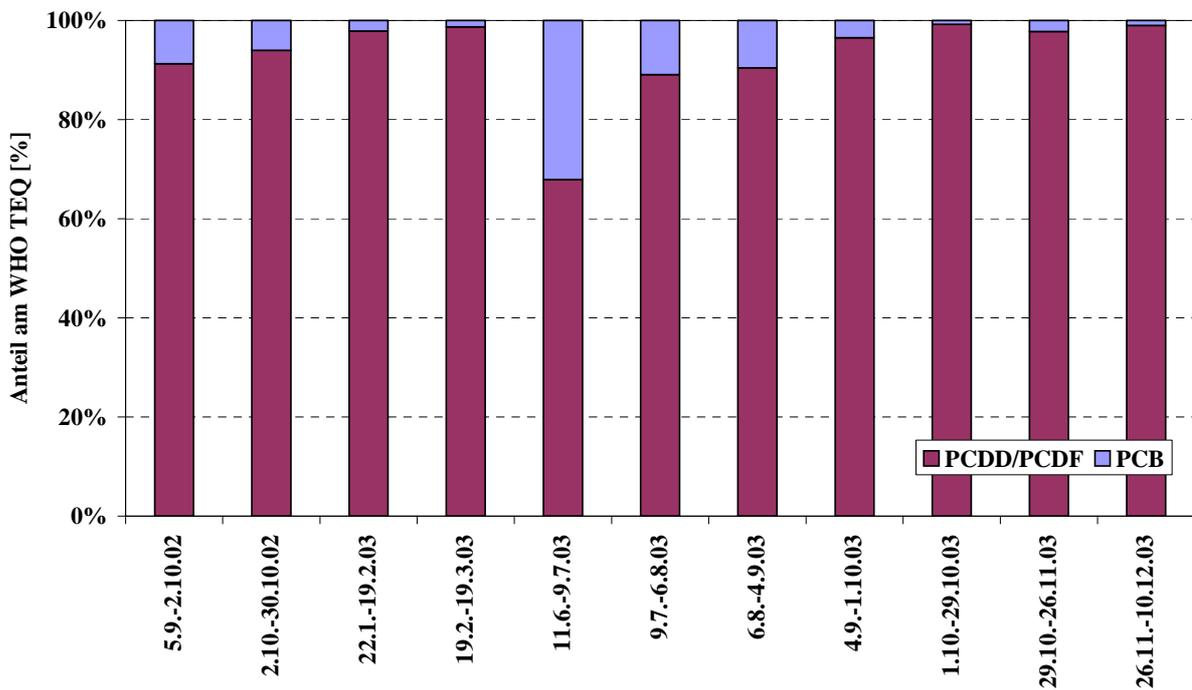


Abb. 38: TEQ-Beitrag [%] von dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt-WHO-TEQ in der Außenluft am Standort Grassau

In Tab. 4 sind die Konzentrationen der PCDD/PCDF und der PCB in der Außenluft an den drei untersuchten Standorten Augsburg, Kulmbach und Grassau in Form der Mediane (aller Werte) einander gegenübergestellt.

Tab. 4: Vergleich der Konzentrationen der PCDD/PCDF und der PCB in Immissionsproben der Standorte Augsburg, Kulmbach und Grassau (Medianwerte)

Parameter	Einheit	Augsburg	Kulmbach	Grassau
Zeitraum		Mai 2002 – Mai 2004	Juni 2002 – Jan. 2004	Sept. 2002 – Dez. 2003
Summe Indikator-PCB	[pg/m <sup>3</sup> ]	48.2	41.1	20.3
Summe dioxinähn. PCB	[pg/m <sup>3</sup> ]	4.38	3.01	1.24
WHO-TEQ PCB	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.0020	0.0016	0.0010
WHO-TEQ PCDD/PCDF	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.016	0.015	0.014
Gesamt-WHO-TEQ	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.018	0.016	0.014
Anteil am Gesamt-WHO-TEQ				
PCDD/PCDF	[%]	90	93	94
PCB	[%]	10	7	6

In Tab. 5 sind die Mediane der Konzentrationen von PCDD/PCDF und PCB in den Sommer- und Winterproben der Außenluft der Standorte Augsburg und Kulmbach zusammengefasst. Bei den Proben aus Grassau wurde die Unterscheidung aufgrund der geringen Probenzahl nicht gemacht.

Tab. 5: Vergleich der Konzentrationen der PCDD/PCDF und der PCB in Sommer- und Winterproben der Aussenluft der Standorte Augsburg und Kulmbach (Medianwerte)

Parameter	Einheit	Augsburg		Kulmbach	
		Sommer	Winter	Sommer	Winter
Summe Indikator-PCB	[pg/m <sup>3</sup> ]	86.2	36.7	62.2	21.3
Summe dioxinähn. PCB	[pg/m <sup>3</sup> ]	5.32	2.60	3.8	1.4
WHO-TEQ PCB	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.0021	0.0015	0.0021	0.0011
WHO-TEQ PCDD/PCDF	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.0067	0.0326	0.009	0.035
Gesamt-WHO-TEQ	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.008	0.034	0.011	0.036
Anteil am Gesamt-WHO-TEQ					
PCDD/PCDF	[%]	79	95	78.3	94.5
PCB	[%]	21	5	21.7	5.5

## 4.5 Vergleich von Immissions- und Pflanzenproben

Für die Standorte Augsburg und Kulmbach wurden die Konzentrationen der PCDD/PCDF und PCB in Außenluftproben mit denen zeitgleich im Rahmen der immissionsökologischen Dauerbeobachtung exponierten Weidelgrasproben miteinander verglichen.

### 4.5.1 Augsburg

Für den Sommer 2003 werden die PCDD/PCDF bzw. PCB-Anteile am Gesamt-WHO-TEQ für die Weidelgras- und Immissionsproben von der Dauerbeobachtungsstation Augsburg einander gegenübergestellt (vgl. Abb. 39). Im Vergleich der beiden Matrices liegen die Anteile der PCB in den Luftproben deutlich niedriger als in den Pflanzenproben. Im Verlauf des Sommers nimmt aber der PCB-Anteil wie bei den Immissionsproben ab.

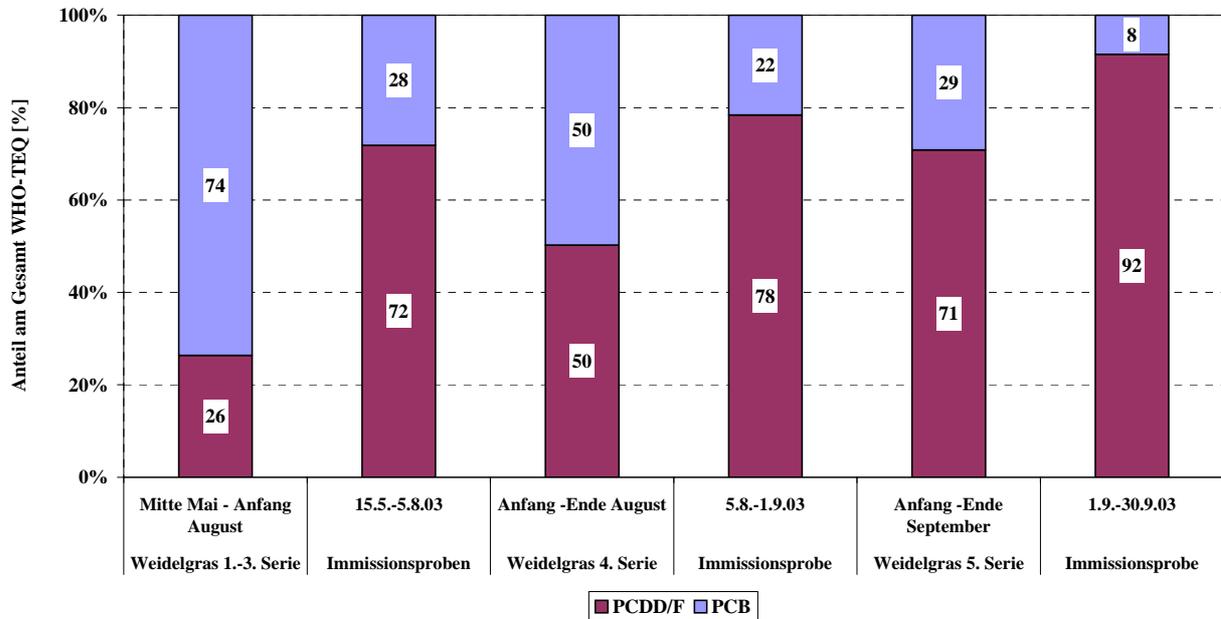


Abb. 39: Vergleich der PCDD/PCDF- bzw. PCB-Anteile am WHO-TEQ [%] für korrespondierende Weidelgras- und Außenluftproben (Augsburg 2003)

Eine entsprechende Darstellung für 2002 ist in Abb. 40 zu finden.

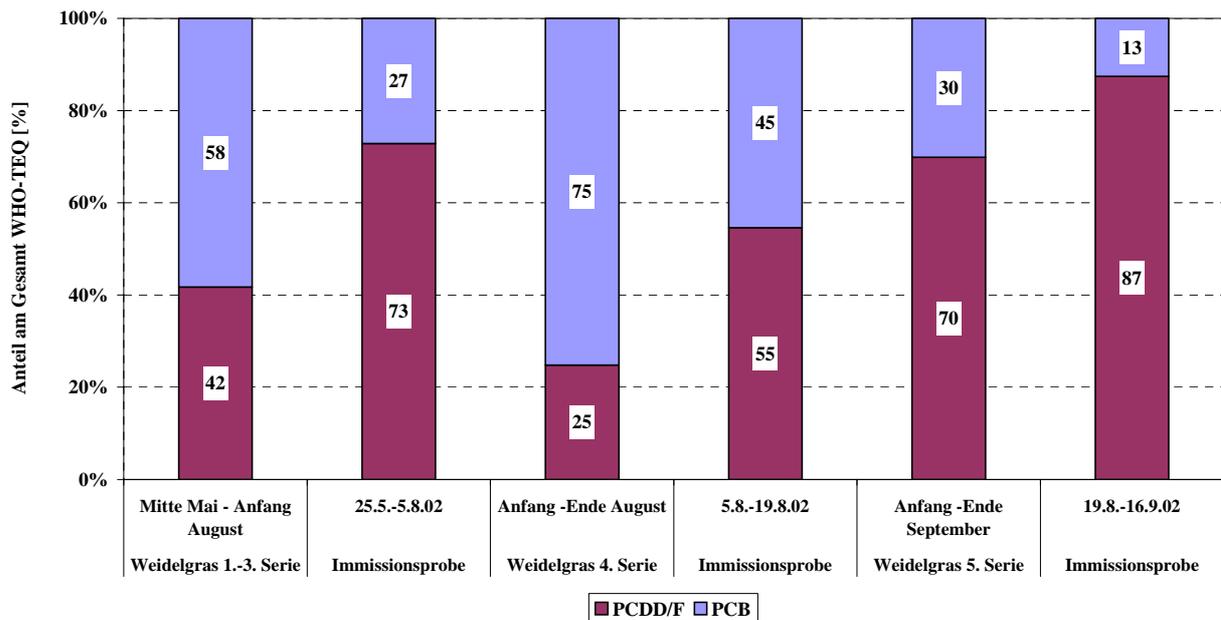


Abb. 40: Vergleich der PCDD/PCDF- bzw. PCB-Anteile am WHO-TEQ [%] für korrespondierende Weidelgras- und Außenluftproben (Augsburg 2002)

Dabei zeigten sich ähnliche Verhältnisse des PCB-Anteiles zwischen den Matrices, aber ein etwas anderer Verlauf (jeweils höchster Anteil im August).

Weiterhin wurden der Quotient aus den Konzentrationen in Weidelgras und Luft gebildet. Dieser stellt ein Maß für den Transfer Luft–Gras der betrachteten Verbindungen dar. Dabei ergab sich für die TEQ-Werte, dass bei einer gegebenen Außenluftkonzentration die Konzentration in den Weidelgräsern bei den PCB deutlich höher ist als bei den PCDD/PCDF. Diese Transferfaktoren sind für die Proben des Sommers 2003 aus Augsburg in Abb. 41 bzw. für die Proben aus 2002 in Abb. 42 dargestellt.

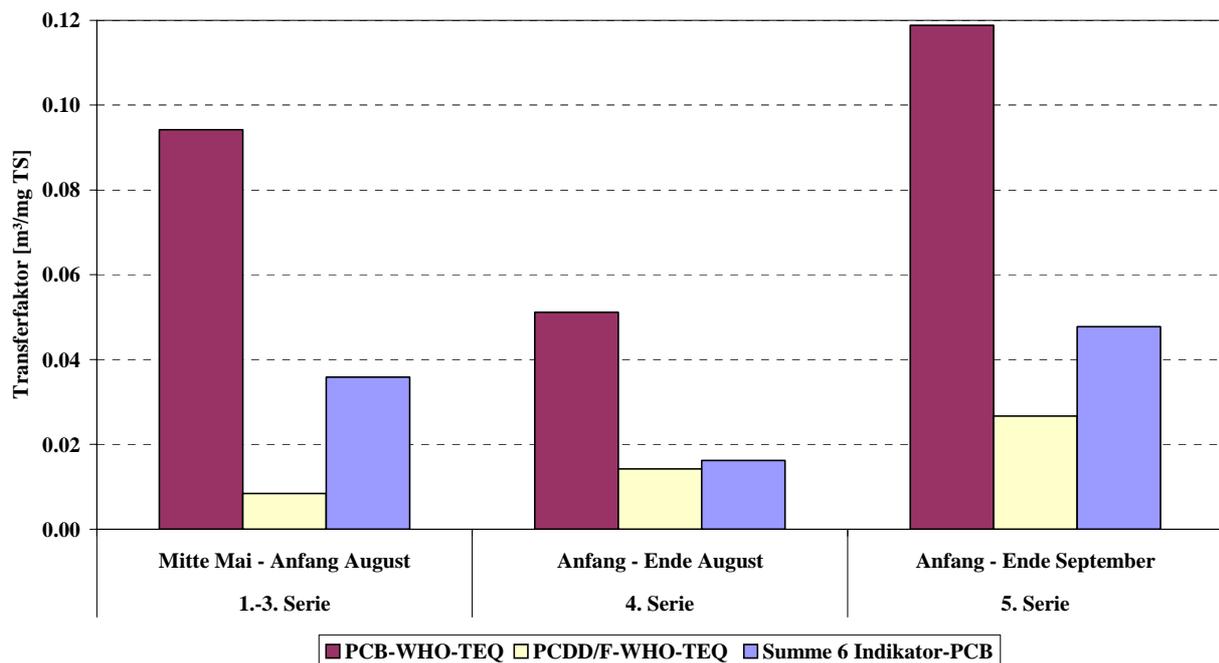


Abb. 41: Transferfaktoren zwischen Außenluft und Weidelgras für die WHO-TEQ von PCDD/PCDF und PCB sowie die Summe der sechs Indikator-PCB [m³/mg TS] für Augsburg Sommer 2003

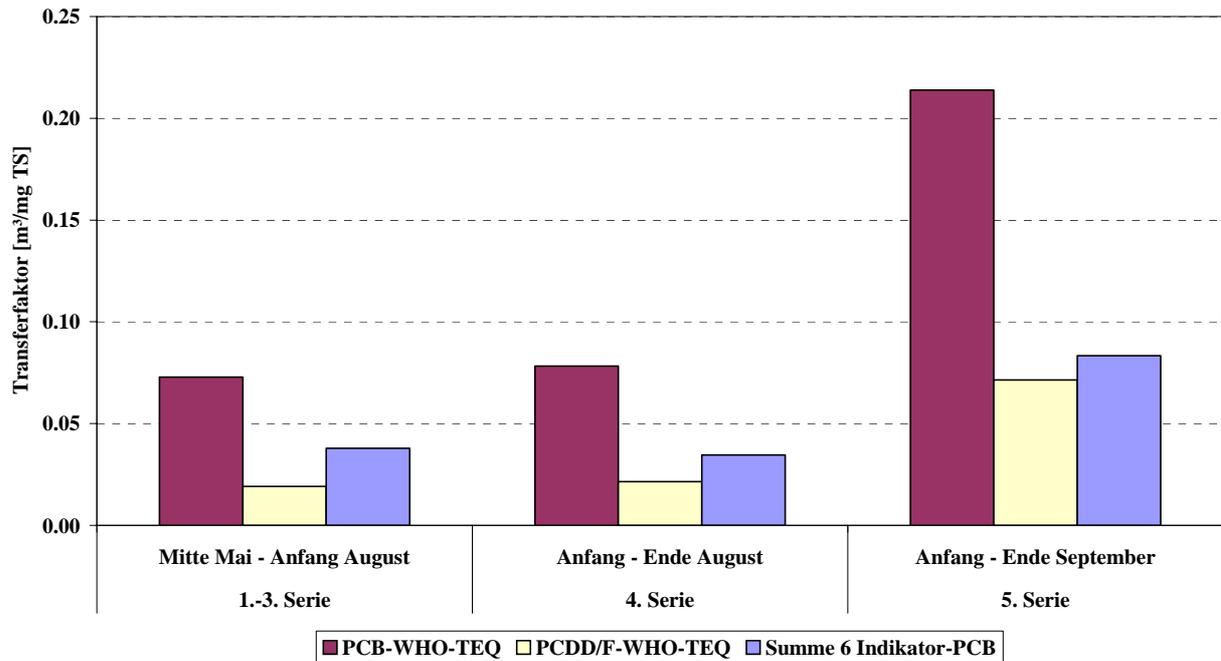


Abb. 42: Transferfaktoren zwischen Außenluft und Weidelgras für die WHO-TEQ von PCDD/PCDF und PCB sowie die Summe der sechs Indikator-PCB [ $\text{m}^3/\text{mg TS}$ ] für Augsburg Sommer 2002

Für beide Jahre wurden die Transferfaktoren der einzelnen PCB-Kongenere verglichen. Abb. 43 und Abb. 44 zeigen den Vergleich der Indikator-PCB.

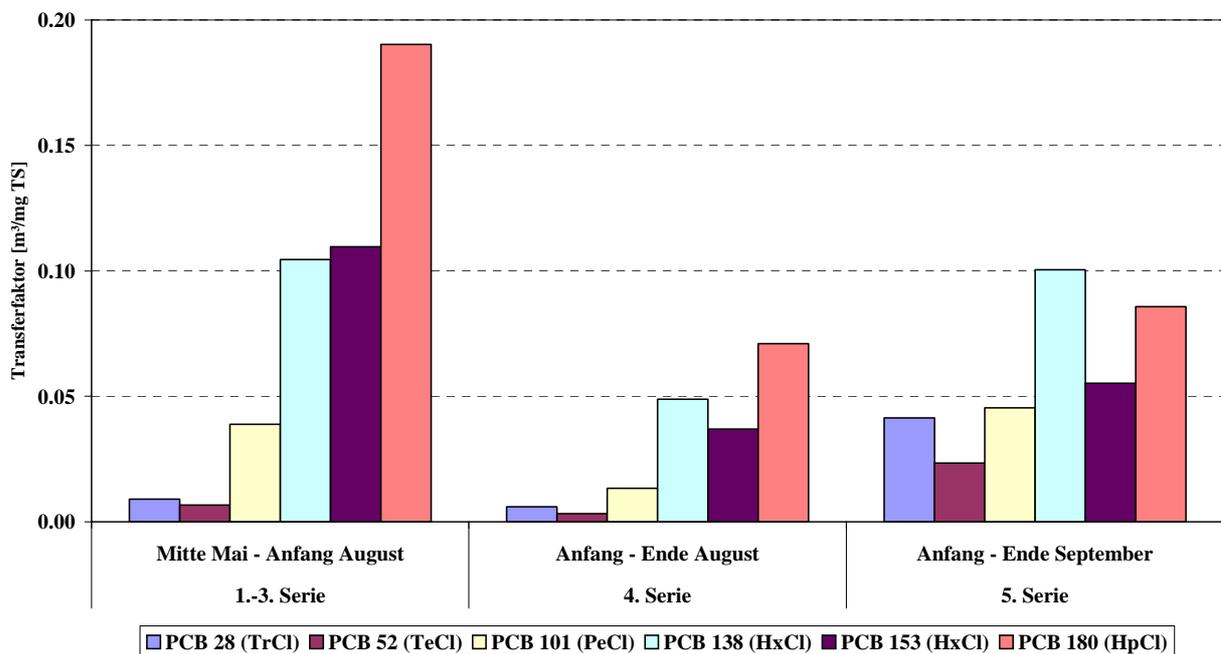


Abb. 43: Vergleich der Transferfaktoren der Indikator-PCB [ $\text{m}^3/\text{mg TS}$ ] für Sommer 2003 in Augsburg

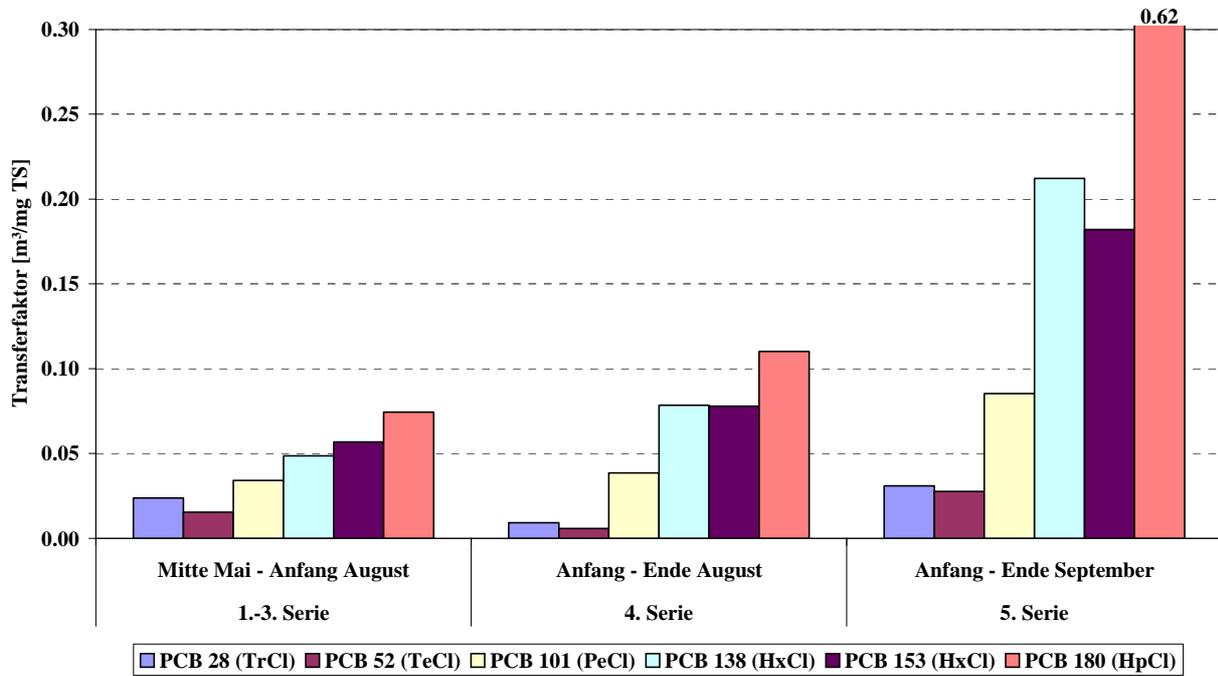


Abb. 44: Vergleich der Transferfaktoren der Indikator-PCB [m³/mg TS] für Sommer 2002 in Augsburg

Dabei zeigt sich für beide Jahre bei den Indikator-PCB eine Zunahme des Transferfaktors mit steigendem Chlorierungsgrad. In Abb. 45 und Abb. 46 wurden die Transferfaktoren der wichtigsten mono-ortho-substituierten Kongenere einander gegenübergestellt.

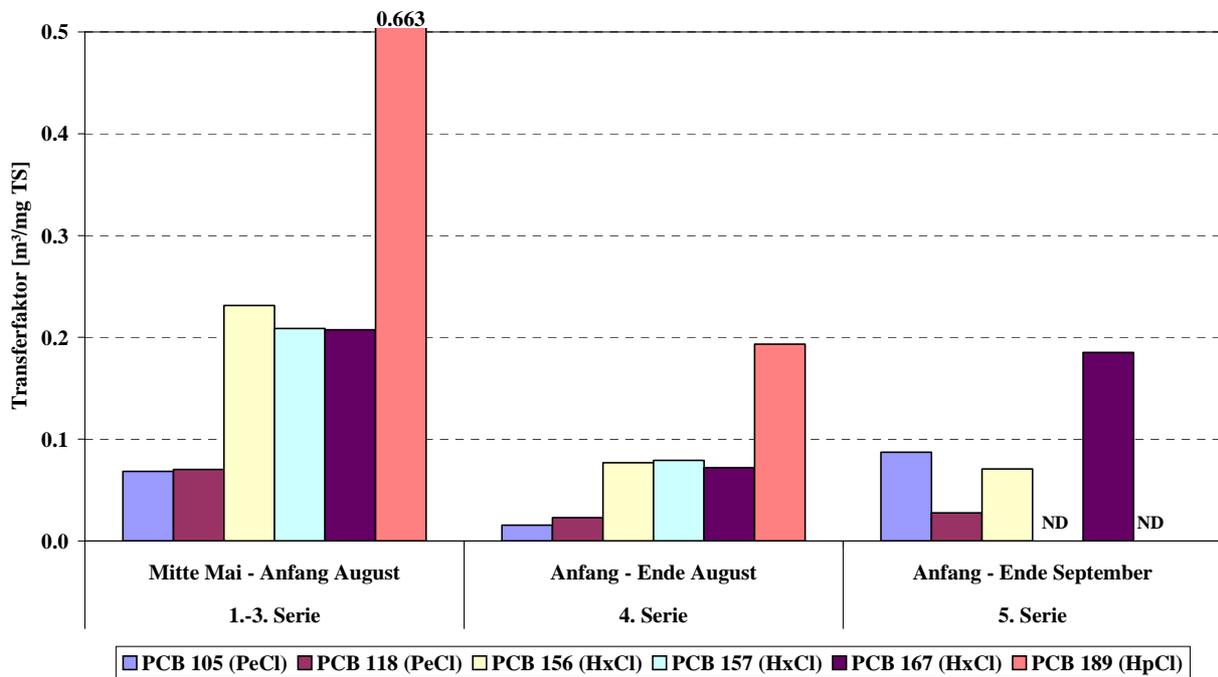


Abb. 45: Vergleich der Transferfaktoren der mono-ortho-substituierten PCB [m³/mg TS] im Sommer 2003 in Augsburg

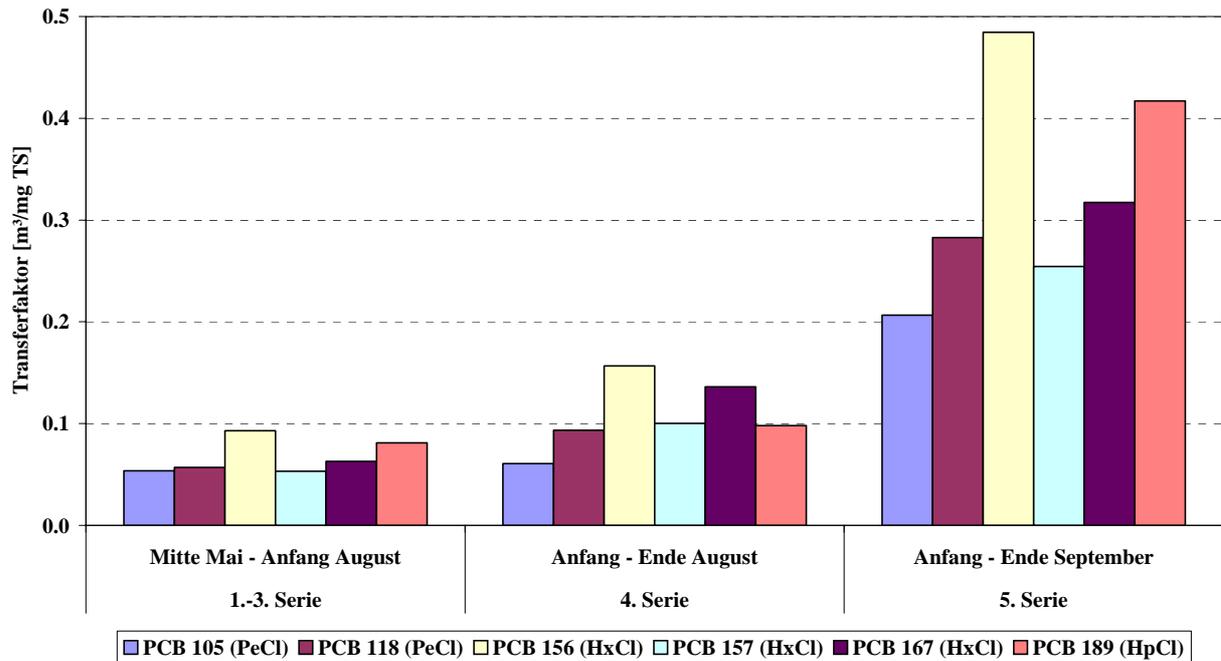


Abb. 46: Vergleich der Transferfaktoren der mono-ortho-substituierten PCB [ $\text{m}^3/\text{mg TS}$ ] im Sommer 2002 in Augsburg

Auch bei den mono-ortho-substituierten PCB nehmen tendenziell die Transferfaktoren mit dem Chlorierungsgrad zu.

In Abb. 47 und Abb. 48 werden die Transferfaktoren von non-, mono- und di-ortho-substituierten pentachlorierten PCB-Kongeneren mit einander verglichen.

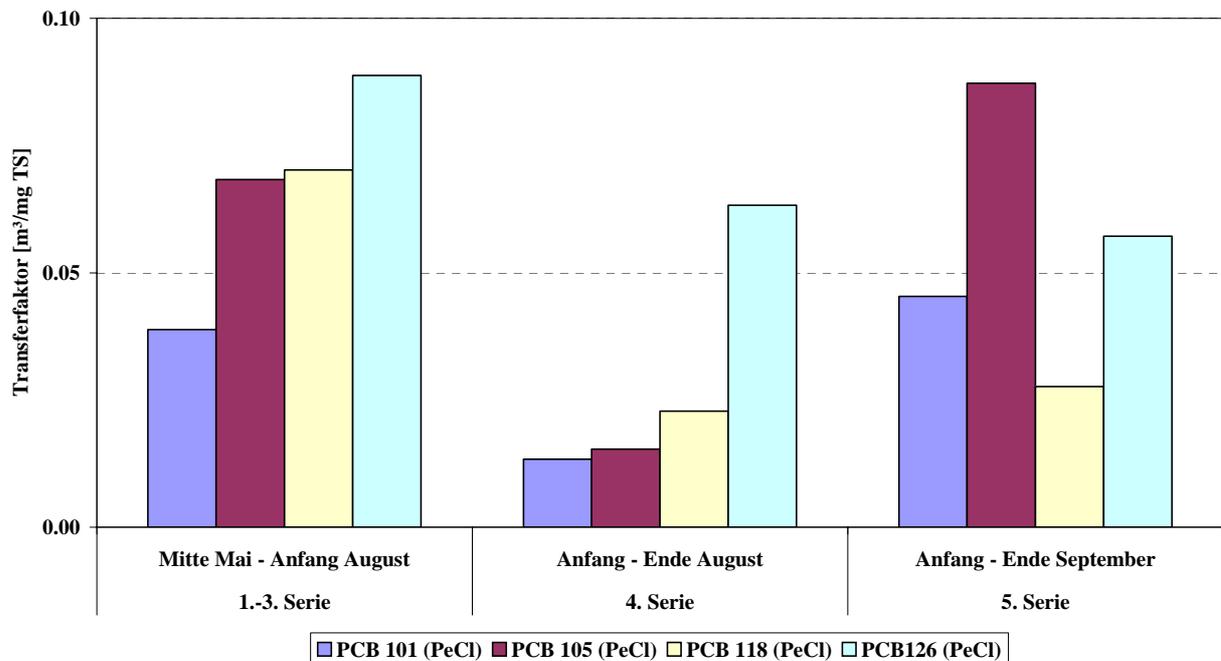


Abb. 47: Vergleich der Transferfaktoren der pentachlorierten PCB-Kongeneren [ $\text{m}^3/\text{mg TS}$ ] in Augsburg Sommer 2003

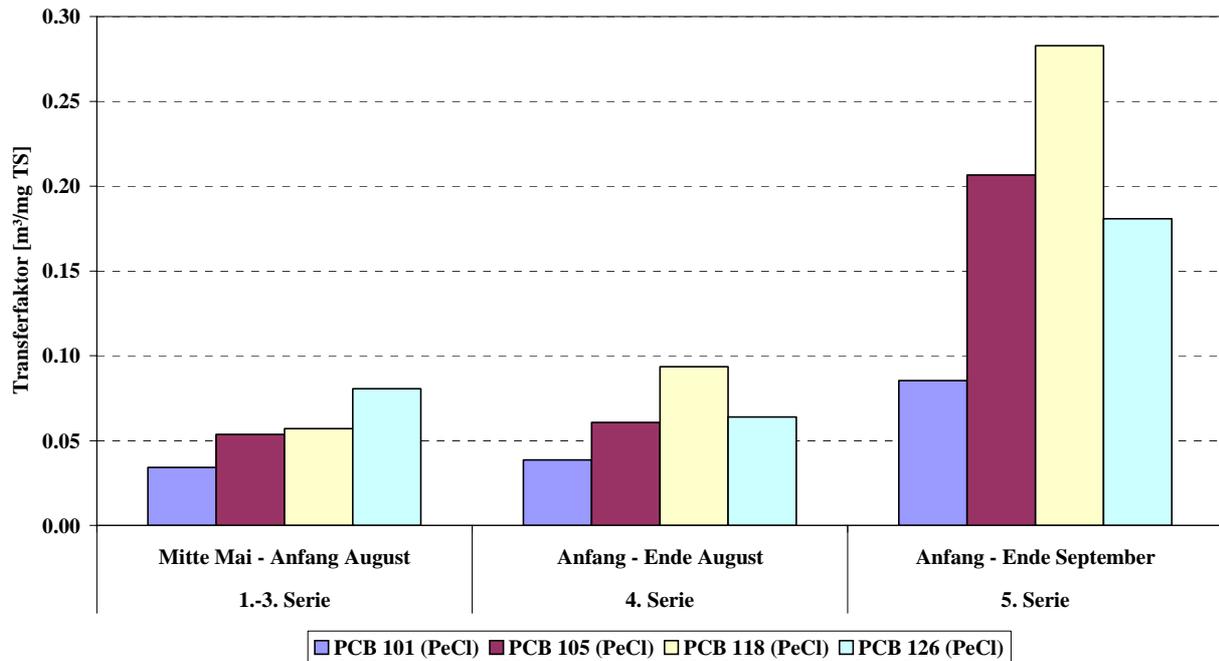


Abb. 48: Vergleich der Transferfaktoren der penta-chlorierten PCB-Kongenerne [ $\text{m}^3/\text{mg TS}$ ] in Augsburg Sommer 2002

#### 4.5.2 Kulmbach

Entsprechende Vergleiche zwischen den Weidelgras- und den Immissionsproben wurden auch für die Proben aus Kulmbach aus den Jahren 2002 und 2003 gemacht.

In Abb. 49 und Abb. 50 sind die PCDD/PCDF- bzw. PCB-Anteile am Gesamt-WHO-TEQ für die Weidelgras- und Immissionsproben von der Dauerbeobachtungsstation Kulmbach für die Jahre 2003 und 2002 einander gegenübergestellt. Wie in Augsburg liegen die Anteile der PCB in den Luftproben im Vergleich zu den Pflanzenproben deutlich niedriger. Im Verlauf des Sommers nimmt der PCB-Anteil in den Pflanzenproben ab.

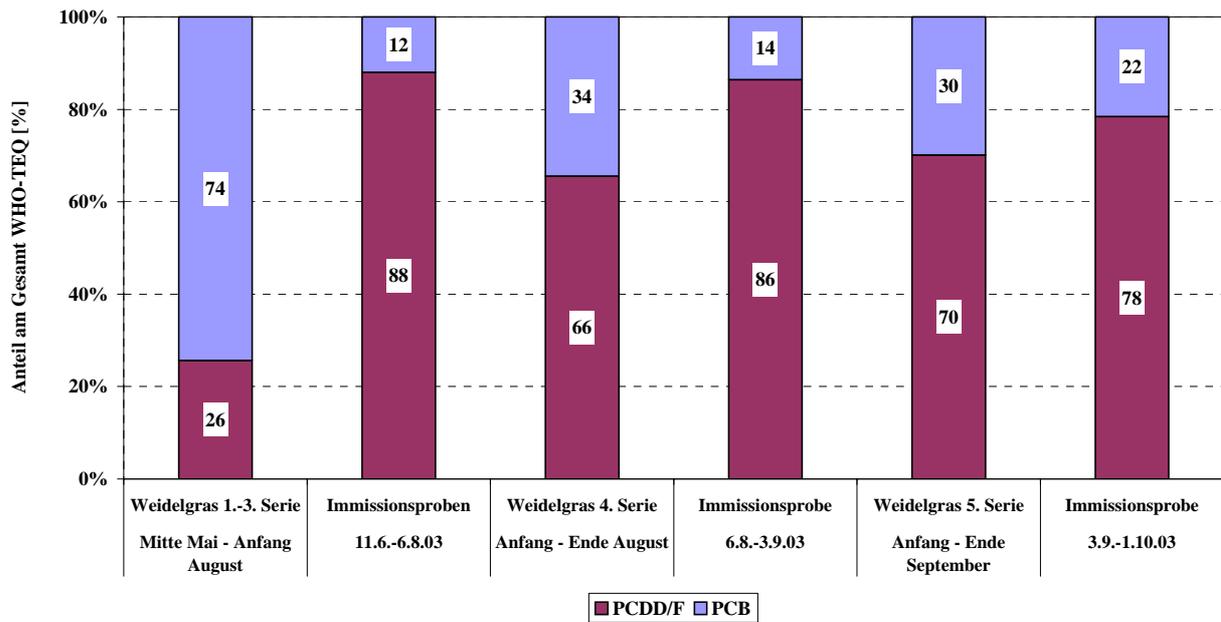


Abb. 49: Vergleich der PCDD/PCDF- bzw. PCB-Anteile am WHO-TEQ [%] für korrespondierende Weidelgras- und Außenluftproben (Kulmbach 2003)

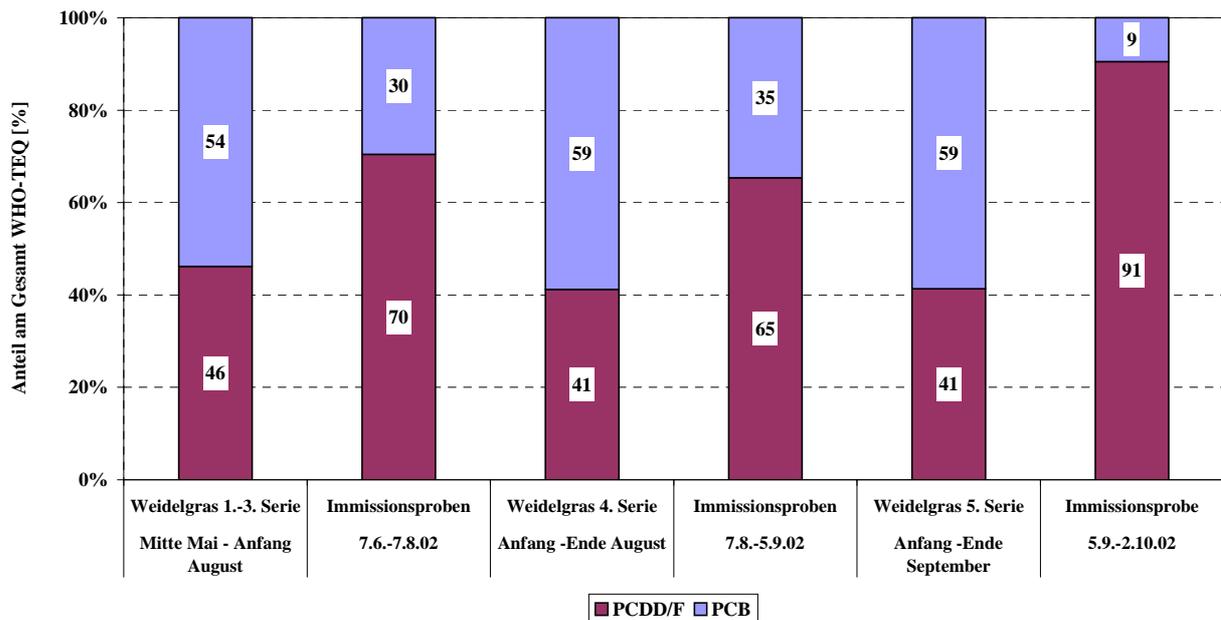


Abb. 50: Vergleich der PCDD/PCDF- bzw. PCB-Anteile am WHO-TEQ [%] für korrespondierende Weidelgras- und Außenluftproben (Kulmbach 2002)

Die Transferfaktoren zwischen Außenluft und Weidelgras für die WHO-TEQ von PCDD/PCDF und PCB sowie die Summe der sechs Indikator-PCB sind für die Jahre 2003 und 2002 in Abb. 51 und Abb. 52 zusammengestellt.

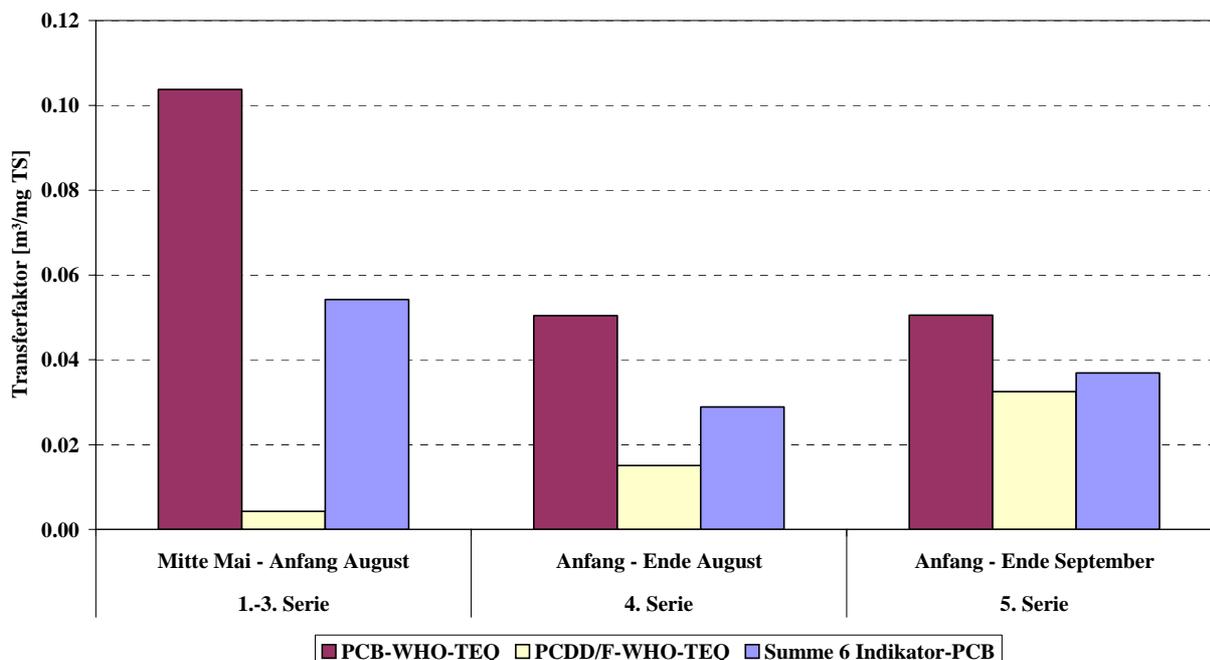


Abb. 51: Transferfaktoren zwischen Außenluft und Weidelgras für die WHO-TEQ von PCDD/PCDF und PCB sowie die Summe der sechs Indikator-PCB [m<sup>3</sup>/mg TS] für Kulmbach Sommer 2003

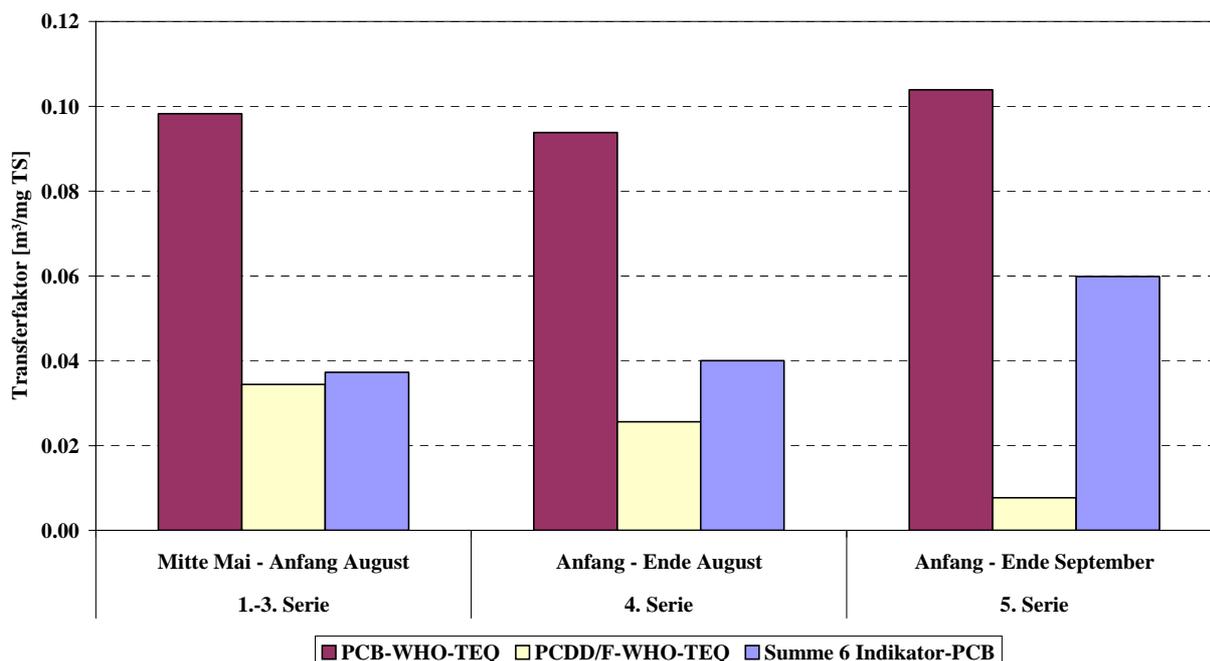


Abb. 52: Transferfaktoren zwischen Außenluft und Weidelgras für die WHO-TEQ von PCDD/PCDF und PCB sowie die Summe der sechs Indikator-PCB [m<sup>3</sup>/mg TS] für Kulmbach Sommer 2002

Der Einfluss des Chlorierungsgrades und des Substitutionsmusters der PCB auf den Transfer zwischen Luft und Weidelgras wurden in den folgenden Darstellungen betrachtet. In Abb. 53 und Abb. 54 sind die Transferfaktoren der sechs Kongenere der Indikator-PCB einander gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmendem Chlorierungsgrad auch die Transferfaktoren steigen.

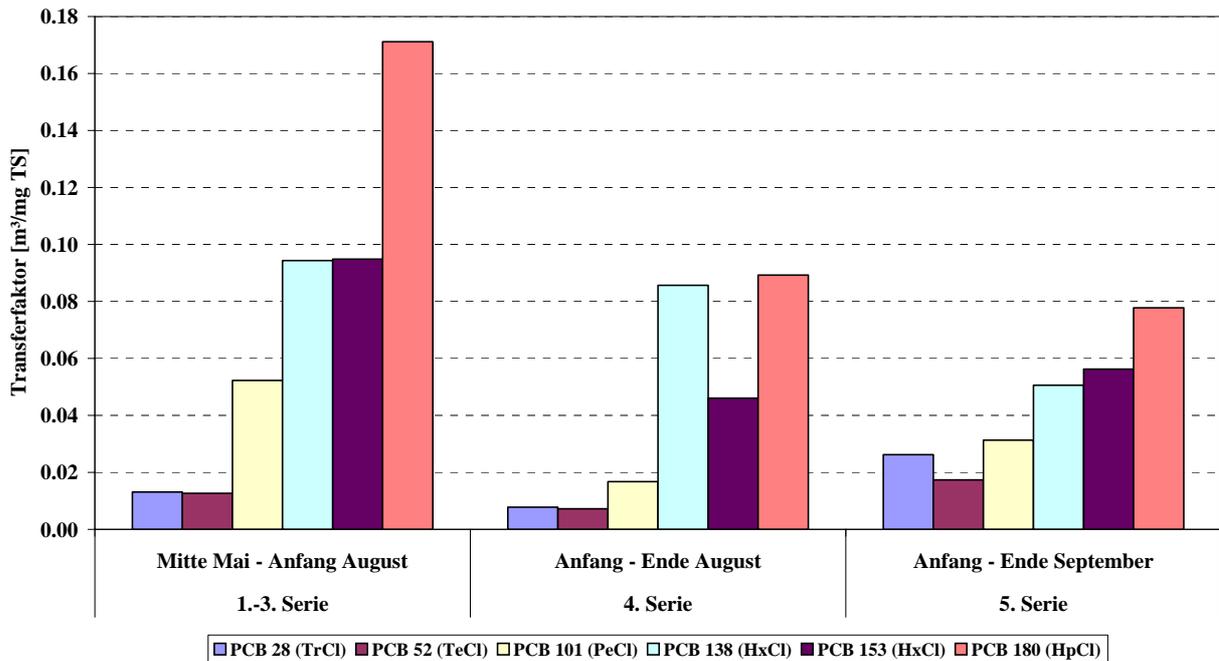


Abb. 53: Vergleich der Transferfaktoren der Indikator-PCB [ $\text{m}^3/\text{mg TS}$ ] für Sommer 2003 in Kulmbach

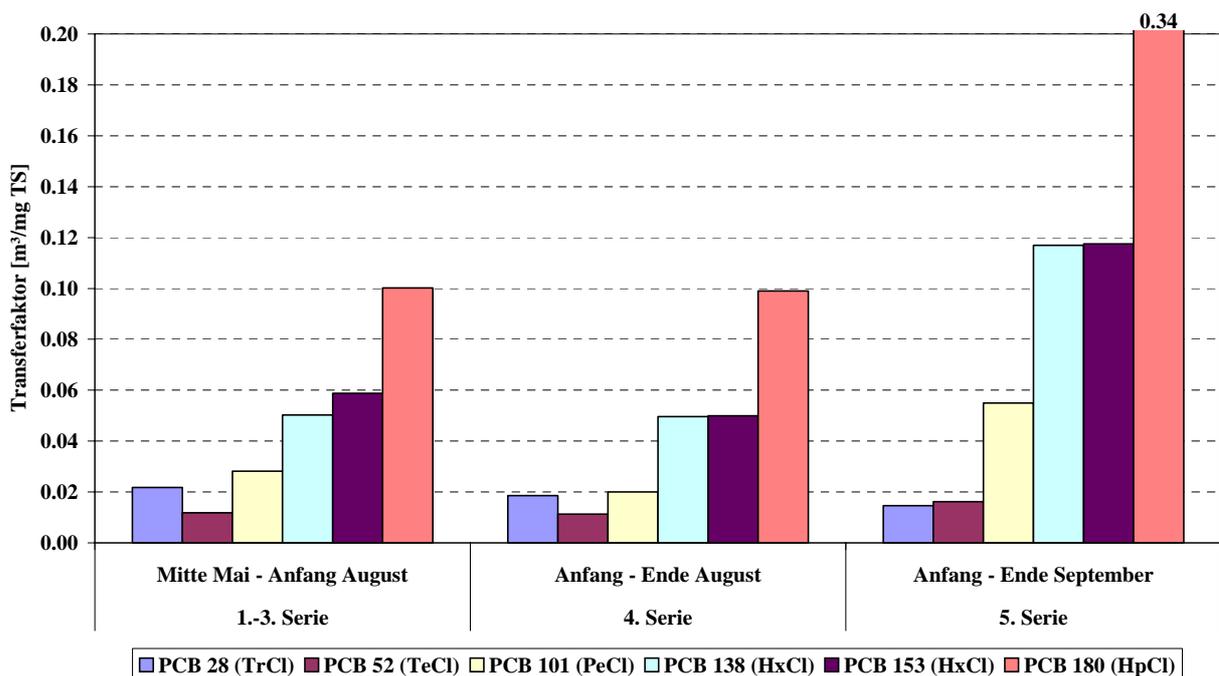


Abb. 54: Vergleich der Transferfaktoren der Indikator-PCB [ $\text{m}^3/\text{mg TS}$ ] für Sommer 2002 in Kulmbach

Der Trend zu steigenden Transferfaktoren mit zunehmendem Chlorierungsgrad zeigt sich auch bei den mono-ortho-substituierten PCB (s. Abb. 55 und Abb. 56). Lediglich für den Zeitraum Sept. 2002 ist ebenso wie am Standort Augsburg der Trend nur schwach ausgeprägt.

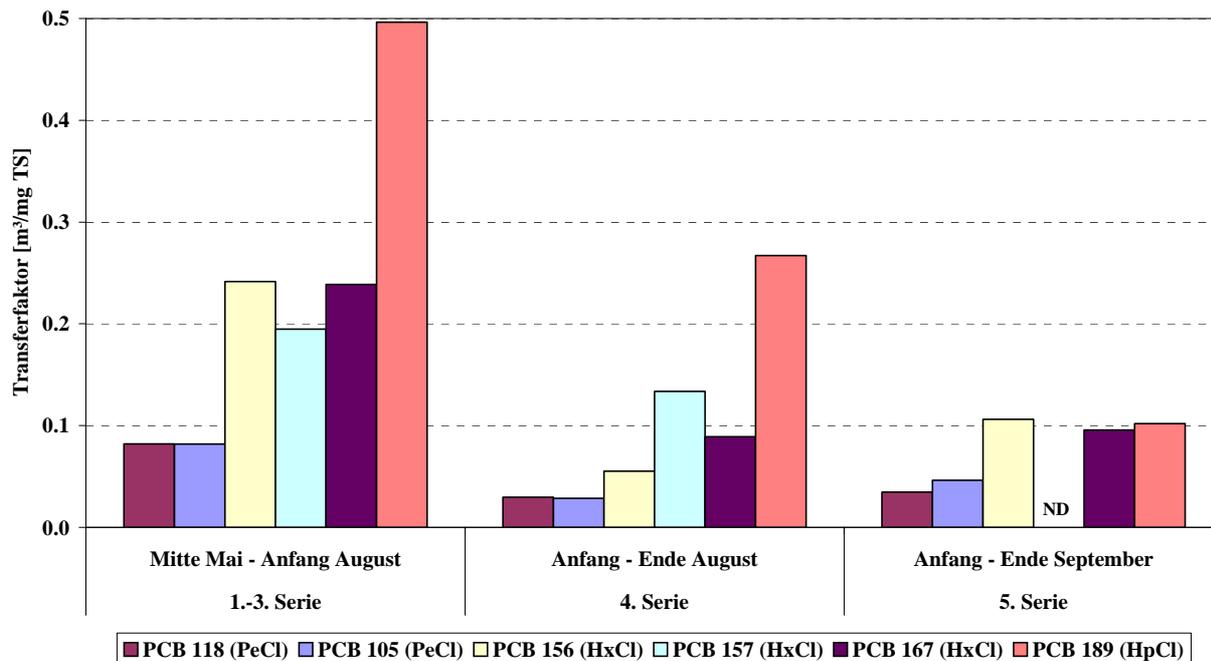


Abb. 55: Vergleich der Transferfaktoren der mono-ortho-substituierten PCB [ $\text{m}^3/\text{mg TS}$ ] im Sommer 2003 in Kulmbach

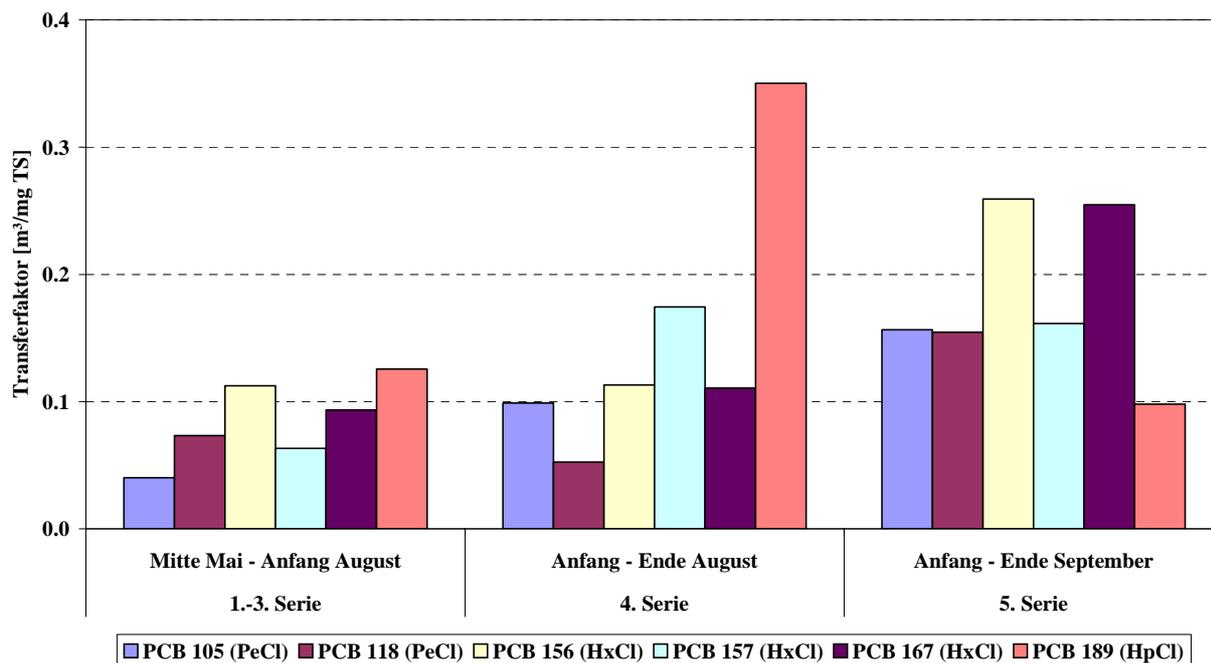


Abb. 56: Vergleich der Transferfaktoren der mono-ortho-substituierten PCB [ $\text{m}^3/\text{mg TS}$ ] im Sommer 2002 in Kulmbach

Im Vergleich der Transferfaktoren von PCB gleichen Chlorierungsgrades ergeben sich für die pentachlorierten PCB eine leichte Zunahme der Transferfaktoren vom di-ortho-substituierten PCB 101 über die mono-ortho-Kongenere 105 und 118 zum non-ortho-substituierten PCB 126. Dieser Vergleich ist in Abb. 57 und Abb. 58 graphisch dargestellt.

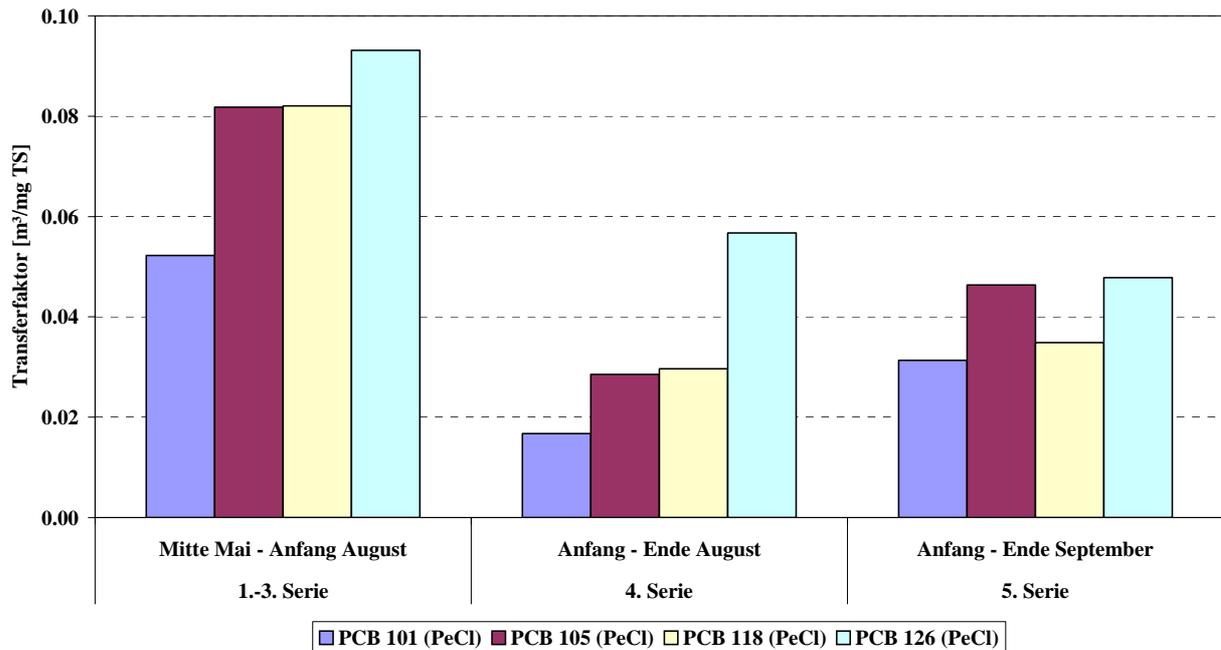


Abb. 57: Vergleich der Transferfaktoren der pentachlorierten PCB-Kongeneren [ $\text{m}^3/\text{mg TS}$ ] in Kulmbach Sommer 2003

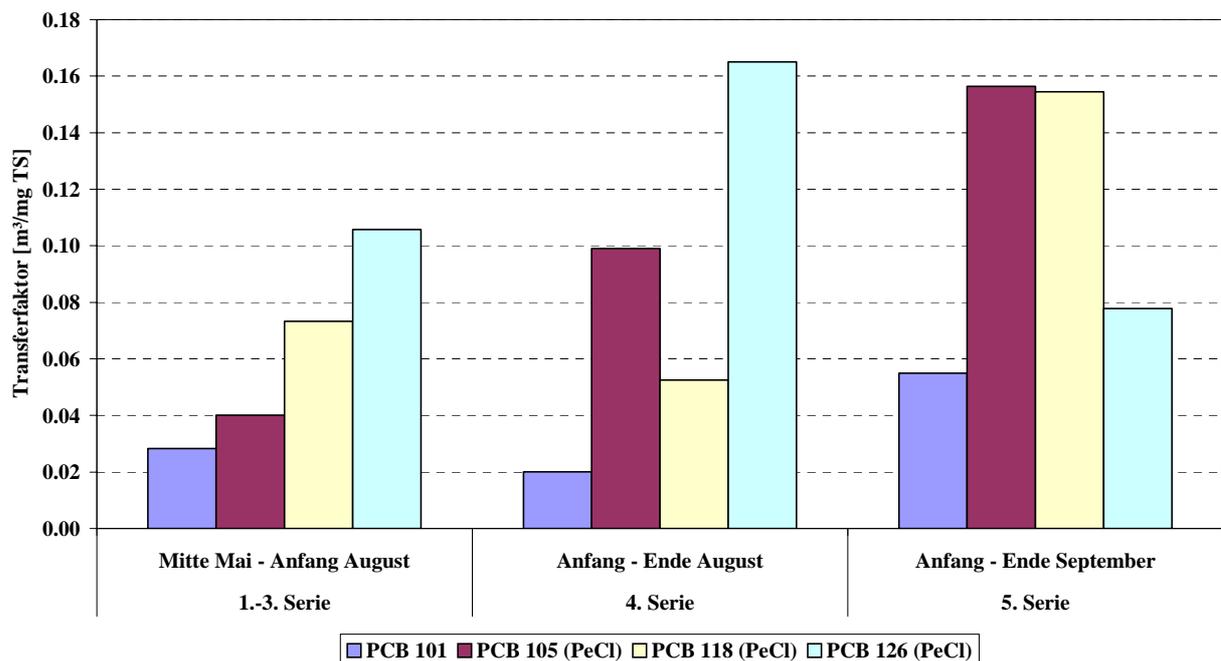


Abb. 58: Vergleich der Transferfaktoren der pentachlorierten PCB-Kongeneren [ $\text{m}^3/\text{mg TS}$ ] in Kulmbach Sommer 2002

In Tab. 6 sind die Transferfaktoren für die PCB-TEQ, die PCDD/PCDF-WHO-TEQ und die Summen der sechs Indikator-PCB für die einzelnen Probenahmeserien an den Dauerbeobachtungsstationen Augsburg und Kulmbach in den Jahren 2002 und 2003 zusammen gestellt.

Tab. 6: Übersicht über die Transferfaktoren des PCB-TEQs, des PCDD/PCDF-TEQ und der Summe Indikator-PCB in Augsburg und Kulmbach 2002 und 2003

		Augsburg 2002	Augsburg 2003	Kulmbach 2002	Kulmbach 2003
		[m³/mg TS]	[m³/mg TS]	[m³/mg TS]	[m³/mg TS]
<b>PCB-TEQ</b>	<b>1.-3. Serie</b>	0.073	0.094	0.098	0.104
	<b>4. Serie</b>	0.078	0.051	0.094	0.050
	<b>5. Serie</b>	0.214	0.119	0.104	0.050
	<b>Mittelwert</b>	0.122	0.088	0.099	0.068
	<b>Median</b>	0.078	0.094	0.098	0.050
<b>PCDD/F-TEQ</b>	<b>1.-3. Serie</b>	0.019	0.008	0.034	0.004
	<b>4. Serie</b>	0.021	0.014	0.026	0.015
	<b>5. Serie</b>	0.071	0.027	0.008	0.032
	<b>Mittelwert</b>	0.037	0.016	0.023	0.017
	<b>Median</b>	0.021	0.014	0.026	0.015
<b>Σ Indikator-PCB</b>	<b>1.-3. Serie</b>	0.038	0.036	0.037	0.054
	<b>4. Serie</b>	0.038	0.016	0.040	0.029
	<b>5. Serie</b>	0.083	0.048	0.060	0.037
	<b>Mittelwert</b>	0.052	0.033	0.046	0.040
	<b>Median</b>	0.38	0.036	0.040	0.037

## 4.6 Deposition

In diesem Kapitel werden die Gesamtdepositionsraten (bulk deposition) der PCDD/PCDF und PCB in Depositionsproben von den Dauerbeobachtungsstationen Augsburg, Kulmbach und Grassau dargestellt. Zusätzlich sind für Augsburg und Kulmbach in einigen Graphiken die Niederschlagsmengen angegeben, die in den entsprechend Zeiträumen an den Dauerbeobachtungsstationen (als „wet only“-Proben) aufgefangen wurden. Für die PCB waren die Ergebnisse ab Frühjahr 2003 unplausibel hoch (vgl. auch Kap. 4.1.2), sodass auf ihre Darstellung und Auswertung verzichtet wurde.

### 4.6.1 Augsburg

Die Depositionsraten der einzelnen PCDD/PCDF- und PCB-Kongenere in den untersuchten Depositionsproben sind im Anhang in Tab. 41 bis Tab. 45 dargestellt.

#### PCDD/PCDF

In Abb. 59 sind die WHO-TEQ der PCDD/PCDF in Depositionsproben aus Augsburg dargestellt. Die meisten Werte liegen zwischen 1 und 10 pg WHO-TEQ/(m²\*d). Ein Zusammenhang der Depositionsraten mit den Niederschlagsmengen, wie bei den Immissionen und den Temperaturen, kann nicht beobachtet werden. Der Median des Jahres 2002 (Mai-Dezember) lag bei 1.8 pg WHO-TEQ/(m²\*d), im Jahr 2003 bei 3.5 pg WHO-TEQ/(m²\*d). In den Sommermonaten (April bis September) betrug der Median der Depositionsraten für beide Jahre zusammen 2.3 pg WHO-TEQ/(m²\*d), in den Wintermonaten (Oktober bis März) 1.8 pg WHO-TEQ/(m²\*d).

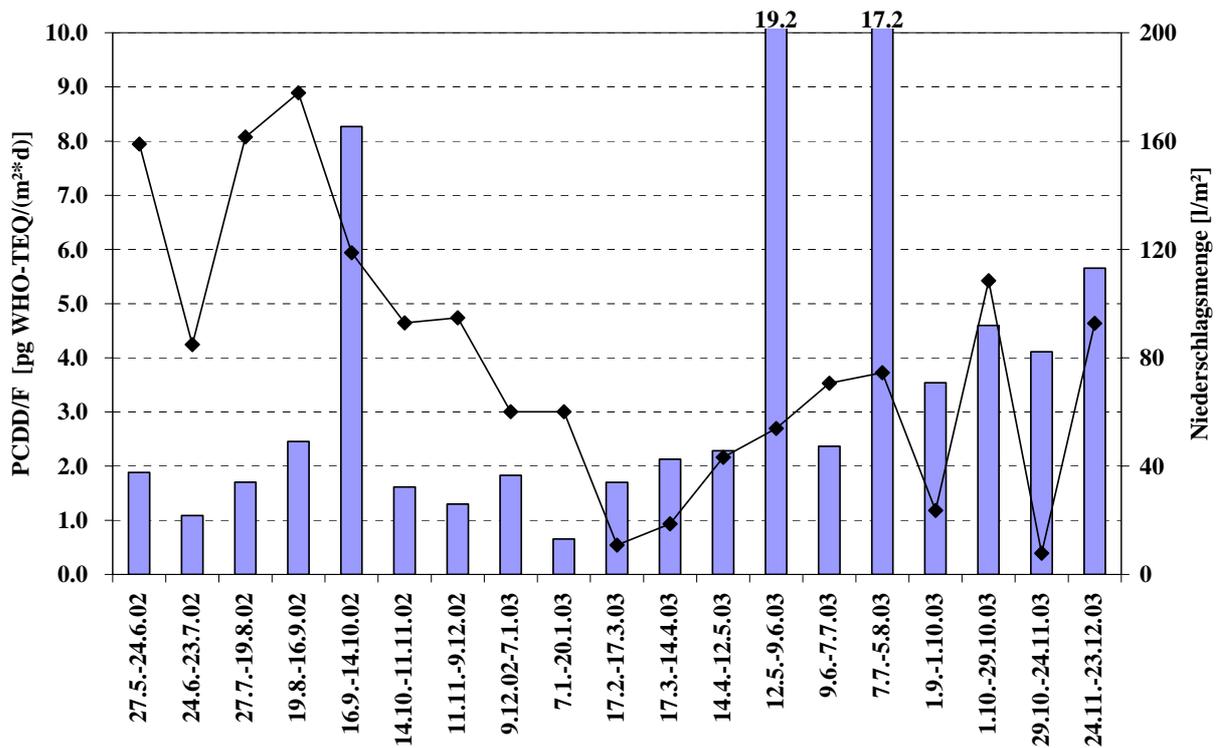


Abb. 59: WHO-TEQ der PCDD/PCDF in Depositionsproben aus Augsburg [pg WHO-TEQ/(m²\*d)] sowie die Niederschlagsmengen in den entsprechenden Zeiträumen [l/m²]

### PCB

Die Summen der Indikator-PCB in den Depositionsproben aus Augsburg sind in Abb. 60 gezeigt, zusammen mit den Niederschlagsmengen aus den „wet-only“-Sammlungen dieser Zeiträume. Auch für die Indikator-PCB ergibt sich kein Zusammenhang mit dem Niederschlag. Die Summen der Indikator-PCB lagen zwischen 22 und 52 ng/(m²\*d) bei einem Median von 38 ng/(m²\*d).

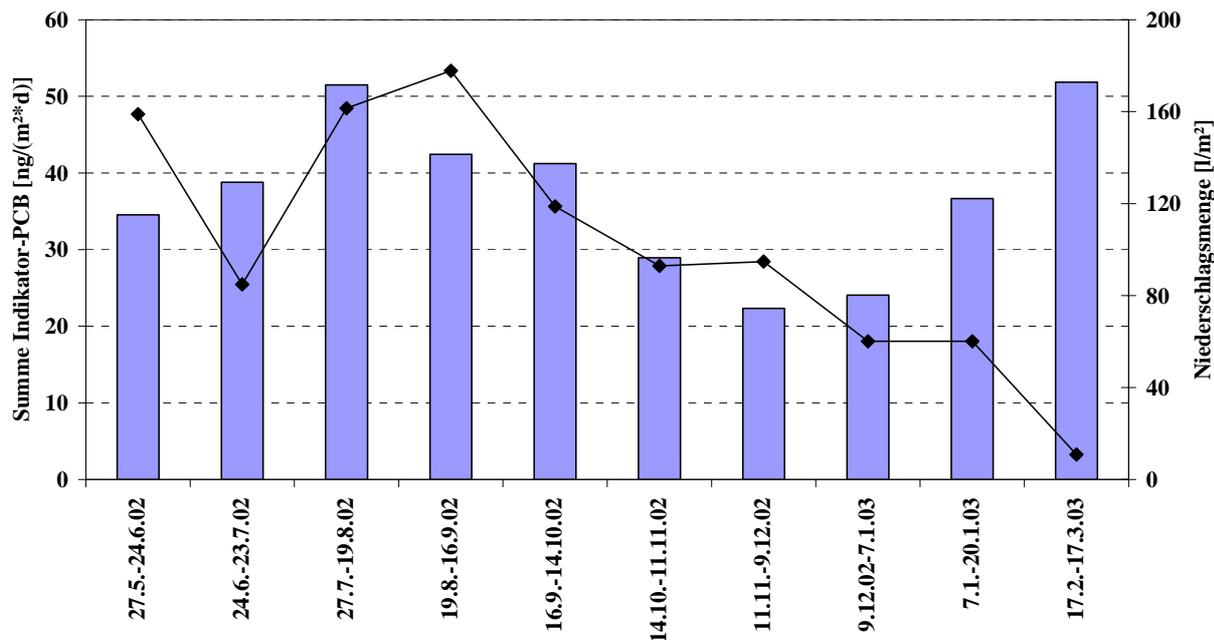


Abb. 60: Summe Indikator-PCB in Depositionsproben aus Augsburg [ng/(m²\*d)] sowie die Niederschlagsmengen in den entsprechenden Zeiträumen [l/m²]

In Abb. 61 sind die Anteile der einzelnen Indikator-PCB an der Summe der Kongenere in den Augsburger Depositionsproben dargestellt.

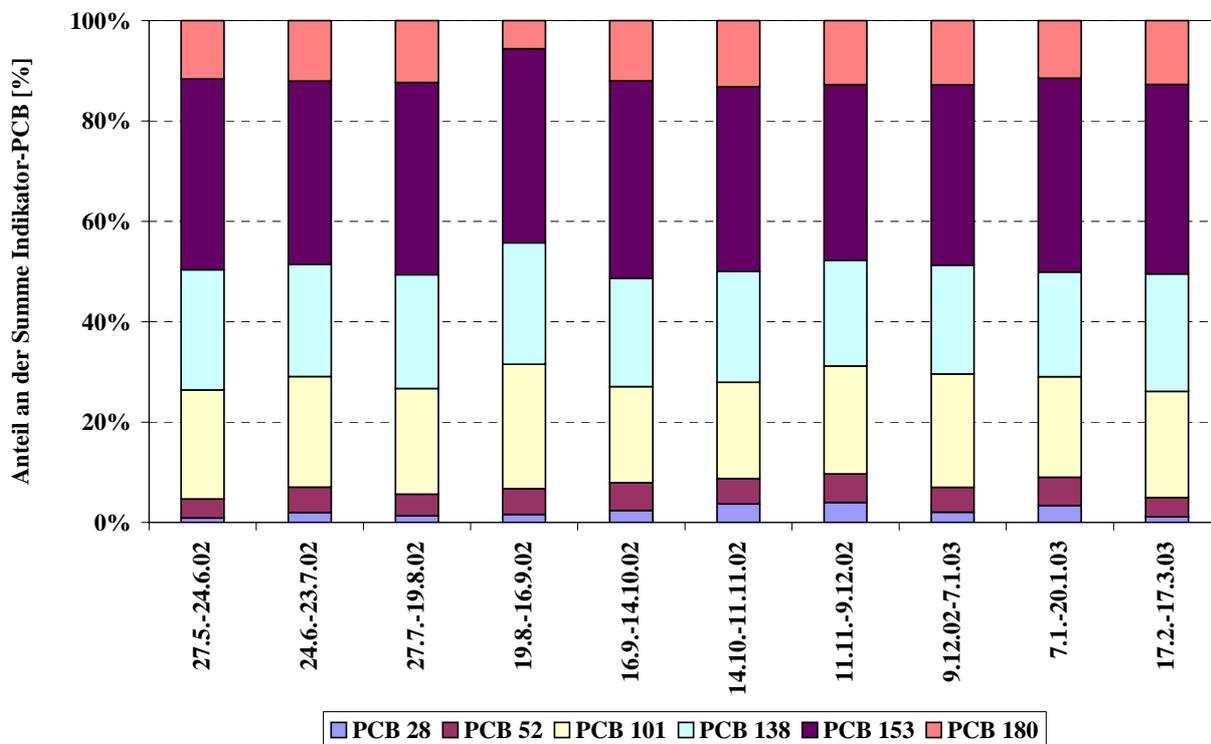


Abb. 61: Anteile der einzelnen Indikator-PCB an ihrer Summe [%] in Depositionsproben aus Augsburg

Im Unterschied zu den Immissionsproben überwiegen bei den Depositionsproben die höher chlorierten Kongenere. Während in den Außenluftproben der Anteil der Summe von PCB 28, 52 und 101 an der

Summe aller Kongenere in fast allen Proben größer als 50 % war, liegen die Werte in den Depositionsproben zwischen 26 und 32 % (Median 29 %).

Die Summen der dioxinähnlichen PCB bzw. die WHO-TEQ der PCB sind in Abb. 62 und Abb. 63 dargestellt. Wie für die PCDD/PCDF und die Indikator-PCB kann kein Zusammenhang zwischen den Analyseergebnissen und den Niederschlagsmengen festgestellt werden.

Die Depositionsraten der Summen der dioxinähnlichen PCB liegen zwischen 2.5 und 5.4 ng/(m<sup>2</sup>\*d) bei einem Median von 3.4 ng/(m<sup>2</sup>\*d).

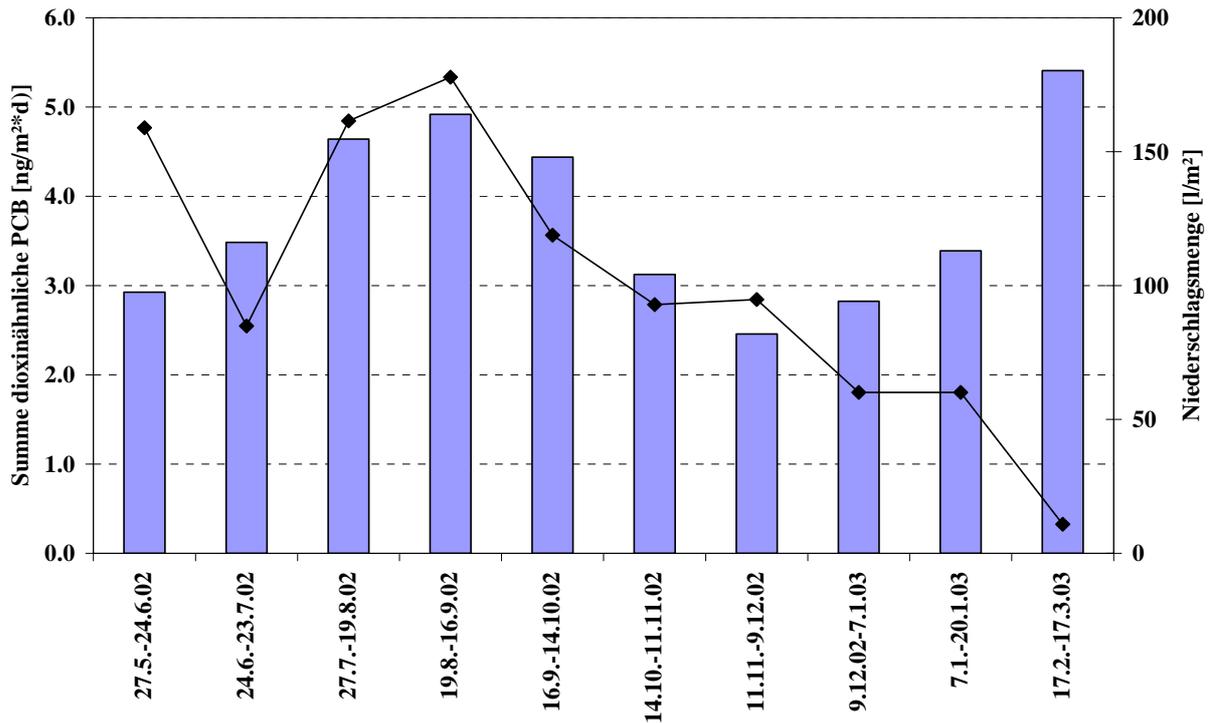


Abb. 62: Summe der dioxinähnlichen PCB [ng/(m<sup>2</sup>\*d)] in Depositionsproben vom Standort Augsburg sowie die Niederschlagsmengen in den entsprechenden Zeiträumen [l/m<sup>2</sup>]

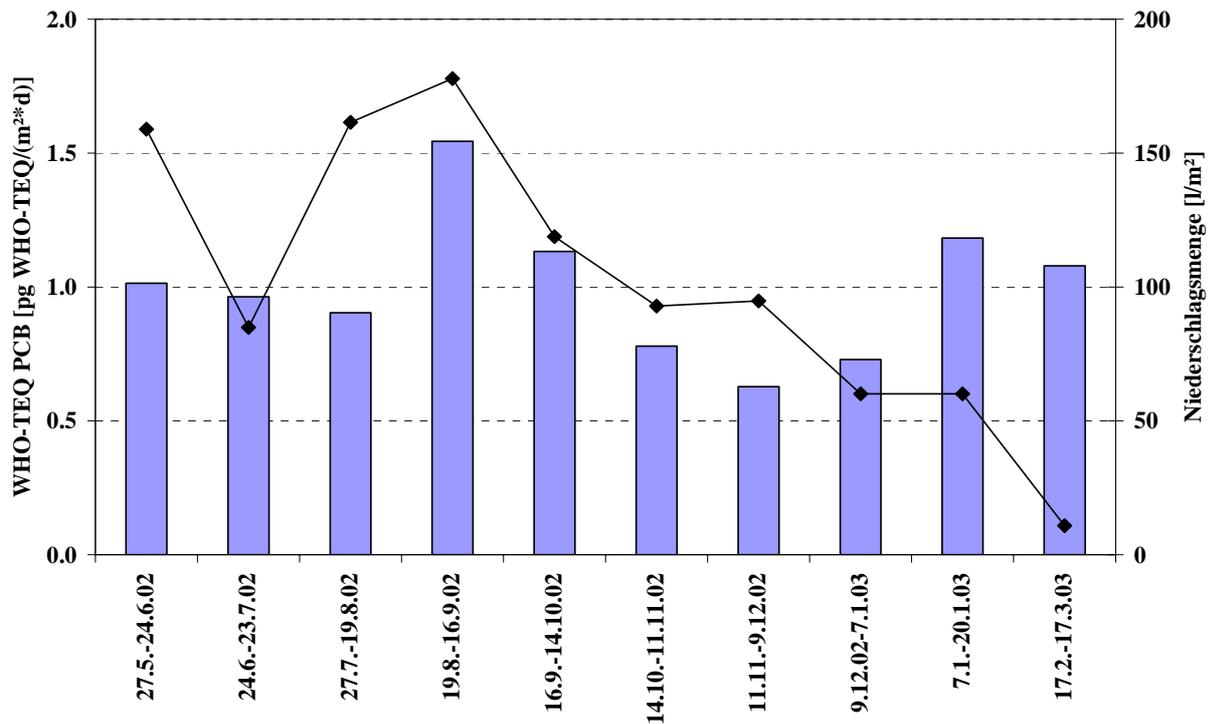


Abb. 63: WHO-TEQ der PCB in Depositionsproben aus Augsburg [pg/(m<sup>2</sup>\*d)] sowie die mittleren Niederschlagsmengen während dieser Probenahmezeiträume [l/m<sup>2</sup>]

Die Depositionsraten für die WHO-TEQ der PCB liegen zwischen 0,63 und 1,54 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) bei einem Median von 0,99 pg/(m<sup>2</sup>\*d).

In Abb. 64 sind die Anteile der wichtigsten dioxinähnlichen PCB am Gesamt-PCB\_WHO-TEQ zusammengestellt. Während in den Außenluftproben der Anteil des PCB 126 mit Werten um 70 % mit Abstand am größten ist, ist bei den Depositionsproben der Anteil von PCB 156 am größten. Auch der Anteil von PCB 118 ist im Vergleich zu den Immissionsproben größer. Der Anteil der Summe der vier wichtigsten dioxinähnlichen PCB liegt zwischen 89 und 94 %, während er in den Immissionsproben zwischen etwa 82 und 99 % liegt.

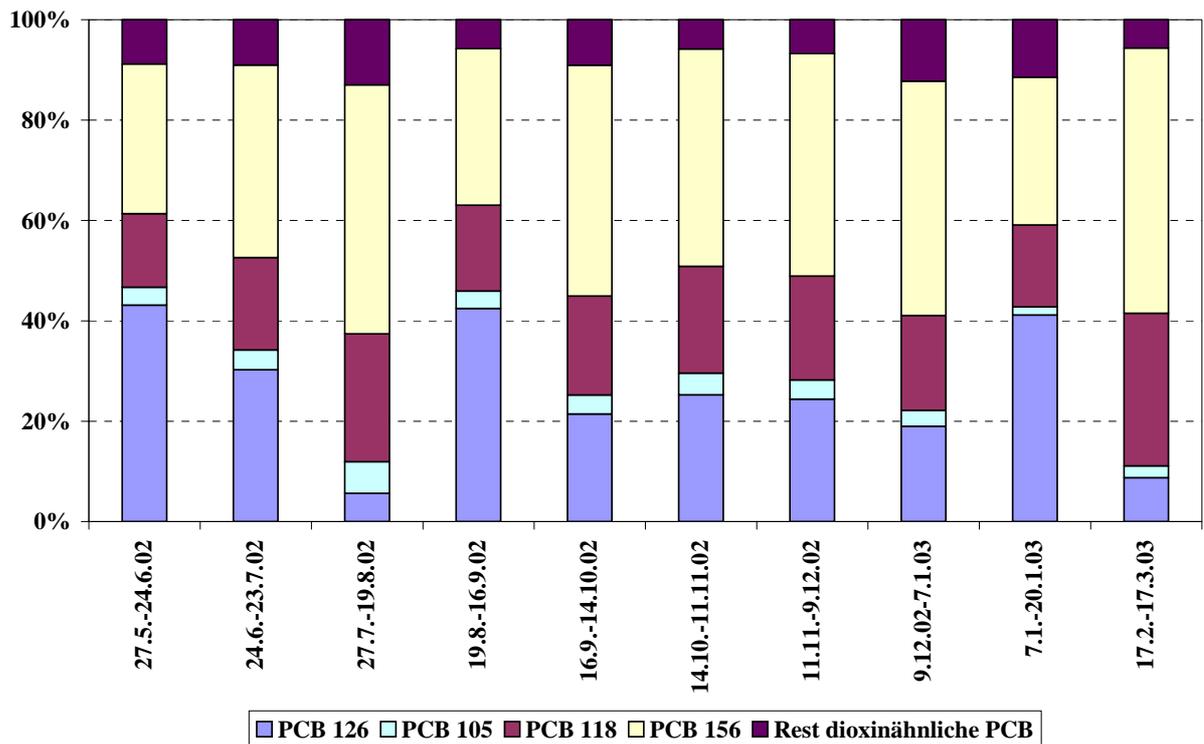


Abb. 64: Anteile ausgewählter PCB-Kongenerne am PCB-WHO-TEQ [%] in Depositionsproben am Standort Augsburg

In Abb. 65 sind die Depositionsraten des Gesamt-WHO-TEQ aus PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB in Augsburg dargestellt. Der Median liegt bei 2.6 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d).

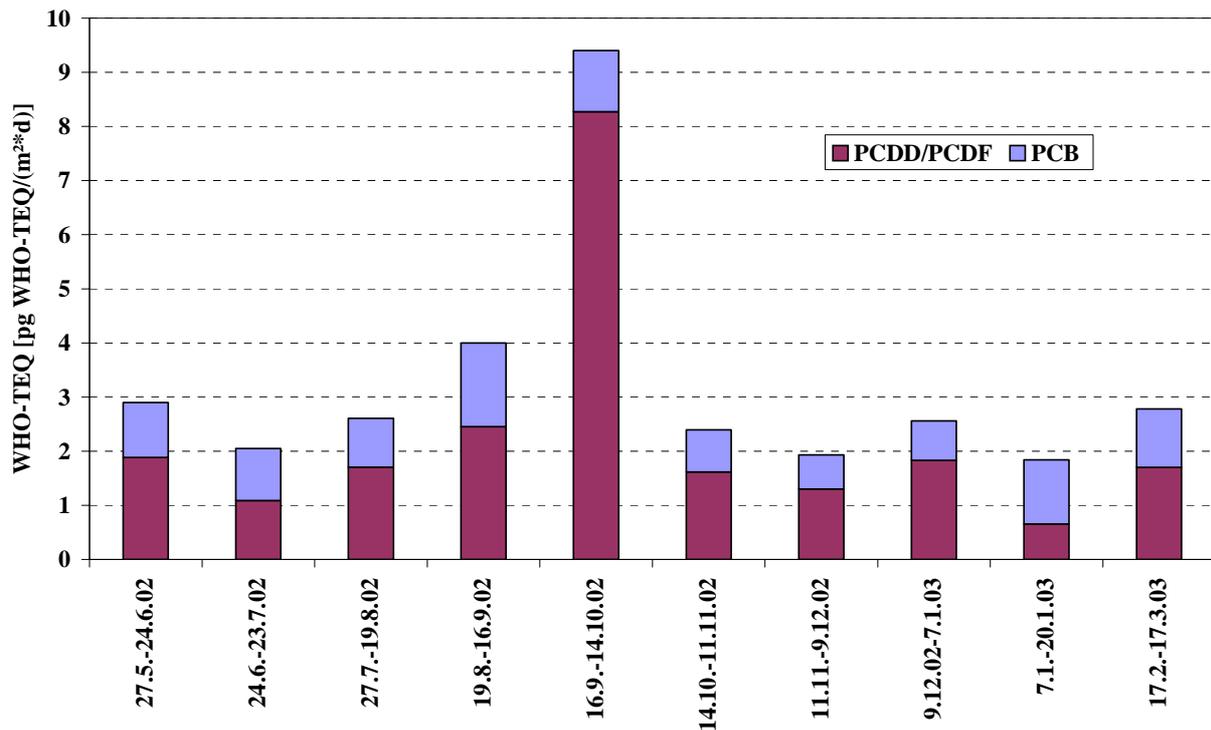


Abb. 65: Gesamt-WHO-TEQ aus PCDD/PCDF und PCB in Depositionsproben aus Augsburg [pg WHO-TEQ/(m²\*d)]

In Abb. 66 sind die Beträge der PCDD/PCDF und der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-WHO-TEQ dargestellt. In den meisten Proben überwiegen die Anteile der PCDD/PCDF. Sie liegen bei den Depositionsproben aus Augsburg zwischen 36 und 88 % bei einem Median von 65 %.

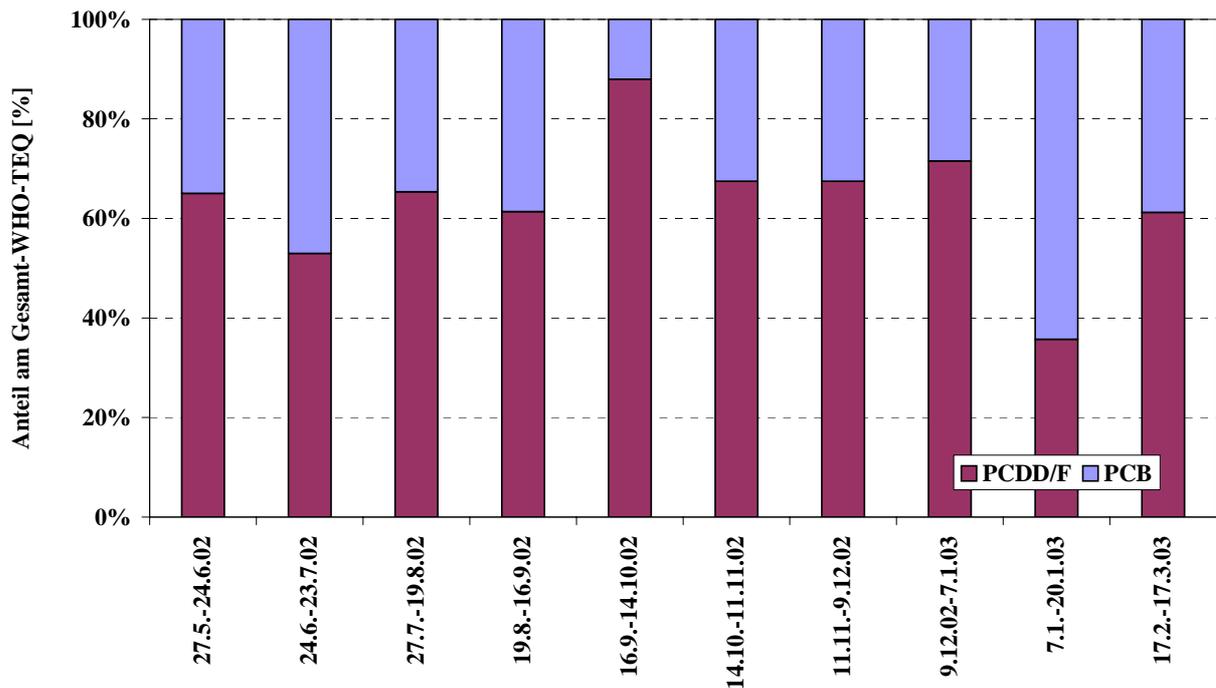


Abb. 66: TEQ-Beitrag [%] von dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt-WHO-TEQ in Depositionsproben vom Standort Augsburg

#### 4.6.2 Kulmbach

Die Depositionsraten der einzelnen PCDD/PCDF- und PCB-Kongeneren in den untersuchten Proben sind im Anhang in Tab. 49 bis Tab 53 zusammengestellt.

##### PCDD/PCDF

In Abb. 67 sind die WHO-TEQ der PCDD/PCDF in Depositionsproben aus Kulmbach dargestellt. Die meisten Werte liegen zwischen 0.7 und 5 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d). In der Graphik sind auch die Niederschlagsmengen aus den „wet only“-Sammlungen während der entsprechenden Probenahmezeiträume aufgetragen. Es sind keine Korrelationen zwischen den TEQ-Werten und den Niederschlagsmengen zu erkennen. Der Jahresmedian 2002 (Juni-Dezember) beträgt 1.7 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d). Im Jahr 2003 lag er bei 3.4 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d). Der Sommermedian liegt bei 2.1 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d), der der Wintermonate bei 3.4 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d).

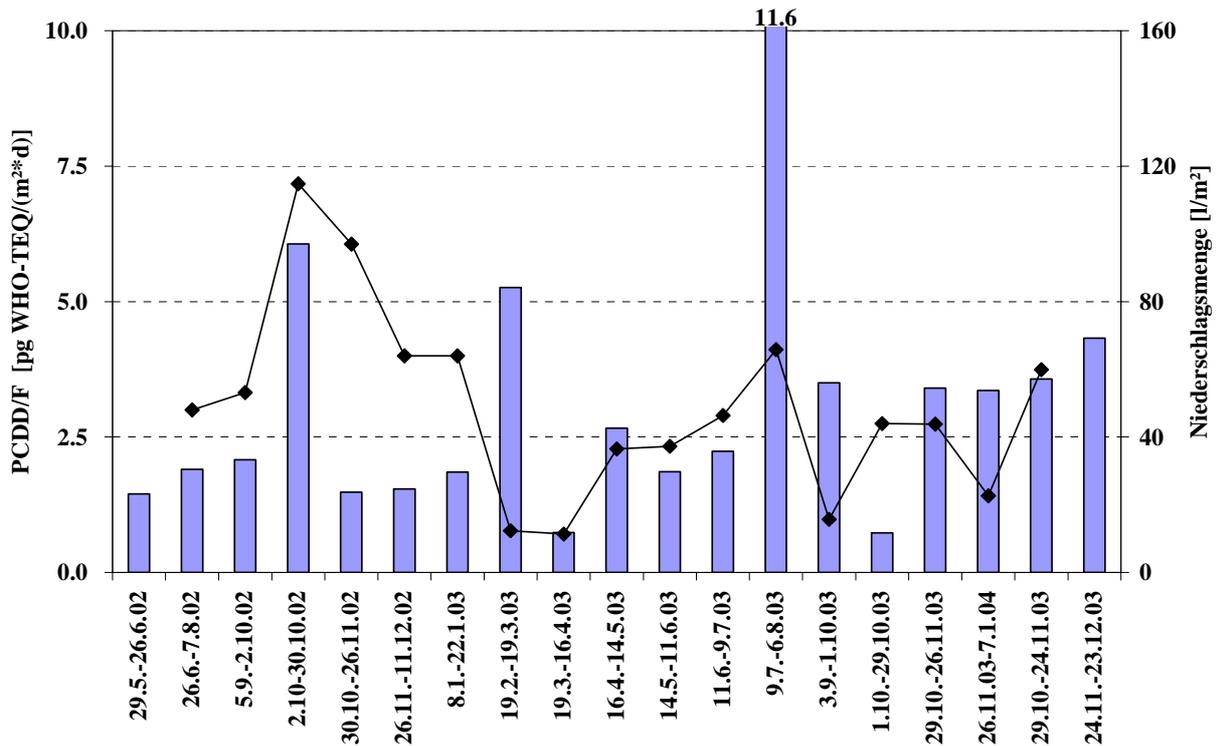


Abb. 67: WHO-TEQ der PCDD/PCDF [pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d)] in Depositionsproben aus Kulmbach sowie die Niederschlagsmengen („wet-only“) aus den entsprechenden Probenahmezeiträumen [l/m<sup>2</sup>]

### PCB

Die Summen der Indikator-PCB in den Depositionsproben aus Kulmbach sind in Abb. 68 gezeigt. Sie liegen zwischen 10,5 und 301 ng/(m<sup>2</sup>\*d). Der Median für die Summe der Indikator-PCB beträgt 40,4 ng/(m<sup>2</sup>\*d). Zu den ebenfalls aufgetragenen Niederschlagsmengen lassen sich keine Beziehungen herstellen.

Abb. 69 zeigt die Anteile der einzelnen Kongenere an der Summe der Indikator-PCB. Bei den Depositionsproben aus Kulmbach schwanken die Anteile der niedrig chlorierten Kongenere, insbesondere PCB 28 und 52, sehr. Während bei den Proben aus Augsburg die mittleren Anteile der Summe von PCB 28, 52 und 101 an der Summe der Indikator-PCB bei etwa 30 % lagen, betragen die Anteile der niedrig chlorierten Kongenere hier zwischen 23 und 87 % (Median 29 %).

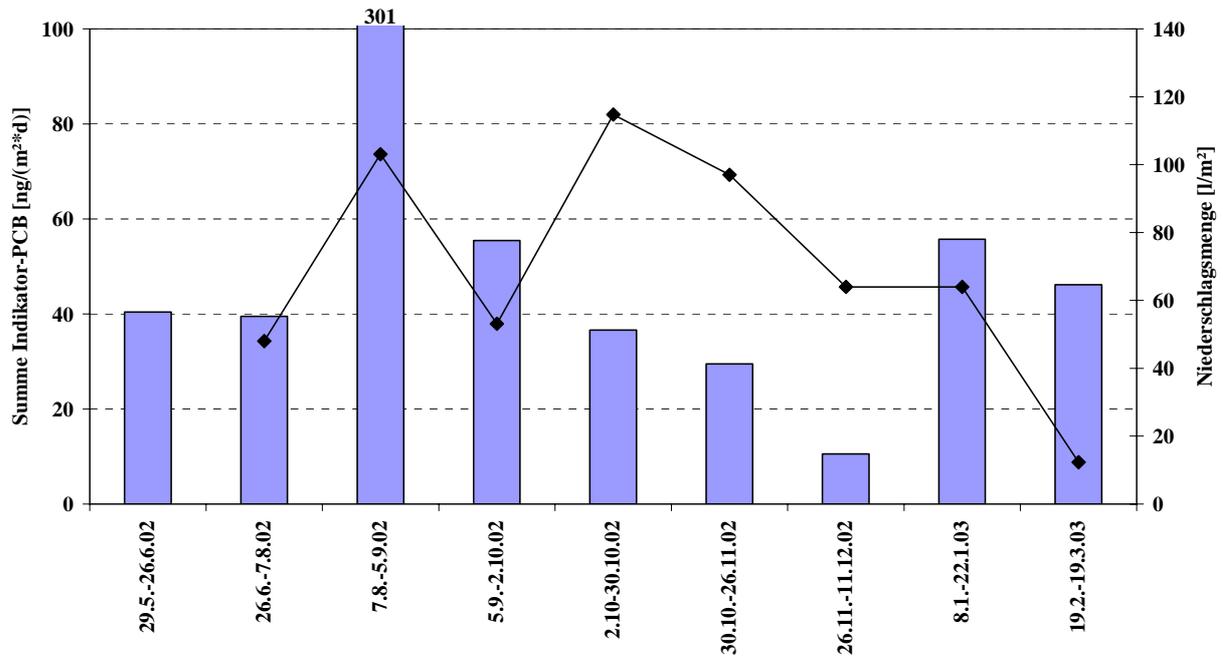


Abb. 68: Depositionsraten der Summe Indikator-PCB [ng/(m<sup>2</sup>\*d)] in Depositionsproben aus Kulmbach sowie die Niederschlagsmengen in den entsprechenden Zeiträumen [l/m<sup>2</sup>]

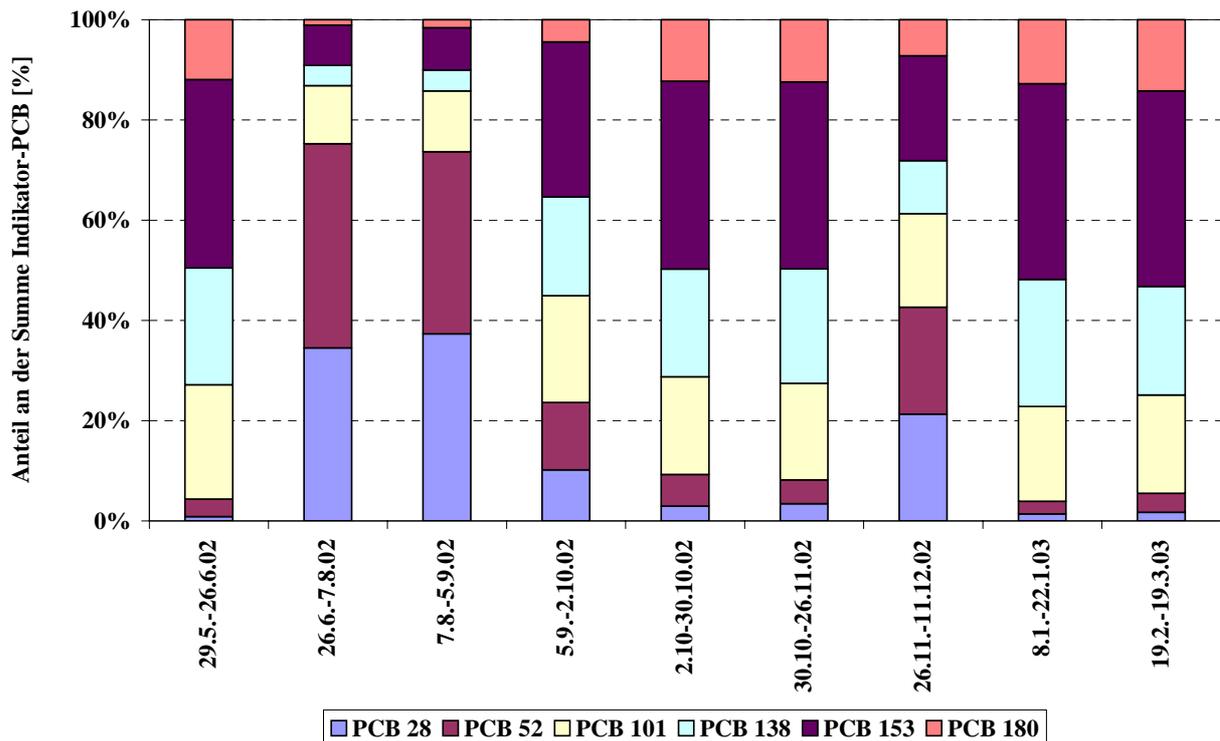


Abb. 69: Anteile der einzelnen Indikator-PCB an ihrer Summe [%] in Depositionsproben aus Kulmbach

Die Summen der dioxinähnlichen PCB bzw. die WHO-TEQ der PCB sind in Abb. 70 und Abb. 71 dargestellt. Wie für die PCDD/PCDF und die Indikator-PCB kann kein Zusammenhang zwischen den gemessenen Depositionsraten und den Niederschlagsmengen festgestellt werden. Die Depositionsraten der dioxinähnlichen PCB liegen zwischen 0.7 und 13.0 ng/(m<sup>2</sup>\*d) bei einem Median von 3.8 ng/(m<sup>2</sup>\*d). Die WHO-TEQ für die PCB liegen zwischen 0.40 und 3.41 pg/(m<sup>2</sup>\*d) bei einem Median von 0.91 pg/(m<sup>2</sup>\*d).

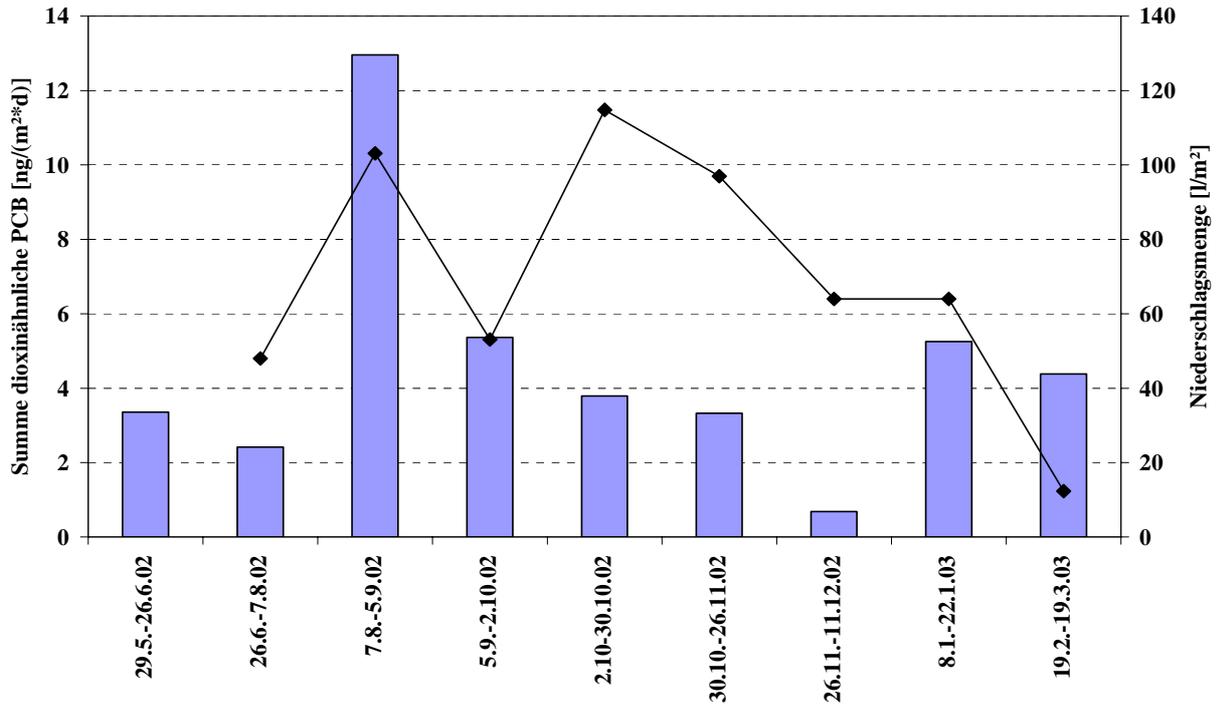


Abb. 70: Summe der dioxinähnlichen PCB [ng/(m²\*d)] in Depositionsproben vom Standort Kulmbach sowie die Niederschlagsmengen in den entsprechenden Zeiträumen [l/m²]

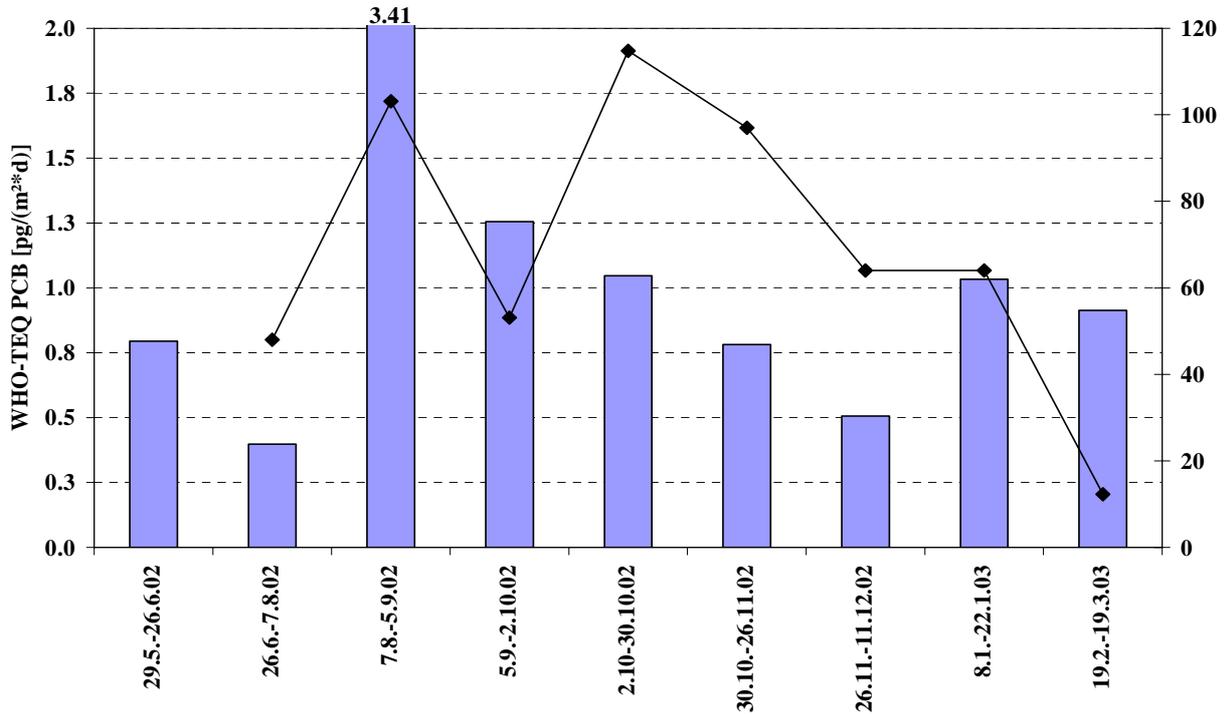


Abb. 71: WHO-TEQ der dioxinähnlichen PCB [pg/(m²\*d)] in Depositionsproben vom Standort Kulmbach sowie die Niederschlagsmengen in den entsprechenden Zeiträumen [l/m²]

In Abb. 72 sind die Anteile der wichtigsten dioxinähnlichen PCB am Gesamt-PCB-WHO-TEQ zusammengestellt. Während in den Außenluftproben der Anteil des PCB 126 mit Werten um 70 % mit Abstand am

größten ist, ist bei den Depositionsproben in der Regel der Anteil von PCB 156 am größten. Auch der Anteil von PCB 118 ist im Vergleich zu den Immissionsproben größer.

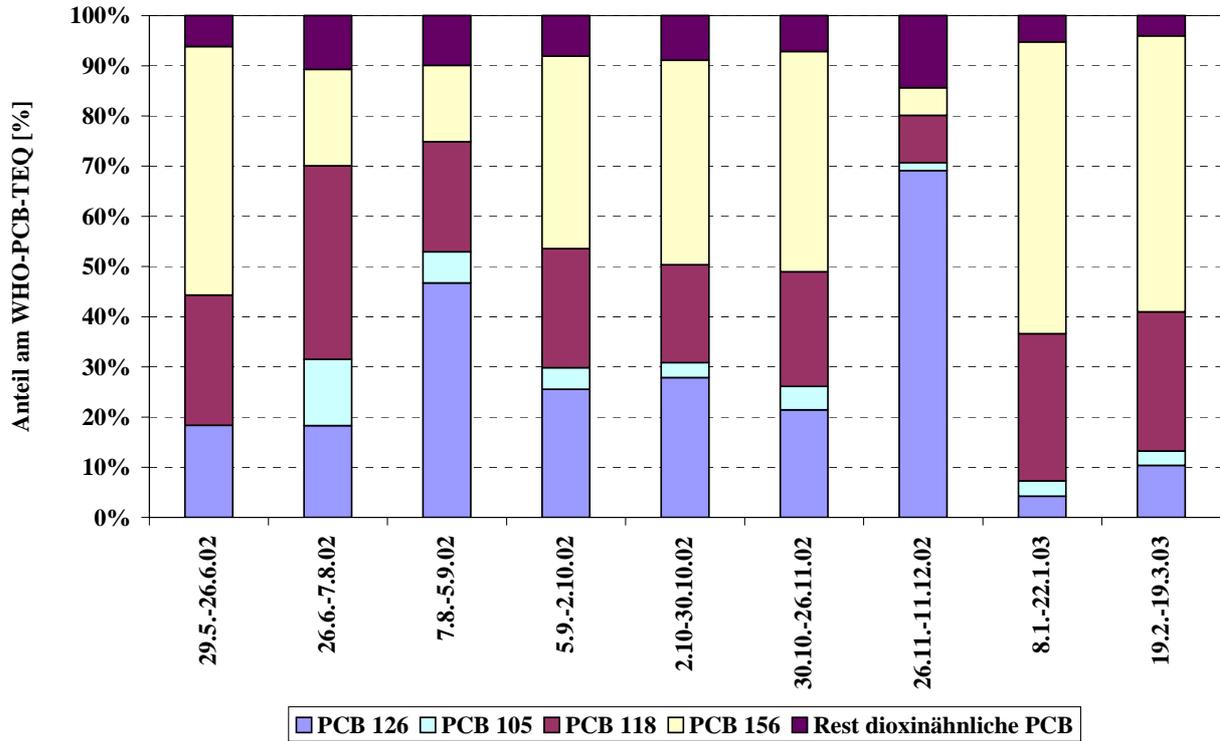


Abb. 72: Anteile ausgewählter PCB-Kongenere am PCB-WHO-TEQ [%] in Depositionsproben am Standort Kulmbach

In Abb. 73 sind die Depositionsraten des Gesamt-WHO-TEQ aus PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB dargestellt. Der Median liegt bei 2.3 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d).

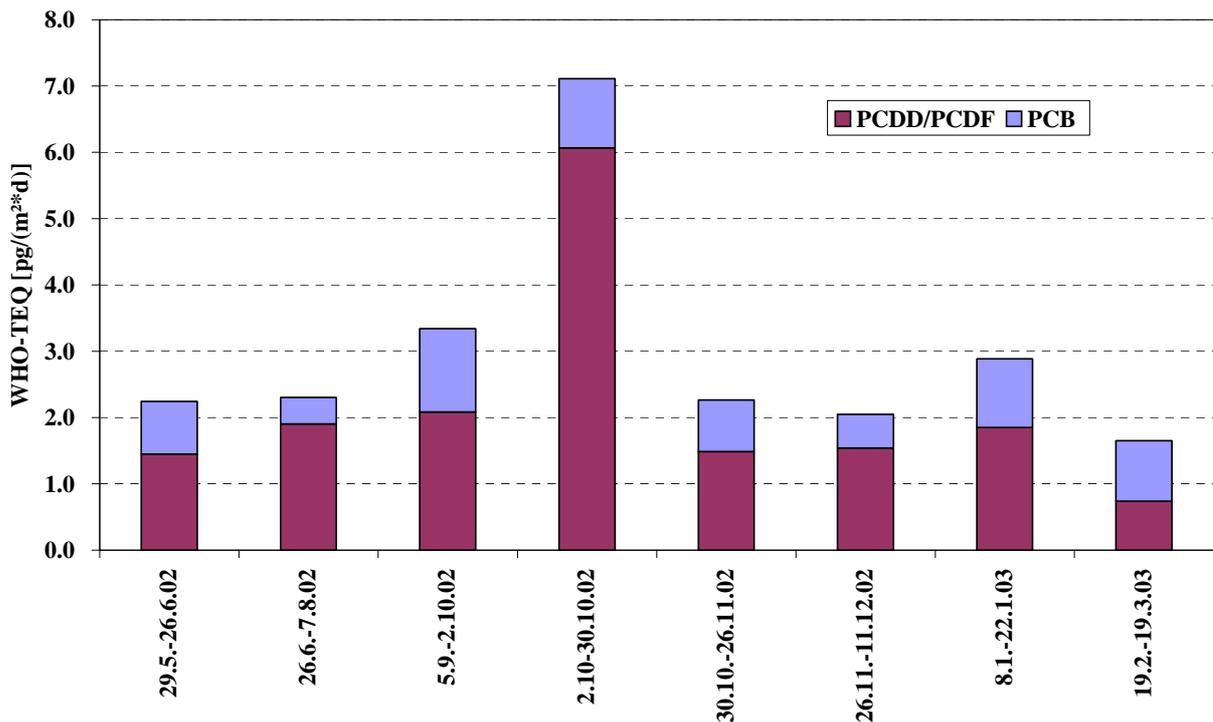


Abb. 73: Gesamt-WHO-TEQ aus PCDD/PCDF und PCB in Depositionsproben aus Kulmbach

In Abb. 74 sind die Beträge der PCDD/PCDF und der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-WHO-TEQ dargestellt. Mit Ausnahme einer Probe überwiegen die Anteile der PCDD/PCDF. Sie liegen zwischen 45 und 85 % bei einem Median von 65 %.

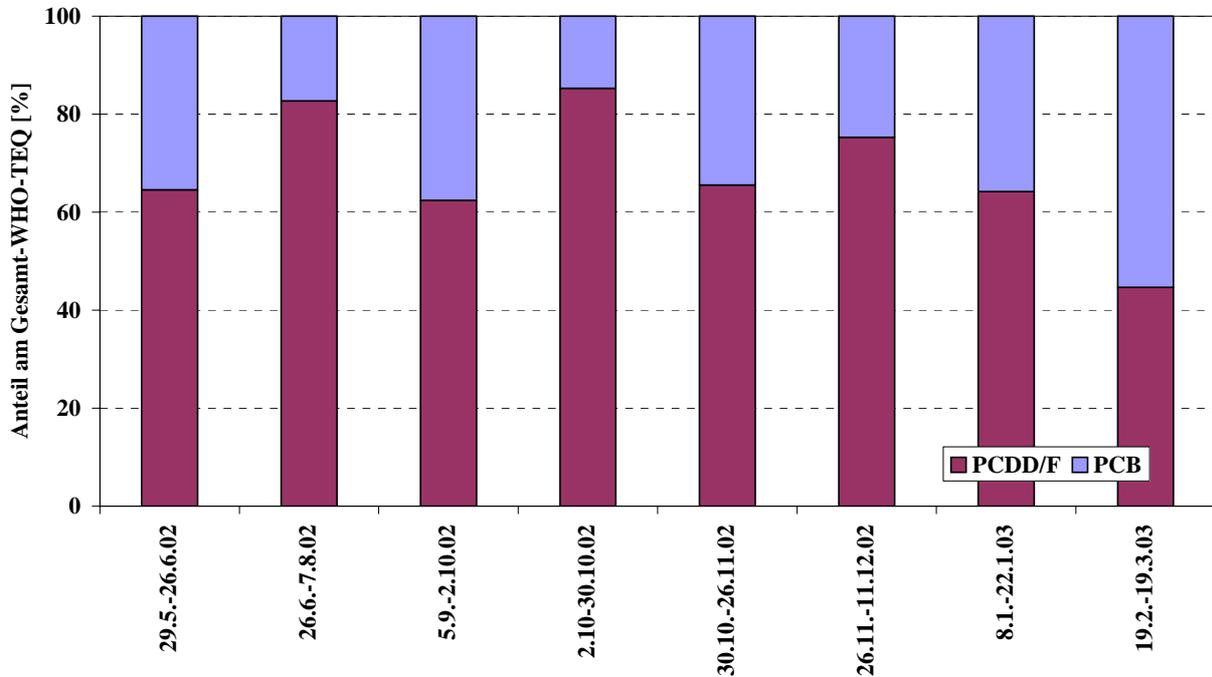


Abb. 74: TEQ-Beitrag [%] von dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt-WHO-TEQ in Depositionsproben vom Standort Kulmbach

### 4.6.3 Grassau

Die Depositionsraten der einzelnen PCDD/PCDF- und PCB-Kongeneren in den untersuchten Depositionsproben aus Grassau sind im Anhang in Tab. 57 bis Tab. 60 zusammengestellt.

#### PCDD/PCDF

In Abb. 59 sind die WHO-TEQ der PCDD/PCDF in Depositionsproben aus Grassau dargestellt. Die meisten Werte liegen zwischen 1 und 7 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d). Der Median beträgt 5.2 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d).

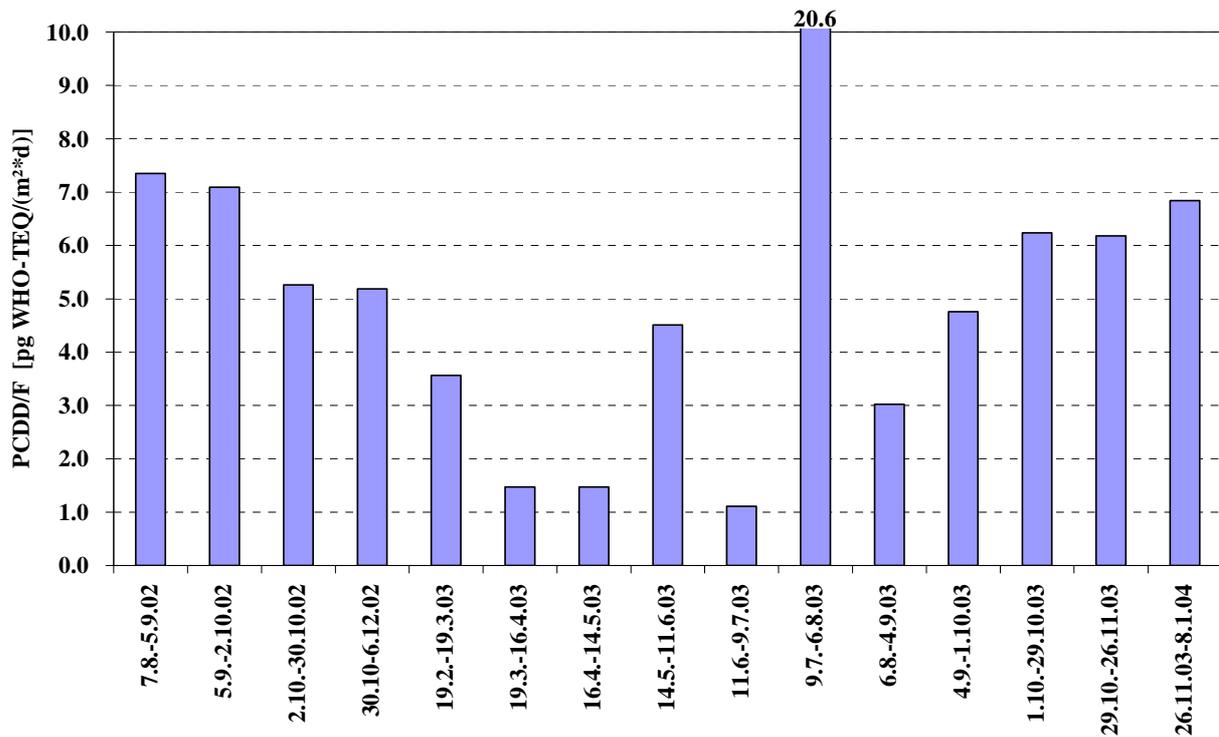


Abb. 75: WHO-TEQ der PCDD/PCDF [pg/(m<sup>2</sup>\*d)] in Depositionsproben aus Grassau

### PCB

Die Summen der Indikator-PCB in den Depositionsproben aus Grassau sind in Abb. 76 gezeigt. Sie liegen zwischen 17 und 80 ng/(m<sup>2</sup>\*d). Der Median für die Summen der Indikator-PCB beträgt 40 ng/(m<sup>2</sup>\*d).

Abb. 77 zeigt die Anteile der einzelnen Kongenere an der Summe der Indikator-PCB. Die Anteile der niedrig chlorierten Kongenere (PCB 28, 52 und 101) an der Summe der Indikator-PCB liegen bis auf eine Ausnahme zwischen 27 und 44 % (Median 30 %). Damit liegen die Werte in einem ähnlichen Bereich wie in den Depositionsproben aus Augsburg.

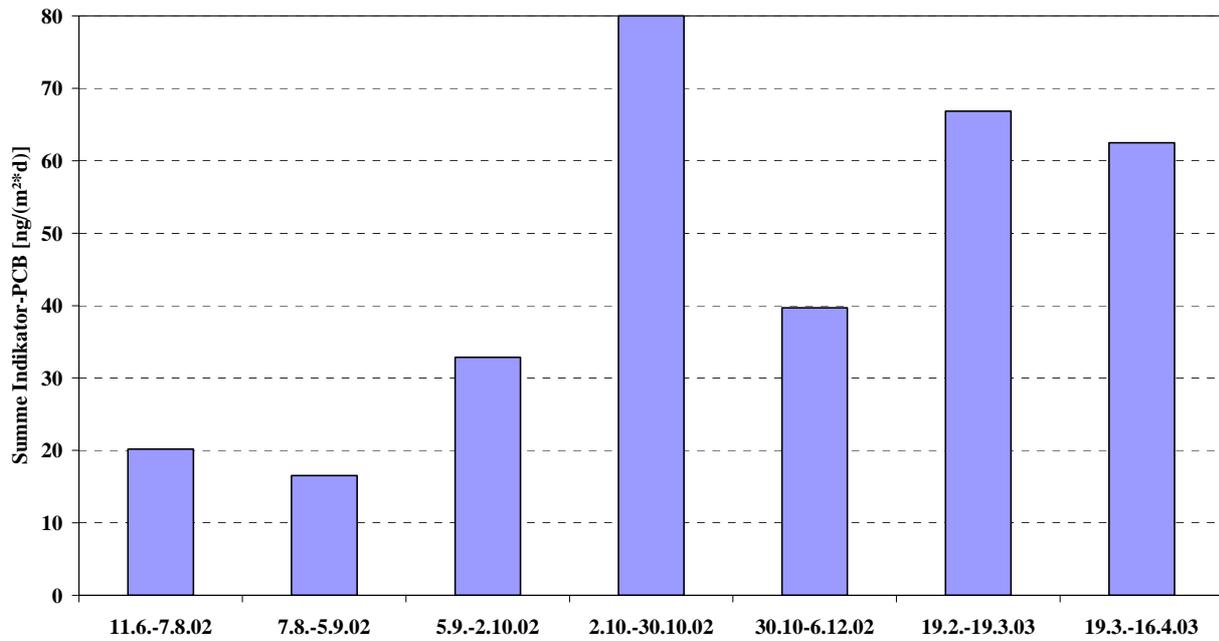


Abb. 76: Summe Indikator-PCB [ng/(m²\*d)] in Depositionsproben aus Grassau

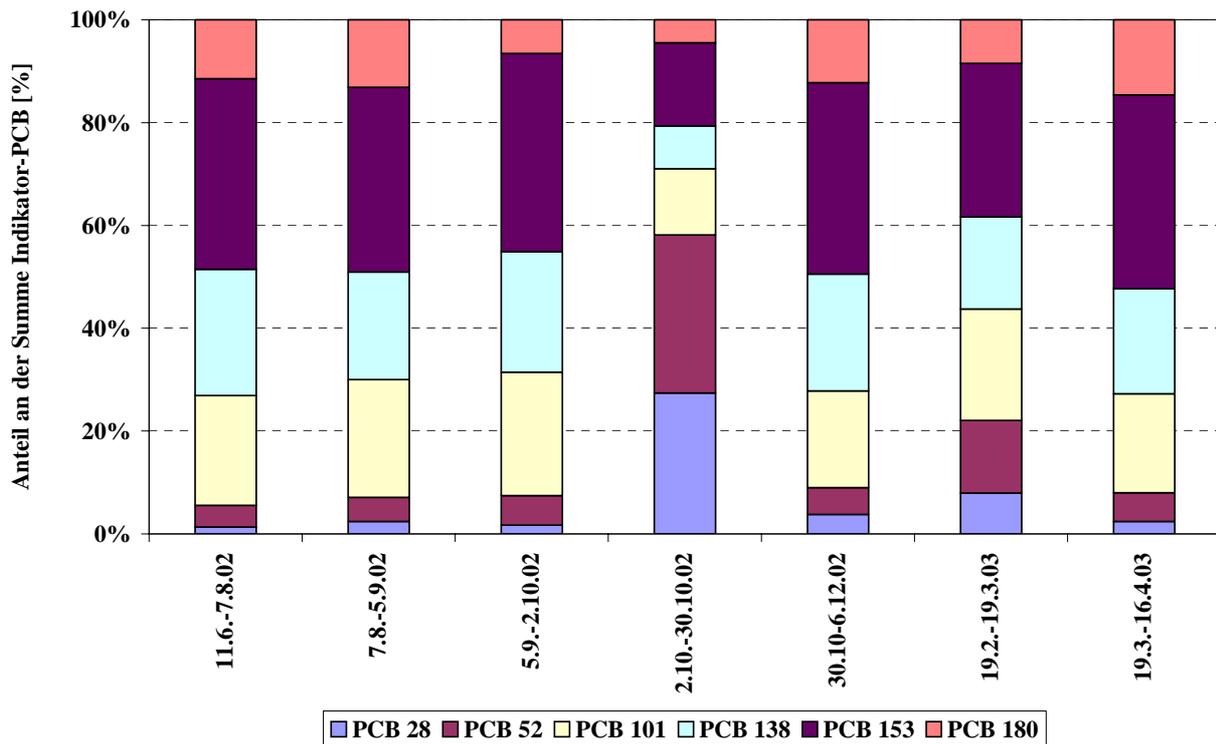


Abb. 77: Anteile der einzelnen Indikator-PCB an ihrer Summe [%] in Depositionsproben aus Grassau

Die Depositionsraten der Summe der dioxinähnlichen PCB ist in Abb. 78 dargestellt. Die Werte liegen zwischen 2.1 und 8.0 ng/(m²\*d). Der Median beträgt 4.5 ng/(m²\*d).

In Abb. 79 sind die WHO-TEQ der dioxinähnlichen PCB dargestellt. Sie liegen zwischen 0.48 und 1.6 pg/(m²\*d) und haben einen Median von 1.1 pg/(m²\*d).

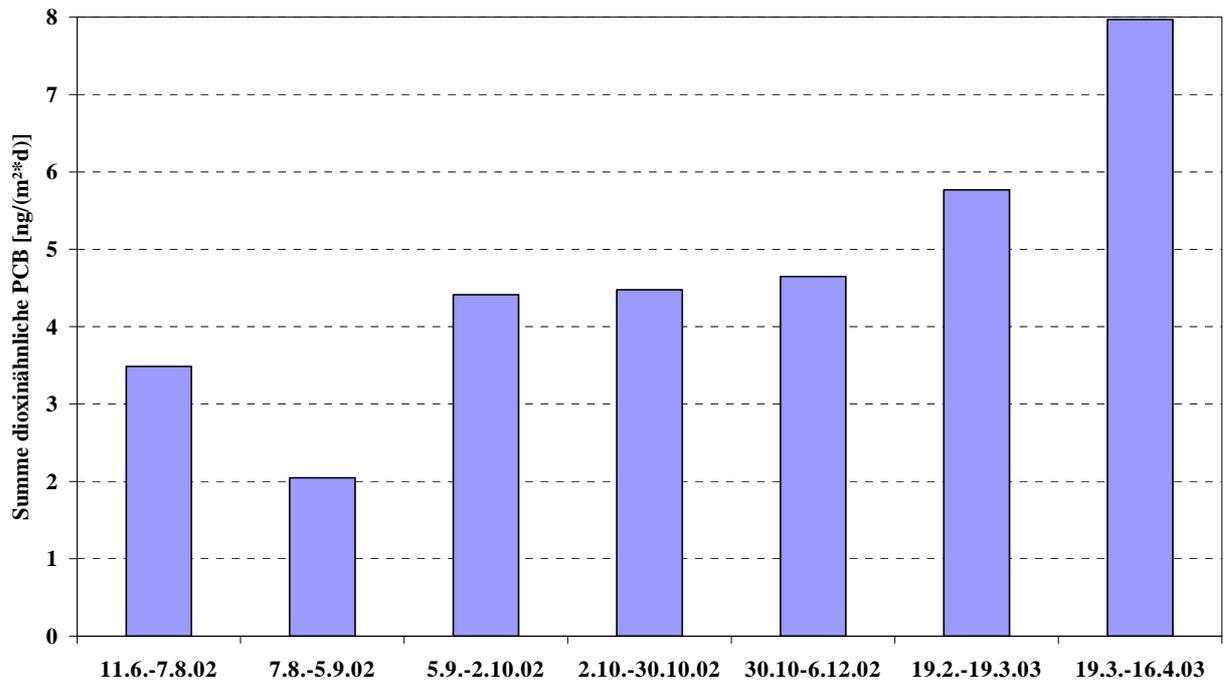


Abb. 78: Summe der dioxinähnlichen PCB [ng/(m²\*d)] in Depositionsproben vom Standort Grassau

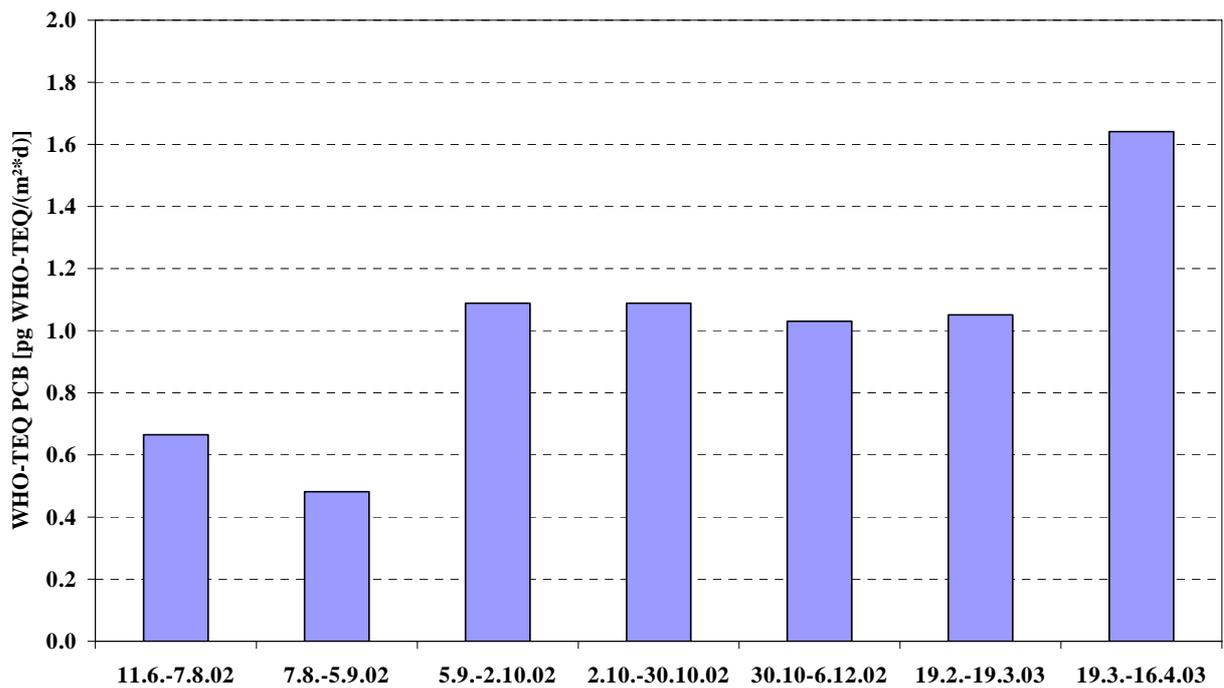


Abb. 79: WHO-TEQ der dioxinähnlichen PCB [ng/(m²\*d)] in Depositionsproben vom Standort Grassau

In Abb. 80 sind die Anteile der wichtigsten dioxinähnlichen PCB am Gesamt-PCB-WHO-TEQ zusammengestellt. Auch in den Depositionsproben aus Grassau ist der Anteil von PCB 156 am größten. Auch der Anteil von PCB 118 ist im Vergleich zu den Immissionsproben größer.

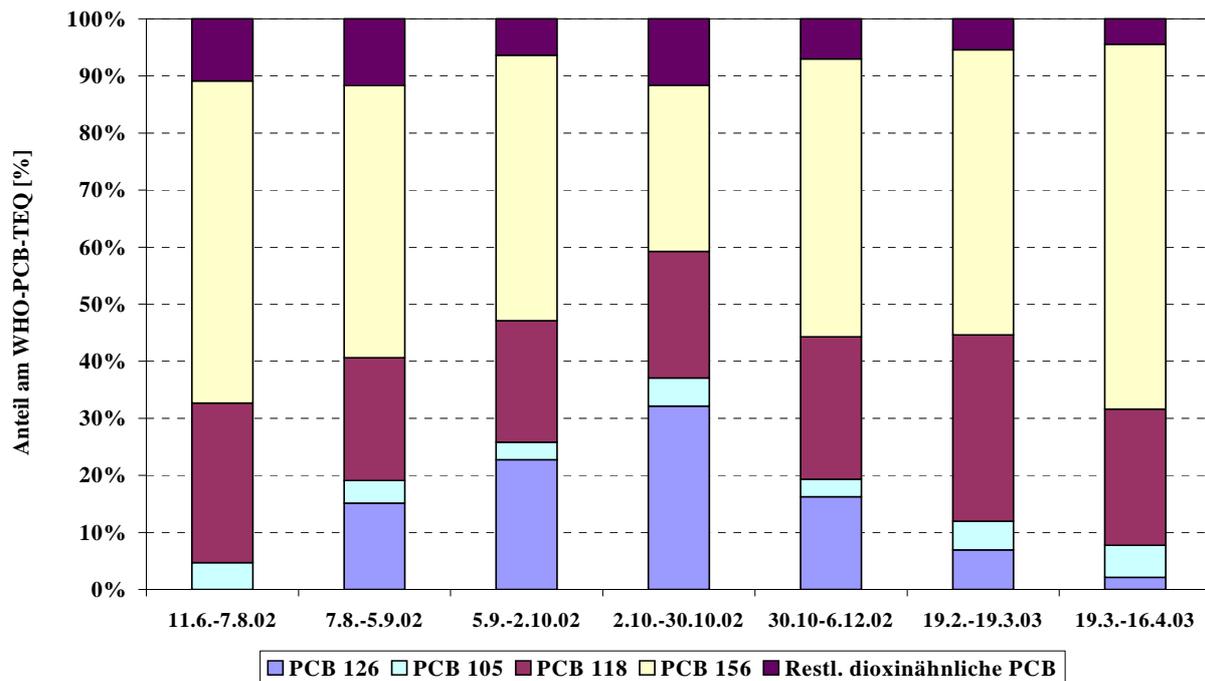


Abb. 80: Anteile ausgewählter PCB-Kongenere am PCB-WHO-TEQ [%] in Depositionsproben am Standort Kulmbach

In Abb. 81 sind die Depositionsraten des Gesamt-WHO-TEQ aus PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB dargestellt. Der Median liegt bei 6.2 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d).

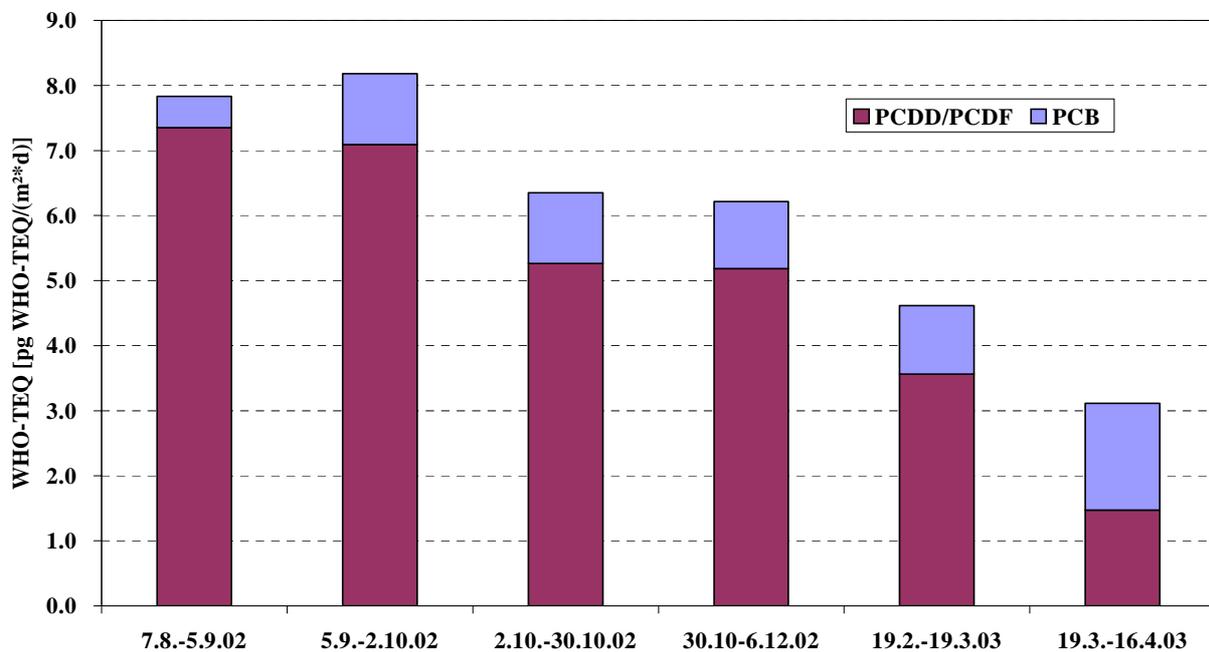


Abb. 81: Gesamt-WHO-TEQ aus PCDD/PCDF und PCB in Depositionsproben aus Grassau

Die Anteile der PCDD/PCDF am Gesamt-WHO-TEQ betragen zwischen 47 und 94 %, bei einem Median von 83 %.

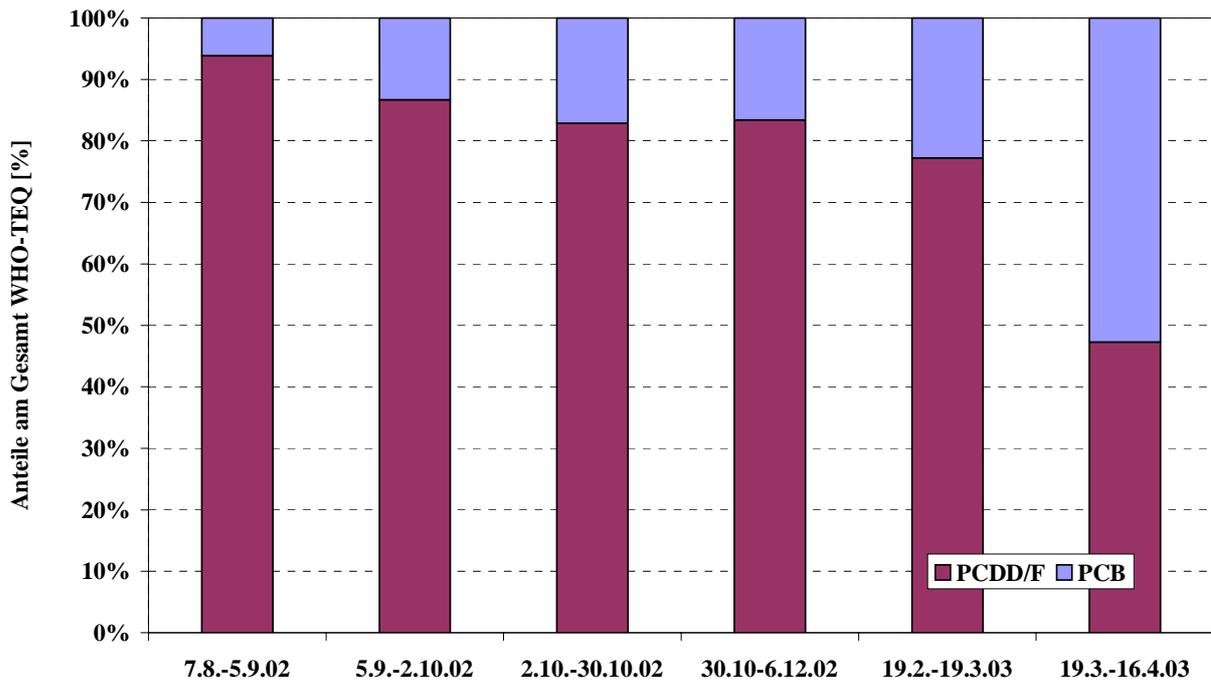


Abb. 82: TEQ-Beitrag [%] von dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt-WHO-TEQ in Depositionsproben vom Standort Grassau

In Tab. 7 sind die Depositionsraten der PCDD/PCDF und der PCB an den drei untersuchten Standorten Augsburg, Kulmbach und Grassau in Form der Mediane (aller Werte) einander gegenübergestellt. Dabei entspricht der angegebene Wert für den Gesamt-WHO-TEQ dem Median aller entsprechenden Werte und nicht der Summe aus den TEQ-Werten von PCDD/PCDF und PCB.

Tab. 7: Vergleich der Depositionsraten der PCDD/PCDF und der PCB an den Standorten Augsburg, Kulmbach und Grassau (Mediane aller entsprechenden Messwerte)

Parameter	Einheit	Augsburg	Kulmbach	Grassau
Zeitraum		Mai 2002 – März 2003	Mai 2002 – März 2003	Aug. 2002 - April 2003
Summe Indikator-PCB	[ng/(m <sup>2</sup> *d)]	38	40	40
Summe dioxinähn. PCB	[ng/(m <sup>2</sup> *d)]	3.4	3.8	4.5
WHO-TEQ PCB	[pg WHO-TEQ/(m <sup>2</sup> *d)]	0.99	0.91	1.1
WHO-TEQ PCDD/PCDF	[pg WHO-TEQ/(m <sup>2</sup> *d)]	1.7	1.7	5.2
Gesamt-WHO-TEQ	[pg WHO-TEQ/(m <sup>2</sup> *d)]	2.6	2.3	6.2
Anteil am Gesamt-WHO-TEQ				
PCDD/PCDF	[%]	65	65	83
PCB	[%]	35	35	17

In Tab. 8 sind die Mediane der Depositionsraten von PCDD/PCDF in den Sommer- und Winterproben der Außenluft der Standorte Augsburg und Kulmbach zusammengefasst. Bei den PCB bzw. den Proben aus Grassau wurde die Unterscheidung aufgrund der geringen Probenzahl nicht gemacht.

Tab. 8: Vergleich der Depositionsraten der PCDD/PCDF in Sommer- und Winterproben der Außenluft der Standorte Augsburg und Kulmbach (Medianwerte)

Parameter	Einheit	Augsburg		Kulmbach	
Zeitraum		Sommer	Winter	Sommer	Winter
WHO-TEQ PCDD/PCDF	[pg WHO-TEQ/(m <sup>2</sup> ·d)]	2.3	1.8	2.1	3.4

## 4.7 Windrichtungsabhängige Probenahme

### 4.7.1 Witterungsdaten

Für die windrichtungsabhängige Probenahme wurden zunächst die Witterungsdaten aus dem Jahr 2001 ausgewertet, die das UBA zur Verfügung stellte, um den Probensammler entsprechend einstellen zu können.

Zur Bestimmung der häufigsten Windrichtung bzw. der Windsektoren wurde der 360°-Kreis in acht gleich große 45°-Sektoren geteilt. Dabei liegt die Himmelsrichtung Nord bei 0°.

Windsektor	Anfang des Kreissegmentes	Ende des Kreissegmentes
Nord:	338°	22°
Nordost:	23°	67°
Ost:	68°	112°
Südost:	113°	157°
Süd:	158°	202°
Südwest:	203°	247°
West:	248°	292°
Nordwest:	293°	337°

Für das Jahr 2001 wurden das Auftreten jedes Windsektors gezählt und daraus die Häufigkeit ermittelt. In Abb. 83 sind die Häufigkeiten der Windsektoren [%] am Brotjacklriegel im Jahr 2001 dargestellt. Die vorherrschende Windrichtung ist Südwest.

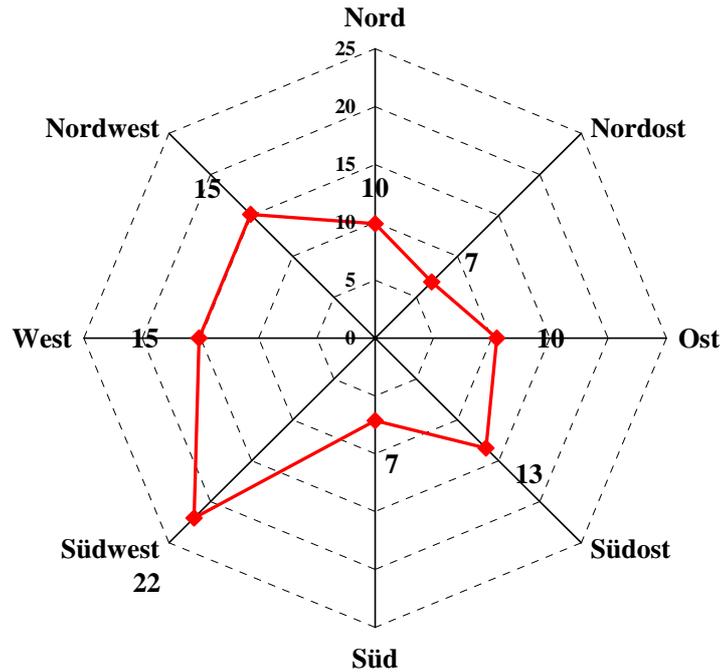


Abb. 83 : Häufigkeiten der Windsektoren [%] am Brotjacklriegel im Jahr 2001

#### 4.7.2 Immissionsprobenahme am Brotjacklriegel

Neben dem Probensammler zur windrichtungsabhängigen Probenahme wurden in einem zweiwöchigen Rhythmus auch „windrichtungsunabhängige Immissionsproben am Brotjacklriegel genommen und analysiert. Die Konzentrationen der einzelnen PCDD/PCDF- und PCB-Kongere in den untersuchten Proben sind im Anhang in Tab. 62 bis Tab. 65 sowie in Tab. 68 bis Tab. 70 zusammengestellt.

In Abb. 84 sind die WHO-TEQ der PCDD/PCDF in den Immissionsproben vom Brotjacklriegel dargestellt. Die TEQ-Werte lagen zwischen 0.001 und 0.038 pg TEQ/m<sup>3</sup>. Der Medianwert beträgt 0.011 pg TEQ/m<sup>3</sup>.

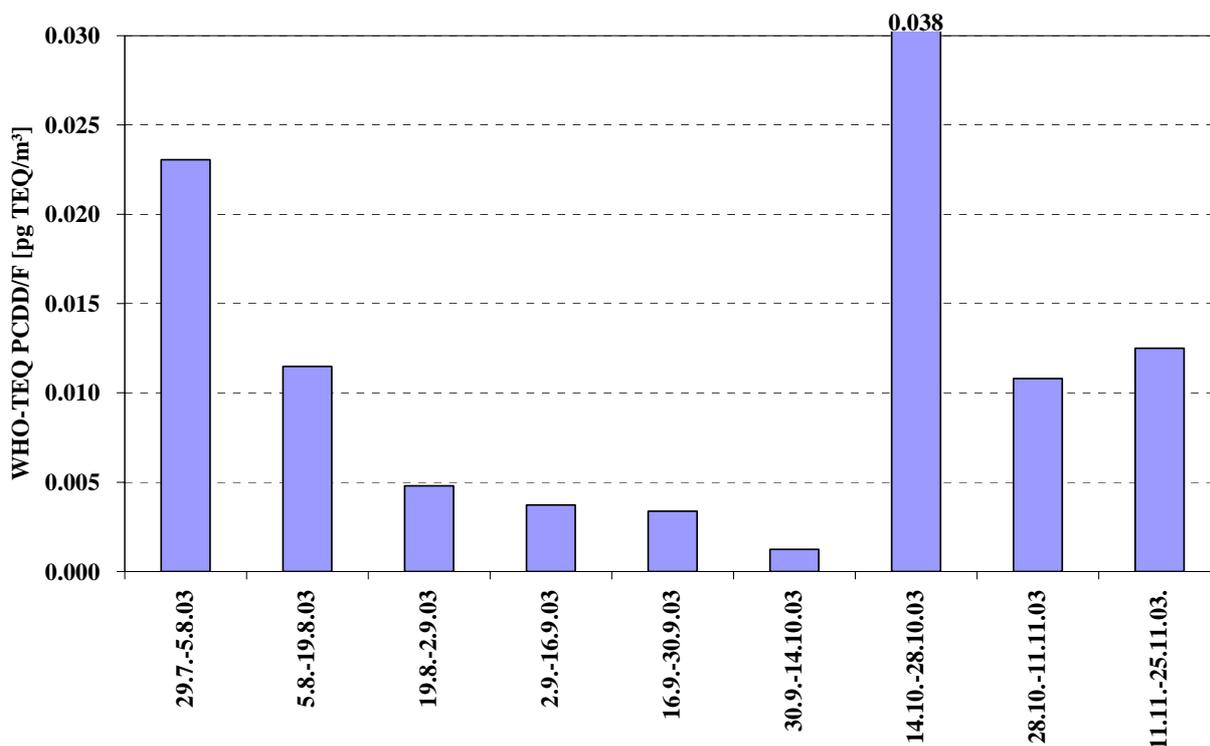


Abb. 84: WHO-TEQ der PCDD/PCDF [pg TEQ/m³] in Außenluftproben vom Brotjacklriegel

Abb. 85 zeigt die Summen der Indikator-PCB in den Außenluftproben. Das Minimum im untersuchten Zeitraum betrug 8.5 pg/m³, das Maximum 57 pg/m³. Der Median liegt bei 32 pg/m³.

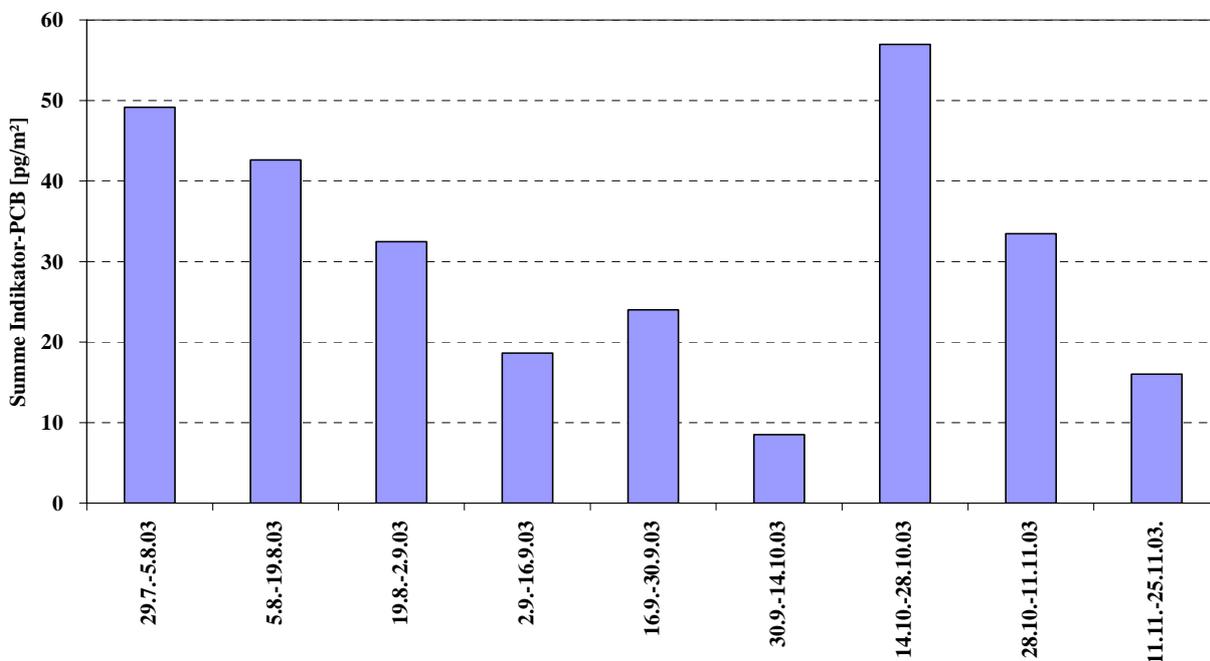


Abb. 85: Summen der Indikator-PCB [pg/m³] in Immissionsproben vom Brotjacklriegel

Die Anteile der Indikator-PCB-Kongenere an der Summe der Indikator-PCB sind in Abb. 86 zusammengestellt. Dabei haben niederchlorierten Kongenere PCB 28, PCB 52 und PCB 101 zusammen etwa 60 % an der Summe.

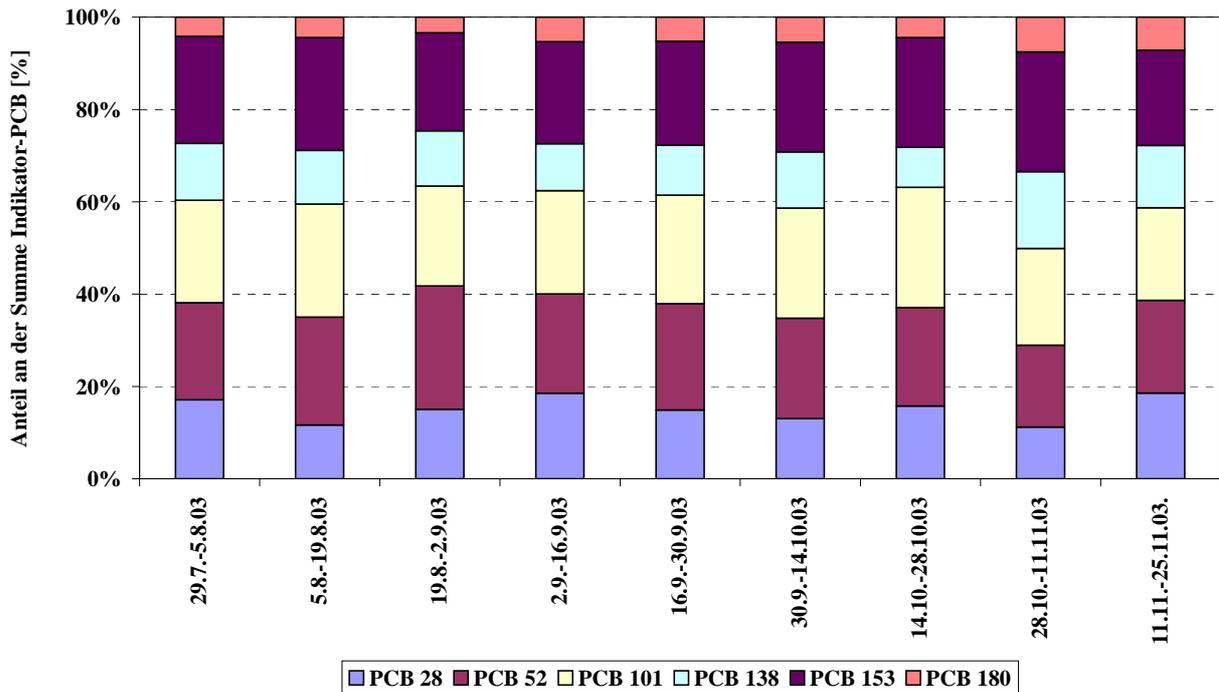


Abb. 86: Anteile an der Summe der Indikator-PCB [%] in Immissionsproben vom Brotjacklriegel

Die Summen der dioxinähnlichen PCB liegen zwischen 0.92 und 4.7  $\text{pg}/\text{m}^3$  bei einem Median von 3.5  $\text{pg}/\text{m}^3$  (s.Abb. 87).

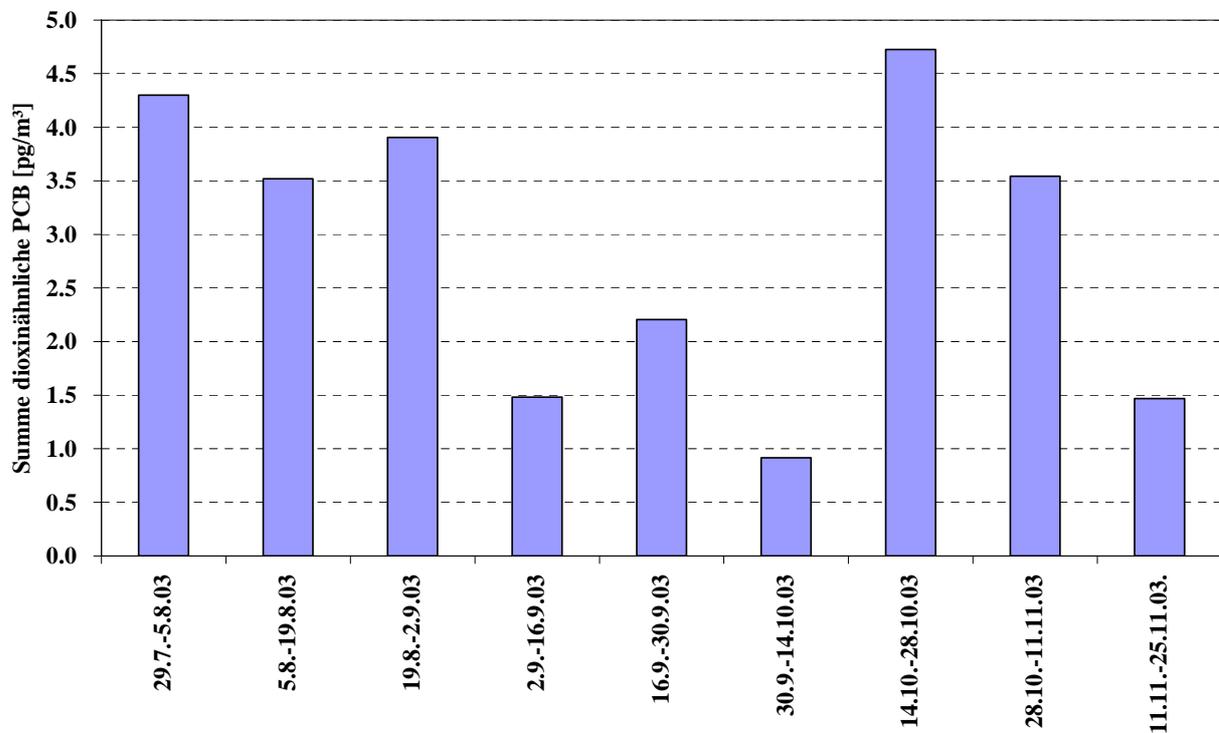


Abb. 87: Summe dioxinähnliche PCB [ $\text{pg}/\text{m}^3$ ] in Immissionsproben vom Brotjacklriegel

In Abb. 88 sind die WHO-TEQ der PCB zusammengestellt. Die Werte liegen zwischen 0.0002 und 0.0023  $\text{pg}/\text{m}^3$ . Der Median beträgt 0.0011  $\text{pg}/\text{m}^3$ .

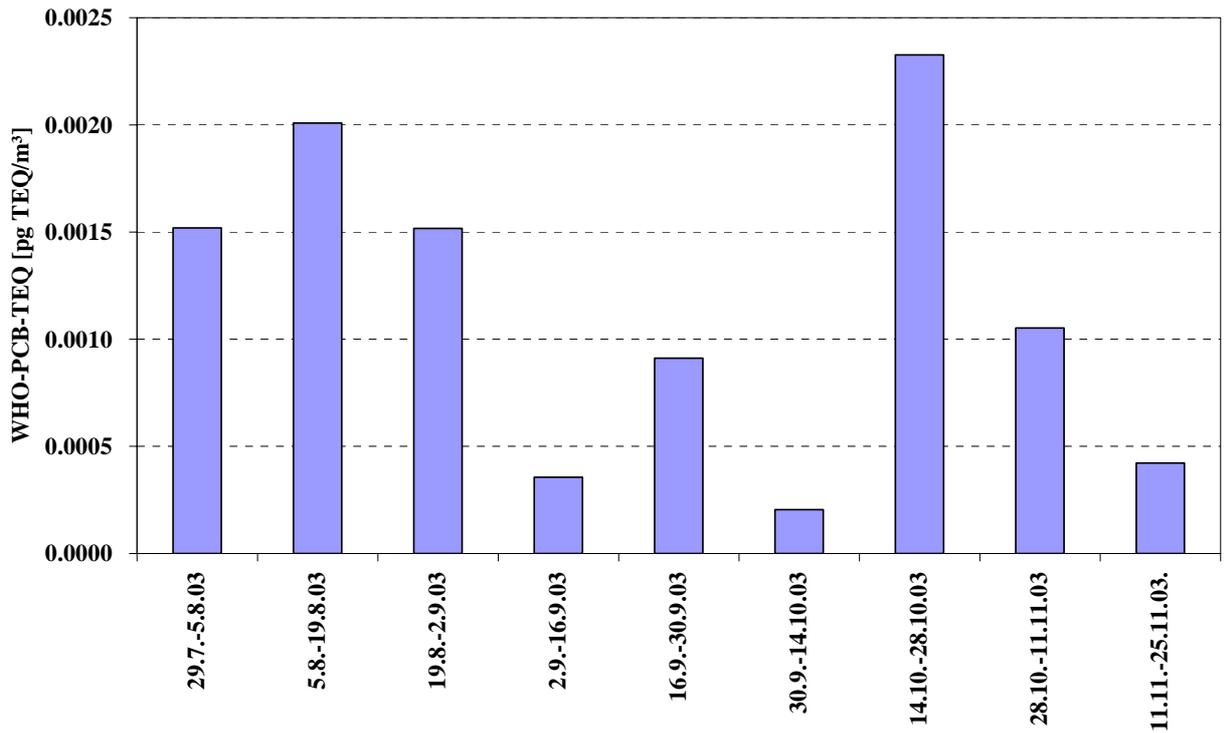


Abb. 88: WHO-TEQ der PCB [pg TEQ/m³] in Immissionsproben vom Brotjacklriegel

In Abb. 89 sind die Anteile der PCB am Gesamt-WHO-TEQ dargestellt. Sie liegen zwischen 3.3 und 24 %. Der Median beträgt 8.9 %.

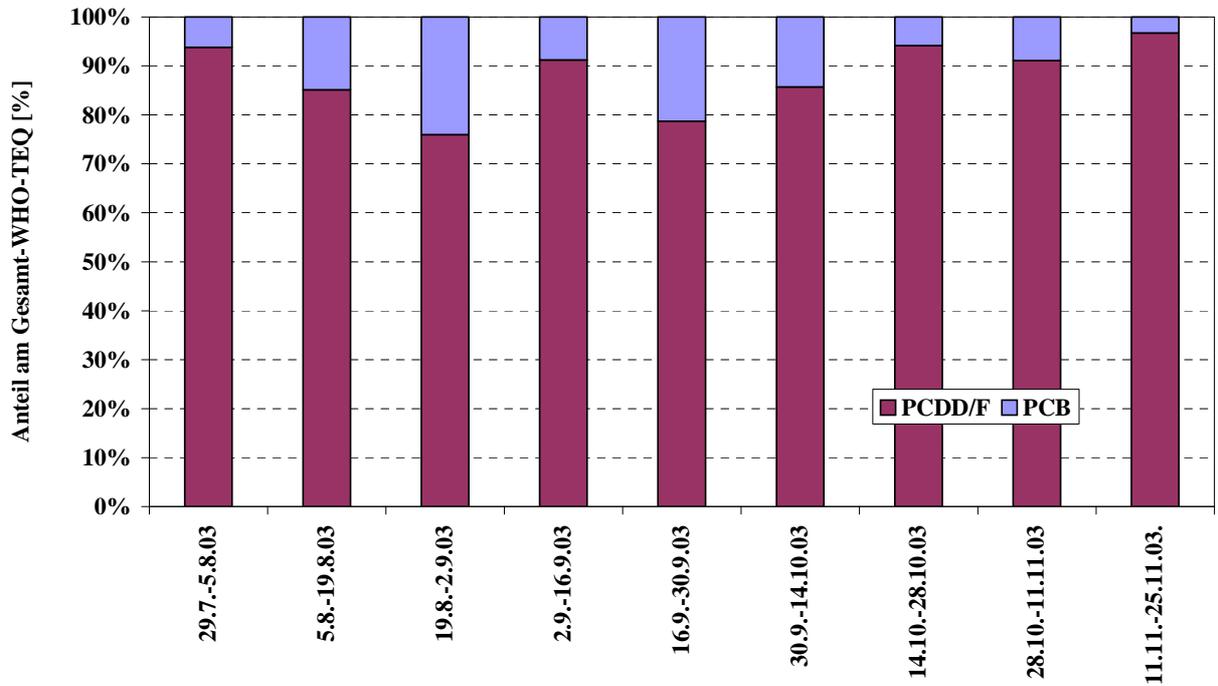
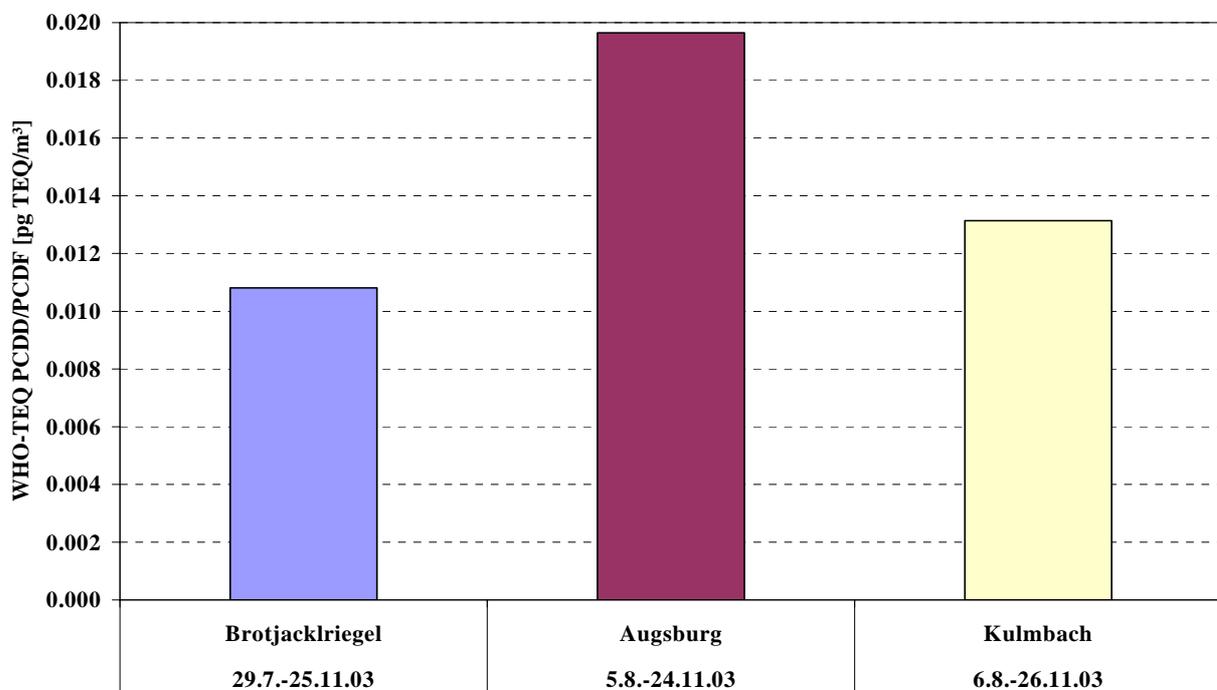


Abb. 89: Anteile am Gesamt WHO-TEQ [%] in Immissionsproben vom Brotjacklriegel

#### 4.7.3 Vergleich der Immissionsproben des Brotjacklriegels mit Augsburg und Kulmbach

Aus allen Ergebnissen der Proben dieses Standortes wurden für die einzelnen Parameter jeweils die Mediane bestimmt und mit den Medianen aus den Proben verglichen, die in Augsburg bzw. Kulmbach während eines vergleichbaren Probenahmezeitraumes genommen wurden.

In Abb. 90 sind die Mediane der WHO-TEQ der PCDD/PCDF für die drei Probenahmestellen dargestellt. Im Vergleich zu den Proben aus Augsburg und Kulmbach liegt der Median der Proben vom Brotjacklriegel mit 0.011 pg TEQ/m<sup>3</sup> etwas niedriger (Augsburg 0.020 pg TEQ/m<sup>3</sup>, Kulmbach 0.013 pg TEQ/m<sup>3</sup>).

Abb. 90: Vergleich der Mediane der WHO-TEQ der PCDD/PCDF der Standorte Brotjacklriegel, Augsburg und Kulmbach [pg TEQ/m<sup>3</sup>]

Die Mediane der Summen der Indikator-PCB für die drei Standorte sind in Abb. 91 einander gegenüber gestellt.

Wie bei den WHO-TEQ der PCDD/PCDF nehmen die Mediane vom Brotjacklriegel (32 pg/m<sup>3</sup>) über Kulmbach (48 pg/m<sup>3</sup>) nach Augsburg (61 pg/m<sup>3</sup>) hin zu.

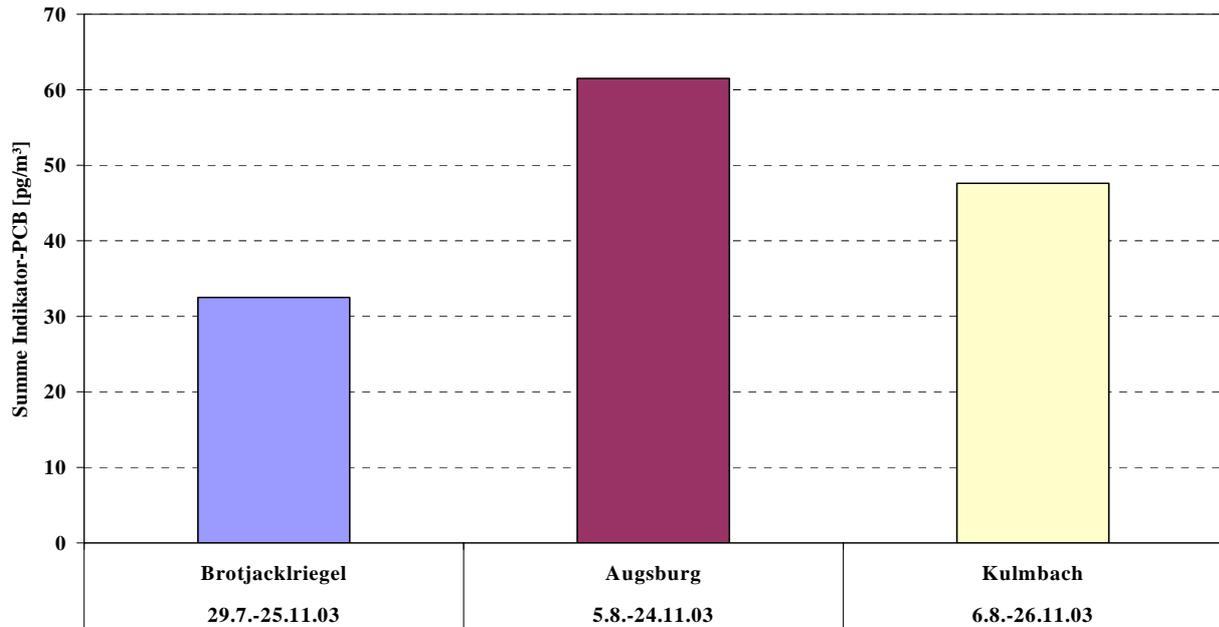


Abb. 91: Vergleich der Mediane der Summen der Indikator-PCB der drei Probenahmestandorte Brotjacklriegel, Augsburg und Kulmbach

Die mittlere Kongeneren-Verteilung der Indikator-PCB ist für die drei Standorte sehr ähnlich (s. Abb. 92).

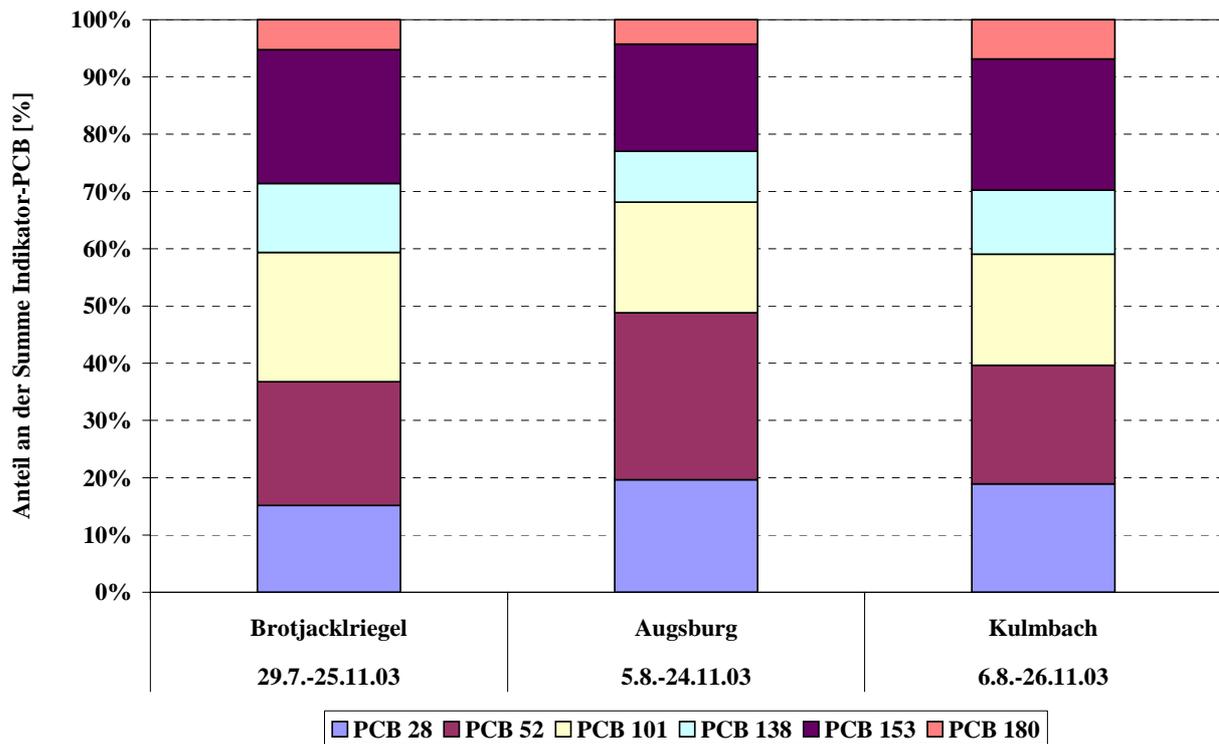


Abb. 92: Vergleich der Mediane der Anteile der Kongenere an den Summen der Indikator-PCB der drei Probenahmestandorte Brotjacklriegel, Augsburg und Kulmbach

Auch bei den dioxinähnlichen PCB zeigt es sich, dass die Konzentrationen in den Außenluftproben aus Augsburg im Vergleich der drei Standorte am höchsten sind ( $6.0 \text{ pg/m}^3$ ). Die Mediane vom Brotjacklriegel und Kulmbach sind mit  $3.5$  bzw.  $3.6 \text{ pg/m}^3$  gleich hoch.

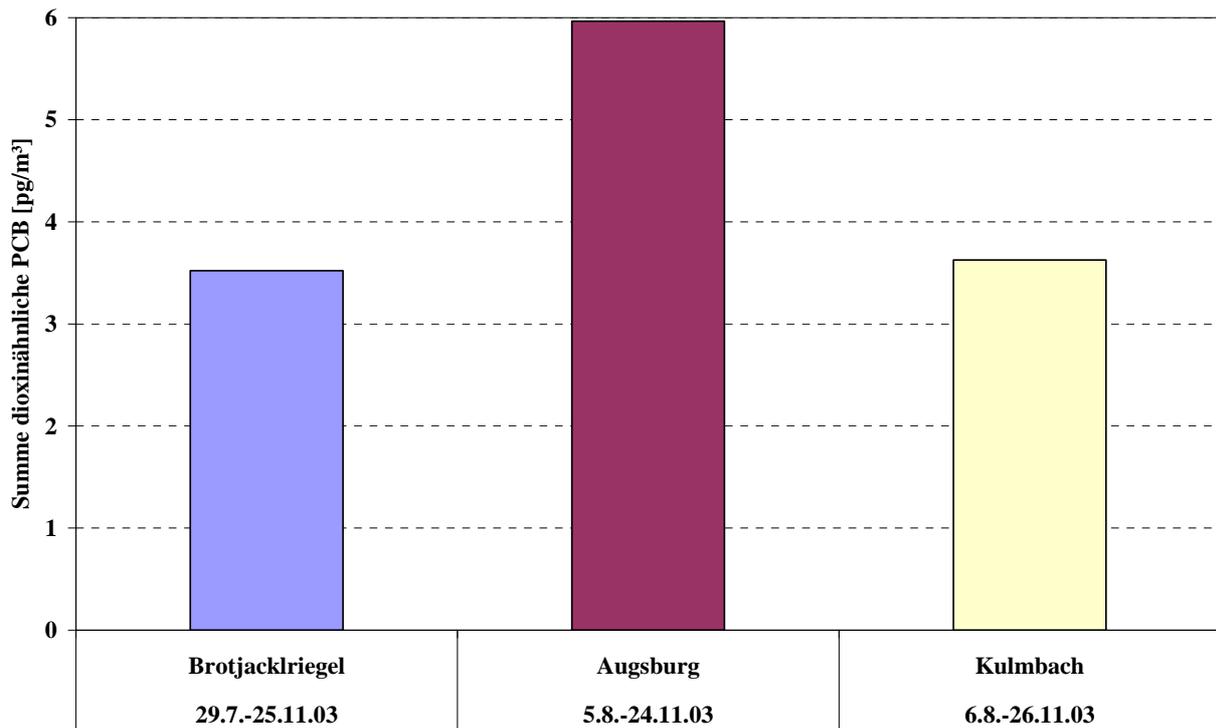


Abb. 93: Vergleich der Mediane der Summen der dioxinähnlichen PCB der drei Probenahmestandorte Brotjacklriegel, Augsburg und Kulmbach

Im Vergleich zu den Medianen der dioxinähnlichen PCB unterscheiden sich die Mediane der WHO-PCB-TEQ vom Brotjacklriegel und aus Kulmbach deutlich. Hier zeigt sich wie bei den PCDD/PCDF-TEQ und den Indikator-PCB wieder der Anstieg der Mediane vom Brotjacklriegel bis Augsburg.

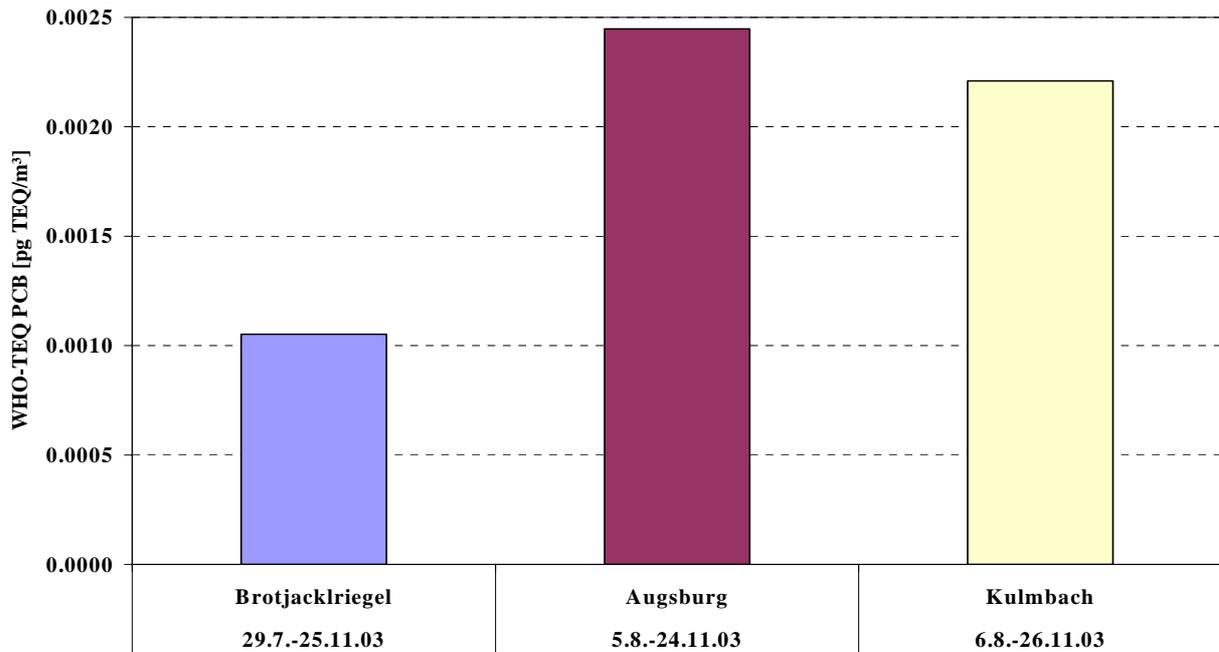


Abb. 94: Vergleich der Mediane der WHO-TEQ der PCB der drei Probenahmestandorte Brotjacklriegel, Augsburg und Kulmbach

Die Mediane der Anteile von PCB und PCDD/PCDF am Gesamt-WHO-TEQ sind in Abb. 95 dargestellt. Dabei sind die Anteile der PCB mit Werten von 10 bis 14 % an den drei Standorten ähnlich.

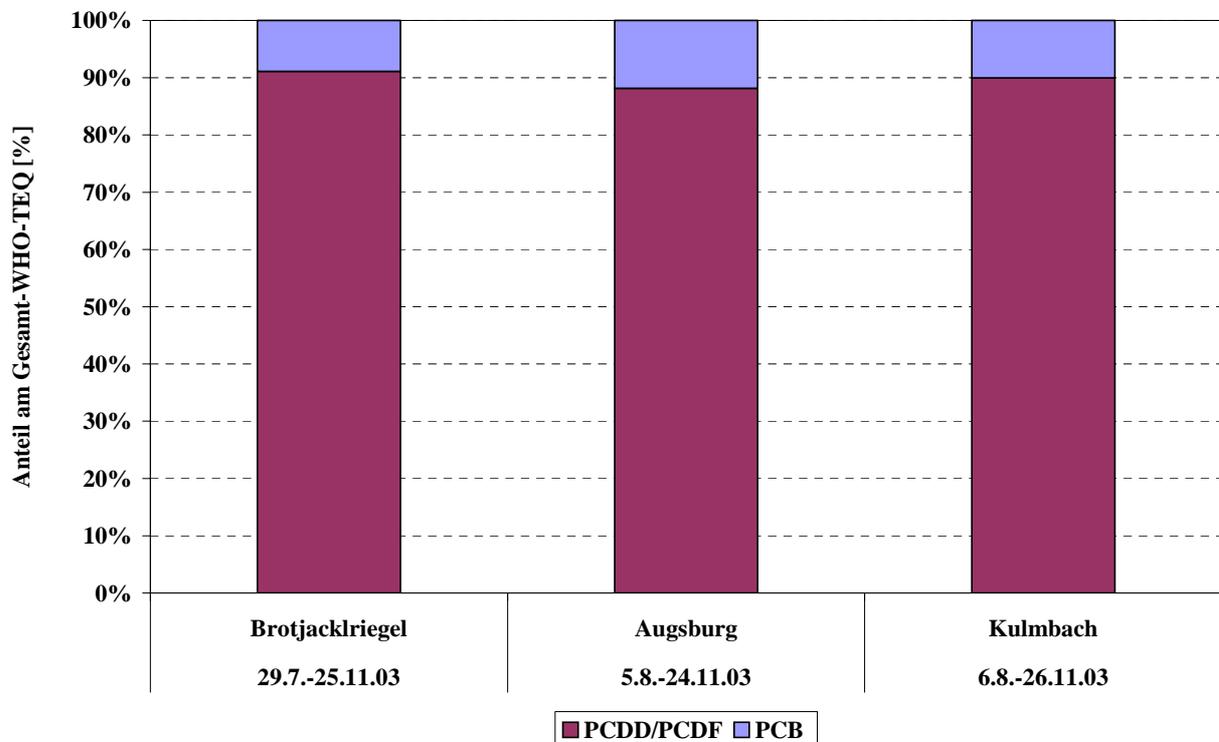


Abb. 95: Vergleich der Mediane der Anteile von PCB und PCDD/PCDF am Gesamt-WHO-TEQ in Immissionsproben der drei Probenahmestandorte Brotjacklriegel, Augsburg und Kulmbach

Die Mediane der untersuchten Parameter für die Proben vom Brotjacklriegel und die Mediane der Immissionsproben aus Augsburg und Kulmbach, die in einem vergleichbaren Zeitraum genommen wurden, sind in der folgenden Tabelle einander gegenüber gestellt.

Tab. 9: Vergleich der Mediane von Immissionsproben vom Brotjacklriegel, aus Augsburg und Kulmbach

		<b>Brotjacklriegel</b>	<b>Augsburg</b>	<b>Kulmbach</b>
<b>Probenahmezeitraum</b>		<b>29.7.-25.11.03</b>	<b>5.8.-24.11.03</b>	<b>6.8.-26.11.03</b>
<b>Summe Indikator-PCB</b>	<b>[pg/m<sup>3</sup>]</b>	32	61	48
<b>Summe dioxinähnl. PCB</b>	<b>[pg/m<sup>3</sup>]</b>	3.5	6.0	3.6
<b>WHO-PCB-TEQ</b>	<b>[pg TEQ/m<sup>3</sup>]</b>	0.0011	0.0024	0.0022
<b>WHO-PCDD/F-TEQ</b>	<b>[pg TEQ/m<sup>3</sup>]</b>	0.011	0.020	0.013
<b>Anteil am Gesamt-WHO-TEQ</b>				
<b>PCB</b>	<b>[%]</b>	9	12	10
<b>PCDD/PCDF</b>	<b>[%]</b>	91	88	90

#### 4.7.4 Windrichtungsabhängige Probenahme

In Abb. 96 sind die WHO-TEQ der PCDD/PCDF aus der windrichtungsunabhängigen und der windrichtungsabhängigen Probenahme am Brotjacklriegel einander gegenübergestellt. Für die windrichtungsunabhängigen Probenahmen liegt der Median bei 0.011 pg TEQ/m<sup>3</sup>, für die windrichtungsabhängigen Probenahmen bei 0.007 pg TEQ/m<sup>3</sup>. Es zeigt sich insgesamt kein deutlicher Unterschied der PCDD/PCDF-Konzentrationen zwischen den beiden Probenserien. Für die stark erhöhten Gehalte in den beiden windrichtungsabhängigen Proben 5.8.-19.8. und 19.8.-2.9.03 gibt es keine plausible Erklärung.

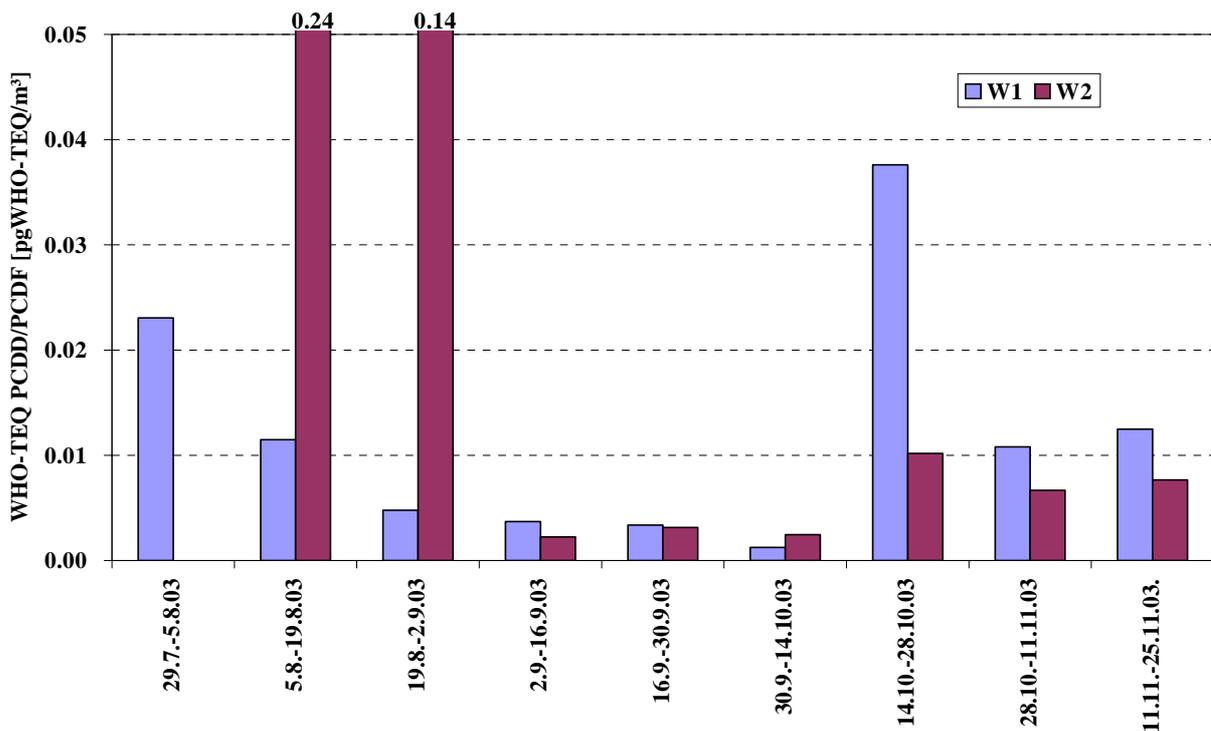


Abb. 96: Vergleich der WHO-TEQ der PCDD/PCDF [ $\text{pg}/\text{m}^3$ ] der windrichtungsunabhängigen Probenahme (W1) und der windrichtungsabhängigen Probenahme (W2) am Brotjacklriegel

In Abb. 97 sind die Summen der Indikator-PCB aus der windrichtungsunabhängigen Probenahme und der windrichtungsabhängigen Probenahme am Brotjacklriegel einander gegenübergestellt. Für die windrichtungsunabhängigen Probenahmen liegt der Median bei  $32 \text{ pg}/\text{m}^3$ , für die windrichtungsabhängigen Probenahmen bei  $37 \text{ pg}/\text{m}^3$ .

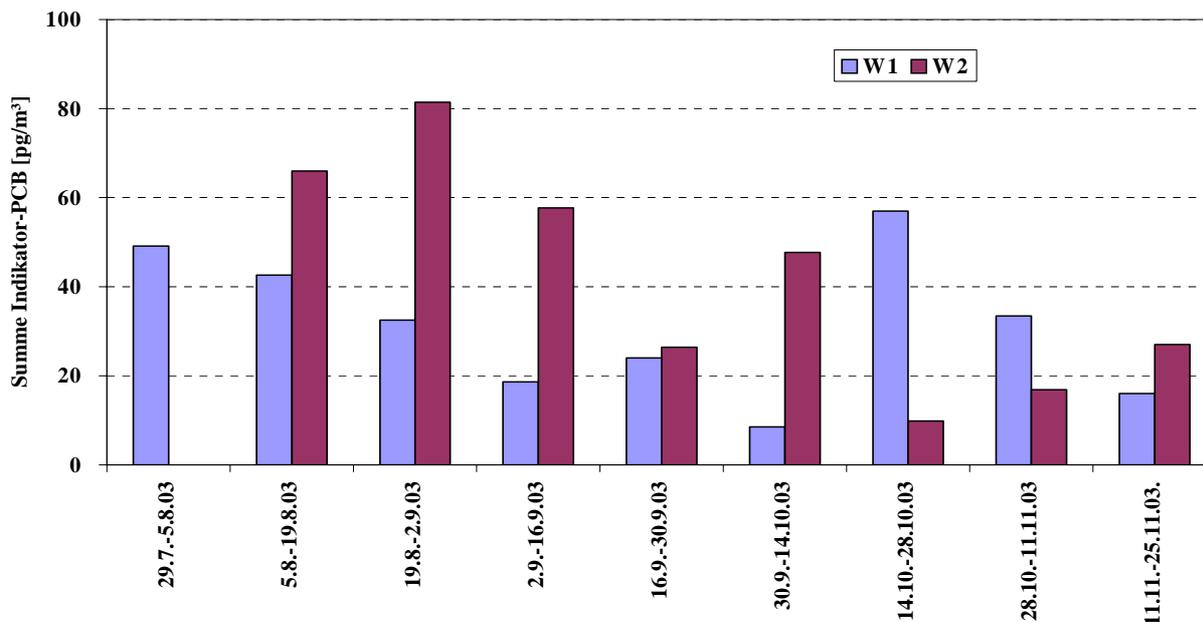


Abb. 97: Vergleich der Summen der Indikator-PCB [pg/m<sup>3</sup>] der windrichtungsunabhängigen Probenahme (W1) und der windrichtungsabhängigen Probenahme (W2) am Brotjacklriegel

Bei der Mehrzahl der windrichtungsabhängigen Proben ergaben sich höhere PCB-Konzentrationen als bei den entsprechenden richtungsunabhängigen Proben. Allerdings wurden diese Proben in einem Zeitraum mit erhöhten PCB-Laborblindwerten aufgearbeitet. Da das gesammelte Luftvolumen bei den windrichtungsabhängigen Proben und damit die PCB-Absolutmengen meist erheblich kleiner waren als bei den richtungsunabhängigen Proben, hatte der Laborblindwert bei den windrichtungsabhängigen Proben einen nicht mehr zu vernachlässigenden Einfluss auf das Ergebnis. Tatsächlich liegen wohl mit einer Ausnahme (14.-28.10.03) keine signifikanten Unterschiede der PCB-Konzentrationen zwischen den beiden Probenserien vor. Auf eine weitere Darstellung der dioxinähnlichen PCB wird deshalb verzichtet.

## 5 Diskussion

### 5.1 Probenahme und Aufarbeitung

Innerhalb der ersten Monate des Projektes wurde die aktive und passive Probenahme methodisch so optimiert, dass eine kontinuierliche Probenahme an allen drei Messstationen gewährleistet war. Die Immissionsprobenahme mit Hilfe des Low-Volume-Sammlers nach VDI 3498-2 erwies sich als zuverlässige Probenahme und wurde bis zum Ende des Projektes wie begonnen weitergeführt. Dieses Verfahren ist für die PCDD/PCDF validiert, noch nicht aber für die PCB. Die in 29 Proben von Juni 2002 bis März 2003 ermittelten Wiederfindungsraten des als Probenahmestandard zugesetzten tetrachlorierten  $^{13}\text{C}$ -PCB 70 ( $82 \pm 23 \%$ ; Bereich: 40–123 %) zeigten jedoch, dass dieses Verfahren auch für die PCB geeignet ist.

Das von der UMEG (Zentrum für Umweltmessungen, Umwelterhebungen und Gerätesicherheit Baden-Württemberg) zur Erfassung der Deposition von schwer flüchtigen hydrophoben organischen Stoffen etablierte Trichter-Adsorber-Verfahren, welches für PCDD/PCDF genormt ist (DIN 19739-1 und VDI 2090-2), stellt eine deutliche Verbesserung und Vereinfachung im Vergleich zum früher verwendeten Bergerhoff-Verfahren dar. Durch die größere Oberfläche des Glastrichters können größere Mengen an Partikeln und daran adsorbierter organischer Stoffe erfasst werden als mit den Bergerhoff-Gläsern.

Innerhalb dieses Projektes wurden im ersten Jahr noch vorhandenen Schwachstellen des Trichter-Adsorber-Verfahrens für die praktische Durchführung im Winter und für die Beprobung von PCB aufgedeckt und das Verfahren entsprechend modifiziert.

So stellte sich nach Auswertung der ersten Probenahmen in den Sommermonaten heraus, dass die Zeitintervalle, in denen die Depositionsproben genommen wurden, aufgrund von Verlusten der PCB auf zwei Wochen beschränkt bleiben müssen. Andererseits waren aber die Wiederfindungsraten des als Probenahmestandard dem XAD-2-Harz in der Kartusche zugesetzten  $^{13}\text{C}$ -PCB 70 bei den Proben mit vierwöchigem Zeitintervall nicht signifikant niedriger als die in einem späteren Zeitraum im zweiwöchigen Abstand gesammelten Proben. Die Verluste während des Sammelzeitraumes müssen also auf der photolytischen Zersetzung und/oder Verflüchtigung der an der Trichteroberfläche deponierten PCB beruhen. Evtl. könnte auch der von Prueß et al. (1999) für das Trichter-Flasche-Verfahren diskutierte biotische Abbau eine Rolle spielen.

Allerdings reichte das innerhalb von zwei Wochen gewonnene Probenmaterial für eine Quantifizierung einzelner PCB- und PCDD/PCDF-Kongenere weder bei den Depositions- noch bei den Immissionsproben aus, sodass für eine sinnvolle Messung der Immissionskonzentrationen und Depositionsraten der PCB und PCDD/PCDF im Labor die Proben zweier Probenahmen vor der Aufarbeitung zu einer Probe vereinigt werden.

Minderbefunde der Gesamtdepositionsraten bei einer vierwöchigen Probenahme im Vergleich zu einem zweiwöchigen Intervall wurden in Nordrhein-Westfalen kürzlich für die PCB auch mit dem Bergerhoff-Verfahren nach der VDI-Richtlinie 2090-1 festgestellt (Hiester 2005). Allerdings waren die Unterschiede nicht

signifikant und geringer als die mit dem Trichter-Adsorber-Verfahren im Rahmen dieses Projektes feststellten.

Generell lässt sich feststellen, dass es für Depositionsmessungen von PCB bisher kein genormtes und validiertes Verfahren gibt. Probenahmen- und Vergleichsmessungen mit verschiedenen Methoden wären also angezeigt. Allerdings sind die in dieser Studie gefundenen PCB-Depositionsraten und auch die in Nordrhein-Westfalen selbst in Ballungsgebieten gemessenen Werte so niedrig (Hiester 2003), dass der Einfluss von Laborblindwerten selbst bei sehr guten Laborbedingungen auf die Ergebnisse nicht vernachlässigt werden kann (s. 5.2.1). Vergleichsmessungen hätten also nur beschränkte Aussagekraft.

Bei der Aufarbeitung der Proben im Labor musste das Clean-Up für die PCDD/PCDF und PCB angepasst werden. Je nach Matrixeinfluss in den Proben aus den Wintermonaten muss die säulenchromatographische Aufarbeitung ggfs. durch Verwendung einer zusätzlichen sauren Kieselgelsäule erweitert werden. Auch bei der Aufarbeitung der Depositionsproben sind weitere Anpassungen nötig. Wenn kurz vor einem Probenahmetag sehr viel Regen gefallen ist, ist das XAD-2-Harz in den Kartuschen relativ feucht. Daher wurden zusätzliche Trocknungsschritte in das bestehende Clean-Up mit aufgenommen, um sicher zu stellen, dass sämtliches Wasser entfernt wird. Ansonsten können Verluste der Probe in den weiteren Clean-Up-Schritten sowie Störungen am HRGC/HRMS-System auftreten.

## 5.2 Analytische Qualitätssicherung

### 5.2.1 Blindwerte

Die Bestimmung von Dioxinen/Furanen und PCB in Außenluft und Deposition ist eine Ultraspurenanalytik. Bei der Analytik solcher extrem niedriger Absolutmengen (meist nur wenige pg pro Einzelstoff) besteht bei der Probenvorbereitung im Labor durch das ubiquitäre Auftreten dieser Stoffgruppen insbesondere bei den PCB die ständige Gefahr des Einschleppens von Laborblindwerten in der Größenordnung der Gehalte in den Proben.

Durch aufwändige Maßnahmen gelang es bei den Immissionsproben die PCB-Laborblindwerte sogar etwas niedriger zu halten als bei Außenluftuntersuchungen des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen (Hiester 2003). Dennoch zeigten die Ergebnisse dieses Projektes, dass für die zuverlässige Bestimmung von PCB in Außenluft gemäß den Vorgaben der VDI-Richtlinie 2464-1 (VDI 2005a) eine weitere Absenkung des Laborblindwertes erreicht werden sollte.

Bei den Depositionsproben lag der PCB-Laborblindwert hingegen höher als bei Untersuchungen des LUA NRW (Hiester 2003). Im Jahr 2003 waren die Laborblindwerte für eine quantitative Bestimmung der PCB zu hoch. Als eine wesentliche Ursache wurde festgestellt, dass das käuflich erhältliche, speziell für die PCB- bzw. PCDD/F-Analytik vorgereinigte XAD-2-Harz den Ansprüchen von PCB-Depositionsmessungen keineswegs genügt. Eine weitere aufwändige Vorreinigung dieser XAD-2-Harze im Labor durch Extraktion mit Toluol ist deshalb unbedingt notwendig.

Im Jahr 2004 wurden folgende Maßnahmen zur Absenkung der Laborblindwerte eingeführt, die für die Analytik aller Umweltmatrices gelten:

- Jede Charge eines neuen Lösemittels wird vor erstmaliger Verwendung auf evtl. Blindwerte von PCB und PCDD/PCDF getestet.
- Kieselgel wird vor Verwendung im Labor durch Extraktion mit Toluol und Aceton von organischen Spurenstoffen gereinigt. Seit Mitte Juli 2005 erfolgt diese Reinigung nun durch Erhitzen auf 600 °C über Nacht, wodurch Lösemittel eingespart werden und die aufwändige Trocknung des Materials entfällt.
- Kieselgel/konz. Schwefelsäure wird nicht mehr als fertige Mischung gekauft, sondern aus dem selbst gereinigten Kieselgel mit analysenreiner konz. Schwefelsäure und anschließendem längerem Schütteln hergestellt.
- Die für Luftprobenahmen erforderlichen Polyurethanschäume werden nach Vorreinigung nicht nur in Aluminiumfolie eingewickelt, sondern bis zur Verwendung in einem Exsikkator aufbewahrt.

### 5.2.2 Ergebnisunsicherheit

Die analytische Ergebnisunsicherheit der Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) beträgt für die PCDD/PCDF bei Feststoffproben max. 25 %. Dies wurde durch regelmäßige Aufarbeitung und Analyse eines laborinternen Referenzmaterials (Klärschlamm) und seit Mitte 2005 durch ein zertifiziertes Sediment-Referenzmaterial sichergestellt und wurde bei Fichten- und Kieferntrieben durch Doppelbestimmungen im Konzentrationsbereich von 1 pg TEQ/g TS bestätigt (Körner et al. 2005). Bei einzelnen Kongeneren kann die Ergebnisunsicherheit über 25 % liegen. Bei sehr gering belasteten Proben bzw. Proben mit schlechterer Homogenität kann die Ergebnisunsicherheit des TEQ-Wertes auch über 25 % liegen.

Die bisher durchgeführten Analysen des zertifizierten Sediment-Referenzmaterials NWDX-3 zeigen, dass auch bei den dioxinähnlichen PCB die Ergebnisunsicherheit des PCB-TEQ unter 25 % liegt, obwohl wie bei den meisten Umweltmatrices ein einziges Kongener (PCB 126) für den größten Teil des PCB-TEQ verantwortlich ist, während bei den PCDD/PCDF mehrere Kongenere wesentliche Beiträge zum TEQ-Wert liefern.

Aufschlussreich sind die Ergebnisse des LUA Nordrhein-Westfalen für sieben Doppelbestimmungen incl. Probenahme von Außenluftproben. Für die Indikator-PCB wurden relative Standardabweichungen von 5.2 bis 10 % ermittelt. Bei den mono-ortho PCB lagen die Werte zwischen 6.3 und 17 %, für die non-ortho Kongenere bei 22–34 %. Für den PCB-TEQ nach WHO resultierte eine relative Standardabweichung von 20 % (VDI 2005b). Für Außenluftproben unter Einschluss der Probenahme ergibt sich somit für die dioxinähnlichen PCB eine größere Ergebnisunsicherheit als für Feststoffproben ohne Berücksichtigung der Probenahme. Bei Depositionsmessungen muss aufgrund der größeren Blindwertproblematik eine noch höhere Ergebnisunsicherheit angenommen werden.

### 5.3 Verteilung Gas-/Partikelphase

Die getrennte Untersuchung von PU-Schäumen (Gasphase + Partikel  $<0.3 \mu\text{m}$ ) und Glasfaserfilter (Partikelphase  $>0.3 \mu\text{m}$ ) einer Außenluftprobe, die vom 28. bis 30.10.2002 mit einem High Volume Sammler auf dem LfU-Betriebshof genommen wurde, bestätigte die vermuteten Ergebnisse:

- Sowohl bei den PCDD/PCDF als auch bei den PCB steigt mit zunehmendem Chlorierungsgrad der Anteil, der sich in der Partikelphase befindet.
- Aufgrund des höheren Dampfdruckes befindet sich bei den PCB ein deutlich höherer Anteil in der Gasphase als bei PCDF- und insbesondere PCDD-Kongeneren gleichen Chlorierungsgrades.
- Dioxinähnliche mono-ortho-chlorierte PCB zeigen eine ähnliche Verteilung wie nicht-dioxinähnliche di-ortho-chlorierte PCB gleichen Chlorierungsgrades (non-ortho PCB konnten nicht empfindlich genug gemessen werden).

Die Ergebnisse für die PCDD/PCDF bestätigen die Resultate ähnlicher Untersuchungen in gemäßigten Klimaregionen in Deutschland (Hippelein et al. 1996) und Japan (Kurokawa et al. 1996): Während der Wachstumssaison sind die TetraCDF praktisch komplett in der Gasphase zu finden, während die hochchlorierten Hepta- und OctaCDD/F zum größten Teil an Partikel adsorbiert sind. Im Winter sind auch die TetraCDF hauptsächlich in der Partikelphase zu finden.

Bei der vom 28. bis 30.10.2002 herrschenden mittleren Außentemperatur von  $3.3 \text{ }^\circ\text{C}$  lagen die tri- und tetrachlorierten PCB (Kongenerne 28 und 52) zu 90 bzw. 87 % in der Gasphase vor. Bei den pentachlorierten PCB-Kongeneren waren noch zwischen 40 und 64 % in der Gasphase zu finden, während es für 1,2,3,7,8- und 2,3,4,7,,8-PeCDF 32 bzw. 40 % und für das 1,2,3,7,8-PeCDD nur noch 20 % waren. Anhand dieser Ergebnisse kann man davon ausgehen, dass während der deutlich höheren Temperaturen in der Wachstumssaison die PCB je nach Chlorierungsgrad vollständig bzw. überwiegend in der Gasphase vorliegen. Für die dioxinähnlichen non-ortho PCB-Kongenerne 77, 126 und 169 wurde dies von Kurokawa et al. (1996) auch gezeigt. Für die sechs Indikator-PCB fand Behre (1994) bei der Untersuchung von Innenraumluftproben aus PCB-belasteten Gebäuden, dass bei Temperaturen zwischen  $18$  und  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  der Anteil der partikelgebundenen PCB an der PCB-Raumluftkonzentration zwischen 1 und 10 % liegt. Mit fallender Raumtemperatur stiegen die PCB-Konzentrationen im Schwebstaub und damit der Anteil der partikelgebundenen PCB, während die Raumluftkonzentrationen insgesamt abnahmen.

Die experimentellen Ergebnisse zur Verteilung Gas-/Partikelphase im vorliegenden Projekt und den zitierten Studien zeigen übereinstimmend, dass in Deutschland und anderen Regionen mit gemäßigtem Klima während der Wachstumssaison die PCB in der Außenluft überwiegend in der Gasphase vorliegen, in weit stärkerem Ausmaß als die PCDD und PCDF. Dadurch ist die wesentlichste Voraussetzung für den atmosphärischen Ferntransport der PCB gegeben.

## 5.4 Immissionsmessungen

### 5.4.1 PCDD/PCDF

Die an den drei Standorten Augsburg, Kulmbach und Grassau gemessenen PCDD/ PCDF-Konzentrationen in der Außenluft sind sehr ähnlich. In den Sommerhalbjahren 2002 und 2003 (April–September) lagen die Gehalte mit Medianwerten von 6.7 (Augsburg) und 8.7 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> (Kulmbach) im unteren bis mittleren Bereich der Konzentrationen, die in Deutschland von 1994 bis 1999 in ländlichen Räumen, verstäderten Räumen und Ballungsgebieten gemessen wurden (BMU 2002a). Da für den Standort Grassau nur relativ wenige Proben analysiert werden konnten, wurde auf die Berechnung von Halbjahresmedianen verzichtet.

Die durchschnittliche PCDD/PCDF-Konzentration im Jahr 2003 betrug an der Station Augsburg 22 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> und in Kulmbach 31 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>. In Nordrhein-Westfalen wurden an vier Stationen im Ruhrgebiet in den Jahren 1999-2001 etwas höhere Jahresmittelwerte zwischen 30 und 46 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> gemessen. An einer weiteren Station wurde 2001 ein Jahresdurchschnitt von 39 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> gefunden, 1999 und 2000 mit 76 und 102 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> jedoch wesentlich höhere PCDD/PCDF-Gehalte, sodass dort von einer spezifischen Belastungssituation auszugehen ist (Hiester 2003). Bei Messungen in Baden-Württemberg 1992/93 lagen die durchschnittlichen PCDD/PCDF-Konzentrationen in drei ländlichen Regionen bei 14–27 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>, in sieben städtischen Randlagen (Wohngebiete) lag der Median der durchschnittlichen PCDD/PCDF-Gehalte bei 48 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>, in drei Stadtzentren wurde ein Median von 77 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> gemessen und in vier Ballungsräumen mit einer Vielzahl von Emissionsquellen ein Median von 62 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> (Wallenhorst 1996; Wallenhorst et al. 1997). Bei einem Vergleich mit den aktuell gemessenen Werten in Bayern ist zu berücksichtigen, dass die PCDD/PCDF-Konzentrationen in Außenluft in Deutschland in der ersten Hälfte der 90er Jahre stark gesunken sind (Hiester et al. 1997).

An allen drei Probenahmestandorten ist ein deutlicher Anstieg der PCDD/PCDF-Konzentration in den Wintermonaten zu erkennen. Sehr ähnliche jahreszeitliche Konzentrationsverläufe wurden auch an anderen ländlichen und städtischen Orten in Deutschland beobachtet (Hiester et al. 1997; Wallenhorst et al. 1997; BMU 2002a). Die Unterschiede der Saisonmittelwerte liegen bei einem Faktor von etwa 2 bis 5. Vergleichbare jahreszeitliche Verläufe der PCDD/PCDF-Gehalte in der Außenluft wurden auch bei neueren Untersuchungen an einem städtischen und ländlichen Standort in Dänemark (Vikelsee et al. 2004) und an drei städtischen Messstationen in Portugal beobachtet (Coutinho et al. 2004). Dieser Trend ist offensichtlich auf den Hausbrand und Heizungsemissionen in den kälteren Monaten zurückzuführen. Ferner könnte auch die jahreszeitliche Veränderung der Höhe der vollständig durchmischten unteren Atmosphärenschicht für diesen saisonalen Verlauf der PCDD/PCDF-Konzentrationen mit verantwortlich sein. Während an sonnigen Sommertagen aufgrund der konvektiven Durchmischung diese Schicht etwa 1-2 km hoch ist, ist sie an Wintertagen oft nur wenige hundert Meter hoch (Coutinho et al. 2004). Lokale Emissionen in die Atmosphäre werden daher im Winter weniger gut dispergiert, was sich insbesondere auf Emissionen nahe der Erdoberfläche auswirkt, denn eine reduzierte Höhe der gut durchmischten Luftschicht begünstigt die Akkumulation von Schadstoffen und resultiert in erhöhten Konzentrationen in der Außenluft (Lohmann et al. 2003).

Die Homologenprofile der PCDD/PCDF wurden von ausgewählten Proben des Jahres 2003 bestimmt. Die Profile am Standort Augsburg und am Standort Kulmbach im Winterhalbjahr sind ähnlich wie die in Außenluftproben von vier Standorten in Hessen und Thüringen aus den Jahren 1990-1998 (BMU 2002b) sowie von verschiedenen Ländern inner- und außerhalb Europas (Lohmann und Jones 1998). Innerhalb der PCDD nehmen die Gehalte von den TetraCDD bis zum OctaCDD zu, während bei den PCDF die Gehalte von den TetraCDF zum OctaCDF abnehmen. Die höchsten Anteile von allen Homologengruppen hat das OCDD, gefolgt von den TetraCDF bzw. den HeptaCDD. Bei den Kulmbacher Proben aus dem Sommerhalbjahr 2003 ist der Anteil des OctaCDD jedoch deutlich niedriger, teilweise sogar geringer als die Summe der HeptaCDD. Die TetraCDF sind die dominierende Homologengruppe.

Die Homologenprofile in den Außenluftproben von Augsburg und Kulmbach sind hinsichtlich der PCDF ähnlich wie die in den standardisierten Weidelgras- und Grünkohlkulturen, die an diesen Standorten in 2002 und den Vorjahren exponiert wurden, allerdings findet sich in den Pflanzen ein deutlich geringerer Anteil der HeptaCDD und des OctaCDD (Bayer. LfU 2003). Ähnliche Profile mit einer Dominanz der Tetra- und PentaCDF wurden auch in Grünkohlproben von sieben Standorten in Niedersachsen zwischen 1995 und 1999 gefunden (BMU 2002b). Der Unterschied in den PCDD/PCDF-Homologenprofilen zwischen Außenluft und Grünpflanzen beruht sehr wahrscheinlich darauf, dass die hochchlorierten Dioxine und Furane aufgrund ihres sehr geringen Dampfdruckes auch während der Wachstumsperiode überwiegend an Partikel gebunden sind (s. Kap. 5.3; Hippelein et al. 1996; Kurokawa et al. 1996) und offensichtlich diese Partikel zusammen mit den adsorbierten hochchlorierten PCDD und PCDF von der Blattoberfläche durch den Niederschlag zu einem erheblichen Teil wieder abgewaschen werden. Die flüchtigeren niedriger chlorierten PCDD und PCDF können hingegen aufgrund ihrer Lipophilie von der Gasphase in die äußere Wachsschicht der Blätter diffundieren (Umlauf et al. 1994).

#### 5.4.2 PCB

Wie bei den Dioxinen/Furanen sind auch die gemessenen Konzentrationen der dioxinähnlichen wie der nicht-dioxinähnlichen PCB in der Außenluft an den Standorten Augsburg und Kulmbach sehr ähnlich. Die Werte für Grassau lagen etwas niedriger und wurden aufgrund der geringen Probenzahlen in der Diskussion nicht berücksichtigt.

In den Winterhalbjahren 2002/03 und 2003/04 lag der Medianwert der Konzentrationen der sechs Indikator-PCB in Augsburg bei 37 pg/m<sup>3</sup> und in Kulmbach (bis Ende 2003) bei 21 pg/m<sup>3</sup>. In den Sommerhalbjahren 2002 und 2003 (April–September) lagen die Medianwerte der Summe der sechs Indikator-PCB bei 86 (Augsburg) und 62 pg/m<sup>3</sup> (Kulmbach). Die durchschnittliche Konzentration der Indikator-PCB im Jahr 2003 betrug an der Station Augsburg 53 pg/m<sup>3</sup> und in Kulmbach 44 pg/m<sup>3</sup>.

Diese Gehalte sind vergleichbar mit Messungen aus dem Jahr 1996 in Bayreuth und Magdeburg (BMU 2002a). In Nordrhein-Westfalen wurden an fünf Stationen im Ruhrgebiet in den Jahren 1999 und 2000 für die PCB-Gesamtkonzentration höhere Jahresmittelwerte zwischen 590 und 1830 pg/m<sup>3</sup> gemessen (Hiester 2003). Multipliziert man die Summe der sechs Indikator-PCB mit dem Faktor 5, so erhält man näherungsweise den PCB-Gesamtgehalt (DIN EN 12766-2). Demnach resultieren für die Standorte Augsburg und Kulmbach für den PCB-Gesamtgehalt für 2003 Jahresmittelwerte von 263 und 222 pg/m<sup>3</sup>,

also deutlich niedrigere Konzentrationen als im Ruhrgebiet. In zwei ländlichen Gebieten in Nordrhein-Westfalen wurden 1991/92 ähnliche Jahresmittelwerte von 106 und 306 pg/m<sup>3</sup> und für einen Standort in Düsseldorf ein etwas höherer Jahresdurchschnitt von 433 pg/m<sup>3</sup> gemessen (Hiester et al. 1997).

Das Kongenerenprofil der Indikator-PCB in Außenluft wird an allen drei Standorten von den niederchlorierten Kongeneren PCB 28, 52 und 101 dominiert. Entsprechende Homologenprofile mit einer Dominanz der Tri- und Tetrachlorbiphenyle und abnehmenden Gehalten mit steigendem Chlorierungsgrad wurden in Außenluftproben in Nordrhein-Westfalen gefunden (Hiester et al. 1997).

In den Winterhalbjahren 2002/03 und 2003/04 lag der Medianwert der Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB in Augsburg bei 1.5 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> und in Kulmbach (bis Ende 2003) bei 1.1 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>. In den Sommerhalbjahren 2002 und 2003 lagen die Medianwerte sowohl für Augsburg als auch für Kulmbach bei 2.1 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> (Kulmbach). Die durchschnittliche Konzentration PCB im Jahr 2003 betrug an der Station Augsburg 2.1 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> und in Kulmbach 1.6 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>. In Nordrhein-Westfalen wurden an fünf Stationen im Ruhrgebiet in den Jahren 1999-2001 wesentlich höhere Jahresmittelwerte zwischen 11 und 47 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> gemessen (Hiester 2003).

Die Konzentrationen der dioxinähnlichen wie der nicht dioxinähnlichen PCB in der Außenluft zeigen an den untersuchten Standorten einen ähnlichen jahreszeitlichen Verlauf: In den Sommermonaten sind deutlich höhere Gehalte zu finden als im Winterhalbjahr. Für den PCB-Gesamtgehalt fanden Hiester et al. (1997) an Standorten in Nordrhein-Westfalen einen ähnlichen saisonalen Verlauf der Immissionskonzentrationen. Der jahreszeitliche Konzentrationsverlauf von Dioxinen/Furanen und PCB ist also gegenläufig. Die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Stoffgruppen in der Außenluft können derzeit nicht sicher benannt werden. Offensichtlich spielen die im Winterhalbjahr vorhandenen zusätzlichen PCDD/PCDF-Quellen wie Hausbrand als PCB-Quellen nur eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der geringeren Höhe der vollständig durchmischten unteren Atmosphärenschicht im Winter würde man wie für die Dioxine/Furane im Winter höhere PCB-Immissionskonzentrationen in Bodennähe erwarten (s. Kap. 5.4.1). Für die höheren PCB-Gehalte im Sommer könnte eine stärkere Verflüchtigung von PCB aus PCB-haltigen Materialien durch die höheren Temperaturen, insbesondere durch die stärkere Sonneneinstrahlung bedingt, eine wichtige Rolle spielen. PCB können aufgrund ihres im Vergleich zu den PCDD/PCDF höheren Dampfdruckes leichter von Oberflächen fester Matrices diffundieren. Solche Materialien könnten z.B. PCB-haltige Baumaterialien wie Fugendichtungsmassen auf der Außenseite von Gebäuden sein. Auch die Lagerung von Abfällen (Deponien, Shredderanlagen) wäre in Betracht zu ziehen.

Zur Überprüfung der letzteren Hypothese wurde vom Bayer. LfU am 1.7.2005 das FuE-Projekt „Schredderanlagen und Abfalldeponien – relevante Sekundärquellen für dioxinähnliche PCB und verwandte persistente Schadstoffe“ begonnen. Ob und in welchem Maße sich der atmosphärische Ferntransport der PCB im Sommer und Winter unterschiedlich auf die atmosphärischen PCB-Gehalte in Bodennähe auswirkt, ist unklar. Obwohl der atmosphärische Ferntransport der PCB qualitativ als gesichert gilt, gibt es bisher keine verlässlichen quantitativen Daten hinsichtlich eines globalen Inventars der Emissionen (Breivik et al. 2002a,b) und damit ist das Ausmaß des Ferntransportes für eine bestimmte Region kaum zu quantifizieren.

Aufgrund der gegenläufigen Veränderungen der Konzentrationen im Jahreslauf sind folglich auch für die Beiträge von PCDD/PCDF und PCB zum Gesamt-WHO-TEQ jahreszeitliche Veränderungen festzustellen. Während der Sommermonate tragen die dioxinähnlichen PCB deutlich mehr zum Gesamt-TEQ bei als in den Wintermonaten (s. Kap. 4.4). Im Sommer lag der Median des PCB-Anteils bei 22 %, im Winter bei 4 %.

Vergleicht man die hier ermittelten Beiträge der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ, so liegen diese deutlich unter den Werten, die in Nordrhein-Westfalen an fünf Stationen im Ruhrgebiet gefunden wurden (Hiester 2003). Dort lag in den Jahren 1999 und 2000 der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ im Jahresmittel zwischen 25 und 51 %. Im Jahr 2001 wurden allerdings niedrigere Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB gemessen, sodass der Beitrag zum Gesamt-TEQ bei 25–34 % lag. Ein direkter Vergleich der hier erhobenen Daten mit den Ergebnissen der Messstellen im Ruhrgebiet ist allerdings nur eingeschränkt möglich, da letztere in Gebieten mit deutlich höherem Industrieinfluss liegen, als es an den Probenahmeorten Augsburg, Kulmbach und Grassau der Fall ist.

Bei allen Außenluftproben von Augsburg, Kulmbach und Grassau hat das non-ortho substituierte PCB 126 mit 44–94 % den mit Abstand höchsten Beitrag zum PCB-TEQ. Weitere relevante Beiträge zum PCB-TEQ werden durch die mono-ortho Kongenere 118, 105 und 156 verursacht. Der dominierende Beitrag des PCB 126 zum TEQ-Wert der dioxinähnlichen PCB wurde auch für viele andere Umweltmatrices gefunden (Kerst & Körner 2003a).

Der vor kurzem vom LAI (2004) festgesetzte gemeinsame Beurteilungswert für Dioxine/Furane und dioxinähnliche PCB in Außenluft von 150 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> als Jahresmittelwert ist als Zielwert für die langfristige Luftreinhalteplanung definiert. Dabei wird vom aktuell geltenden TDI-Wert der WHO (tolerable daily intake, duldbare tägliche Aufnahme) für dioxinähnliche Substanzen von 1 pg WHO-TEQ/(kg\*d) ausgegangen (Van den Bergh et al. 1998) und eine inhalative Aufnahme von 2 % dieser Dosis veranschlagt. Der Zielwert für PCDD/PCDF und PCB wird an allen drei untersuchten Standorten deutlich unterschritten.

### 5.4.3 Transfer Luft - Grünpflanzen

Der Vergleich der PCB- und PCDD/PCDF-Konzentrationen in den untersuchten Außenluftproben mit denen in den im jeweils gleichen Zeitraum am gleichen Standort exponierten Weidelgraskulturen (i.R. der immissionsökologischen Dauerbeobachtung des LfU) zeigt eindeutig, dass der Transfer der dioxinähnlichen PCB von der Luft auf/in die Gräser wesentlich effizienter ist als derjenige der PCDD/PCDF (jeweils bezogen auf Toxizitätsäquivalente).

Die Unterschiede in den Transferfaktoren der PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB liegen bei den Standorten Augsburg und Kulmbach für die Jahre 2002 und 2003 bei einem Faktor von 2 bis 26. Im Mittel (Medianwert) ist der Transfer der dioxinähnlichen PCB etwa vierfach höher als derjenige der PCDD/PCDF. Dadurch haben die PCB in den Weidelgräsern einen gleich hohen bis deutlich höheren Beitrag zum Gesamt-TEQ als die PCDD/PCDF, während gleichzeitig in der Außenluft die dioxinähnlichen PCB nur einen kleinen Beitrag zum Gesamt-TEQ haben.

Analog zu den Außenluftproben ergab auch der Vergleich der in den exponierten Weidelgraskulturen gefundenen Konzentrationen mit den jeweils im gleichen Zeitraum gemessenen Gesamtdepositionsraten an den Standorten Augsburg und Kulmbach für das Jahr 2002 deutliche Unterschiede zwischen PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB auf Basis der WHO-TEQ-Werte.

Detaillierte Auswertungen zeigen, dass innerhalb der pentachlorierten PCB-Kongeneren nur relativ kleine Unterschiede in den Transferraten Luft-Weidelgras bestehen; dass also dioxinähnliche und nicht dioxinähnliche PCB sich ähnlich verhalten. Tendenziell ist der Transfer des non-ortho-substituierten PCB 126 etwas effizienter als derjenige der mono-ortho-Kongeneren 118 und 105 und wiederum des di-ortho-chlorierten PCB 101.

Große Unterschiede in den Transferfaktoren bestehen jedoch zwischen PCB-Kongeneren verschiedenen Chlorierungsgrades. Am deutlichsten ist dies bei den sechs Indikator-PCB zu sehen: Die Transferraten steigen vom trichlorierten PCB 28 zum heptachlorierten PCB 180 um etwa eine Größenordnung an. Evtl. könnte eine geringere Wiederfindung der leichter flüchtigen tri- und tetrachlorierten PCB bei der Luftprobenahme zu einem kleinen Teil dieses Ergebnis vortäuschen. Tatsächlich wird berichtet, dass die Wiederfindungsraten des als Probenahmestandard zugesetzten trichlorierten PCB 32 mit 54–75 % niedriger waren als die des hexachlorierten PCB 141 mit 88–93 %, allerdings bei einer Probenahmedauer von 20 Tagen (VDI 2005b). Für das als Probenahmestandard zugesetzte tetrachlorierte <sup>13</sup>C-PCB 70 wurden allerdings in diesem Projekt bei 29 Proben von Juni 2002 bis März 2003 Wiederfindungsraten von 82 ± 23 % gefunden.

Auch bei den mono-ortho PCB ist ein deutlicher Anstieg der Transferraten Luft-Gras zwischen den pentachlorierten Kongeneren 118 und 105 und dem heptachlorierten PCB 189 an beiden Standorten zu beobachten.

Diese starke Abhängigkeit des Transfers Luft – Pflanze vom Chlorierungsgrad für die PCB ist auf den ersten Blick ein überraschender Befund. Da in den warmen Sommermonaten die tri- bis heptachlorierten PCB praktisch komplett oder überwiegend in der Gasphase zu finden sind (s. Kap. 4.2 und Kap. 5.3), würde man nur geringe Unterschiede in den Transferraten erwarten. Tendenziell sollte der Transfer der niederchlorierten PCB sogar effizienter sein, da mit steigendem Molekulargewicht ein gewisser Anteil partikelgebunden vorliegt. Ebenso wenig sind die großen Unterschiede in den Transferraten zwischen dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF (in TEQ) zu erklären, wenn man berücksichtigt, dass die Hauptbeiträge zum PCDD/PCDF-TEQ in Luft wie in Weidelgras von tetra- und pentachlorierten Kongeneren stammen, die in den Sommermonaten überwiegend in der Gasphase vorliegen.

Eine Zunahme des Konzentrationsverhältnisses Pflanze/Luft mit steigendem Chlorierungsgrad wurde für die PCB jedoch in zwei experimentellen Studien nachgewiesen. Bei zehn verschiedenen Gras- und Blumenarten sowie Agrarpflanzen von einem Bauernhof am Rande von Bayreuth fanden Böhme et al. (1999) bei allen Spezies für tri- bis octachlorierte Biphenyle eine deutliche Zunahme des Konzentrationsverhältnisses Pflanze/Luft mit dem Verteilungskoeffizienten n-Octanol-Luft ( $\log K_{OA}$ ), also mit zunehmendem Chlorierungsgrad. In einer Studie in England fanden Hung et al. (2001) bei ein bis sechs Wochen alten Grassegmenten für eine Reihe von PCB-Kongeneren ebenfalls einen Anstieg des Konzentrations-

verhältnis Gras/Luft mit zunehmenden  $\log K_{OA}$ -Wert, also mit abnehmender Flüchtigkeit, sowohl bei einer einzelnen Grasspezies als auch bei einem Rasen mit verschiedenen Grasarten. Interessanterweise unterschieden sich die PCB-Gehalte in den ersten vier Wochen des Graswachstums nicht, während in der 5. und 6. Woche ein starker Anstieg beobachtet wurde. Aus weiteren Experimenten folgerten Hung et al., dass sich Gras wie ein Zwei-Kompartiment-System verhält: Einmal eine Adsorptionsoberfläche mit einem schnellen Stoffaustausch zwischen Luft und Pflanze innerhalb von Stunden, mit einer Kapazität die vom Verteilungskoeffizienten Octanol-Luft der Substanzen unabhängig ist. Zum zweiten ein Kompartiment das langsam innerhalb von Wochen reagiert, mit einer Kapazität die mit dem  $K_{OA}$ -Wert der Stoffe korreliert.

Eigene Untersuchungen aus dem Jahr 2003 i.R. eines Projektes zum Vorkommen dioxinähnlicher PCB in der Umwelt zeigten, dass bei der aktuellen Hintergrundbelastung im Landkreis Augsburg die Transferraten Gras-Kuhmilch von dioxinähnlichen und nicht-dioxinähnlichen PCB ähnlich sind wie die der toxischen PCDD/PCDF-Kongenere (Kerst et al. 2004).

Da nahezu die gesamte Exposition der Allgemeinbevölkerung mit dioxinähnlichen und anderen bioakkumulierenden, lipophilen Schadstoffen durch den Verzehr von fetthaltigen Lebensmitteln tierischen Ursprungs erfolgt, kommt dem Transfer dieser Stoffe in die Nahrungskette sowie deren Anreicherung innerhalb der Nahrungskette entscheidende Bedeutung zu. Milch und Milchprodukte haben dabei in Deutschland den größten Anteil (Malisch 1998). Die direkte Aufnahme dieser Stoffe über die Atemluft ist hingegen im allgemeinen vernachlässigbar (Ausnahme: stark kontaminierte Innenräume). Aufgrund der Ergebnisse zu den Pfaden Luft-Gras und Gras-Kuhmilch ist für die Belastung von Lebensmitteln aus terrestrischen Ökosystemen mit dioxinähnlichen PCB der atmosphärische Transfer auf/in Gras (und andere Grünfütterpflanzen) von besonders hoher Relevanz.

Aufgrund der aktuellen Belastung der Bevölkerung in Deutschland und anderen EU-Staaten mit Dioxinen/Furanen, dioxinähnlichen und nicht dioxinähnlichen PCB besteht Konsens, dass aus Gründen des vorsorgenden Gesundheitsschutzes Maßnahmen zur weiteren Absenkung der Exposition angezeigt sind (Körner 2005). Die Ergebnisse dieser Studie zeigen nun, dass dabei der Verringerung der atmosphärischen Belastung mit dioxinähnlichen PCB und auch mit nicht-dioxinähnlichen PCB ein besonderer Stellenwert zukommen muss. Da PCB weltweit verboten sind und in Deutschland und vielen anderen europäischen Ländern seit den 80er Jahren nicht mehr produziert werden, hat das Vorkommen von PCB in alten Geräten und Materialien sowie in Abfällen ein hohes Potenzial für den Eintrag von PCB in die Atmosphäre.

Der vom LAI (2004) festgesetzte gemeinsame Zielwert für Dioxine/Furane und dioxinähnliche PCB in Außenluft von 150 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> als Jahresmittelwert bezieht sich nur auf die inhalative Aufnahme dieser Substanzen und berücksichtigt nicht die wesentlich relevantere Exposition nach Akkumulation über die Pfade Luft - Pflanzen und Pflanzen - Nutztiere. Diese Pfade werden bisher lediglich durch Richtwerte für die Deposition berücksichtigt (s. Kap- 5.5).

## 5.5 Deposition

### 5.5.1 PCDD/PCDF

Die gemessenen Gesamtdepositionsraten der PCDD/PCDF an den Standorten Augsburg, Kulmbach und Grassau waren ähnlich. Der Medianwert für das Jahr 2002 (Mai-Dezember) lag in Augsburg bei 1.8 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) und für das gesamte Jahr 2003 bei 3.5 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d). Am Standort Kulmbach betrug der Medianwert für das Jahr 2002 (Juni-Dezember) 1.7 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) und für das ganze Jahr 2003 3.4 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d). In Grassau lag der Medianwert von August 2002 bis Ende 2003 bei 5.2 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d). Die gefundenen Depositionsraten liegen im mittleren Bereich der Werte, die von 1996 bis 1998 in verstäderten Räumen und Ballungsgebieten in Deutschland gemessenen wurden (BMU 2002a) und geben somit die aktuelle Hintergrundbelastung in Bayern wieder. In Nordrhein-Westfalen wurden an vier Stationen im Ruhrgebiet in den Jahren 1999 bis 2001 höhere Jahresmittelwerte zwischen 7.9 und 17 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) gemessen. An einer weiteren Station wurden mit 116–45 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) wesentlich höhere PCDD/PCDF-Gehalte gefunden, sodass dort von einer spezifischen, wenngleich zeitlich abnehmenden, Belastungssituation auszugehen ist, zumal auch die Außenluftkonzentrationen 1999 und 2000 deutlich erhöht waren (Hiester 2003). An 13 ausgewählten Standorten in Sachsen-Anhalt, z.T. im Einflussbereich von NE-Metallerzeugung und –verarbeitung, wurden von 1996 bis 2003 überwiegend deutliche Rückgänge der PCDD/PCDF-Deposition gemessen (LfU Sachsen-Anhalt 2005). Allerdings lagen die Jahresmittelwerte 2003 mit einer Ausnahme noch zwischen 4 und >20 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d).

### 5.5.2 PCB

Die gemessenen Gesamtdepositionsraten der sechs Indikator-PCB ebenso wie der dioxinähnlichen PCB an den Standorten Augsburg, Kulmbach und Grassau lagen im gleichen Bereich. Der Medianwert für Mai 2002 bis März 2003 lag in Augsburg bei 38 ng/(m<sup>2</sup>\*d). In Kulmbach (Mai 2002 bis März 2003) und Grassau (Juni 2002 bis April 2003, n=7) lag der Medianwert jeweils bei 40 ng/(m<sup>2</sup>\*d). Für die Gesamt-PCB (Summe sechs Indikator-PCB mal Faktor 5) ergeben sich somit mittlere Depositionsraten von 190 bzw. 200 ng/(m<sup>2</sup>\*d).

Bei Messungen in Bayreuth wurden in den Jahren 1995 und 1996 mit Werten von 2–20 ng/(m<sup>2</sup>\*d) für die Summe der sechs Indikator-PCB niedrigere Depositionsraten gefunden (BMU 2002a). In Nordrhein-Westfalen wurden an fünf Stationen im Ruhrgebiet in den Jahren 1997 bis 2001 für die PCB-Gesamtmenge Jahresmittelwerte zwischen 44 und 107 ng/(m<sup>2</sup>\*d) gemessen (Hiester 2003), also ebenfalls niedrigere Depositionsraten als in diesem Projekt. Lediglich an einer Verkehrsmessstation wurden höhere PCB-Depositionsraten von 125-160 ng/(m<sup>2</sup>\*d) gefunden. Die niedrigeren PCB-Depositionsraten der beiden zitierten Studien im Vergleich zu den eigenen Messungen könnten zumindest teilweise daran liegen, dass durch die vierwöchige Probenahmedauer systematische Minderbefunde auftraten (s. Kap. 5.1).

Das Kongenerenprofil der Indikator-PCB in der Gesamtdeposition unterscheidet sich wesentlich von dem in Außenluft. An allen drei Standorten dominieren in fast allen Proben die hexachlorierten Kongenere

PCB 153 und 138, gefolgt vom pentachlorierten PCB 101. Entsprechende Homologenprofile mit einer Dominanz der Hexachlorbiphenyle, gefolgt von den Pentachlorbiphenylen wurden in Depositionsproben in Nordrhein-Westfalen gefunden (Hiester 2003).

Für die dioxinähnlichen PCB lag der Medianwert der Gesamtdeposition Mai 2002–März 2003 in Augsburg bei 0.99 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d), in Kulmbach (Mai 2002–März 2003) bei 0.91 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) und in Grassau (Juni 2002–April 2003, n=7) bei 1.1 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d).

In Nordrhein-Westfalen wurden an fünf Stationen im Ruhrgebiet in den Jahren 2000 und 2001 höhere Jahresmittelwerte zwischen 4.8 und 9.5 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) gemessen (Hiester 2003). In den Jahren 1997–1999 lagen die Depositionsraten der dioxinähnlichen PCB z.T. noch höher. Da auch die PCDD/PCDF-Werte höher lagen als an den drei untersuchten bayerischen Stationen, war der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ mit 10–42 % im Ruhrgebiet ähnlich wie bei den bayerischen Stationen.

Auch an 13 ausgewählten Standorten in Sachsen-Anhalt, z.T. im Einflussbereich von NE-Metallerzeugung und –verarbeitung, waren von 1999 bis 2003 die Depositionsraten der dioxinähnlichen PCB mit Jahresmittelwerten von 1 bis >20 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) meist höher als an den drei untersuchten bayerischen Stationen (LfU Sachsen-Anhalt 2005).

### 5.5.3 Richtwerte für Deposition

Analog zu den Außenluftproben ergab auch der Vergleich der in den exponierten Weidelgraskulturen gefundenen Konzentrationen mit den jeweils im gleichen Zeitraum gemessenen Gesamtdepositionsraten an den Standorten Augsburg und Kulmbach für das Jahr 2002 deutliche Unterschiede zwischen PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB auf Basis der WHO-TEQ-Werte. Am Standort Augsburg lag der Transferfaktor Deposition - Gras für die PCDD/PCDF im Mittel bei 0.05 ng WHO-TEQ/kg TS Gras pro 1 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d), während er für die dioxinähnlichen PCB mit 0.14 fast dreimal so hoch lag (Daten sind im Ergebnisteil nicht gezeigt). Ähnliche Werte ergaben sich für den Standort Kulmbach.

1994 hatte der Unterausschuss „Wirkungsfragen“ des LAI für PCDD/PCDF einen Depositionswert von 15 pg I-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) abgeleitet, der als Orientierungswert für die Sonderfallprüfung nach TA Luft gilt. Als Basis für die Reevaluation eines Depositionswertes für Dioxine/Furane und dioxinähnliche PCB wurde eine vom Institut FoBiG erstellte Literaturstudie verwendet (Akkan et al. 2003). Diese Studie führte zu drei alternativen Vorschlägen für einen Depositionswert zwischen 0.36 und 9.2 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d), die sich in der resultierenden oralen Belastung und dem damit verbundenen Schutzniveau nur unwesentlich unterscheiden (1.9-2.3 pg WHO-TEQ/(kg\*d)). Die angegebenen großen Spannen der Depositionswerte resultieren aus den zum Zeitpunkt der Erstellung der Studie bestehenden Unsicherheiten bei den Transferfaktoren Luft – Weideaufwuchs und Weideaufwuchs – Milch für die dioxinähnlichen PCB. Für die Abschätzung der Transferfaktoren Luft – Weideaufwuchs der dioxinähnlichen PCB lag nur eine Einzelfalluntersuchung des LUA Nordrhein-Westfalen in Dortmund-Mitte als Basis vor (Hiester 2003). Daraus ergab sich ein Transferfaktor von 0.99 ng WHO-TEQ/kg TS Gras pro 1 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) für die PCB und von 0.09 ng WHO-TEQ/kg TS Gras pro 1 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) für die PCDD/PCDF, während für die Summe PCDD/PCDF + PCB ein Transferfaktor von 0.44 ng WHO-TEQ/kg TS Gras pro 1 pg WHO-

TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) resultierte (Akkan et al. 2003). Für die Ableitung des Depositionswertes wurde für den Transferfaktor Luft – Weideaufwuchs für PCDD/F + PCB eine Spanne von 0.1 bis 0.5 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg WHO-TEQ/ (m<sup>2</sup>\*d) verwendet.

Der LAI hat 2004 aufgrund dieser Daten einen Depositionswert von 4 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) als Zielwert für die langfristige Luftreinhalteplanung festgesetzt. Die an den Standorten Augsburg, Kulmbach und Grassau i.R. dieses Projektes gemessenen Jahresmittelwerte der Gesamtdeposition an PCDD/PCDF + WHO-PCB liegen mit 2.6, 2.3 und 6.2 pg TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) etwa im Bereich dieses Depositionswertes.

Der LAI weist darauf hin, dass der Depositionswert aufgrund der begrenzten Datenlage zum Transfer der PCB für die Pfade Luft – Weideaufwuchs und Weideaufwuchs – Milch vorläufigen Charakter hat und die Erhebung neuerer Daten zu den Transferfaktoren der PCB anzustreben ist (LAI 2004). Der Depositionswert berücksichtigt bereits einen erheblich effizienteren Transfer Luft – Pflanze der dioxinähnlichen PCB im Vergleich zu den PCDD/PCDF, allerdings aufgrund einer Einzelfalluntersuchung (s. oben). Die i.R. dieses Projektes erhaltenen Daten belegen die deutlich höheren Transferraten Luft – Weideaufwuchs für die dioxinähnlichen PCB und rechtfertigt, sozusagen im nachhinein, die prinzipielle Vorgehensweise des LAI. Auch bei der Depositionsbestimmung zeigt sich für PCB ein höherer Transferfaktor Luft – Niederschlag als für die PCDD/PCDF. Der Anteil der PCB am WHO-TEQ in Luftproben aus Augsburg war <20 %, im Niederschlag ≈40 %.

Der für die Summe von PCDD/F + PCB festgesetzte LAI-Depositionswert von 4 pg WHO-TEQ/ (m<sup>2</sup>\*d) impliziert allerdings, dass sowohl für die dioxinähnlichen PCB als auch für die PCDD/PCDF jeweils Depositionsraten von 1 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) und niedriger analytisch noch sicher bestimmt werden können. Dies überschreitet insbesondere für die dioxinähnlichen PCB die Grenzen der analytischen Möglichkeiten, wie nicht zuletzt in diesem Projekt gezeigt wurde.

Aus analytischer Sicht muss deshalb klar festgestellt werden, dass die Überprüfung der Einhaltung eines aus Vorsorgegründen notwendigen Depositionswertes für dioxinähnliche PCB und PCDD/PCDF nicht mit der erforderlichen Genauigkeit und Richtigkeit möglich ist. Dies gilt insbesondere für die PCB. Diese Tatsache ist jedoch keinesfalls als Argument für höhere Depositionszielwerte zu verstehen. Vielmehr sollten an Stelle von Depositionswerten Zielwerte für die Außenluft abgeleitet werden, welche den Transfer Luft - Gras und die weitere Anreicherung in der Nahrungskette und damit den Hauptexpositionspfad berücksichtigen. Ein solcher Zielwert, der wahrscheinlich deutlich unter 150 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> als Jahresmittel liegen würde, wäre analytisch relativ gut und genau überprüfbar, da hinsichtlich der Sammelrate und des Probenvolumens und damit der analytischen Bestimmungsgrenzen ausreichende Gestaltungsspielräume bestehen. Dafür spricht auch, dass der Transfer Luft - Gras dieser Schadstoffe in der Wachstumsaison vorwiegend bzw. fast ausschließlich aus der Gasphase stattfindet.

## 5.6 Windrichtungsabhängige Probenahme

Im Rahmen dieses Projektes wurde eine Apparatur zur windrichtungsabhängigen Probenahme von Luftproben beschafft und auf dem Gipfel des Brotjacklriegels im Bayerischen Wald über mehrere Monate eingesetzt. Das System besteht aus zwei High Volume Sammlern. Während der eine auf normale Weise

ständig unabhängig von der Windrichtung läuft, schaltet sich das andere Gerät nur ein, wenn aus einem vorher ausgewählten Sektor der Wind mit einer gewählten Mindestgeschwindigkeit und –zeit weht. Falls die untersuchten Substanzen in den Luftmassen aus der gewählten Windrichtung eine deutlich höhere oder niedrigere Konzentration haben als aus den übrigen Richtungen, so müssen sich entsprechende Konzentrationsunterschiede zwischen der richtungsabhängigen und der im gleichen Zeitraum richtungsunabhängig genommenen Luftprobe erkennen lassen.

Das technisch anspruchsvolle System erwies sich während des Einsatzes als zuverlässig und geeignet für die Untersuchung persistenter mittel- bis schwer flüchtiger organischer Stoffe. Signifikante und wiederholte Konzentrationsunterschiede zwischen richtungsabhängiger und korrespondierender richtungsunabhängiger Luftprobe wurden weder für die PCB noch für die PCDD/ PCDF gefunden. Das ist allerdings noch kein Beweis, dass die Konzentrationen an diesem Standort aus allen Richtungen im Jahresverlauf ähnlich sind. Um hierzu eine genaue Aussage treffen zu können, müsste eine solche windrichtungsabhängige Luftprobenahme etwa ein Jahr lang kontinuierlich durchgeführt werden. Damit würde man wiederholt stabile Wetterlagen erfassen, bei denen der Wind über mehrere Tage aus der gewählten Windrichtung weht und damit auch Luftmassen aus größeren Entfernungen ankommen. Zur Absicherung und besseren Interpretation der Daten sollte man das Sammelsystem noch um einen weiteren Windsektor erweitern, z.B. Wind aus der Hauptwindrichtung Südwest. Dies hätte jedoch den Rahmen des Projektes bei weitem überspannt und eine Verlängerung um ein weiteres Jahr bedeutet.

Die Stärken und damit die Haupteinsatzmöglichkeiten des windrichtungsabhängigen Probenahme-systems liegen sicher in der Erfassung von Emissionen aus Punktquellen durch Immissionsprobenahme in der Nachbarschaft. Technik und Erfahrung für die Durchführung von entsprechenden anlagen- und anlassbezogenen Untersuchungen sind nun im LfU vorhanden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das vorliegende Projekt sollte aktuelle Daten über die bestehende atmosphärische Hintergrundbelastung in Bayern an PCDD/PCDF, dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB liefern. An den drei Dauerbeobachtungsstationen Augsburg (städtischer Hintergrund), Kulmbach und Grassau (ländliche Gebiete) wurden nach VDI-Richtlinie 3498 Blatt 2 mit Kleinfiltergeräten von Mai 2002 bis Ende 2003 bzw. Mai 2004 (Augsburg) Luftproben im zweiwöchigen Rhythmus gesammelt. Je zwei Proben wurden im Labor zu einer vierwöchigen Mischprobe vereinigt, aufgearbeitet und mit GC-HRMS analysiert. Zur Erfassung der Gesamtdositionsraten (bulk deposition) wurden an den drei Stationen Depositionssammler nach dem Trichter-Adsorber-Verfahren nach VDI-Richtlinie 2090 Blatt 2 installiert und die Probenahme zeitgleich mit der Luftprobenahme durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die für PCDD/PCDF übliche Probenahmedauer von vier Wochen bei den PCB zu erheblichen Verlusten führt und stattdessen wie bei der Luftprobenahme auf zwei Wochen begrenzt werden muss. Ferner wurde eine Apparatur zur windrichtungsabhängigen Probenahme von Immissionsproben auf dem Gipfel des Brotjacklriegels im Bayerischen Wald installiert. Bei einer mehrwöchigen Messkampagne wurde diese Probenahmetechnik in der Praxis erfolgreich erprobt.

Die drei ausgewählten Standorte zeigen hinsichtlich der Immissionskonzentrationen und der Depositionsraten der ausgewählten Substanzgruppen nur geringe Unterschiede und spiegeln die aktuelle Hintergrundbelastung in Bayern wieder. Die durchschnittliche PCDD/PCDF-Immissionskonzentration (Median) im Jahr 2003 betrug an der Station Augsburg 22 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> und in Kulmbach 31 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>. Die PCDD/PCDF-Gehalte waren in den kalten Wintermonaten deutlich höher als im Sommerhalbjahr offensichtlich aufgrund von Hausbrand und Heizungsemissionen in den kälteren Monaten.

Bei den PCB-Konzentrationen zeigte sich ein entgegengesetzter jahreszeitlicher Verlauf: Die höchsten Gehalte in der Außenluft wurden in den Sommermonaten gemessen, während die Werte im Winter deutlich niedriger lagen. Die durchschnittliche Konzentration der Summe der sechs Indikator-PCB im Jahr 2003 betrug an der Station Augsburg 53 pg/m<sup>3</sup> und in Kulmbach 44 pg/m<sup>3</sup>. Das Kongenerenprofil der Indikator-PCB wird an allen drei Standorten von den niederchlorierten Kongeneren PCB 28, 52 und 101 dominiert. Die durchschnittliche Konzentration der dioxinähnlichen PCB im Jahr 2003 betrug an der Station Augsburg 2.1 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> und in Kulmbach 1.6 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>.

Aufgrund der gegenläufigen Veränderungen der Konzentrationen im Jahreslauf sind folglich auch für die Beiträge von PCDD/PCDF und PCB zum Gesamt-WHO-TEQ deutliche jahreszeitliche Veränderungen festzustellen. Während der Sommermonate tragen die dioxinähnlichen PCB deutlich mehr zum Gesamt-TEQ bei als in den Wintermonaten. Im Sommer lag der Median des PCB-Anteils bei 21 %, im Winter bei 4 %. Der PCB-TEQ wird in allen Immissionsproben vom non-ortho-Kongener 126 dominiert.

Der vom LAI 2004 festgesetzte gemeinsame Beurteilungswert für Dioxine/Furane und dioxinähnliche PCB in Außenluft von 150 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup> als Jahresmittelwert ist als Zielwert für die langfristige Luftreinhalteplanung definiert und bezieht sich auf die inhalative Aufnahme dieser Substanzen. Dieser Wert wird an allen drei untersuchten Standorten deutlich unterschritten.

Der Vergleich der PCB- und PCDD/F-Konzentrationen in den untersuchten Außenluftproben mit denen in den im jeweils gleichen Zeitraum am gleichen Standort exponierten Weidelgraskulturen (i.R. der immissionsökologischen Dauerbeobachtung des LfU) zeigt eindeutig, dass der Transfer der dioxinähnlichen PCB von der Luft auf/in die Gräser wesentlich effizienter ist als derjenige der PCDD/PCDF (jeweils bezogen auf Toxizitätsäquivalente). Die Unterschiede in den Transferfaktoren liegen bei den Standorten Augsburg und Kulmbach für die Jahre 2002 und 2003 im Mittel bei einem Faktor von etwa 4. Dioxinähnliche wie nicht-dioxinähnliche PCB sind hinsichtlich ihres Transfers Luft – Gras ähnlich, d.h. innerhalb eines Chlorierungsgrades ergaben sich nur kleine Unterschiede in den Transferraten. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Transferraten vom Chlorierungsgrad: Von den tri- bis heptachlorierten Kongeneren war ein starker Anstieg der Transferraten erkennbar.

Der Medianwert der Gesamtdepositionsraten der PCDD/PCDF für das Jahr 2002 (Mai-Dezember) lag in Augsburg bei 1.8 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) und für das gesamte Jahr 2003 bei 3.5 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d). Der Medianwert der Gesamtdepositionsraten lag in Kulmbach für 2002 (Juni-Dezember) bei 1.7 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) und für das Jahr 2003 bei 3.4 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d). In Grassau lag der Medianwert von August 2002 bis Ende 2003 bei 5.2 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d).

Der Medianwert der gemessenen Gesamtdepositionsraten der sechs Indikator-PCB lag für den Zeitraum Mai 2002 bis März 2003 (n=10) in Augsburg bei 38 ng/(m<sup>2</sup>\*d); in Kulmbach (Mai 2002 bis März 2003, n=9) und Grassau (Juni 2002 bis April 2003, n=7) lag der Medianwert jeweils bei 40 ng/(m<sup>2</sup>\*d). Für die Gesamt-PCB (Summe sechs Indikator-PCB mal Faktor 5) ergaben sich somit mittlere Depositionsraten von 190 bzw. 200 ng/(m<sup>2</sup>\*d). Das Kongenerenprofil der Indikator-PCB in der Gesamtdeposition unterscheidet sich wesentlich von dem in Außenluft. An allen drei Standorten dominieren in fast allen Proben die hexachlorierten Kongenere PCB 153 und 138, gefolgt vom pentachlorierten PCB 101. Für die dioxinähnlichen PCB lag der Medianwert der Gesamtdeposition in Augsburg (Mai 2002 bis März 2003) bei 0.99 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d), in Kulmbach (Mai 2002 bis März 2003) bei 0.91 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) und in Grassau (Juni 2002 bis April 2003) bei 1.1 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d).

Der LAI hat 2004 für die Summe von PCDD/PCDF + PCB einen vorläufigen Depositionswert von 4 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) als Zielwert für die langfristige Luftreinhalteplanung festgesetzt. Für diesen Richtwert hat der LAI bereits höhere Transferfaktoren für die dioxinähnlichen PCB im Vergleich zu den PCDD/PCDF berücksichtigt, die damals aus einer Einzeluntersuchung abgeschätzt wurden. Die an den Standorten Augsburg, Kulmbach und Grassau i.R. dieses Projektes gemessenen Jahresmittelwerte der Gesamtdeposition an PCDD/PCDF + WHO-PCB liegen etwa im Bereich dieses Depositionswertes.

Die Überprüfung eines Depositionswertes von 4 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) für die Summe von PCDD/PCDF + PCB erfordert die sichere Bestimmung von Depositionsraten sowohl für die PCB als auch für die PCDD/PCDF von jeweils 1 pg WHO-TEQ/(m<sup>2</sup>\*d) und darunter. Dies überschreitet zumindest für die dioxinähnlichen PCB die Grenzen der analytischen Möglichkeiten, was zum einen an den geringen Abso-lut-mengen der Analyten in den Depositionsproben liegt; eine Vergrößerung der Probenmenge wäre nur mit unverhältnismäßig großem Aufwand erreichbar. Zum anderen ist die Verfälschung der Ergebnisse durch PCB-Blindwerte aus den Probenahmematerialien und während der Aufarbeitung der Proben trotz

enorm aufwändiger Vorsichtsmaßnahmen nicht sicher auszuschließen. Schließlich gibt es bislang kein genormtes und validiertes Probenahmeverfahren für die Gesamtdosition von PCB.

Eine aktive Probenahme von Außenluft und die Analytik dieser Proben ist für die Kontrolle der Immissionsbelastung durch PCB hingegen validiert und analytisch mit entsprechendem Aufwand beherrschbar und damit für die Routineüberwachung grundsätzlich geeignet. Entsprechende Richtlinien für Probenahme und Analytik sind für die Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB entworfen bzw. in Vorbereitung (VDI 2005a, b).

Deshalb sollten für die PCB und auch für die PCDD/PCDF an Stelle von Depositionswerten Zielwerte für die Außenluft abgeleitet werden, welche den Transfer Luft - Gras und die weitere Anreicherung in der Nahrungskette und damit den Hauptexpositions-pfad berücksichtigen.

Zur besseren Übersicht werden im folgenden die zusammenfassenden Tabellen der Mediane der Immissions- und Depositionsproben der drei Probenahmestandorte Augsburg, Kulmbach und Grassau wiederholt.

Tab. 4: Vergleich der Konzentrationen der PCDD/PCDF und der PCB in Immissionsproben der Standorte Augsburg, Kulmbach und Grassau (Mediane aller Messwerte im angegebenen Probenahmezeitraum)

Parameter	Einheit	Augsburg	Kulmbach	Grassau
Zeitraum		Mai 2002 – Mai 2004	Juni 2002 – Jan. 2004	Sept. 2002 – Dez. 2003
Summe Indikator-PCB	[pg/m <sup>3</sup> ]	48.2	41.1	20.3
Summe dioxinähn. PCB	[pg/m <sup>3</sup> ]	4.38	3.01	1.24
WHO-TEQ PCB	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.0020	0.0016	0.0010
WHO-TEQ PCDD/PCDF	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.016	0.015	0.014
Gesamt-WHO-TEQ	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.018	0.016	0.014
Anteil am Gesamt-WHO-TEQ				
PCDD/PCDF	[%]	90	93	94
PCB	[%]	10	7	6

Tab. 5: Vergleich der Konzentrationen der PCDD/PCDF und der PCB in Sommer- und Winterproben der Aussenluft der Standorte Augsburg und Kulmbach (Medianwerte)

Parameter	Einheit	Augsburg		Kulmbach	
		Sommer	Winter	Sommer	Winter
Summe Indikator-PCB	[pg/m <sup>3</sup> ]	86.2	36.7	62.2	21.3
Summe dioxinähnl. PCB	[pg/m <sup>3</sup> ]	5.32	2.60	3.8	1.4
WHO-TEQ PCB	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.0021	0.0015	0.0021	0.0011
WHO-TEQ PCDD/PCDF	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.0067	0.0326	0.009	0.035
Gesamt-WHO-TEQ	[pg WHO-TEQ/m <sup>3</sup> ]	0.008	0.034	0.011	0.036
Anteil am Gesamt-WHO-TEQ					
PCDD/PCDF	[%]	79	95	78.3	94.5
PCB	[%]	21	5	21.7	5.5

Tab. 7: Vergleich der Depositionsraten der PCDD/PCDF und der PCB an den Standorten Augsburg, Kulmbach und Grassau (Mediane aller Messwerte im angegebenen Probenahmezeitraum)

Parameter	Einheit	Augsburg	Kulmbach	Grassau
		Mai 2002 – März 2003	Mai 2002 – März 2003	Aug. 2002 - April 2003
Summe Indikator-PCB	[ng/(m <sup>2</sup> *d)]	38	40	40
Summe dioxinähnl. PCB	[ng/(m <sup>2</sup> *d)]	3.4	3.8	4.5
WHO-TEQ PCB	[pg WHO-TEQ/(m <sup>2</sup> *d)]	0.99	0.91	1.1
WHO-TEQ PCDD/PCDF	[pg WHO-TEQ/(m <sup>2</sup> *d)]	1.7	1.7	5.2
Gesamt-WHO-TEQ	[pg WHO-TEQ/(m <sup>2</sup> *d)]	2.6	2.3	6.2
Anteil am Gesamt-WHO-TEQ				
PCDD/PCDF	[%]	65	65	83
PCB	[%]	35	35	17

Tab. 8: Vergleich der Depositionsraten der PCDD/PCDF in Sommer- und Winterproben der Außenluft der Standorte Augsburg und Kulmbach (Medianwerte)

Parameter	Einheit	Augsburg		Kulmbach	
		Sommer	Winter	Sommer	Winter
WHO-TEQ PCDD/PCDF	[pg WHO-TEQ/(m <sup>2</sup> *d)]	2.3	1.8	2.1	3.4

## 7 Danksagung

Den Kolleginnen und Kollegen des LfU (PS3 und K7), Herrn Heiner Binniker, Herrn Michael Raasch und Herrn Dieter Piechaczek sei an dieser Stelle für die wertvolle Unterstützung bei den Probenahmen herzlich gedankt, ebenso Herrn Dieter Heitmann vom LfU-Zentrallabor. Ohne ihre Mitarbeit wäre die Durchführung dieses Projektes nicht möglich gewesen.

Frau Christa Büker, Frau Sabine Geisthardt und Frau Sandra Rössler vom LfU-Zentrallabor danken wir für die tatkräftige Unterstützung bei der Probenaufarbeitung und der Vorbereitung der Probenahmematerialien.

Unser ausdrücklicher Dank gilt Frau Irmgard Lachenmair für die Hilfe bei der Durchführung der GC/HRMS-Messungen und Auswertungen.

Dem Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen sei für die Finanzierung dieses Projektes sehr herzlich gedankt.

Wir widmen diesen Bericht unserer lieben Kollegin Frau Sandra Rössler, die am 15.4.2005 nach langer schwerer Krankheit verstorben ist.

## 8 Literatur

Ahlf W., Bester K., Lammel G. (2004). Trendbericht Umweltchemie 2003. Nachrichten aus der Chemie 52, 338-343.

Akkan Z., Oltmanns J., Kalberlah F. (2003). Literaturstudie zur Ermittlung des Depositionswertes von Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen PCB. Bericht zum Werkvertrag 50006344/23. Im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.

Alcock R.E., Behnisch P.A., Jones K.C., Hagenmaier H. (1998): Dioxin-like PCBs in the environment – human exposure and the significance of sources. Chemosphere **37**, 1457-1472

Bayer. Landesamt für Umweltschutz (2003). Immissionsökologischer Bericht 2000-2001.  
[www.bayern.de/lfu/](http://www.bayern.de/lfu/)

Behre F. (1994). Untersuchung zur Gasphasen/Partikel-Verteilung von polychlorierten Biphenylen in Innenräumen. Diplomarbeit, Universität Kassel, FB 19, Abt. Analytische Chemie.

BMU (2002a). Dioxine - Daten aus Deutschland. Daten zur Dioxinbelastung der Umwelt - 3. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.). Umweltbundesamt, Berlin. ISBN 3-00-009326-5. <http://www.umweltbundesamt.org/fpdf-1/2382.pdf>

BMU (2002b). Dioxine - Daten aus Deutschland. Dioxin-Referenzmessprogramm - 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.). Umweltbundesamt, Berlin. ISBN 3-00-009326-5. <http://www.umweltbundesamt.org/fpdf-1/2385.pdf>

Böhme F., Welsch-Pausch K., McLachlan M.S. (1999). Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: field measurements of interspecies variability. Environ. Sci. Technol. 33, 1805-1813.

Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C. (2002a). Towards a global emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 1. Global production and consumption. Sci Tot Environ 290, 181-198.

Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C. (2002b). Towards a global emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 2. Emissions. Sci Tot Environ 290, 199-224.

Coutinho M., Pereira M., Borrego C. (2004). *Air Quality impact of the shut-down of an Hospital-Waste Incinerator in the Opporto Region* Proceedings of 24th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Berlin, September 6-10, 2004. Organohalogen Compounds 66, 2155-2160

Deutsche Forschungsgemeinschaft (1988). Polychlorierte Biphenyle – Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie, VCH Weilheim

DIN EN 12766-2 (2001): Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten, Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB), Dezember 2001

DIN 19739-1 (2002). Luftbeschaffenheit und Bodenbeschaffenheit. Messen der atmosphärischen Deposition organischer Spurenstoffe – Trichter-Adsorber-Verfahren. Teil 1: Sammelgeräte – Anforderungen, Aufbau, Verwendung. Beuth-Verlag.

European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General (2000): Report on tasks for scientific cooperation. Report of experts participating in task 3.2.5: Assessment of dietary intake of dioxins and related PCB by the population of EU member states. [http://europa.eu.int/comm/dgs/health\\_consumer/library/pub/pub08\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/dgs/health_consumer/library/pub/pub08_en.pdf)

Hiester E. (2003). Immissionsbelastung durch PCB und PCDD/PCDF in Nordrhein-Westfalen (NRW), in: Tagungsband zur Fachtagung *Dioxinähnliche PCB in der Umwelt*, 19-28, LfU Augsburg 13./14. Januar 2003

Hiester E. (2005). Persönliche Mitteilung, 18.5.2005.

Hiester E., Bruckmann P., Böhm R., Eynck P., Gerlach A., Mülder W., Ristow H. (1997). Pronounced decrease of PCDD/PCDF burden in ambient air. *Chemosphere* 34, 1231-1243.

Hippelein, M., Kaupp, H., Dörr, G., McLachlan, M. S., Hutzinger, O. (1996). Baseline contamination assessment for a new resource facility in Germany. Part II: Atmospheric concentrations of PCDD/F. *Chemosphere* 32, 1605-1616.

Hung H., Thomas G.O., Jones K.C., Mackay D. (2001). Grass-Air Exchange of Polychlorinated Biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4066-4073.

Kerst M., Waller U., Reifenhäuser W., Körner W. (2004). Carry-over rates of dioxin-like PCB from grass to cows' milk. Proceedings of 24th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Berlin, September 6-10, 2004. *Organohalogen Compounds* 66, 2412-2415, CD-ROM ID: 649.

Kerst M. & Körner W. (2003a). Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7000 (01.12.2000 – 28.02.2003). LfU Augsburg.

Kerst M. & Körner W. (2003b). Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organohalogenverbindungen (POP) in Bayern, Abschlussbericht, Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7030. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz.

Kommission (2001). Kommission der Europäischen Gemeinschaften. Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament und den Wirtschafts- und Sozialausschuss. Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle. Brüssel, 24.10.2001

Körner W. (2005). Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Umwelt. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 17, 115-121.

Körner W., Schädel S., Waller U., Köhler J. (2005). Bestimmung von Dioxinen, Furanen, dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB in Fichten- und Kieferntrieben aus der Umweltprobenbank des Bundes. Abschlussbericht zum Kooperationsprojekt des Umweltbundesamtes mit dem Bayerischen Landesamt für Umweltschutz.

Kurokawa Y., Matsueda T., Nakamura M., Takada S., Fukamachi K. (1996). Characterization of Non-ortho coplanar PCBs, Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in the atmosphere. Chemosphere 32, 491-500.

LAI (2004). Bewertung von Schadstoffen, für die keine Immissionswerte festgelegt sind. Bericht des Länderausschusses für Immissionsschutz. September 2004.

LfU, Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt (2005). Informationsmaterial zur 88. Sitzung des LAI-Unterausschusses „Luft/Überwachung“. Berlin, 22./23.02.2005.

Lohmann R. & Jones K. (1998). Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. The Science of the Total Environment 219, 53-81.

Lohmann R., Brunciak P., Dachs J., Gigliotti C., Nelson E., Van Ry D., Glenn T., Eisenreich S., Jones J., Jones K. (2003). Processes controlling diurnal variations of PCDD/Fs in the New Jersey coastal atmosphere. Atmospheric Environment 37, 959-969.

Malisch R (1998). Update of PCDD/PCDF-intake from food in Germany. Chemosphere 37, 1687-1698.

Prüß A., Creutzmacher H., Borho W., Bohmüller A. (1999). Depositionsmessungen auf organische Spurenstoffe in Kehl mit verschiedenen Sammelverfahren. In: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg und Umweltbundesamt (Hrsg.), Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, S. 35-53, ISSN 0949-0280 (1999).

Umlauf G., Hauk H., Reissinger M. 1994. The distribution of semivolatile organic compounds in conifer needles following gas phase contamination. Chemosphere 28, 1689-1699.

Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C., Brunström B., Cook P., Feeley M. et al. (1998). Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environ. Health Persp. 106, 775-792.

VDI 2002a. Richtlinie VDI 3498 Blatt 2 (2002). Messen von Immissionen – Messen von Innenraumluf – Messen von polychlorierten Dibenzop-dioxinen und Dibenzofuranen, Verfahren mit kleinem Filter. Beuth-Verlag.

VDI 2002b. Richtlinie VDI 2090 Blatt 2 (2002). Messen von Immissionen. Bestimmung der Deposition von schwerflüchtigen organischen Substanzen. Bestimmung der PCDD/F-Deposition Trichter-Adsorber-Probenahme und GC/HRMS-Analyse. Beuth-Verlag.

VDI 2005a. Richtlinie VDI 2464 Blatt 1, Entwurf (2005). Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft. Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB). GC/MS-Verfahren für PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180. Beuth-Verlag.

VDI 2005b. Richtlinie VDI 2464 Blatt 2, Entwurf in Vorbereitung (2005). Messen von Immissionen – Messen von Innenraumluft. Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB). HR-GC/HR-MS-Verfahren für coplanare PCB.

Vikelsee J., Andersen H.V. (2004). Dioxin in Danish Air. Proceedings of 24th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Berlin, September 6-10, 2004. Organohalogen Compounds 66, 2176-2181

Wallenhorst T. (1996). Untersuchungen zur Verteilung und zum luftgetragenen Transport von polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen in Baden-Württemberg. Dissertation. Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie.

Wallenhorst T., Krauß P., Hagenmaier H. (1997). PCDD/F in ambient air and deposition in Baden-Württemberg, Germany. Chemosphere **34**, 1369-1378.