



UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Nr. 1/1995

Vorkommen und Transfer von Dioxinen und Schwermetallen im Raum Merseburg, Lützen, Naumburg, Zeitz

Wissenschaftliche Bearbeitung:

Bernd Feist
Brigitte Niehus
Gisela Peklo
Peter Popp
Uwe Thuß

Sektion Analytik
UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH

ISSN 0948-9452

Abschlußbericht zum Forschungsauftrag

Vorkommen und Transfer von Dioxinen und Schwermetallen im Raum Merseburg, Lützen, Naumburg, Zeitz

Gliederung

1. Einleitung
2. Untersuchungen zu Deposition, Bodenbelastung und Schadstoffbelastung von Nutzpflanzen
 - 2.1. Material und Methoden
 - 2.1.1. Lage der Meßpunkte
 - 2.1.2. Feldmethoden
 - 2.1.2.1. Depositionsmessungen
 - 2.1.2.2. Gefäßkulturen
 - 2.1.2.3. Bodenprobenahme
 - 2.1.3. Analytik der organischen Komponenten
 - 2.1.3.1. Probenaufarbeitung
 - 2.1.3.2. Apparative Meßmethoden
 - 2.1.3.2.1. Gaschromatographie
 - 2.1.3.2.2. Massenspektrometrie
 - 2.1.3.2.3. Identifizierung und Quantifizierung
 - 2.1.4. Analytik der anorganischen Komponenten
 - 2.1.4.1. Probenaufarbeitung
 - 2.1.4.2. Analysenmethoden
 - 2.2. Ergebnisse und Diskussion
 - 2.2.1. Charakterisierung der Deposition im Untersuchungsgebiet
 - 2.2.1.1. Meteorologische Verhältnisse
 - 2.2.1.2. Deposition von PCDD/PCDF
 - 2.2.1.2.1. Stellenwert und Bedeutung der Depositionsmessungen
 - 2.2.1.2.2. Qualitative Beurteilung der Meßergebnisse, Musterbetrachtung
 - 2.2.1.2.3. Quantitative Bewertung der Meßergebnisse
 - 2.2.1.3. Deposition anorganischer Inhaltsstoffe
 - 2.2.1.3.1. Charakterisierung der Luftbelastung
 - 2.2.1.3.2. Zeitliche Differenzierung
 - 2.2.1.3.3. Standörtliche Betrachtung
 - 2.2.2. Beurteilung der Bodenbelastung
 - 2.2.2.1. Belastung mit PCDD/PCDF
 - 2.2.2.2. Belastung mit Schwermetallen
 - 2.2.3. Beurteilung anorganischer und organischer Schadstoffe in Nutzpflanzen
 - 2.2.3.1. PCDD/PCDF in Grünkohl
 - 2.2.3.2. Schwermetalle in den eingesetzten Kulturen
 - 2.2.3.2.1. Beurteilung der Schwermetallgehalte in Weidelgras, Mangold und Grünkohl im Vergleich zu Norm- und Richtwerten
 - 2.2.3.2.2. Zeitliches Verhalten von Zink, Kupfer, Cadmium, Blei und Quecksilber in den Kulturen
 - 2.2.3.2.3. Standörtliche Betrachtung

- 2.2.4. Standörtliche Gesamtbetrachtung
 - 2.2.4.1. Standörtliche Gesamtbetrachtung der PCDD/PCDF-Belastung
 - 2.2.4.1.1. Pfadbetrachtung anhand der PCDD/PCDF-Profile
 - 2.2.4.1.2. Quantitative Bewertung der Ergebnisse
 - 2.2.4.2. Anorganische Komponenten

- 3. Untersuchungen zur Emission von PCDD/PCDF und von PAH's bei der Verbrennung von Braunkohlenbriketts
 - 3.1. Einleitung, Zielstellung
 - 3.2. Probenahme
 - 3.3. Probenaufarbeitung
 - 3.3.1. Aufreinigen (clean up) des Extraktes für die PCDD/PCDF-Analyse
 - 3.3.2. Aufreinigen (clean up) des Extraktes für die PAH-Analyse
 - 3.4. Apparative Analytik
 - 3.4.1. Apparative Analytik der PCDD/PCDF-Messungen
 - 3.4.2. Apparative Analytik der PAH-Messungen
 - 3.4.2.1. Gaschromatographische Analyse
 - 3.4.2.1.1. Qualitative Analyse (GC/MS)
 - 3.4.2.1.2. Quantitative Analyse (GC/FID)
 - 3.4.2.2. Analyse mittels Hochleistungsflüssigchromatographie
 - 3.4.2.3. UV/VIS-Messungen
 - 3.5. Ergebnisse und Diskussion
 - 3.5.1. Ergebnisse der PCDD/PCDF-Analysen
 - 3.5.1.1. Charakterisierung des Emissionsmusters
 - 3.5.1.2. Bewertung der quantitativen Ergebnisse der PCDD/PCDF-Messungen
 - 3.5.2. Ergebnisse der PAH-Messungen
 - 3.5.2.1. Qualitative Bewertung der Ergebnisse - Musterbetrachtung
 - 3.5.2.2. Quantitative Bewertung der Meßergebnisse
 - 3.5.3. Ergebnisse der UV/VIS - Messungen
 - 3.6. Zusammenfassung der Ergebnisse
 - 3.7. Folgerungen

- 4. Vorbereitende Untersuchungen zum Nachweis von PCDD/PCDF in der Atmosphäre
 - 4.1. Einleitung
 - 4.2. Probenahme zur Messung von PCDD/PCDF in Luft/Luftstaub
 - 4.3. Probeaufarbeitung
 - 4.4. Apparative Analytik
 - 4.5. Erste Ergebnisse

- 5. Literatur

0. Vorbemerkung

An das Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH wurde vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz des Landes Sachsen-Anhalt der Forschungsauftrag "Vorkommen und Transfer von Dioxinen und Schwermetallen im Raum Merseburg, Lützen, Naumburg, Zeitz" vergeben. Die Arbeiten wurden unmittelbar nach der Unterzeichnung des Vertrages zwischen dem Land Sachsen-Anhalt und dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH am 03.11.1992 begonnen und fanden am 03.11.1994 mit dem vorliegenden Bericht ihren Abschluß. Sie erfolgten in ständiger Zusammenarbeit und enger Verbindung mit dem Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt (LAU) Halle.

Wesentliche Ergebnisse des in der Folge entstandenen Berichtes fanden Eingang in den für dieses Gebiet erstellten Luftreinhalteplan, in dem festgelegt ist, nach welchen Maßgaben die Überwachung der Luftverunreinigungen mit Hilfe von Immissionsmessungen und Wirkungsuntersuchungen vorzunehmen ist.

1. Einleitung

Gegenstand der Untersuchungen des vorliegenden Forschungsauftrages sind zwei Klassen von Umweltchemikalien; polychlorierte Dibenzodioxine und -furan (PCDD/F) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) als Vertreter organischer Umweltschadstoffe bzw. Schwermetalle als Repräsentanten anorganischer Umweltschadstoffe. Beide Verbindungsklassen zeichnen sich durch eine hohe ökotoxikologische Relevanz aus, auch wenn sie sich bezüglich ihres Wirkmechanismus' erheblich unterscheiden.

Ziel des Forschungsauftrages ist eine umfassende Bestandsaufnahme, in welchem Maße die genannten Schadstoffe das durch die Eckpunkte Merseburg, Lützen, Naumburg und Zeitz begrenzte Untersuchungsgebiet belasten, und wie sie sich auf die einzelnen Probed Medien, wie "bulk"-Deposition, Böden und Nutzpflanzen verteilen.

Den Untersuchungen liegt folgende Verfahrensweise zugrunde:

Zunächst wurden Betrachtungen zur Herkunft der Schadstoffe angestellt. Dabei wurden zwei Aspekte berücksichtigt;

- erstens, die Erfassung von externen Informationen über potentielle Emittenten im Untersuchungsgebiet (Auflistung vom Staatlichen Amt für Umweltschutz - STAU bzw. vom Bergamt in Halle, siehe Punkt 2.2.1.),
- zweitens, eigene Messungen zu einer bisher nur wenig untersuchten Emissionsquelle von PCDD/F, der Hausbrandemission auf der Basis von Braunkohlenbriketts, die besonders für die neuen Bundesländer von Bedeutung ist.

An die Emissionsbetrachtungen schlossen sich Untersuchungen zur Immission bzw. zum Transportverhalten der Schadstoffe an. Stellvertretend dafür wurden sowohl PCDD/F- als auch Schwermetallgehalte der Deposition in

ihrer jahreszeitlichen Abhängigkeit bestimmt. Für zusätzliche Immissionsuntersuchungen (Messungen von PCDD/F in Luft bzw. Luftstaub) wurden die probenahme- und meßtechnischen Voraussetzungen geschaffen. Als logische Fortsetzung der Depositionsmessungen wurden die Böden der jeweiligen Standorte als Schadstoffsenken bezüglich ihres PCDD/F- und Schwermetallgehaltes untersucht. Um die Verbindung zur Nahrungskette des Menschen herzustellen, wurden PCDD/F-Analysen von Grünkohlproben und Schwermetallanalysen von verschiedenen Kulturen durchgeführt.

2. Untersuchungen zu Deposition, Bodenbelastung und Schadstoffbelastung von Nutzpflanzen

2.1. Material und Methoden

2.1.1. Lage der Meßpunkte

In Abstimmung mit dem Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt (LAU) sind im UG 10 sechs Meßpunkte eingerichtet worden. Die Auswahl erfolgte unter Berücksichtigung traditioneller und aktueller Belastungsaspekte. Bei der Meßplatzauswahl wurden folgende Informationen zugrunde gelegt:

- Angaben des LAU über bereits installierte Meßeinrichtungen (z.B. 9 stationäre Meßstellen zur Untersuchung von Schwebstäuben und 35 Standorte für biologische Untersuchungen)
- Aufstellung der aktuellen Emittenten und ihrer Emissionen im Untersuchungsgebiet durch das Staatliche Amt für Umweltschutz/Halle
- Konsultation mit der Immissionsbeauftragten des Bergamtes

Im Ergebnis dieser Angaben wurden die in Abb. 1 dargestellten Meßstandorte für die vorgesehenen Untersuchungen ausgewählt.

Der Standort **Könderitz (1)** liegt ca. 2 km in nordöstlicher Richtung vom Hydrierwerk Zeitz entfernt, das noch 1991 einen der emissionsrelevantesten Betriebe im Untersuchungsgebiet darstellte. Hier befinden sich gleichermaßen eine Biomeßstation und eine stationäre Meßstelle für Schwebstaubuntersuchungen des LAU.

Der Standort **Zeitz/Gartenanlage (2)** befindet sich im Auengebiet der Weißen Elster im Norden der Ortslage Zeitz. Eine Immissionsbeeinflussung durch das Stadtgebiet und das Hydrierwerk erfolgt insbesondere bei südwestlichen und nordöstlichen Winden.

Am Rande des Tagebaugebietes Profen liegt der Meßstandort **Hohenmölsen (3)** in teilweise unmittelbarer Nachbarschaft zu Kraftwerken, Großfeuerungsanlagen und Brikettfabriken (Deuben, Wähltitz, Bösau). Im braunkohlebeheizten Wohngebiet von Hohenmölsen befinden sich ebenfalls eine Bio- und eine Staubmeßstation.

In der Ortslage von Weißenfels sind die Meßstandorte **Weißenfels/Schleuse (4)** und **Weißenfels Hang (5)** gelegen. Der Standort Nr. 4 ist aufgrund seiner Lage im Talkessel der Ortslage hinsichtlich der Schadstoffbelastung stark exponiert, während sich der Standort Nr. 5 am südöstlichen relativ hoch gelegenen Stadtrand befindet. In Weißenfels sind gleichermaßen Staub- (City und Umspannwerk) und Biomeßstationen (Weißenfels-Südstadt, Weißenfels-Zentrum, Weißenfels-Nordost) installiert.

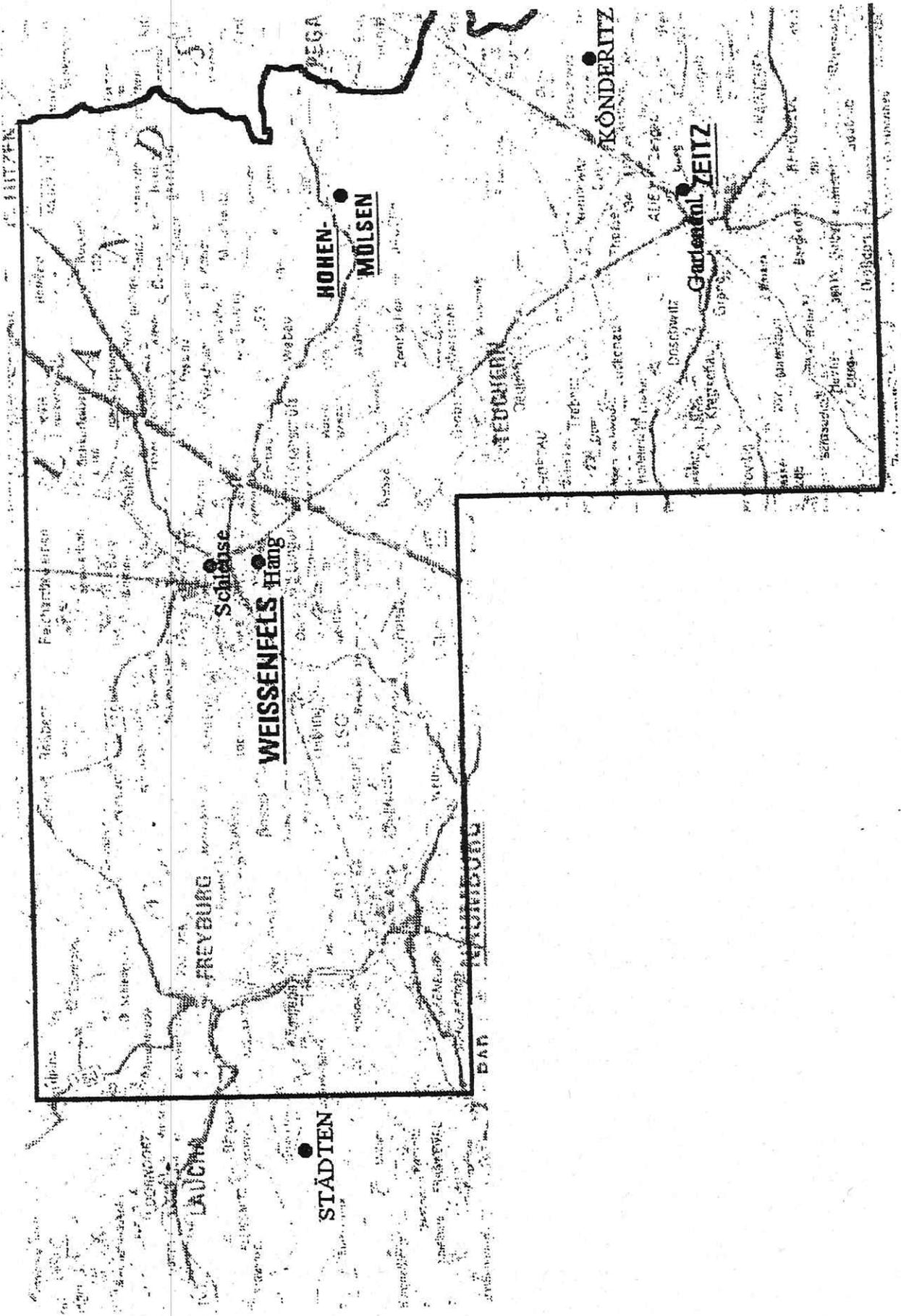


Abb. 1: Lage der Standorte im Untersuchungsgebiet

Der Standort **Städten (6)** ca. 8 km südöstlich von Freyburg gelegen, wurde als Referenzstandort ausgewählt. Auch an diesem Standort sind die o.g. Staub- und Biomeßeinrichtungen installiert worden.

2.1.2. Feldmethoden

An den beschriebenen Meßpunkten wurden unterschiedliche Meßeinrichtungen zur Erfassung von Depositionen installiert. Darüber hinaus wurden standardisierte Graskulturen sowie weitere Gefäßkulturen (Mangold, Grünkohl) eingesetzt. Das Ziel dieser Untersuchungen war es, sowohl eine mögliche räumliche Differenzierung aufgrund der Luftbelastung mit Schadstoffen zu erkennen als auch die Belastungssituation der am Ort wachsenden verschiedenen Pflanzenarten zu erfassen. Bestimmt wurden Dioxine und Furane sowie ausgewählte Schwermetalle.

2.1.2.1. Depositionsmessungen

Zur Messung der Deposition luftgetragener anorganischer Stoffe wurden an den o.g. Standorten bulk-Sammler installiert, d.h. es wurden die nasse und ein nicht näher bestimmbarer Anteil der trockenen Deposition erfaßt. Darüber hinaus wurden - was sonst bei Untersuchungen von bulk-Depositionen nicht üblich ist - die unlöslichen Staubanteile abgetrennt und in die Betrachtung einbezogen. Die Konstruktion ist der von der LÖLF Nordrhein-Westfalen eingesetzten Sammler ähnlich (BLOCK, BARTELS (1985)).

Der Sammler besteht aus einer Polyethylenflasche mit aufgeschraubtem Polyethylenrichter, der durch das Abtrennen des Bodens eines 10-l-PE-Ballons entstanden ist. Als Ständer dient ein in die Erde eingelassenes handelsübliches Plastikrohr. Die Ausbringhöhe des Sammlers beträgt 1m über Flur. Vorteilhaft sind die relativ große Auffangfläche (314 cm²), die leichte Trennung von Trichter und Sammelgefäß, die licht- und z.T. auch wärmeisolierende Platzierung der Sammelflasche im Plastikrohr und der weitgehende Verdunstungs- und Verschmutzungsschutz durch die enge Trichteröffnung mit eingespanntem PE-Netz. Um zu verhindern, daß an der Trichterwand ablaufendes Niederschlagswasser in die Sammelflasche gelangt (nicht reproduzierbare Fehler bei der Wassermengenbestimmung!), wurden die Trichter außen mit einer Plastikfolie beklebt, die das ablaufende Wasser zur Außenseite des Standrohres führt, ohne den Sammelbetrieb zu stören. Auf das Anbringen von Vogelschutzringen, wie es bei derartigen Sammlern häufig geschieht, wurde verzichtet.

Zur Untersuchung der nassen Deposition anorganischer Komponenten wurden an den Standorten 4,5,6 noch zusätzlich automatisch arbeitende wet-only-Sammler aufgestellt. Das Prinzip dieser Sammler beruht darauf, daß das Auffanggerät (PE, 5 l, 0,1m² Oberfläche) nur während der Niederschlagsperioden geöffnet wird und sonst geschlossen ist, um Staubeinträge zu vermeiden.

Als Sammelzyklus wurde ein Zeitraum von 14 Tagen gewählt. Das Material wurde anschließend zu Monatsproben vereinigt.

Der der Untersuchung zugrunde liegende Expositionszeitraum der bulk-Sammler erstreckte sich vom 02.06.1993 - 07.06.1994. Die Expositionszeiten der wet-only-Sammler waren entsprechend ihrer Installation verschieden.

Für die Bestimmung organischer Inhaltsstoffe in den Depositionen wurden - wegen möglicher Wechselwirkungen mit dem Behältermaterial - bulk-Sammler aus Edelstahl mit relativ großer Oberfläche (ca. 710 cm²) installiert. Die Probenahme wurde zunächst mit einem bulk-Sammler innerhalb eines 4-wöchigen Sammelzyklus realisiert. Nach der Messung und Auswertung der ersten Proben zeigte es sich, daß die PCDD/F-Depositionsrate niedriger lag als erwartet und

daß die Mehrzahl der Meßwerte für die 2,3,7,8-substituierten Kongenere unterhalb der Nachweisgrenze lag. Aus diesem Grund wurde die Anzahl der Sammelgefäße an den Standorten 1, 2, 4 und 6 auf jeweils drei erhöht. Die Standorte 3 und 5 konnten ab November 1993 nicht mehr beprobt werden, da nicht genügend Sammelgefäße zur Verfügung standen und ein Nachkauf nicht möglich war. Die exakten Sammelzeiträume sind den Tabellen A1 bis A4 des Anhangs zu entnehmen.

2.1.2.2. Gefäßkulturen

Das Verfahren der standardisierten Gefäßkultur nach VDI-Richtlinie 3792 ist ein bewährter Indikator für die Immissions-Wirkdosis luftgetragener Schadstoffe auf die Vegetation. Es beruht auf der Exposition vorgezogener Graskulturen (*Lolium multiflorum*-Welsches Weidelgras) unabhängig von den jeweiligen Standortbedingungen, wie Bodenverhältnisse, Art des Pflanzenbewuchses und anderes. Diese Kulturen werden über Saugstreifen aus einem Behälter mit Wasser versorgt. Saatgut, Anzucht, Kulturerde, Nährlösung und Expositionsdauer sind standardisiert, wodurch eine gute Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit gewährleistet ist. Sowohl zeitliche als auch räumliche Veränderungen der Belastung durch Immissionen lassen sich gut verfolgen. Für unsere Untersuchungen verwendeten wir das von VETTER et al. (1984) vereinfachte Verfahren.

Zusätzlich zu den Gefäßen mit relativ unbelasteter einheitlicher Kulturerde (Einheitsboden) wurden an den 6 Meßpunkten Gefäße mit dem jeweiligen Standortboden aufgestellt. Diese Anordnung bot die Möglichkeit, parallel zum Nachweis der Belastung der Pflanzen über die Luft auch die Gesamtbelastung (Luft und Boden) zu erfassen.

In Ergänzung zum Weidelgras wurden zur Messung der Schwermetallimmissionen Mangold und Grünkohl als zusätzliche Testpflanzen herangezogen. Letzterer diente auch zum Nachweis von PCDD/PCDF.

Grünkohl (*Brassica*) eignet sich aufgrund der großen Blattoberfläche für die Schwermetallbestimmung und aufgrund der ausgeprägten Wachsschicht insbesondere als Bioindikator zur wirkungsbezogenen Ermittlung der Luftbelastung durch organische Schadstoffe. Aufgrund seiner besonderen Frosthärte ist ein Abernten auch im Winter möglich. Mangold ist ein Vertreter der Blattgemüse und soll beispielhaft für im UG 10 angebautes Blattgemüse betrachtet werden. Er wird ähnlich wie Spinat verwertet und ist wie dieser ein guter Akkumulator für Schwermetalle.

Die Exposition der einzelnen Kulturen erfolgte in folgenden Zeiträumen:

Pflanze	Expositionszeit	Expositionsdauer
Gras	02.06. - 13.10.93	jeweils 2 Wochen
Mangold	02.06. - 07.07.93	5 Wochen
	02.06. - 04.08.93	9 Wochen
Grünkohl	23.06. - 18.08.93	8 Wochen
	13.10. - 24.11.93	6 Wochen

Die Weidelgraskulturen wurden im oben angegebenen Zeitraum 14-tägig beprobt, wobei jeweils 2 Proben zu einer Sammelprobe vereinigt und ein mittlerer Analysenwert gebildet wurde.

Der im Herbst exponierte Grünkohl wurde aufgrund des starken Frostes, dem die Gefäßkulturen im November ausgesetzt waren, bereits nach 6 statt nach 8 Wochen geerntet.

2.1.2.3. Bodenprobenahme

Die Entnahme der für die Untersuchungen benötigten Bodenproben erfolgte entsprechend der im Methodenbuch I des Handbuches der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik beschriebenen Richtlinien, d.h. es wurden Mischproben aus ca. 15 Einzelproben aus einer Tiefe von 0-30 cm und von einer Fläche von etwa 100 m² zu einer Sammelprobe vereinigt.

Dabei wurden Ackerböden (Standorte 1, 3 und 6) und bewirtschaftete Böden aus Gärten (Standorte 2, 4 und 5) beprobt. Die Probenahme erfolgte im März 1993.

2.1.3. Analytik der organischen Komponenten

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsauftrages wurden 5 verschiedene Probemedien bezüglich ihres Gehaltes an polychlorierten Dibenzodioxinen bzw. -furanen (PCDD/F) untersucht:

- Depositionsproben (atmosphärische "bulk"-Deposition)
- Pflanzenproben (Grünkohl-Gefäßkulturen)
- Bodenproben
- Luft/Luftstaubproben
- Rauchgasproben (Hausbrandemission)

Aufgrund ihrer Ähnlichkeit hinsichtlich der analytischen Methodik werden die Depositions-, Boden- und Grünkohlproben zusammengefaßt in diesem Kapitel behandelt, währenddessen die Analytik der Rauchgas- bzw. Luft/Luftstaubproben gesondert im Kapitel 3 und 4 beschrieben wird.

Der Qualitätssicherung wurden die in der VDI-Richtlinie 3499 beschriebenen Anforderungen zugrundegelegt.

2.1.3.1. Probenaufarbeitung

Allgemeines:

Zur Aufarbeitung der oben aufgeführten Probemedien für die PCDD/F-Analyse existieren keine Standardvorschriften. Unter Berücksichtigung zahlreich vorhandener Literaturstellen sowie eigener Erfahrungswerte wurde eine geeignete Aufarbeitungsprozedur erstellt.

Die Boden- und Pflanzenproben wurden bis zu ihrer Aufarbeitung in unserem Labor im getrocknetem Zustand und in dunklen Glasgefäßen im Kühlschrank gelagert. Konnten die Depositionsproben nicht sofort aufgearbeitet werden, erfolgte eine Zwischenlagerung der Toluolextrakte in gekühlter Form.

Das eigentliche clean-up der Proben bestand in einer mehrstufigen flüssigchromatographischen Behandlung. Im Verlaufe dieses Prozesses wurden zum einen die Probeextrakte von störenden Matrixbestandteilen befreit und zum anderen die Zielverbindungen (PCDD/F) angereichert. Die einzelnen Schritte dieser Prozedur, mit ihren Unterschieden für die einzelnen Probearten, sind in Abbildung 2 dargestellt. Das Kernstück stellt die Flüssigchromatographie an superaktivem Aluminiumoxid dar. Dieses Verfahren ist die Methode der Wahl, um unpolare

Begleitsubstanzen, die die massenspektrometrische Detektion stören können (z.B. polychlorierte Biphenyle), von den etwas stärker polaren PCDD/F abzutrennen.

Für die einzelnen Stufen des clean-up wurden die Wiederfindungsraten der 2,3,7,8-substituierten Kongenere bestimmt und nötigenfalls die Arbeitsschritte optimiert.

Nachfolgend aufgeführt sind einige Details, die für die verschiedenen Probemedien spezifisch sind:

Depositionsproben:

Nach der Filtration der Probe zur Abtrennung des Staubanteils wurde die wäßrige Phase mit Toluol extrahiert. Der erhaltene Extrakt diente zur Soxhletextraktion des getrockneten Staubes. Vor der Extraktion des Staubes wurde den Proben ein interner Standard zugesetzt.

Bodenproben

Die Bodenproben wurden durch Gefriertrocknung in einen lagerfähigen Zustand überführt. Zur Bestimmung der organischen Schadstoffe wurde nur der durch Sieben gewonnene Feinboden (< 2 mm) zur Analyse herangezogen. Eine exakt eingewogene Menge des Feinbodens wurde nach Zugabe des internen Standards im Soxhlet extrahiert.

Pflanzenproben

Die Grünkohlproben wurden zunächst zerkleinert, dann gefriergetrocknet und bis zu ihrer Aufarbeitung kühl und dunkel gelagert.

Die Pflanzenprobe wurde mit einer definierten Menge des inneren Standards versetzt, mit Toluol soxhletextrahiert und entsprechend des umseitig abgebildeten Schemas aufgearbeitet.

Schema des clean-up

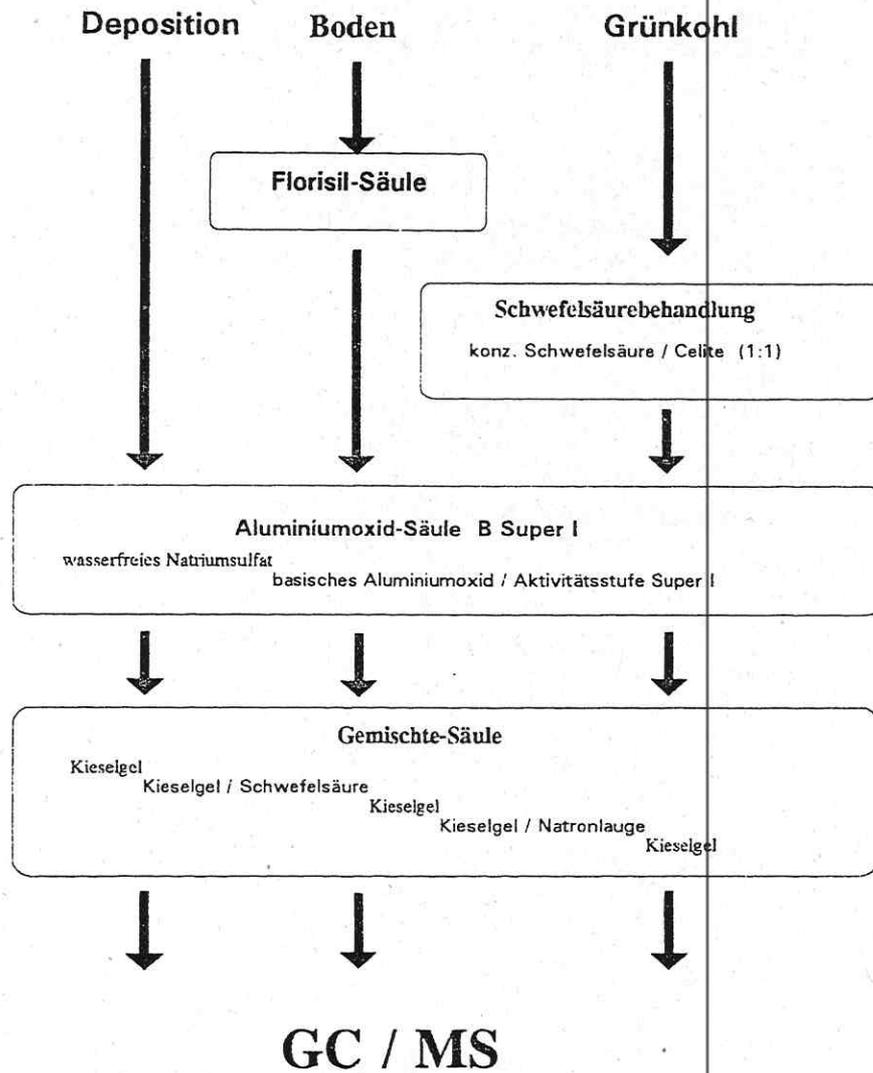


Abb.2: Schema des verwendeten clean up.

2.1.3.2. Apparative Meßmethoden

Die Probenaufarbeitung liefert einen Toluolextrakt, dem, kurz vor der eigentlichen Messung, ein ^{13}C -markierter Standard (1,2,3,4- $^{13}\text{C}_6$ -TCDD) zur Bestimmung der Wiederfindungsrate zugesetzt wird. Eingeengt auf ein Volumen von wenigen Mikrolitern, wurde der Extrakt der HRGC/HRMS (hochauflösende Gaschromatographie in Kombination mit hochauflösender Massenspektrometrie) zugeführt.

2.1.3.2.1. Gaschromatographie

Alle Pflanzen-, Depositions- und Bodenproben wurden an einer Kapillarsäule mit relativ unpolarer stationärer Phase (5% Phenyl-, 95% Methylpolysiloxan, DB5 Fa. J&W Scientific, Fisons) chromatographiert. Da es sowohl Argumente für als auch gegen die alleinige Verwendung dieser Kapillarsäule gibt, soll die getroffene Auswahl nachfolgend kurz diskutiert werden:

Berücksichtigt man die Expositionsdauer, die wirksame Sammeloberfläche der Bulksammler sowie des Grünkohls (Blattoberfläche) und die durchschnittliche atmosphärische Deposition, so ergibt sich ein PCDD/F-Gehalt der Proben, der sich nahe der Nachweisgrenze des analytischen Meßverfahrens (HRGC/HRMS) bewegt. Es ist daher eine Optimierung des Verfahrens zugunsten der Nachweisstärke und Empfindlichkeit dieser Meßmethode angezeigt. In Bezug auf die Gaschromatographie bedeutet dies, daß eine Trennkapillare mit geringem Säulenbluten und möglichst vernachlässigbaren Analytverlusten durch Adsorptionseffekte, Zersetzungseffekte etc. verwendet werden muß. Beide Voraussetzungen erfüllt die ausgewählte unpolare Kapillarsäule in excellenter Weise, insbesondere im Vergleich zu den alternativ anwendbaren polaren Trennphasen.

Besonders bedeutsam ist dies für die Analyse von Proben, deren PCDD/F-Gehalt thermischen Ursprungs ist (trifft für Pflanzen und Depositionsproben zu), da hier die hepta- und octachlorierten PCDD/F das Homologenmuster dominieren und deshalb im Falle von Messungen nahe der Nachweisgrenze als Leitverbindungen für die Gesamtbelastung gelten können und sicher erfaßt werden müssen.

Diese Vorteile kompensieren den Nachteil dieser Trennphase, daß nicht alle 2,3,7,8-substituierten Kongenere von den übrigen PCDD/F einer Homologengruppe getrennt werden können. Demzufolge kann auch eine Bewertung der PCDD/F-Belastung auf der Basis von toxischen Äquivalenzfaktoren nur in eingeschränktem Maße vorgenommen werden.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit, insbesondere der Massespuren der Chromatogramme, die für eine Abschätzung des Transferverhaltens von Bedeutung sein können, wurden auch die Bodenproben mit einer DB-5-Säule vermessen.

Die gaschromatographische Trennung erfolgte unter den folgenden Bedingungen:

Gaschromatograph:	HP 5890 II
Trägergas:	Helium, Säulenvordruck 100 kPa
Injektorvolumen und -temperatur:	1 µl splitless, 290 C
Kapillarsäulen:	DB-5, Fa. J&W Scientific
Temperaturprogramm:	Anfangstemperatur 90 C, 3 min isotherm, mit 20 C/min auf 200 C, 15 min isotherm, mit 4 C/min auf 250 C, 6 min isotherm, mit 3 C/min auf 290 C
Transferlinetemperatur:	290 C

2.1.3.2.2. Massenspektrometrie:

Für die Detektion der gaschromatographisch getrennten Verbindungen wurde eine spezielle Technik der Massenspektrometrie angewandt (Scanmodus MID), bei der nur die jeweils zwei intensivsten Ionen des Chlor-Isotopenmusters der Molekülionen des Analyten und des internen Standards simultan aufgezeichnet werden. Die wichtigsten massenspektrometrischen Parameter sind nachfolgend aufgelistet:

Massenspektrometer:	Finnigan MAT 95
Ionenerzeugung:	Elektronenstoßionisation 70eV
Auflösung:	8000 - 10000, statisch
Scanmodus:	MID (Multiple Ion Detection)

2.1.3.2.3 Identifizierung und Quantifizierung:

Die gaschromatographischen Peaks galten nur dann als identifiziert (PCDD/F) und wurden zur Quantifizierung herangezogen, wenn die folgenden Kriterien erfüllt waren:

1. Das Signal-Rausch-Verhältnis muß größer als 3 sein.
2. Die Retentionszeiten müssen innerhalb der vorgesehenen chromatographischen Fenster liegen.
3. Die simultane Aufzeichnung von 2 Massespuren des Isotopenmusters der Molekülionen einer Verbindung muß gegeben sein.
4. Deren relatives Peakverhältnis darf nicht mehr als $\pm 15\%$ vom theoretischen Wert abweichen.
5. Die Wiederfindungsrate, berechnet aus dem Peakverhältnis $^{13}\text{C}_{12-1,2,3,7,8,9}\text{-HxCDD}/^{13}\text{C}_{6-1,2,3,4}\text{-TCDD}$ muß mindestens 60% betragen.

Die Quantifizierung erfolgte anhand einer bekannten Menge eines internen Standards, die vor der Extraktion zur Probe hinzugegeben wurde. Der interne Standard besteht aus einer Mischung $^{13}\text{C}_{12}$ -markierter Verbindungen, die für die tetra- bis octachlorierten Dibenzodioxine und -furanen je ein Kongener enthält. Es gilt die Annahme, daß der Verlust aller Isomere eines Chlorierungsgrades während der Aufarbeitung gleich ist und dem des ^{13}C -markierten Standards entspricht. Das heißt, selektive Verluste einzelner Isomere werden nicht berücksichtigt. Die Bestimmung der Wiederfindungsrate dient der Überprüfung des Gesamtverfahrens. Bei kleinem Signal-Rausch-Verhältnis (<20) wurde die Peakhöhen- der Peakflächenauswertung vorgezogen.

2.1.4. Analytik der anorganischen Komponenten

2.1.4.1. Probenaufarbeitung

Die 14-tägig gesammelten bulk- und wet-only-Proben wurden über Celluloseacetatfilter (Porenweite $0.45\mu\text{m}$) druckfiltriert und die Filtrate anschließend zu Monatsproben vereinigt. Anschließend wurden die Filtrate und die Filter getrennt weiterbehandelt. Zur Bestimmung der Kationen (außer NH_4) wurde ein aliquoter Teil der Filtrate mit $0,5\text{ml}$ konzentrierter $\text{HNO}_3/100\text{ml}$ Lösung angesäuert. Die Bestimmung der Anionen und des Ammoniums erfolgte aus der unstabilierten Filtratprobe.

Die Filter wurden luftgetrocknet, mit $0,5\text{ml H}_2\text{O}_2$ und 5ml konzentrierter HNO_3 versetzt und in der Mikrowelle in zwei Schritten aufgeschlossen. Dabei wurden vor dem 3. Aufschlussschritt weitere 5ml konz. HNO_3 zugesetzt. Aus den Staubaufschlüssen wurden anschließend die in Tab. 1 ausgewiesenen Kationen bestimmt.

Das zu Beginn der Untersuchung gewonnene Bodenmaterial wurde luftgetrocknet und staubfein gemörsert. Jeweils 0.5 g Boden wurden mit 5 ml konzentrierter HNO_3 und 5 ml bidestilliertem Wasser in der Mikrowelle aufgeschlossen.

Das Pflanzenmaterial wurde bei 60°C im Umlufttrockenschrank getrocknet und anschließend mit einer Ultrazentrifugalmühle (titanbeschichtete Messer!) zerkleinert. Frühere Vergleiche zwischen den üblichen Naß- und Mikrowellenaufschlüssen ergaben akzeptable Übereinstimmungen, so daß derzeit generell der Mikrowellenaufschluß genutzt wird. Dafür wurden $0,5\text{g}$ Substanz mit 5ml konz. HNO_3 und $0,5\text{ ml H}_2\text{O}_2$ eingesetzt.

2.1.4.2. Analysenmethoden

Sowohl die Filtrate als auch die Aufschlüsse wurden auf die in Tabelle 1 aufgeführten Parameter mit den ebenfalls aufgeführten Methoden untersucht. Zur Charakterisierung der eingesetzten Böden wurden zu Beginn der Untersuchungen Grundparameter und ausgewählte Schwermetalle bestimmt. Die entsprechenden Bodenkennwerte befinden sich in Tabelle 2.

Tab. 1: Parameterspektrum und Analysenmethoden

Medium	Parameter	Einheit	Methode
Filtrate der Depositions- proben	SO ₄ , NO ₃	mg/l	Ionenchromatographie DIN 38405 - D 19
	NH ₄	mg/l	Photometrie DIN 38406 - E5 - 1
	Ca, Mg, Fe, Mn,	mg/l	ICP-AES
	Ni, Zn, Cu		
	Pb, Cd	µg/l	ETA-AAS
Staubauf- schlüsse	Ca, Mg, Fe, Mn,	mg/l	ICP-AES
	Ni, Zn, Cu		
	Pb, Cd	µg/l	ETA-AAS
Pflanzenauf- schlüsse	Zn	mg/kg TS	ICP-AES
	Cu		EDX-RFA
	Pb, Cd		ETA-AAS
	Hg		AAS (Kaltdampf-Hydrid-Technik)
Boden/Boden- aufschlüsse	pH		Potentiometrie (KCl)
	Korngrößen	%	Schlämmanalyse
	C _t	%	trockene Verbrennung nach STRÖHLEIN
	N _t	%	Kjeldahl-Aufschluß
	Zn	mg/kg	Flammen-AAS
	Cu	lutro.	EDX-RFA
	Pb, Cd	Boden	ETA-AAS
	Hg		AAS (Kaltdampf-Hydrid-Technik)

Tab. 2: Bodenkennwerte der eingesetzten Böden

Boden	pH	Sand	Schluff	Ton	C _t	N _t
Könderitz	7,7	38,52	45,99	14,49	3,61	0,20
Zeitl./Gartenanl.	7,7	50,16	41,08	8,76	6,25	0,22
Hohenmölsen	6,9	2,65	73,91	23,44	1,74	0,15
Weißenf./Schleuse	7,2	65,50	19,53	14,98	3,13	0,27
Weißenf./Hang	7,2	59,74	22,09	18,16	2,54	0,22
Städten	7,6	3,90	73,61	22,49	1,76	0,13
Einheitsboden	7,5	8,42	85,00	26,97	1,65	0,16

2.2. Ergebnisse und Diskussion

2.2.1. Charakterisierung der Deposition im Untersuchungsgebiet

2.2.1.1. Meteorologische Verhältnisse

Da sowohl die Schadstoffkonzentration/-verteilung als auch deren Deposition von den jeweils herrschenden meteorologischen Bedingungen abhängen, soll zunächst auf die meteorologischen Verhältnisse während des Untersuchungszeitraumes (Juni 1993 bis Mai 1994) kurz eingegangen werden.

Herangezogen wurden zum einen Monatsmittel der Lufttemperatur und Monatssummen der Niederschläge an den Stationen Weißenfels und Zeitz und zum anderen Daten über Windverhältnisse der Station Leipzig-Schkeuditz (DWD, Luftreinhalteplan Sachsen-Anhalt, 1994).

Es zeigte sich, daß die Monatsmittel der Lufttemperatur an der Station Weißenfels vom Juni bis Oktober um ca. 1 K bzw. 5 K im November unter dem langjährigen Mittel (1951-1980) lagen und ab Dezember, mit Ausnahme des Monats Februar 1994, etwa 2 K oberhalb des langjährigen Mittels blieben. Im Mai 1994 bewegte sich die Lufttemperatur im Bereich des langjährigen Mittels. Ein ähnlicher Verlauf der Monatsmitteltemperaturen wurde auch an der Station Zeitz registriert, wobei auffiel, daß die Lufttemperaturen insgesamt an dieser Station um ca. 0.6 K niedriger waren (vgl. Abb. 3).

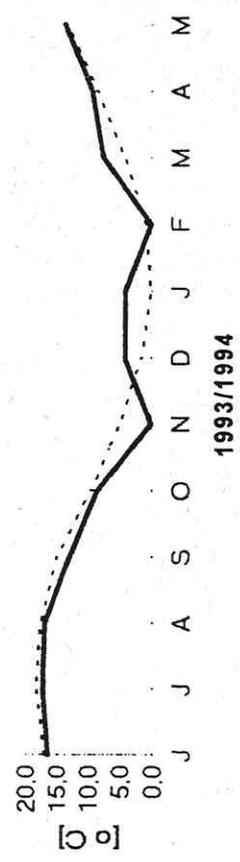
Gegenüber den langjährigen mittleren Monatssummen der Niederschläge (1951-1980) wurden im Untersuchungszeitraum mit Ausnahme der Monate August und Oktober 1993 sowie Januar, Februar 1994 deutlich höhere Niederschlagsmengen gemessen. Wiederum bestätigt sich ein ähnlicher zeitlicher Verlauf an den beiden Meßstationen. Die ermittelten Monatssummen der Niederschläge lagen an der Station Zeitz im Mittel über den gesamten Untersuchungszeitraum um etwa 100 mm höher als an der Station Weißenfels (s. Abb. 4). Die mit den bulk-Sammlern aufgefangenen Niederschlagsmengen stimmten mit den vom DWD ermittelten Werten gut überein. Die mittleren Monatssummen bewegten sich während des Untersuchungszeitraumes an den sechs Standorten zwischen 59 und 77 mm. Die niedrigsten Werte wurden in Weißenfels und die höchsten am Standort Städten gemessen.

Während die vertikale Schadstoffverteilung neben den Quellbedingungen hauptsächlich von Temperaturschichtungen bestimmt wird, sind für die horizontale Verbreitung vor allem die Windverhältnisse maßgebend, die ihrerseits sowohl von orographischen als auch thermischen Bedingungen abhängig sind. Nach Angaben des Luftreinhalteplanes Sachsen-Anhalt (1994) werden die Windverhältnisse im Untersuchungsgebiet anhand der Werte von Leipzig-Schkeuditz hinreichend genau wiedergegeben. Angaben zur Windrichtungsverteilung und zur Windstärke sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Über den gesamten Untersuchungszeitraum wehten die Winde überwiegend schwach (2,0 - 3,9 Bf) und bevorzugt aus südwestlichen bis westlichen Richtungen. Während der Monate September bis November 1993 und Februar, März 1994 lieferten auch Winde aus östlichen Richtungen nennenswerte Beiträge. Windstärken > 4.0 Bf (1Bf = 0,3 - 1,5 m/s) wurden nur gelegentlich registriert. Auch Perioden absoluter Windstille traten selten bzw. gar nicht auf.

Weißenfels

— MM l.j. M



Zeit

— MM l.j. M

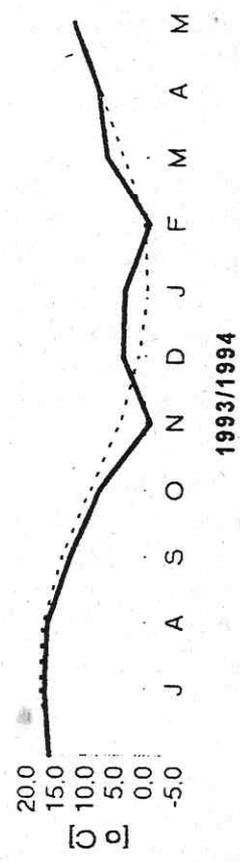
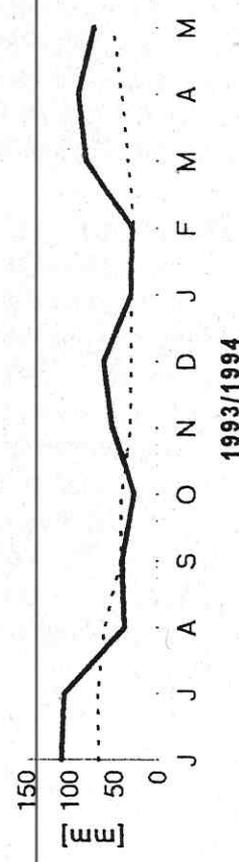


Abb. 3: Monatsmittel der Lufttemperatur im Vergleich zum langjährigen Mittel an den Stationen Weißenfels und Zeit des DWD

Weißenfels

— MS l.j. M



Zeit

— MS l.j. M

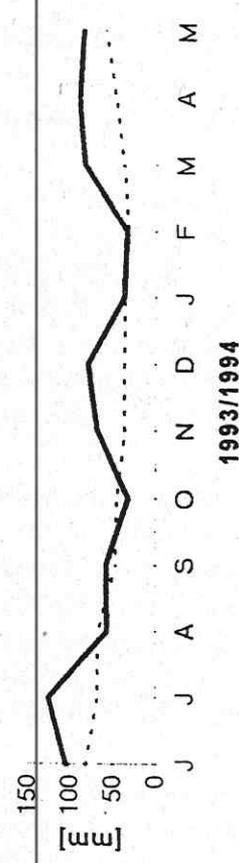


Abb. 4: Mittlere Monatssummen der Niederschläge im Vergleich zum langjährigen Mittel an den Stationen Weißenfels und Zeit des DWD

Tab. 3: Relative Häufigkeit [%] und mittlere monatliche Windstärken [Bf] unterteilt nach Windsektoren während des Zeitraumes: Juni 1993 bis Mai 1994, Leipzig-Schkeuditz, Quelle: Deutscher Wetterdienst

	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW	C
Juni									
%	12,2	11,1	10,0	0,0	1,1	6,7	26,7	22,2	10,0
Bf	2,3	1,9	2,3	0,0	6,0	2,7	3,3	3,1	
Juli									
%	6,5	1,1	4,3	4,3	11,8	24,7	32,3	10,8	4,3
Bf	2,2	1,0	2,0	2,0	2,9	3,0	4,0	3,3	
Aug.									
%	14,0	2,2	8,6	4,3	7,5	21,5	25,8	12,9	3,2
Bf	2,3	2,5	2,4	3,0	2,4	2,8	3,1	3,0	
Sept.									
%	8,9	3,3	21,1	11,1	11,1	22,2	16,7	5,6	0,0
Bf	3,0	2,7	2,7	2,4	2,3	3,5	3,2	3,0	
Okt.									
%	6,5	10,8	21,5	12,9	20,4	16,1	7,5	2,2	2,2
Bf	2,3	3,8	2,6	2,4	2,9	3,6	2,0	2,5	
Nov.									
%	8,9	15,6	24,4	7,8	20,0	7,8	7,8	4,4	3,3
Bf	3,3	2,6	2,3	2,0	2,6	3,0	2,4	2,8	
Dez.									
%	2,2	1,1	0,0	2,2	26,9	45,2	19,4	1,1	2,2
Bf	3,0	2,0	0,0	2,0	3,4	4,2	5,2	3,0	
Jan.									
%	4,3	0,0	4,3	6,5	12,9	40,9	25,8	5,4	0,0
Bf	2,5	0,0	2,0	2,3	3,4	4,1	4,4	2,6	
Feb.									
%	7,1	9,5	34,5	7,1	17,9	8,3	9,5	4,8	1,2
Bf	2,2	2,9	3,3	2,7	2,3	2,4	2,6	2,8	
März									
%	1,1	1,1	2,2	4,3	20,4	34,4	28,0	8,6	0,0
Bf	3,0	2,0	2,5	2,0	2,8	3,7	4,3	3,6	
April									
%	12,2	14,4	13,3	3,3	20,0	14,4	13,3	8,9	0,0
Bf	3,1	2,7	2,2	2,0	2,8	3,3	2,8	2,9	
Mai									
%	16,1	8,6	21,5	9,7	6,5	8,6	14,0	15,1	0,0
Bf	2,7	2,8	3,0	2,3	1,8	2,8	2,8	3,6	

C= Windstille

2.2.1.2. Deposition von PCDD/PCDF

2.2.1.2.1. Stellenwert und Bedeutung der Depositionsmessungen

Die Staubniederschlagsmessung, die mit Hilfe der "bulk"-Sammler durchgeführt wurde, erfaßt die Gesamtdeposition, d.h. die Summe aus trockener und nasser Deposition. Die nasse Deposition spielt jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da es sich bei Dioxinen und Furanen um sehr hydrophobe Verbindungen handelt. Ergebnisse von KOESTER et al. (1993) bzw. REID et al. (1990) besagen, daß der Anteil der nassen Deposition unter 20 % liegt.

In der Atmosphäre liegen PCDD/F überwiegend an Staubpartikel angelagert vor. Messungen von TOWARA et al. (1993) zufolge sind in der Staubfraktion von 0,1 - 1 µm Korngröße 85-91% der PCDD/F enthalten. Die Verweilzeit von Staubpartikeln dieser Größe beträgt nach HÄBERLE et al. (1982) 4 - 40 Tage und ist damit kleiner als die Halbwertszeit von Dioxinen und Furanen. In der Atmosphäre kommt es also nicht zu einer Anreicherung von PCDD/F, wie dies beispielsweise im Boden der Fall ist. Wichtig ist die Schlußfolgerung, die daraus gezogen werden kann: Die Konzentration der PCDD/F in der Atmosphäre wird durch die aktuelle Emission dieser Verbindungen verursacht.

Einschränkend muß hinzugefügt werden, daß durch Depositionsmessungen überproportional Partikel des oberen Korngrößenbereiches erfaßt werden (BÜCHEN et al., 1991). Depositionstäube sind auf ihre Masse bezogen etwa 10 mal weniger mit PCDD/F belastet als Schwebstäube.

Wenn die Verweilzeit der Dioxine durch die Verweilzeit des Staubes bestimmt wird, so ist auch der photochemische Abbau im Zuge der atmosphärischen Selbstreinigung von der Staubsituation in der Atmosphäre abhängig. (RORDORF, 1989 und 1990, GOLDFARB et al. 1991) Der Dampfdruck, das daraus resultierende Sorptionsverhalten und damit schließlich auch der photochemische Abbau hängen vom Chlorierungsgrad der PCDD/F ab.

Nach dem heutigen Stand der Wissenschaft geht man davon aus, daß dem Eintrag von PCDD/F über die Atmosphäre in Böden bzw. in Nutzpflanzen ein sehr großes Gewicht beigemessen werden muß, wie ausführlicher in Arbeiten von BROMAN et al. (1989) oder PRINZ et al. (1990) diskutiert wird.

Aus den bisher durchgeführten Betrachtungen allgemeinerer Art wird ersichtlich, daß Depositionsmessungen als Glied in der Kette von Umweltmessungen die letztendlich bis zum Menschen direkt führt, erhebliche Bedeutung zukommt.

2.2.1.2.2. Qualitative Beurteilung der Meßergebnisse, Musterbetrachtung

Abb. 5a zeigt ein Homologen- bzw. Kongenerenprofil, wie es für Depositionsmessungen typisch ist. (Meßstandort Könderitz, Sammelzeitraum Februar/März 1994)

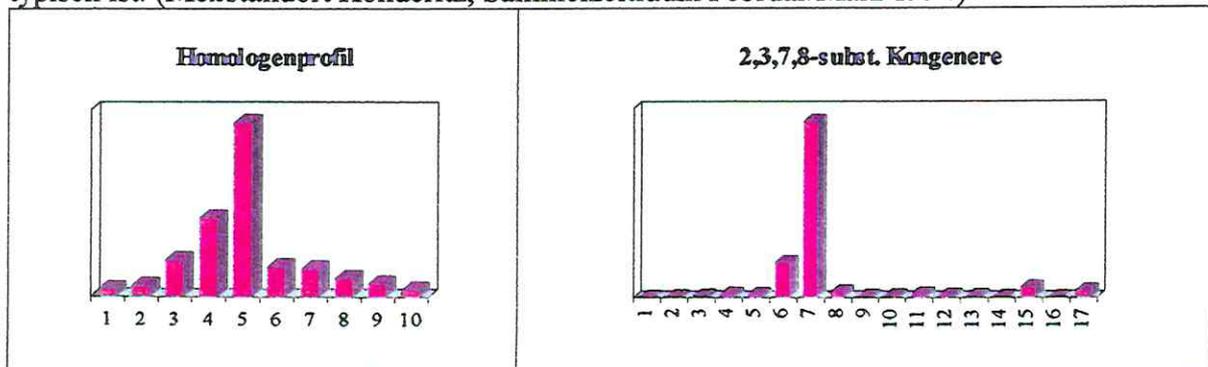


Abb.5a Homologen- und Kongenerenprofil einer Depositionsmessung

Charakteristisch im Homologenprofil ist der exponentielle Anstieg von den tetrachlorierten Dioxinen zum Octachlordibenzodioxin und der eher parabelförmige Abfall von den tetrachlorierten Furanen bis zum Octachlordibenzofuran.

Das Muster der 2,3,7,8-substituierten Kongenere wird von den hepta- bis octachlorierten Verbindungen dominiert.

Beide Profile entsprechen durchaus der Erwartung, wenn man berücksichtigt, daß die niederchlorierten Komponenten in viel stärkerem Maße von der Oberfläche der Staubpartikel verdampfen können als die höherchlorierten Vertreter der PCDD/F.

Wie sich die hier dargestellten Profile gegenüber denen anderer Probemedien verhalten (Emissionsmessungen, Böden, Grünkohl) wird ausführlich unter Punkt 2.2.4. diskutiert.

2.2.1.2.3. Quantitative Bewertung der Meßergebnisse

Die Gesamtkonzentrationen der Depositionen bzw. die in TE ausgedrückten Summenwerte an den 4 beprobten Standorten sind im Interesse einer übersichtlichen Darstellung der Ergebnisse in einer Tabelle (Tab. 4) zusammengefaßt. Wie sich diese Summenwerte aus den Homologenkonzentrationen und den Werten für die 2,3,7,8-substituierten Kongenere zusammensetzen, geht aus den Tabellen A1 bis A5 im Anhang hervor. Vergleicht man die Werte miteinander, so fällt zunächst auf, daß die Depositionskonzentrationen relativ starken Schwankungen unterworfen sind. Dies darf insofern nicht weiter verwundern, als daß die Deposition außer von der Emissionssituation auch von diskontinuierlich auftretenden meteorologischen Faktoren anhängig ist, z.B.:

- Windrichtung und -stärke (vgl. Punkt 2.2.1.1.),
- verschieden intensive vertikale Durchmischung der Atmosphäre (Aufreten von austauscharmen Wetterlagen insbesondere im Winter, siehe Punkt 2.2.1.1.),
- unterschiedlich intensive Sonneneinstrahlung.

Diese Faktoren beeinflussen den photochemischen Dioxinabbau sowie die Ausbreitungsbedingungen und die atmosphärischen Selbstreinigungsprozesse für Staub, deren Zusammenwirken letztendlich mitbestimmend für die Deposition ist.

Aus diesen Argumenten heraus wird auch der in der Abb. 5 gezeigte jahreszeitliche Gang der Deposition verständlich. Die Depositionskonzentrationen sind linear verschoben übereinander dargestellt.

Unterzieht man die erwähnten Schwankungen einer tiefergehenden Betrachtung, so wird deutlich, daß die jahreszeitlichen Differenzen i.a. größer sind als die Schwankungen zwischen den Standorten.

Faßt man die Ergebnisse einer Literaturrecherche zusammen, so kann festgestellt werden, daß die veröffentlichten Werte in einem Bereich von $<1 \text{ pg iTEm}^{-2}\text{d}^{-1}$ bis $200 \text{ pg iTEm}^{-2}\text{d}^{-1}$ variieren. Durchschnittliche Depositionsraten wurden zu 10 bis $30 \text{ iTEm}^{-2}\text{d}^{-1}$ berechnet. (Arbeiten von KURZ et al., BROMAN et al., HIESTER et al., KOESTER et al., LIEBL et al., BÜCHEN et al.) Setzt man die für Könderitz, Zeitz, Weißenfels und Städten bestimmten Werte in Relation dazu, so liegen diese im unteren Bereich der aus der Literatur bekannten Depositionsraten. Eine durchschnittliche Depositionsrate wurde von uns nicht berechnet. Der zur Verfügung stehende Datensatz ist dafür zu klein, die Schwankungen der Einzelwerte hingegen sind zu groß. Ein Vergleich zwischen den einzelnen Standorten auf der Basis von durchschnittlichen Depositionsraten ist deshalb nicht möglich.

Depositionsraten Standort Könderitz						
	Juli/Aug	Aug/Sept	Okt/Nov	Nov/Dez	Dez/Jan	Febr/März
Konzentration in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$	72,68	38,34	301,6	1169,74	215,66	874,65
Konzentration in $\text{pg iTE m}^{-2}\text{d}^{-1}$	0,36	0,55	5,64	25,46	4,74	10,33
Konzentration in $\text{pgTE(BGA)}\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$	0,4	0,51	4,66	27,66	4,35	11,54

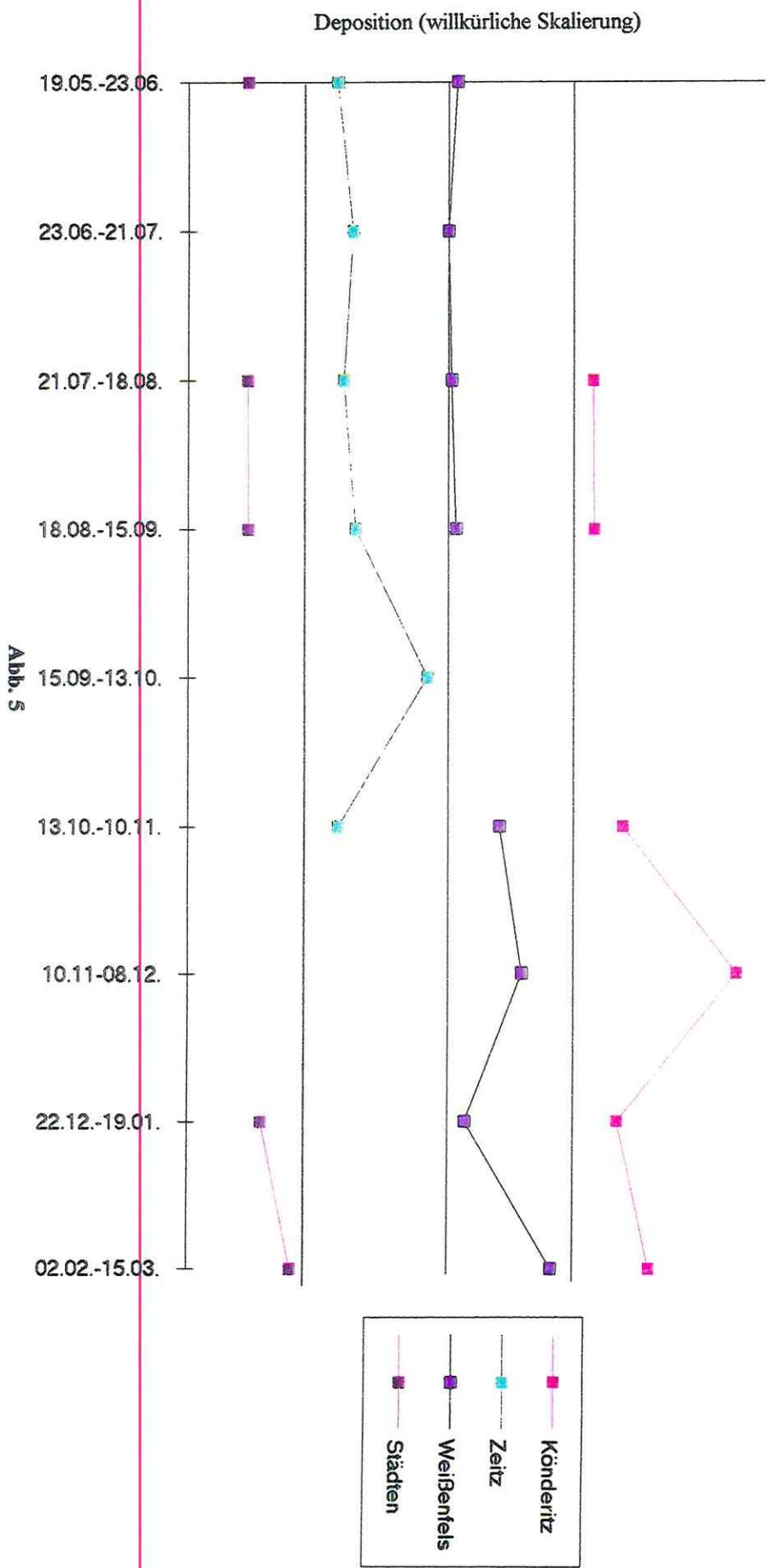
Depositionsraten Standort Zeitz					
	Mai/Juni	Juli/Aug	Aug/Sept	Sept/Okt	Okt/Nov
Konzentration in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$	369,9	336,86	400,34	1222,49	334,13
Konzentration in $\text{pg iTE m}^{-2}\text{d}^{-1}$	5,67	6,75	8,88	21,52	5,93
Konzentration in $\text{pg TE (BGA)}\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$	4,26	4,82	5,67	15,75	5,37

Depositionsraten Standort Weißenfels/Schleuße								
	Mai/Juni	Juni/Juli	Juli/Aug	Aug/Sept	Okt/Nov	Nov/Dez	Dez/Jan	Feb/ März
Konzentration in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$	78,84	10,7	31,06	89,1	425,62	486,32	147,63	750,7
Konzentration in $\text{pg iTE m}^{-2}\text{d}^{-1}$	1,11	0,03	0,58	1,38	9,05	12,88	3,05	24,1
Konzentration in $\text{pg TE(BGA)}\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$	0,9	0,03	0,54	1,09	7,2	12,57	3,02	16,48

Depositionsraten Standort Städten					
	Mai/Juni	Juli/Aug	Aug/Sept	Dez/Jan	Feb/März
Konzentration in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$	22,16	34,49	29,28	129,26	554,34
Konzentration in $\text{pg iTE m}^{-2}\text{d}^{-1}$	0,43	0,33	0,39	2,7	11,65
Konzentration in $\text{pg TE(BGA)}\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$	0,4	0,25	0,36	2,35	10,62

Tab. 4: Depositionsraten der PCDD/PCDF

Jahreszeitlicher Gang der PCDD/F-Deposition 1993/94



Trotz der zu treffenden Einschränkungen lassen sich zusammenfassend aus unseren Messungen die folgenden Ergebnisse und Tendenzen ableiten:

- die PCDD/F-Depositionskonzentration nehmen an keinem der Standorte und zu keinem Zeitpunkt abnorm hohe Werte an, sie sind im Vergleich zu Literaturdaten eher als relativ gering anzusehen,
- die Depositionsraten sind in den Wintermonaten größer als im Sommer,
- die jahreszeitlichen Schwankungen der Depositionskonzentrationen sind größer als die entsprechenden Standortschwankungen.

2.2.1.3. Deposition anorganischer Inhaltsstoffe

2.2.1.3.1. Charakterisierung der Luftbelastung

Hauptverursacher der Luftbelastung mit anorganischen Schadstoffen im UG 10 waren auch während des Untersuchungszeitraumes die kontrollpflichtigen Betriebe mit ca. 95% der Schwefeldioxid- und Staub-/Partikelemissionen sowie ca. 70% der Stickoxidemissionen. Demgegenüber fielen die Emissionen durch Hausbrand (5,3% SO₂, 1,6% Staub, 3,1% NO_x), Kleingewerbe (0% SO₂, 0,3% Staub, 0% NO_x) und Verkehr (0% SO₂, 0,3% Staub) mit Ausnahme eines verkehrsbedingten Anteils von 28% NO_x kaum ins Gewicht. Die Gesamtmengen der Emissionen, aufgeschlüsselt nach Verursachern sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab. 5: Gesamtemissionen UG 10 1992 [t] (Luftreinhalteplan Sachsen-Anhalt, 1994)

	SO ₂	NO _x als NO ₂	Staub/Partikel
Industrie	76166	7375	17350
Verkehr	159	3019	348
Kleingewerbe	0	0,072	62
Hausbrand	4316	337	290
Summe	80641	10731	18050

Laut Immissionsschutzbericht 1992 betragen die ausgewiesenen Emissionssenkungen von 1991 auf 1992 205000 t SO₂, 42900 t Staub und 6100 t NO_x. Zurückgeführt wurden diese Senkungen vor allem auf Stilllegungen weiterer 13 Großfeuerungsanlagen und Produktionsenkungen im genannten Zeitraum. Für 1993 und 1994 wurden im Immissionsschutzbericht 1992 weitere, jedoch deutlich gedämpftere Rückgänge der genannten Emissionen prognostiziert.

Die hochgerechneten und innerhalb einer Massenrelevanzreihe im Luftreinhalteplan Sachsen-Anhalt (1994) ausgewiesenen Schwermetallemissionen waren vergleichsweise sehr gering. Im einzelnen betragen sie für das UG 10 1992:

- 7047 kg Nickelverbindungen,
- 3188 kg Bleiverbindungen,
- 325 kg Quecksilberverbindungen,
- 56 kg Cadmiumverbindungen.

Im allgemeinen werden zur Charakterisierung der Luftbelastung die Konzentrationen der Hauptemissionen in der Luft (z.B. SO₂, NO_x, Schwebstaub [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]) und der Staubbiederschlag [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$] angegeben. Für die Beurteilung der Auswirkungen von Immissionen auf Ökosysteme ist dies jedoch nicht ausreichend.

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten wurden deshalb ausgewählte Inhaltsstoffe von bulk-Depositionen untersucht. Dabei wurden neben den Filtraten der bulk-Deposition, die die nasse Deposition und nicht näher bestimmbare lösliche Anteile der trockenen Deposition (= Staubbiederschlag und in geringem Umfang auch Deposition von Gasen/Partikeln) enthalten, Aufschlüsse der ungelösten Staubanteile herangezogen.

Zusätzlich wurden an drei Standorten wet-only-Sammler eingesetzt, die nur die Niederschlagsdeposition erfassen.

Staubbiederschlag

Die mittleren täglichen Staubbiederschläge bewegten sich im Untersuchungszeitraum zwischen 30,4 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ (Zeitz/Gartenanlage) und 73,8 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ (Könderitz). Daraus ergibt sich ein Gebietsmittel von 42,2 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$. Verglichen mit dem Wert der TA Luft (IW 1 = 350 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$), macht das etwas mehr als 10 % aus. Der höchste überhaupt ermittelte Wert lag mit 118,1 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ebenfalls deutlich unterhalb des Grenzwertes.

Die im Immissionsschutzbericht 1992 und im Luftreinhalteplan Sachsen-Anhalt (1994) ausgewiesenen Staubbiederschläge lagen über den von uns ermittelten Werten. Sie erreichten in den sechs Teilmeßgebieten des UG 10 im Jahresmittel 1992 Beträge zwischen 153 und 199 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ mit Schwankungsbreiten von 82 - 545 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$. Die relativ großen Differenzen sind sehr wahrscheinlich in der unterschiedlichen Bestimmung des Staubbiederschlages begründet.

Bei der Erfassung des Staubbiederschlages mit dem BERGERHOFF-Verfahren, wobei die im Sammelgefäß befindlichen Depositionen eingedampft werden, können die Ergebnisse gegenüber dem "tatsächlichen" Staubbiederschlag z. T. sogar etwas erhöht sein, weil die im Gefäß enthaltene Niederschlagsdeposition mit eingedampft wird.

Bei der Abtrennung des Staubes aus der bulk-Deposition durch Abfiltrieren wird die erhaltene Staubmenge dagegen um die löslichen Anteile vermindert.

Außerdem stellten die für unsere Untersuchungen ausgewählten Standorte nicht die am höchsten belasteten im UG 10 dar (Luftreinhalteplan Sachsen-Anhalt, 1994).

Die Abb. 6 gibt für den Zeitraum von Juni 1993 bis Mai 1994 einen Überblick über die durchschnittlichen Summen des Teiles der mit den bulk-Sammlern erfaßten Inhaltsstoffe der Depositionen, die sowohl in den Filtraten als auch in den Staubaufschlüssen analysiert wurden (Ca, Mg, K, Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), unterteilt in die bulk-Deposition (= nasse Deposition einschließlich der gelösten Staubanteile) und die Staubdeposition (= unlöslichen Staubanteile). Es zeigte sich, daß an allen Standorten die größeren Mengen mit der bulk-Deposition abgelagert werden und die unlöslichen Staubanteile nur etwa ein Fünftel der insgesamt deponierten Mengen ausmachen.

Ausnahmen bildeten die Elemente Eisen und Aluminium, wobei die mit dem Staub abgelagerten Fe- und Al-Mengen sogar um ein bis zwei Größenordnungen größer waren als die mit der nassen Deposition eingetragenen.

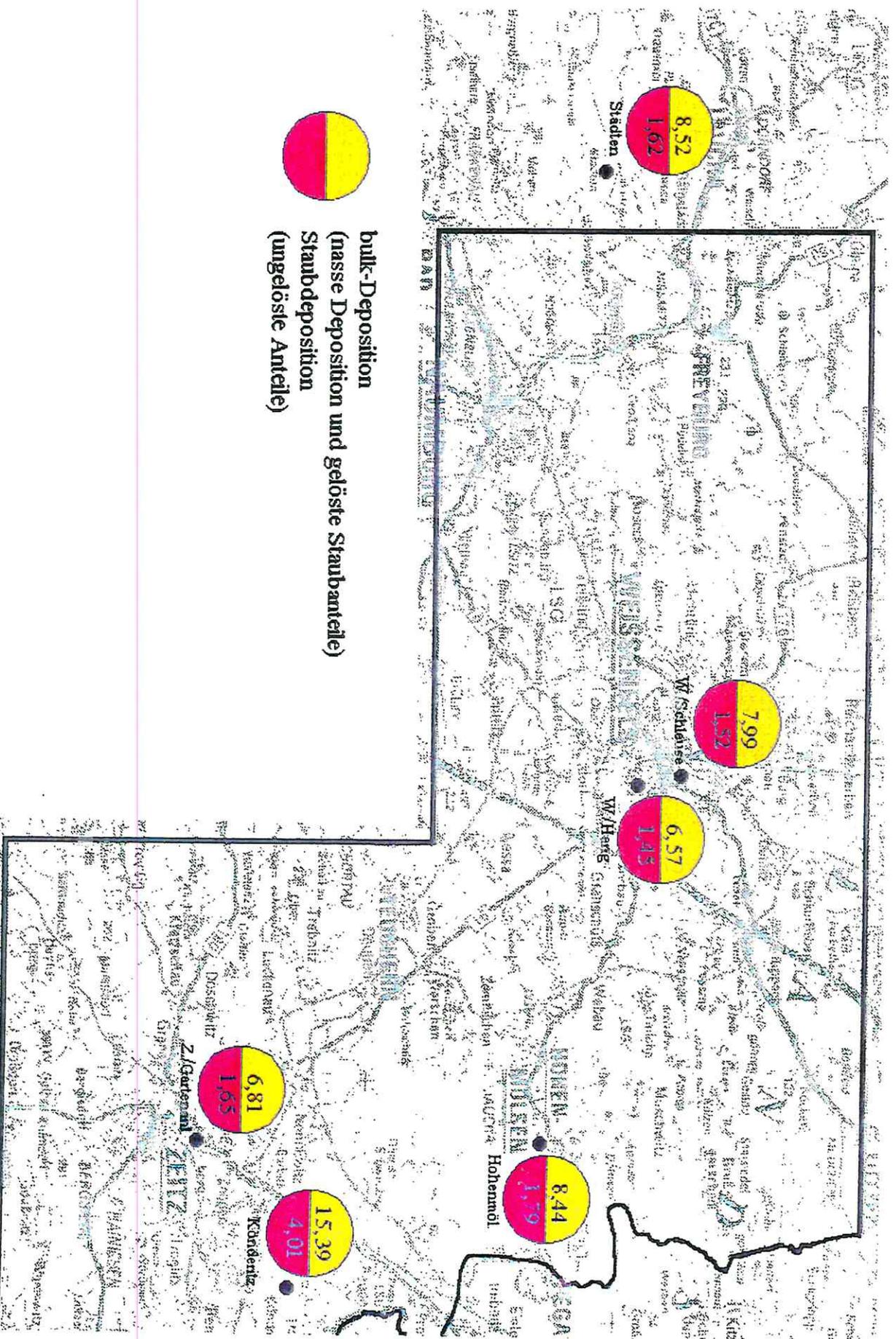


Abb. 6: Mittlere deponierte "Schadstoffmengen" im UG 10 [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$] im Zeitraum Juni 1993 - Mai 1994

Schwermetalldeposition

Die mittleren bulk-Depositionsraten der vor allem toxikologisch bedeutsamen Elemente Blei, Cadmium und Nickel bewegten sich im wesentlichen über den im Luftreinhalteplan Sachsen-Anhalt (1994) ausgewiesenen Werten, während die Größenordnungen der mittleren Depositionsraten der Staubdeposition (= unlösliche Staubanteile) den im Luftreinhalteplan dargestellten Wertebereichen in etwa entsprachen (s. Tab. 6). Mögliche Ursachen für diese Differenzen könnten in der unterschiedlichen Probeaufarbeitung bestehen.

Die Gegenüberstellung der gewonnenen Werte mit Untersuchungen zur Schwermetalldeposition innerhalb der EG (LAHMANN, 1990) verdeutlicht, daß das UG 10 relativ gering belastet ist. Die Zink-, Blei-, Cadmium- und Nickeldepositionen entsprechen mit Ausnahme des Standortes Könderitz weitgehend den für ländliche Gebiete ausgewiesenen Werten. Die Grenzwerte der TA Luft wurden für das Element Blei deutlich unterschritten. Die mittleren Cadmiumdepositionsraten lagen ebenfalls noch unter dem Grenzwert (vgl. auch Tab. 8). Recht hohe, aber keinesfalls dramatische Depositionsraten erreichte dagegen das Element Kupfer. Zurückzuführen ist dies möglicherweise auf die hohen Kupfergehalte in den Aschen heimischer Kohlearten. Nach NEUMEISTER et al. (1991) wurden in Aschen Kupfergehalte zwischen 140 und 230 ppm gefunden.

Tab. 6: Vergleich von Schwermetalldepositionen [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$]

	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni
UG 10 1)					
bulk-Deposition	2...9890	1...2500	1...150	0,2...12,8	1...9
Staubdeposition	1...250	0,1...14	2...17	0,1...1,5	0,03...3
UG 10 2)					
Staubniederschlag	k. A.	k. A.	4...72	0,1...0,9	0,9...11
ländl. Gebiet	10...800	2...80	5...100	0,2...7	1...40
städt. Gebiet	20...600	7...400	15...7000	0,4...30	2...10
Industriegeb. 3)	100...10000	30...900	25...270000	0,7...200	7...70
IW 1(TA Luft)	k. A.	k. A.	250	5	k. A.

1) eigene Angaben

2) Luftreinhalteplan Sachsen-Anhalt (1994)

3) LAHMANN (1990)

Vergleich der bulk- und der wet-only-Deposition

Um abschätzen zu können, welche Inhaltsstoffe in welchen Mengen mit der Niederschlagsdeposition deponiert werden und wie hoch in etwa der Anteil des gelösten Staubes an der nassen Deposition ist, wurden an den beiden Standorten in Weißenfels und in Städten zusätzlich wet-only-Sammler (IfE, Leipzig) installiert. Beim Vergleich der bulk- mit der wet-only-Deposition (s. Tab. 7) wird deutlich, daß insbesondere bei den Mengenelementen Sulfat, Nitrat, Ammonium und Kalzium gelöste Anteile des Sedimentationsstaubes Beiträge zur bulk-Deposition liefern, die sich jedoch aus mehreren Gründen nicht näher quantifizieren lassen. Zum einen

lieferten die wet-only-Sammler sowohl konstruktionsbedingt als auch als Folge verhältnismäßig häufig auftretender Defekte im Durchschnitt nur ca. 50 -70% der mit den bulk-Sammlern aufgefangenen Niederschlagsmengen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt auch BRÜGGEMANN (1993) bei Untersuchungen mit wet-only-Sammlern des gleichen Typs an 15 Standorten im Gebiet der neuen Bundesländer. Zum anderen können aufgrund des fehlerhaften Öffnens der wet-only-Sammler Kontaminationen durch eingetragenen Staub nicht ausgeschlossen werden.

Für die deponierten Metalle läßt sich aus den genannten Gründen sowie wegen ihrer insgesamt geringen Gehalte und ihres unterschiedlichen Löseverhaltens der Beitrag gelöster Staubanteile zur bulk-Deposition nicht eindeutig belegen.

Tab. 7: Vergleich der mittleren bulk- und der wet-only-Deposition an den Standorten in Weißenfels und Städten [mg/m²*d]

Element	Weißenfels/Schleuse		Weißenfels/Hang		Städten	
	bulk	wet-only	bulk	wet-only	bulk	wet-only
SO ₄	14,78	11,71	16,25	9,11	23,5	13,65
NO ₃	6,45	5,69	7,66	4,78	11,37	7,98
NH ₄	2,93	2,41	2,66	1,96	6,67	4,78
Ca	5,17	4,29	5,74	1,64	8,59	3,25
Fe	0,07	0,08	0,06	0,09	0,03	0,03
Mn	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni*	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Zn	0,18	0,27	0,20	0,20	0,19	0,16
Cu	0,20	0,32	0,23	0,24	0,20	0,17
Pb	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
Cd	0,0004	0,0004	0,0006	0,0005	0,0005	0,0004

* Für die Ni-Deposition wurde als Konzentrationswert die NWG = 0,0015 mg/l zugrunde gelegt

Da in der bulk-Deposition der lösliche und somit ökologisch relevante Staubanteil bereits enthalten ist und wegen der insgesamt geringen und weiter abnehmenden Bedeutung des Staubniederschlags werden im folgenden hauptsächlich die Ergebnisse der bulk-Deposition dargestellt und diskutiert.

Tab. 8: Durchschnittliche Depositionsraten der bulk-Deposition und deren Schwankungsbreiten im UG 10 [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$]
 Zeitraum: 02.06.1993 - 07.06.1994

Standort	SO4	NO3	NH4	Ca	Mg	K	Al	Fe	Mn	Ni *	Zn	Cu	Pb	Cd	Hg *
Könderitz															
MW	31,63	8,61	6,42	7,32	0,47	1,60	0,15	0,028	0,030	0,003	5,107	0,644	0,037	0,0033	0,0001
Min	9,64	4,42	2,58	3,78	0,02	0,16	0,01	0,001	0,010	0,001	0,181	0,001	0,001	0,0006	0,0000
Max	80,79	13,86	13,02	13,68	0,94	5,91	0,52	0,071	0,065	0,008	9,89	2,50	0,123	0,0128	0,0003
Zeitiz/Gartenantl.															
MW	16,99	7,48	2,7	4,66	0,17	0,44	0,18	0,065	0,025	0,003	0,831	0,378	0,045	0,0010	0,0001
Min	7,77	3,48	1,07	2,65	0,01	0,01	0,01	0,001	0,020	0,001	0,006	0,001	0,004	0,0002	0,0000
Max	36,06	16,04	6,02	11,46	0,72	1,41	0,39	0,172	0,080	0,007	3,33	2,04	0,150	0,0025	0,0003
Hohenmölsen															
MW	18,59	7,86	2,82	6,61	0,22	0,40	0,19	0,061	0,048	0,004	0,427	0,433	0,042	0,0010	0,0001
Min	8,23	2,76	0,64	4,12	0,02	0,004	0,02	0,002	0,020	0,002	0,002	0,002	0,004	0,0002	0,0000
Max	30,30	13,08	5,87	11,93	0,56	1,45	0,72	0,244	0,044	0,008	1,79	2,07	0,140	0,0025	0,0003
Weißenfels/Schl.															
MW	17,49	7,18	4,21	5,90	0,13	0,58	0,16	0,101	0,021	0,003	0,482	0,567	0,044	0,0007	0,0003
Min	4,91	3,10	1,22	2,43	0,003	0,004	0,01	0,001	0,007	0,001	0,009	0,001	0,006	0,0003	0,0000
Max	33,38	12,53	13,39	12,25	0,29	3,14	0,53	0,319	0,040	0,006	1,49	2,19	0,135	0,0014	0,0007
Weißenfels/Hing.															
MW	14,15	6,68	2,44	4,83	0,07	0,37	0,17	0,088	0,021	0,003	0,443	0,521	0,042	0,0009	0,0001
Min	6,54	2,47	0,62	2,57	0,004	0,01	0,02	0,001	0,006	0,001	0,004	0,001	0,002	0,0002	0,0000
Max	24,62	11,40	5,59	8,01	0,19	1,97	0,54	0,314	0,030	0,006	1,32	1,70	0,111	0,0033	0,0003
Städten															
MW	17,45	9,17	4,82	6,12	0,14	0,97	0,15	0,083	0,020	0,004	0,439	0,551	0,039	0,0009	0,0001
Min	3,83	3,85	1,71	1,75	0,01	0,01	0,01	0,001	0,003	0,002	0,003	0,001	0,005	0,0002	0,0000
Max	29,59	18,18	11,12	12,87	0,52	5,84	0,81	0,568	0,039	0,009	1,75	2,46	0,117	0,0018	0,0003
Gebiets-															
mittel	19,38	7,83	3,90	5,91	0,20	0,73	0,17	0,071	0,028	0,003	1,288	0,516	0,042	0,0013	0,0001

* Für die Ni- und Hg-Deposition wurden als Konzentrationswerte jeweils die NWG 0,0015 mg/l bzw. 0,01 $\mu\text{g}/\text{l}$ zugrunde gelegt

2.2.1.3.2. Zeitliche Differenzierung

In den Abb. 7-9 ist das zeitliche Verhalten der Depositionsraten der Elemente Sulfat, Kalzium, Zink, Cadmium, Kupfer und Blei über den Untersuchungszeitraum von Juni 1993 bis Mai 1994 dargestellt.

Für die Parameter Sulfat, Zink und mit Einschränkungen auch für Kalzium und Cadmium verhalten sich die Depositionsraten an den Standorten über die Zeit annähernd gleichsinnig. Wiederum ähnlich, jedoch von den genannten Parametern etwas abweichend, stellt sich das zeitliche Verhalten der Kupfer- und Bleidepositionen dar.

Im Rahmen früherer Arbeiten wurden Untersuchungen zur Mobilität/Bioverfügbarkeit von Schwermetallen in Sedimentationsstäuben mit Hilfe einer fraktionierten Extraktion durchgeführt (PEKLO u. NIEHUS, 1993). Dabei konnten Parallelen bezüglich des Löseverhaltens der Elemente Kupfer und Blei einerseits und Zink und Cadmium andererseits gefunden werden. Möglicherweise sind die Ähnlichkeiten des zeitlichen Verlaufs der Kupfer-, Blei-, Zink- und Cadmiumdepositionen im UG 10 ebenfalls durch das Löseverhalten dieser Elemente zu erklären.

Sowohl für die Schwermetalle Kupfer und Blei als auch für die Mengenelemente Sulfat und Kalzium (Abb. 7 und 9) fallen die hohen Depositionsraten zu Beginn der Untersuchungen auf. Gleichzeitig wurden in diesem Zeitraum auch relativ hohe Niederschläge (s. Abb. 4) und, insbesondere am Standort Könderitz über dem Mittel liegende Staubmengen gemessen. Berücksichtigt man, daß die Depositionsraten sowohl von der Konzentration der betrachteten Parameter in der Lösung als auch von den deponierten Niederschlags-/Staubmengen abhängen, so lassen sich die hohen Depositionsraten während dieser Zeit in erster Linie auf die gefallenen Niederschläge/Staubmengen zurückführen. Ebenso sind die höheren Depositionsraten der abgebildeten Elemente im September und möglicherweise auch im November vorwiegend durch die Höhe der Niederschläge in diesen Monaten erklärbar.

Auch am Ende des Untersuchungszeitraumes sind Parallelen zwischen höheren Depositionsraten und höheren Niederschlags- bzw. Staubmengen erkennbar.

Bemerkenswert sind die höheren Sulfat- und insbesondere die vergleichsweise sehr hohen Zink- und Cadmiumdepositionsraten während der Monate Oktober 1993 bis April 1994 sowie die erhöhten Kupfergehalte im Februar und März 1994 am Standort Könderitz (Abb. 7, 8). Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf eine lokale Beeinflussung, da während der gesamten Expositionszeit der bulk-Sammler Baumaßnahmen stattfanden, die zu einer hohen Staubbelastung an diesem Standort führten.

Zieht man die während der Monate Oktober 1993 bis April 1994 vorherrschenden Winde aus Richtung SW bis W mit in Betracht, so ist eine Beeinflussung durch das Hydrierwerk Zeitz ebenfalls nicht gänzlich auszuschließen (vgl. Kap. 2.2.1.3.3., Abb. 12).

Für alle betrachteten Parameter gilt, daß mit Ausnahme der Zink- und Cadmium- und eingeschränkt der Sulfatdepositionen am Standort Könderitz keine signifikant höheren Depositionsraten während der Heizperiode festgestellt werden konnten. Der Einfluß des Hausbrandes läßt sich somit weder ausschließen noch bestätigen, da mit Ausnahme dieses Standortes trotz benachbarter Exposition der bulk-Sammler zu Wohngebäuden wie bereits ausgeführt, erhöhte Depositionsraten nicht beobachtet werden konnten. Anhand der Ergebnisse exponierter Pflanzen sind höhere Luftbelastungen während der Heizperiode jedoch eindeutig belegbar (siehe Kap. 2.2.3.2.2.).

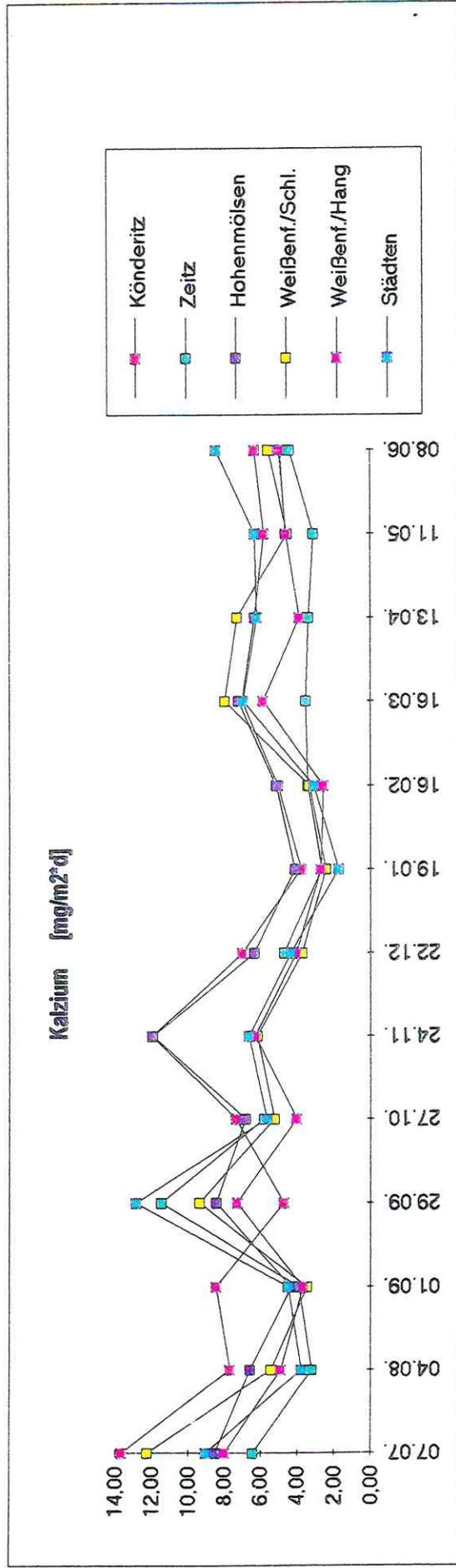
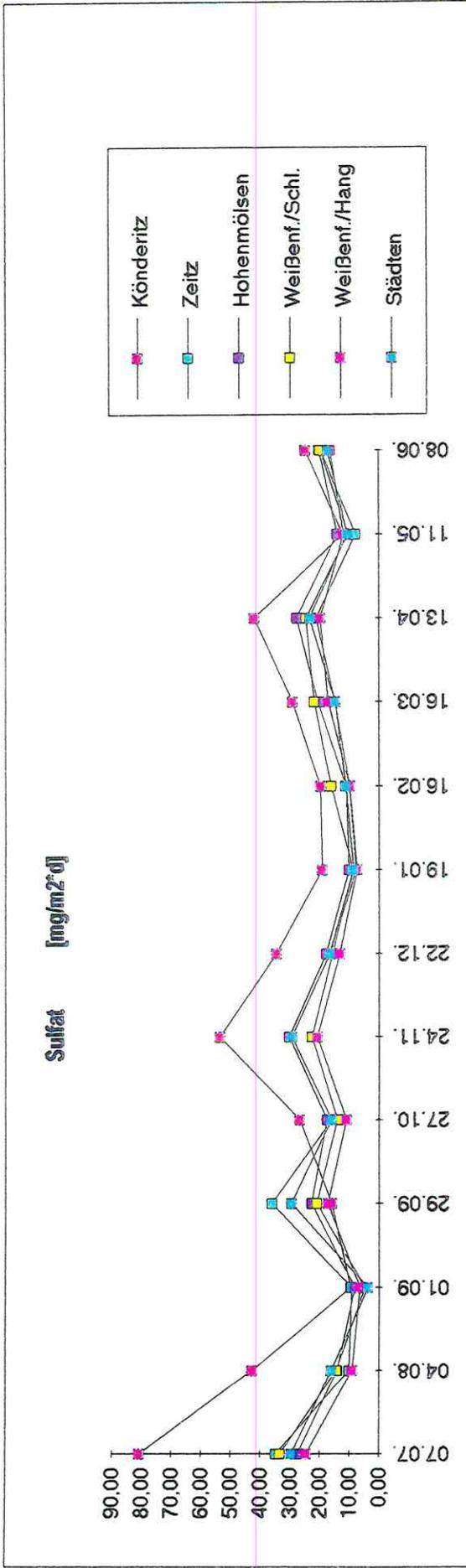


Abb. 7: Zeitlicher Verlauf der bulk-Deposition im UG 10 im Zeitraum Juni 1993 - Mai 1994

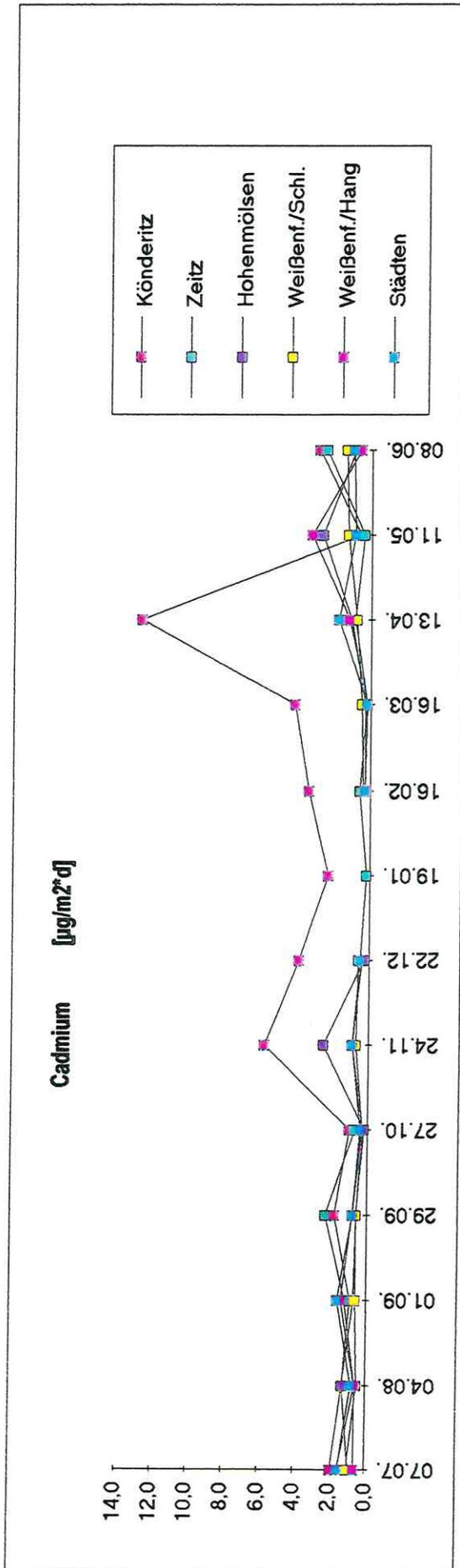
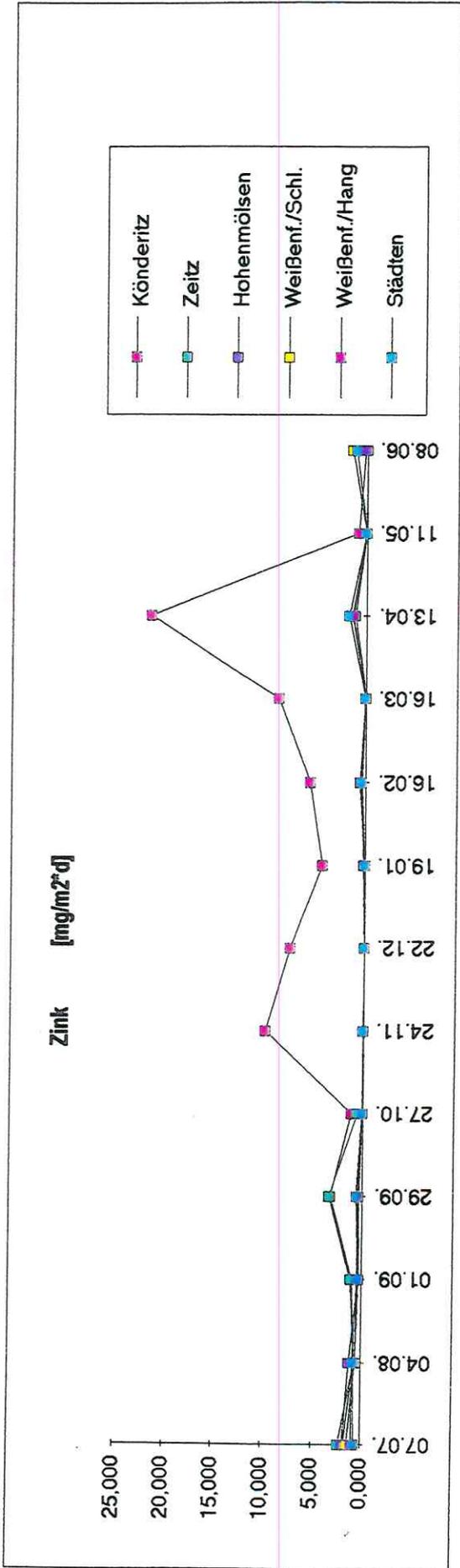


Abb. 8: Zeitlicher Verlauf der bulk-Deposition im UG 10 im Zeitraum Juni 1993 - Mai 1994

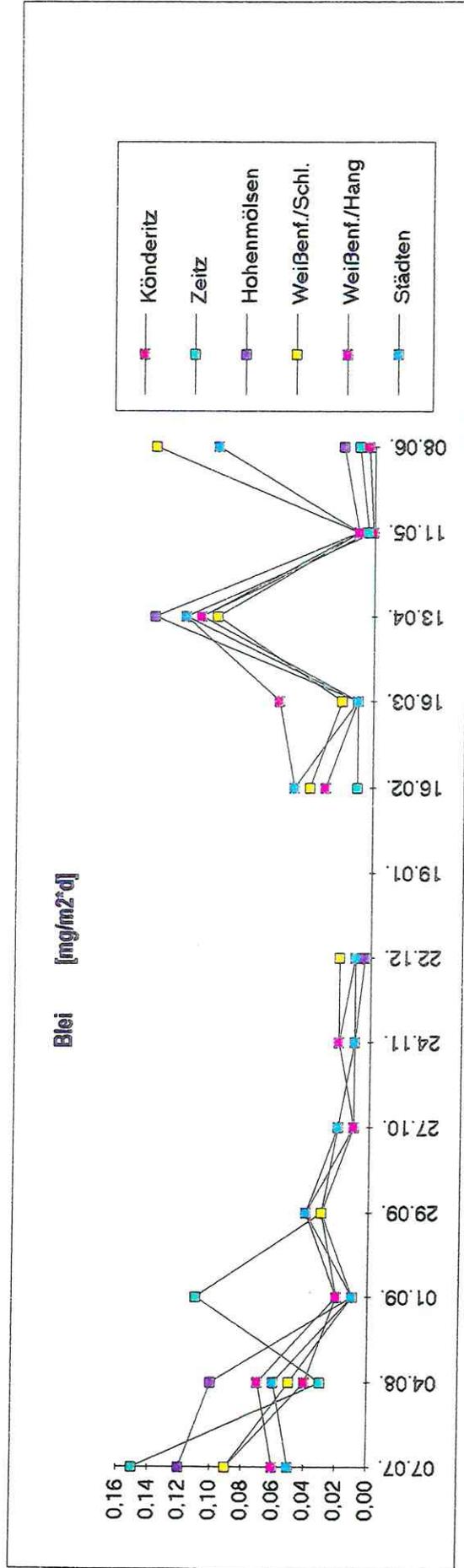
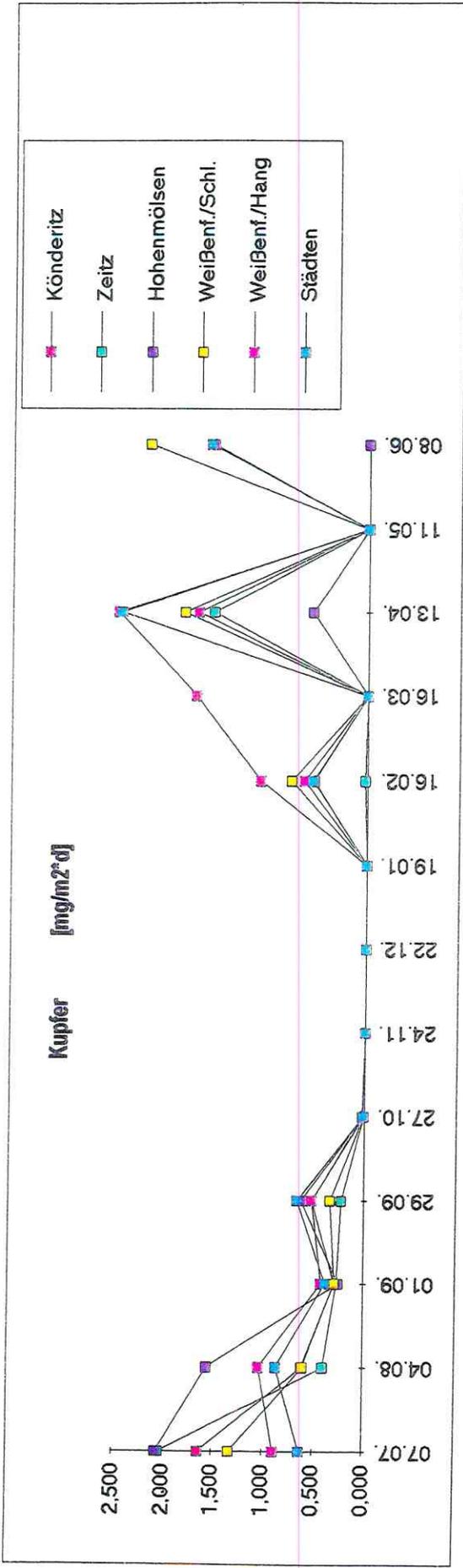


Abb. 9: Zeitlicher Verlauf der bulk-Deposition im UG 10 im Zeitraum Juni 1993 - Mai 1994

2.2.1.3.3. Standörtliche Betrachtung

Die Tabelle 8 enthält die mittleren Depositionsraten der bulk-Depositionen und deren Schwankungsbreiten im Untersuchungsgebiet.

Daraus geht hervor, daß der Standort Könderitz insgesamt am höchsten belastet ist. Die Belastung der übrigen Standorte ist etwa halb so hoch wie die am Standort Könderitz und nur geringfügig differenziert. Die geringste Belastung wies der Standort Weißenfels/Hang auf (vgl. Abb. 6). Am ursprünglich als Kontrollstandort in einem Gebiet geringer und vorwiegend landwirtschaftlicher Belastung ausgewählten Standort in Städten, war die Belastung insgesamt etwas höher als die der übrigen Standorte. Zurückzuführen ist diese Belastung auf die insgesamt höchste Nitratdeposition im UG ($9,17 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$) sowie relativ hohe Ammonium- und Kalziumdepositionen (vgl. Tab. 8). Auch an diesem Standort sind, ebenso wie in Könderitz, spezifische lokale Einflüsse (unmittelbar benachbarte Dorfstraße) nicht auszuschließen.

Auch die Depositionsraten der Schwermetalle Zink (Zn), Kupfer (Cu), Blei (Pb) und Cadmium (Cd) unterschieden sich an den einzelnen Standorten kaum. Auffällig wird wiederum der Standort Könderitz durch höhere Cadmium- und vor allem Zinkdepositionen. Die mit $5,1 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$ sehr hohe mittlere Zinkdepositionsrate weicht extrem von den Zinkdepositionen der übrigen Standorte ab. Ähnliches gilt für die mittlere Cadmiumdeposition ($3,3 \text{ } \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$). Etwas höhere Zink- und Cadmiumdepositionsraten wies auch der Standort Zeitz/Gartenanlage auf. An den Standorten in Weißenfels und Städten dominierten die Kupferwerte (46 bzw. 49 % der Schwermetalldeposition), während die Bleigehalte an allen Standorten relativ ausgeglichen waren (s. Abb. 10).

Wie bereits im Kap. 2.2.1.3.2. ausgeführt, waren die Kupferwerte an den genannten Standorten vor allem zu Beginn und gegen Ende des Untersuchungszeitraumes relativ hoch, so daß als Ursache für die im Vergleich zu den Zinkdepositionsraten höheren mittleren Kupferdepositionsraten vermutlich nicht nur der Einsatz heimischer Kohlearten als Heizmaterial in Frage kommen kann.

Die Abb. 11 demonstriert die Relationen der mittleren Depositionsraten der bulk-Deposition an den Standorten. Dargestellt sind die Parameter (SO_4 , NO_3 , NH_4 , Ca, Mg, K, Al und Me = Summe Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn).

Es wird deutlich, daß auch bezüglich der Relationen der untersuchten Parameter zueinander mit Ausnahme des Standortes Könderitz kaum Unterschiede im Untersuchungsgebiet bestehen. An allen Standorten macht das Sulfat etwa die Hälfte (44 - 51%) der bulk-Deposition aus, gefolgt von den Stickstoffverbindungen Nitrat und Ammonium, die zusammen ca. ein Viertel bis ein Drittel (24 - 35%) betragen. Die Kationen (Ca, Mg, K, Al, Metalle) nehmen zusammen das verbleibende Fünftel der Gesamt-bulk-Deposition ein, wobei der Kalziumgehalt überwiegt. Der hohe Anteil der Metalle (ca. 10%) an der Gesamtdeposition am Standort Könderitz ist in erster Linie der bereits genannten hohen Zinkbelastung geschuldet.

Die Gegenüberstellung der Mengenanteile der bulk-Deposition und der Emissionen 1992 im UG 10 (vgl. Kap. 2.1.3.1., Tab. 5; Luftreinhalteplan Sachsen-Anhalt, 1994) belegt, daß sich die Relationen der emittierten Schadstoffe Schwefeldioxid, Stickoxide und Staub recht gut in den Mengenanteilen der entsprechenden Parameter (Sulfat, Nitrat; Ammonium; Kalzium) widerspiegeln. So machen sowohl bei den Emissionen wie auch bei den Depositionen die Schwefelverbindungen (SO_2 bzw. SO_4) den Hauptanteil aus. Relativ ähnliche Werte zeigten die Gesamtemissionen der Stickoxide und der Stäube/Partikel, wobei aufgrund des hohen Anteils des Verkehrs an den Emissionen und wegen der guten Verbreitung der Stickoxide bei

den Depositionen die Stickstoffverbindungen (NO_3 , NH_4) mengenmäßig gegenüber den Kationen dominierten.

Aufgrund der über den Untersuchungszeitraum vorherrschenden Winde aus Südwest und der am Standort Könderitz vorgefundenen Höhe und der Relationen der Sulfat-, Nitrat-, Kalzium- und auch Ammoniumdepositionen ist eine Beeinflussung dieses Standortes durch das Hydrierwerk Zeitz nicht auszuschließen. In der Abb. 12 sind die Kalzium- und die Sulfat-Schwefeldepositionen an den einzelnen Standorten einander gegenübergestellt. Während das Verhältnis dieser beiden Depositionen an fast allen Standorten ausgeglichen ist, fällt am Standort Könderitz und andeutungsweise auch am Standort Zeitz auf, daß die Sulfat-Schwefel-Depositionsraten gegenüber den Kalzium-Depositionsraten erhöht sind. Unter der Annahme, daß gasförmige Emissionen (SO_4) über weitere Entfernungen transportiert werden als Stäube (Ca) stützt diese Darstellung die Hypothese der möglichen Beeinflussung der Standorte Könderitz und Zeitz/Gartenanlage durch das Hydrierwerk Zeitz. Die Belastung dieses Standortes durch Emissionen des Stadtgebietes Zeitz ist jedoch aufgrund seiner Lage ebenfalls wahrscheinlich. Andererseits belegt diese Darstellung die geringen Gebietsunterschiede in der Belastung, wie sie auch im Luftreinhalteplan Sachsen-Anhalt (1994) zum Ausdruck kommen.

Wie bereits mehrfach ausgeführt, scheint jedoch die lokale Beeinflussung durch aufgewirbelten Sekundärstaub infolge umfangreicher Baumaßnahmen auf dem Gelände des Standortes Könderitz zu überwiegen.

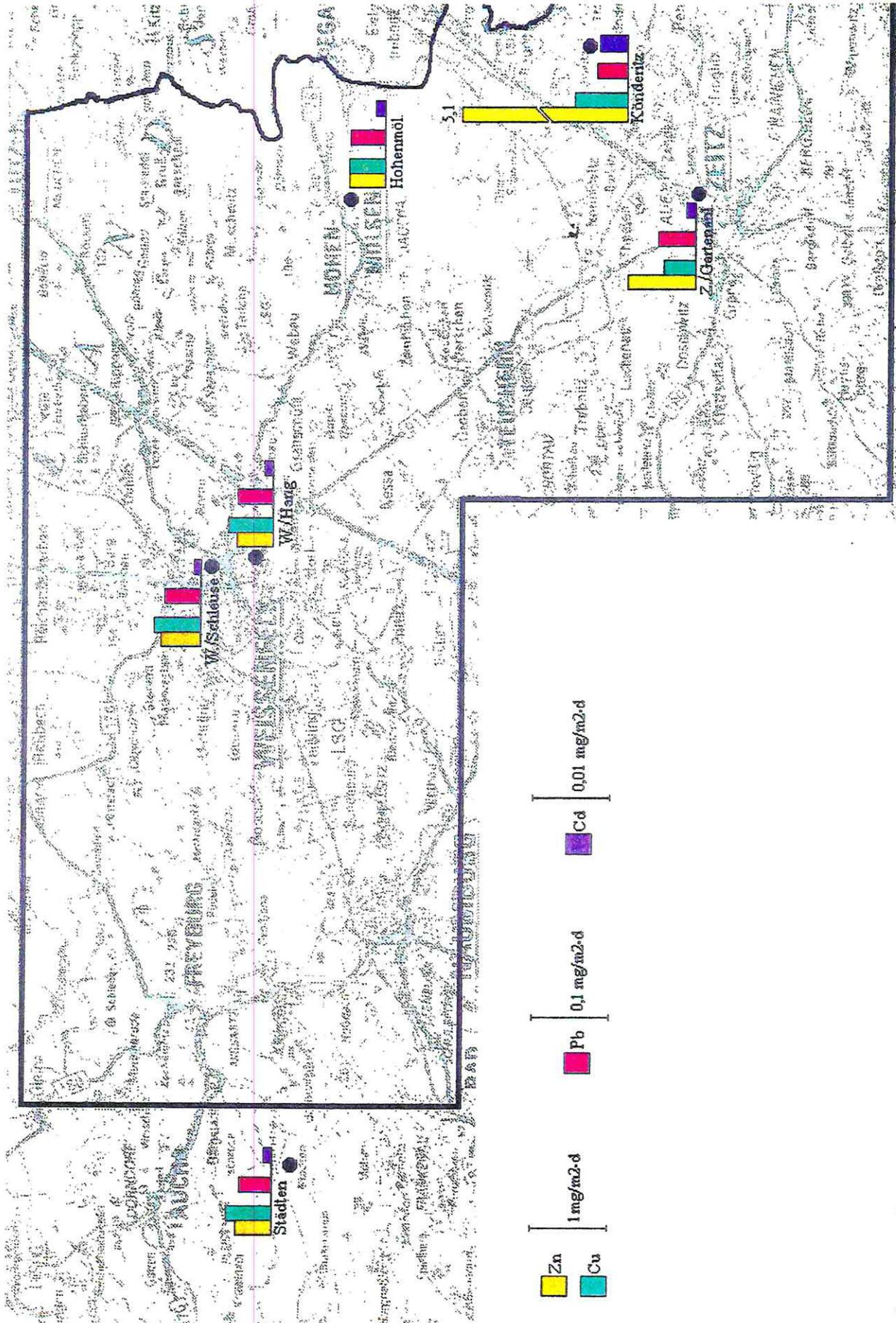
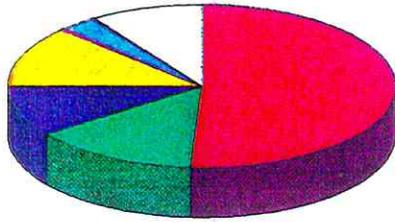
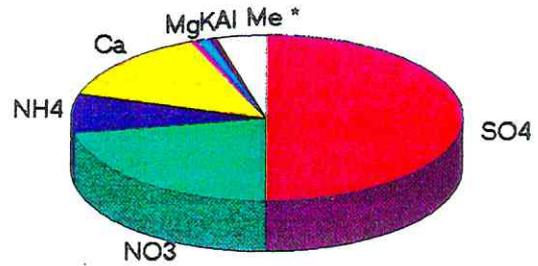


Abb. 10: Mittlere monatliche Depositionsraten ausgewählter Schwermetalle im UG 10 im Zeitraum Juni 1993 - Mai 1994

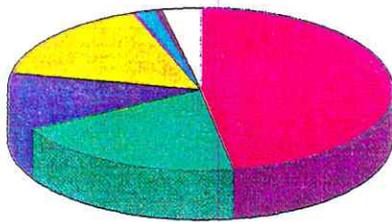
Könderitz - 62,05 mg/m²d



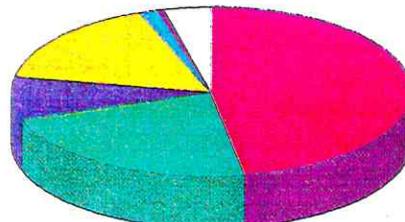
Zeitz/Gartenanl. - 33,97 mg/m²d



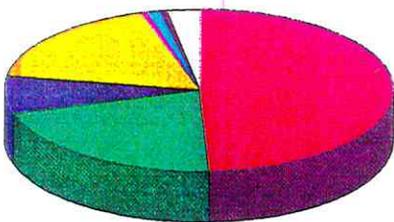
Weißenf./Schleuse - 36,88 mg/m²d



Weißenf./Hang - 29,83 mg/m²d



Hohenmölsen - 37,70 mg/m²d



Städten - 39,96 mg/m²d

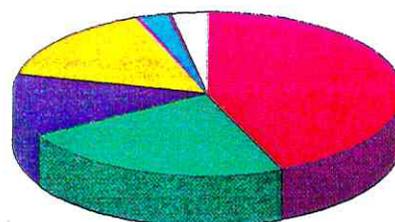


Abb. 11: Relationen der mittleren Depositionsraten der bulk-Deposition im UG 10 im Zeitraum Juni 1993 - Mai 1994

* Me = Summe Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn

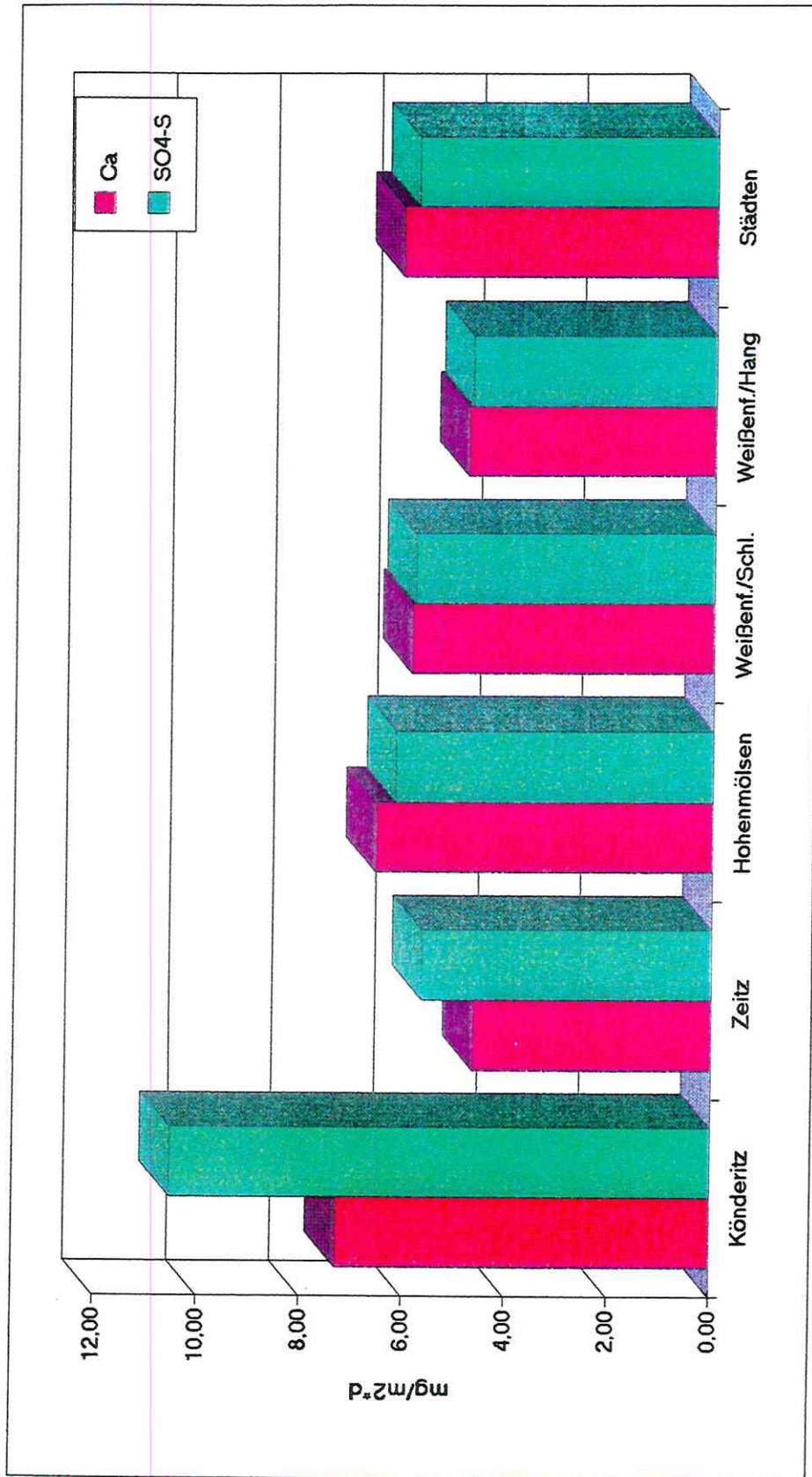


Abb. 12: Vergleich der mittleren Kalzium- und Sulfat- Schwefel- Depositionsraten im UG 10 im Zeitraum Juni 1993 - Mai 1994

2.2.2. Beurteilung der Bodenbelastung

2.2.2.1. Belastung mit PCDD/PCDF

Zur Beurteilung der Bodenbelastung mit PCDD/PCDF wurden Bodenproben aller 6 Standorte analysiert. Die gemessenen Werte liegen zwischen 0,3 und 9,5 ng iTE kg⁻¹ TS und sind in Tab. 9 aufgeführt. Die Meßergebnisse für die 2,3,7,8-substituierten Kongenere und die Summen der Chlorierungsgrade sind im Anhang in Tab. A8 enthalten. Ein Vergleich der gefundenen Konzentrationen an den einzelnen Standorten wurde in Abb. 13 vorgenommen. Mit einer Ausnahme, dem Standort Zeitz, liegen alle Werte unter 4 ng iTE kg⁻¹ TS. Diese Größenordnung liegt im Bereich der allgemeinen Hintergrundbelastung vergleichbarer Territorien in Deutschland (Messergebnisse aus HESSEN, NRW, der Stadt ERLANGEN u.a.). Die geringsten Konzentrationen wurden in den beprobten Ackerflächen der Standorte Könderitz,

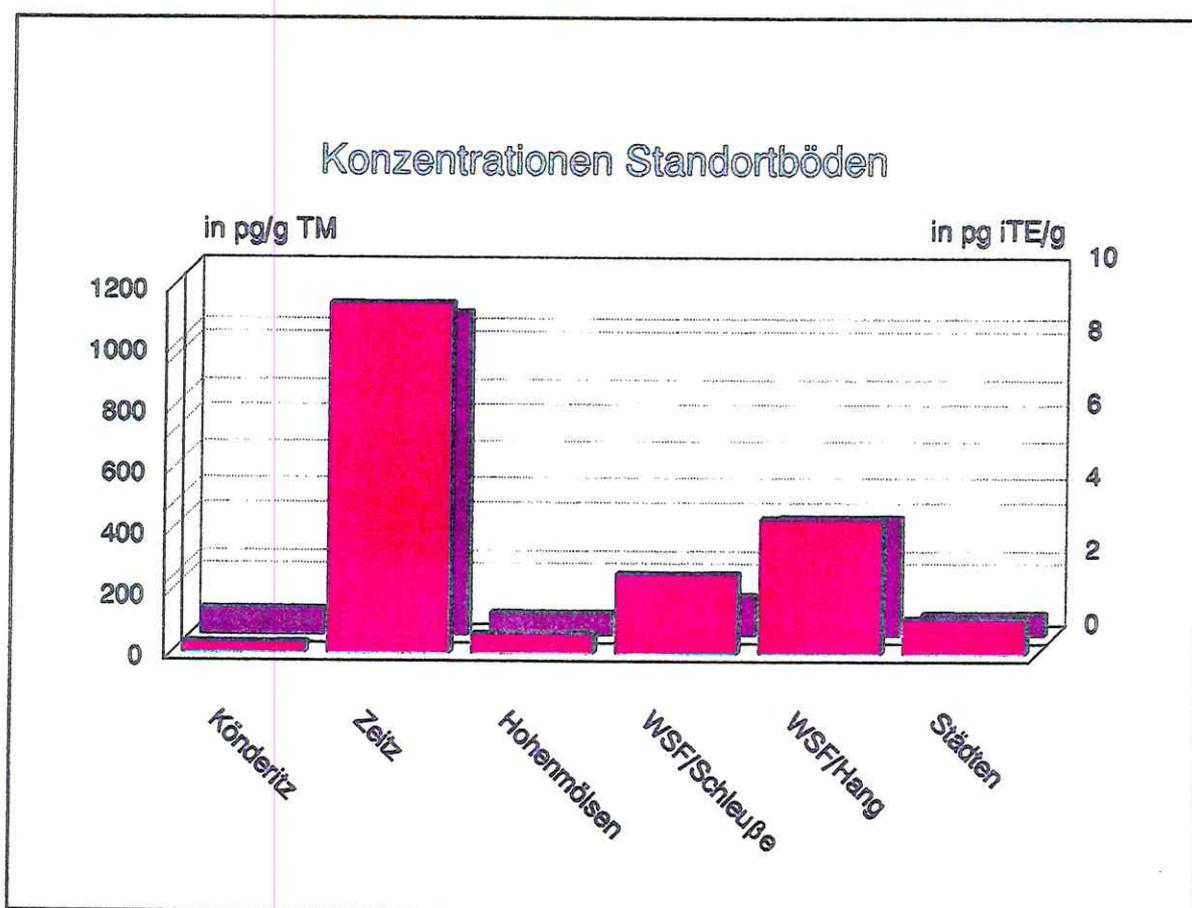


Abb. 13: PCDD/PCDF Konzentrationen der Standortböden

Hohenmölsen und Städten gefunden. An Werten vergleichbarer Regionen gemessen, sind die Gehalte dieser Standorte als niedrig einzustufen. Die Konzentrationen der zwei Standortböden aus Weißenfels liegen geringfügig höher. Ein direkter Vergleich von Werten unterschiedlich genutzter Böden ist jedoch nur bedingt oder nicht möglich. Die erwähnten zwei Proben aus Weißenfels stammen jedoch von bewirtschafteten Böden aus Gärten und können, als gestörter Boden, mit einiger Vorsicht zu Vergleichen mit Ackerböden herangezogen werden. Die geringe Anzahl an Bodenproben ist für eine fundierte Aussage über die Grundbelastung des gesamten Untersuchungsgebietes nicht ausreichend. Sie reihen sich aber in andere

Untersuchungen, die parallel an speziellen Standorten oder im gesamten Untersuchungsgebiet durchgeführt wurden, ein (Bodenmeßprogramm des Landes Sachsen-Anhalt, Bodenuntersuchung in der Stadt Weißenfels durch das LAU u.a.). Im Vergleich mit anderen urbanen Territorien belegen die gemessenen Werte, daß an den beprobten Standorten in den vergangenen Jahren kein erhöhter Eintrag an PCDD/PCDF stattgefunden hat.

Der, gegenüber den anderen Ergebnissen, erhöhte Wert des Standortes "Gartenanlage" Zeitz liegt auch noch unter dem Wert, der als Richtwert von der BUND LÄNDER AG DIOXINE für eine Beschränkung des Anbaus von Lebensmitteln empfohlen wird. Die Ursache des erhöhten Gehaltes ist anhand der einen Bodenprobe nicht abzuklären. Jedoch liegt der Standort in einem hochwassergefährdeten Bereich der Weißen Elster, was als ein möglicher Eintragspfad mit zu berücksichtigen ist.

Alle Proben wiesen in ihrem Homologenprofil und ihrem Isomerenmuster eine für Verbrennungsprozesse typische Verteilung auf. Es wurden keine Anzeichen anderer Quellen festgestellt. Die Emissionen thermischer Quellen werden über die Atmosphäre ubiquitär in der Umwelt verteilt und haben über diesen Eintragspfad einen großen Einfluß auf die Belastung der Böden. Verschiedene Untersuchungen, wie z.B. die von W.D.ROTARD (1993) belegen diese Aussagen. Als Quellen der Bodenbelastung kommen sowohl industrielle Emittenten, als auch der Eintrag der Emissionen diffuser Quellen, wie Hausbrand und Kfz-Verkehr in Frage. Auch an den Standorten mit punktuellen industriellen Emittenten in der Umgebung, wie Hohemmölsen und Zeitz, konnte anhand der Bodenproben kein merklicher Einfluß auf die Bodenbelastung festgestellt werden.

Konzentrationen der Standortböden						
	Könderitz	Zeit	Hohemmölsen	WSF/Schleuße	WSF/Hang	Städten
Konzentration in pgg^{-1} TS	85,72	1054,3	72,52	128,13	383,07	70,85
Konzentration in pg iTE g^{-1} TS	0,3	9,54	0,52	2,16	3,66	0,95
Konzentration in pg TE(BGA)g^{-1} TS	0,67	10,63	0,63	2,1	5,13	0,96

Tab. 9: PCDD/PCDF Konzentrationen der Standortböden

2.2.2.2. Belastung mit Schwermetallen

Die Untersuchung der Böden ergab für die untersuchten Schwermetalle im allgemeinen Werte, die im Bereich der von BRUGGER (1987) in Abhängigkeit von der geogenen Herkunft ermittelten natürlichen Gehalte liegen. Damit bleiben sie in der Regel auch unter den Orientierungswerten für Schadstoffe in Böden landwirtschaftlicher Nutzpflanzen und unter den Referenzwerten der Hollandliste (Tab. 10).

Bezüglich Zink und Kupfer wird der Referenzwert (A-Wert) der Hollandliste teilweise überschritten. Die entsprechenden Gehalte liegen aber noch unter dem B-Wert (= Kategorie für nähere Untersuchungen).

Tab. 10: Schwermetallgehalte in den Böden der Untersuchungsstandorte im UG 10

Standort	Element (mg/kg)				
	Zn	Cu	Pb	Cd	Hg
Könderitz	70	29,79	18,50	0,24	0,18
Zeit/Gartenanlage	220	53,07	46,00	0,44	0,32
Hohenmölsen	45	12,85	15,00	0,24	0,02
Weißenfels/Schl.	117	43,90	28,00	0,26	0,24
Weißenfels/Hang	65	21,24	26,00	0,24	0,12
Städten	60	17,13	14,00	0,24	0,02
Einheitsboden	60	20,23	20,00	0,26	0,15
Natürliche Schwermetallgehalte 1)	73 - 115	16 - 28	31 - 43	0,2 - 0,5	-
Orientierungswert für Schadstoffe in Böden landwirtsch. Nutzfl. 2) HOLLANDLISTE 3)	300	50	500	2	10
A-Wert	140	36	85	0,8	0,3
B-Wert	500	100	150	5,0	2,0

1) BRUGGER (1987)

2) EIKMANN und KLOKE (1992)

3) HOLLANDLISTE (1988)

Unsere Ergebnisse weisen für Blei, Cadmium und Quecksilber Werte auf, die den o.g. natürlichen Gehalten entsprechen. Dies trifft mit Ausnahme des Standortes Zeitz/Gartenanlage auch für das Zink zu. Hier wurde ein um ca. 100% erhöhter Wert ermittelt, der aber noch unter dem von EIKMANN u. KLOKE (1992) ausgewiesenen Orientierungswert für Schadstoffe liegt.

Die Kupfergehalte sind gegenüber den natürlichen Gehalten in Böden der Standorte Könderitz und Weißenfels/Schleuse leicht erhöht, während am Standort Zeitz/Gartenanlage der Orientierungswert für Schadstoffe in Böden landwirtschaftlicher Nutzpflanzen (50 mg/kg TS) mit 53,07 mg/kg TS geringfügig überschritten wird.

Beim Vergleich der Standorte zeigt sich, daß die Standorte Zeitz/Gartenanlage und Weißenfels/Schleuse gegenüber den übrigen Standorten etwas höhere Schwermetallgehalte aufweisen, die jedoch nicht zu Bedenken Anlaß geben.

Dies widerspiegelt sich auch beim Vergleich der Standortbodenwerte mit den Einheitsbodengehalten. Die Schwermetallgehalte des Einheitsbodens sind insbesondere bei Blei und Cadmium mit denen der Standortböden vergleichbar, wobei die Gehalte im Boden des Standortes Zeitz/Gartenanlage geringfügig erhöht sind. Die Zink- und Kupfergehalte im Standortboden sind ebenfalls am Standort Zeitz/Gartenanlage und zusätzlich am Standort Weißenfels/Schleuse gegenüber den Werten im Einheitsboden erhöht.

Ein Vergleich der in Tabelle 10 angegebenen, zu Beginn der Untersuchungen ermittelten Zink-, Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Quecksilbergehalte in den Böden der Untersuchungsstandorte mit am Ende der Vegetationsperiode (Oktober 93) ermittelten Werten, ergab keine Veränderung der Bodengehalte im beschriebenen Untersuchungszeitraum.

2.2.3. Beurteilung anorganischer und organischer Schadstoffe in Nutzpflanzen

2.2.3.1. PCDD/PCDF in Grünkohl

Ein Vergleich der Gehalte an PCDD/PCDF in den Grünkohlproben der 2. Ernte ist in Abb. 14 dargestellt. Die zugrundeliegenden Werte sind Tab. 11 entnommen. Ausführungen zum Expositionszeitraum, Anzucht der Pflanzen und andere diesbezügliche Fragen sind im Kapitel 2.1.2.2. enthalten. Die Werte der 2,3,7,8-substituierten Kongenere und die der Summen der Homologengruppen sind in Tab. A6 des Anhangs dargestellt. Die Schwankungsbreite der gemessenen Gehalte liegt mit Werten zwischen 1 und 3,5 ng iTE kg⁻¹ TS in dem für Pflanzenproben zu erwartenden Bereich (BECK ('89), W.MAIER-REITER ('93)). Die höchsten Messwerte wurden an den Standorten Zeitz und Städten gefunden. Den deutlich geringsten Wert wies der Standort Könderitz auf, während sich die anderen Meßwerte in etwa gleicher

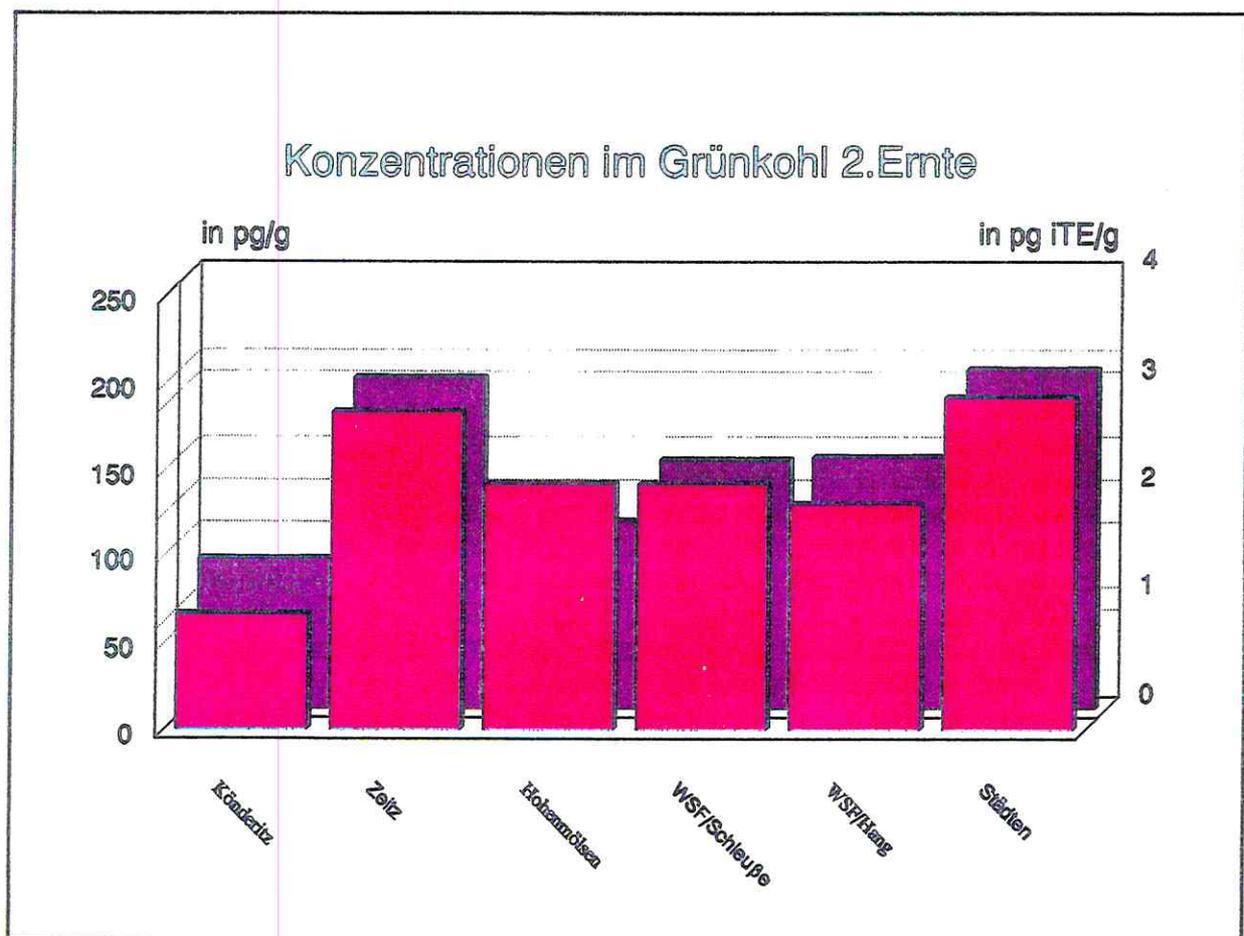


Abb. 14: Konzentrationen im Wintergrünkohl

Höhe dazwischen einordnen. Vergleicht man die gefundenen Konzentrationen mit Werten die in der Literatur veröffentlicht wurden (THORMANN, RIPPE, REISCHEL), stellt man fest, daß die beprobten Pflanzen des Untersuchungsgebietes eher zu den gering belasteten gehören. Auffallend ist auch, daß die Pflanzen, die innerhalb des Stadtgebietes Weißenfels exponiert waren, sich nicht von denen, die relativ abseits von Stadt- und Industriegebieten aufgestellt waren, unterscheiden.

An den Standorten Weißenfels-Schleuße und Könderitz wurden ebenfalls die Gehalte an

PCDD/PCDF der Grünkohlproben der 1. Ernte bestimmt. Die Werte sind in Tab. 12 aufgeführt. Die Werte für die Kongenerenverteilung und die Summen der Chlorierungsgrade sind in der Tab. A7 im Anhang angegeben. In Könderitz sind die Werte im Sommer gleich hoch, wie im Herbstgrünkohl. In der Weißenfelder Probe dagegen ist im Herbstgrünkohl ein deutlicher Anstieg des Gehaltes zu verzeichnen. Dieser Trend, der jahreszeitlichen Konzentrationsunterschiede wurde bei anderen Untersuchungen wiederholt festgestellt. Die Homologenmuster und auch die Muster der 2,3,7,8-substituierten Kongenere zeichnen sich durch ein hohes Maß an Übereinstimmung aus. In den Isomerenmustern und auch dem Homologenprofil sind keine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Expositionszeiträumen zu erkennen. Sie zeigen deutlich die typische Form einer durch Verbrennungsprozesse entstandenen Verteilung.

Grünkohl 2. Ernte						
	Köndritz	Zeitz	Hohenmölsen	WSF/Schleuße	WSF/Hang	Städten
Konzentration in pg g^{-1} TS	85,41	190,76	107,64	143,41	145,04	195,36
Konzentration in pg iTE g^{-1} TS	1,06	2,94	2,27	2,27	2,08	3,07
Konzentration in pg TE(BGA)g^{-1} TS	1,38	3,22	2,46	2,77	2,59	3,52

Tab. 11: Konzentrationen an PCDD/PCDF im Herbstgrünkohl

Grünkohl 1. Ernte		
	WSF/ Schleuße	Könderitz
Konzentration in pg iTE g^{-1} TS	0,5	1,2
Konzentration in $\text{pg TE (BGA) g}^{-1}$ TS	0,6	1,4

Tab. 12: Konzentrationen an PCDD/PCDF im Sommergrünkohl

2.2.3.2. Schwermetalle in den eingesetzten Kulturen

Nach HAPKE (1982) ist hinsichtlich der Bedeutung der Schwermetalle für die menschliche Gesundheit festzustellen, daß heute wohl nur Blei und Cadmium von gewisser Bedeutung sind. Über die Bedeutung von Chrom als Verunreinigung in Lebensmitteln liegen kaum Erkenntnisse vor. Eine toxikologische Beurteilung ist nicht möglich. Kupfer ist wie Chrom ein essentieller Spurenstoff und hemmt die toxischen Cadmiumwirkungen. Auswirkungen auf den Menschen durch den Kupfergehalt der Nahrung sind nicht bekannt, wohl auch nicht zu erwarten. Die Toxizität von Nickel ist so gering, daß Gesundheitsgefahren für Mensch und Tier durch Nickelgehalte in der Nahrung nicht zu erwarten sind. Quecksilber wird insbesondere mit bestimmten Lebensmitteln aufgenommen (Hai, Stör, Thun); in anderen Lebensmitteln hat Quecksilber weniger Bedeutung für Mensch und Tier. Zink ist als Verunreinigung in Lebensmitteln von untergeordneter Bedeutung. Es kumuliert nicht im Organismus und stellt zusammen mit Nickel die beiden harmlosesten der hier erwähnten Schwermetalle dar.

VETTER (1982) führt aus, daß die stärksten Belastungen mit Gesundheitsschäden bisher bei Tieren durch Blei verursacht worden sind. Nach seiner Ansicht sind an zweiter Stelle Kupferbelastungen zu nennen, die den Pflanzenwuchs und die Gesundheit von Schafen beeinträchtigen können. Zink schädigt eher den Pflanzenwuchs als die Gesundheit von Mensch und Tier.

Daraus abgeleitet sollen bezüglich der Pflanzengehalte insbesondere die Schwermetalle Blei und Cadmium betrachtet werden. Ergänzend werden die Quecksilber-, Kupfer- und Zinkgehalte ermittelt.

2.2.3.2.1. Beurteilung der Schwermetallgehalte in Weidelgras, Mangold und Grünkohl im Vergleich zu Norm- und Richtwerten

Weidelgras

In Tabelle 13 sind die mittleren Gehalte für Kupfer, Zink, Blei, Cadmium und Quecksilber an den einzelnen Untersuchungsstandorten sowie die jeweiligen Minimal- und Maximalwerte in den standardisierten Weidelgraskulturen wiedergegeben. Vergleichsweise werden die im Luftreinhalteplan UG 10 ermittelten Zink-, Blei- und Cadmiumgehalte angegeben.

Mit Ausnahme des Quecksilbers zeigen sich dabei kaum überhöhte Gehalte. Zwischen den auf Einheitsboden und auf Standortboden gewachsenen Graskulturen bestehen keine signifikanten Unterschiede, was aufgrund der kaum differenzierten Schwermetallgehalte in den entsprechenden Böden auch nicht zu erwarten ist.

Tab.13: Anreicherung von Kupfer, Zink, Blei, Cadmium und Quecksilber in Weidelgras

	Element [mg/kgTS]									
	Cu		Zn		Pb		Cd		Hg*	
	S	E	S	E	S	E	S	E	S	E
Könderitz										
MW	6,18	5,50	33,58	43,20	1,21	0,97	0,10	0,08	0,02	0,02
Min	5,24	3,51	22,70	32,09	0,30	0,60	0,05	0,04	0,00	0,01
Max	7,22	6,97	40,50	61,40	1,50	1,70	0,12	0,10	0,06	0,02
Zeitz/Gartenanlage										
MW	5,97	6,70	56,46	49,21	0,73	1,19	0,06	0,11	0,02	0,02
Min	4,75	5,88	42,28	36,66	0,10	0,70	0,03	0,10	0,00	0,00
Max	6,69	7,19	68,90	64,40	1,10	1,80	0,10	0,16	0,05	0,03
Hohenmölsen										
MW	4,73	5,92	43,97	45,27	0,69	0,71	0,07	0,08	0,02	0,01
Min	4,53	5,56	28,45	32,15	0,20	0,50	0,04	0,05	0,01	0,01
Max	5,05	6,30	73,90	77,60	0,90	0,86	0,10	0,10	0,04	0,02
Weißenfels/Schl.										
MW	6,06	5,86	46,09	50,50	0,92	0,94	0,06	0,09	0,01	0,02
Min	4,96	5,27	33,50	35,90	0,60	0,65	0,04	0,07	0,00	0,00
Max	7,59	6,63	69,90	71,60	1,40	1,40	0,10	0,11	0,02	0,04
Weißenfels/Hang										
MW	5,03	5,74	48,12	43,38	0,90	0,68	0,05	0,09	0,02	0,02
Min	4,43	5,33	39,73	30,58	0,00	0,30	0,03	0,05	0,00	0,00
Max	5,76	6,30	66,90	66,10	1,50	0,90	0,10	0,11	0,04	0,04
Städten										
MW	6,74	6,66	68,88	80,65	1,08	0,68	0,06	0,06	0,02	0,01
Min	6,06	5,27	52,35	56,05	0,40	0,10	0,03	0,04	0,00	0,00
Max	7,61	8,98	84,40	119,9	1,00	1,3	0,10	0,10	0,03	0,03
Mittelwert UG 10	5,78	6,06	49,52	52,04	0,92	0,86	0,07	0,09	0,02	0,02
Mittelwert UG 10 **	k.A.		45		0,7		0,05		k.A.	

* NWG = 0,1 µg/l entspricht 0,01 mg/kg TS

** Angaben aus dem Luftreinhalteplan Sachsen-Anhalt 1994

Im folgenden sollen die angegebenen Schwermetallgehalte in den Weidelgraskulturen der einzelnen Standorte nach den von VETTER et al. (1984) erstellten Gehaltsklassen für Weidelgras (Tab. 14) sowie nach einigen weiteren Richt- und Grenzwertangaben beurteilt werden.

Tab. 14 : Beurteilung der Schwermetallgehalte in Weidelgraskulturen nach Gehaltsklassen (VETTER et al. 1984)

Gehaltsklassen	Schwermetallgehalte in Pflanzen in mg/kg TS				
	Pb	Cd	Zn	Cu	Hg
I (niedrig)	0 - 3,0	0 - 0,3	0 - 20	0 - 7,0	0-0,005
II (mäßige)	3,1-10,0	0,31-0,80	21- 50	7,1- 9,0	0,006-0,010
III (hoch)	10,1-30,0	0,81-1,50	51-100	9,1-15,0	0,011-0,020
IV(sehr hoch)	30,1-80,0	1,51-2,50	101-200	15,1-20,0	0,021-0,050
V(extrem hoch)	>80,0	>2,50	>200	>20	>0,050

Nach VETTER (1984) werden Zink-Gehalte von 0-20 mg/kg TS in Gehaltsklasse I eingestuft, was einer niedrigen Belastung der am jeweiligen Standort wachsenden verschiedenen Pflanzenarten entspricht. Dieser Wert wird an allen Standorten überschritten, d.h. die gemessenen Werte deuten auf eine mäßige Zn-Belastung der Standorte hin. Am Standort Städten und teilweise am Standort Zeitz/Gartenanlage wurden sogar Werte über 50 mg/kg TS ermittelt, was auf eine hohe Standortbelastung hinweist. Der im Luftreinhalteplan UG 10 Sachsen Anhalt (1994) für den gleichen Untersuchungszeitraum und das gleiche Untersuchungsgebiet ausgewiesene mittlere Wert beträgt 45 mg/kg TS. Im Vergleich zu den in Tabelle 13 angegebenen Mittelwerten von 49,52 mg/kg TS bzw. 52,04 mg/kg TS für das UG 10 liegt der Zink-Wert (Gebietsmittel) in standardisierten Graskulturen im Luftreinhalteplan Rheinschiene Süd (Bonn 1992) bei 84 mg/kg TS, d.h. die von uns ermittelten Werte betragen 56 bzw. 59 % dieses Wertes.

Nach KLOKE (1974) liegt der normale Zinkgehalt in Pflanzen bei 20-100 mg/kg TS. Ertragsminderungseffekte wurden in Versuchen mit verschiedensten Pflanzen überhaupt erst bei Gehalten ab 150-200 mg/kg in der Trockenmasse der Pflanzen festgestellt (SAUERBECK, 1982).

Eine Futtermittelbelastung kann aufgrund der in Weidelgras ermittelten Zn-Werte ausgeschlossen werden, da der VDI-Richtwert zum Schutz von Weidevieh von 300 mg/kg TS selbst am Standort Städten, der mit einem Einzelwert von 119,9 mg/kg TS als hoch belastet eingestuft wurde, bei weitem nicht erreicht wird. Darüber hinaus ist einzuschätzen, daß die akute orale Toxizität von Zink und Zinkverbindungen gering ist. Nach MALLE (1992) wird ein Zink-Überschuß im Futter sofort wieder ausgeschieden, so daß es nicht zur Zink-Anreicherung in tierischen Geweben kommt.

Die mittleren Kupferwerte in den Graskulturen der Untersuchungsstandorte liegen insgesamt in der von VETTER (1984) definierten Gehaltsklasse I (0-7 mg/kg TS). Lediglich am Standort Städten liegen die Einzelwerte für Standort- und Einheitsbodenpflanzen mit 7,61 bzw. 8,98 mg/kg TS geringfügig über diesem Bereich und damit in Gehaltsklasse II. Von ANKE (1987) werden 15 mg/kg TS als Grenzwert für eine beginnende Spurenelementtoxizität für Futtermittel landwirtschaftlicher Nutztiere angegeben, so daß auch hier mit den im UG 10 ermittelten Werten keine Gefahr für die Nahrungskette besteht.

Sämtliche im Untersuchungsgebiet gemessenen Bleigehalte in den Weidelgraskulturen weisen auf eine niedrige Belastung im Untersuchungsgebiet hin. Nach VETTER (1984) müssen sie in die Gehaltsklasse I (0-3 mg/kg TS) eingestuft werden. Der Mittelwert stimmt mit 0,92 bzw. 0,86 mg/kg TS im wesentlichen mit dem im Luftreinhalteplan UG 10 Sachsen-Anhalt angegebenen Wert (0,7 mg/kg TS) überein. Im Vergleich dazu wurde im Luftreinhalteplan Rheinschiene Süd ein durchschnittlicher Bleigehalt von 3,6 mg/kg TS in Weidelgras angegeben, womit die im UG 10 ermittelten Werte 27 bzw. 25 % dieses Wertes entsprechen. Der Grenzwert für eine beginnende Spurenelementtoxizität landwirtschaftlicher Nutztiere wird von ANKE (1987) mit 25 mg/kg TS angegeben. Der höchste im UG 10 gemessene Wert beträgt 1,50 mg/kg TS, so daß eine Futterkontamination durch Blei ausgeschlossen werden kann.

Die Cadmiumwerte sind nach der von VETTER (1984) erstellten Beurteilung für Schwermetallgehalte in Weidelgraskulturen mit 0,03-0,11 mg/kg TS ebenfalls als niedrig einzuordnen (Gehaltsklasse I), was auf eine niedrige Belastung der am Standort wachsenden verschiedenen Pflanzen hinweist. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte betragen 24 % bzw. 31 % des im Luftreinhalteplan Rheinschiene Süd (Bonn 1992) angegebenen Mittelwertes für Cadmium in der standardisierten Graskultur, stimmen aber weitgehend mit den im Luftreinhalteplan Sachsen-Anhalt (1994) angegebenen Wert von 0,05 mg/kg TS überein. Der Grenzwert für Futtermittel von 1 mg/kg TS (ANKE, 1987), der identisch mit dem Grenzwert zum Schutz von Weidevieh ist, wird in keinem Fall erreicht.

Die ermittelten Quecksilbergehalte in Weidelgras sind nach VETTER (1984) als niedrig (Gehaltsklasse I) bis sehr hoch (Gehaltsklasse IV) einzustufen, wobei die Werte innerhalb der einzelnen Standorte sehr stark schwanken. Sie liegen zwischen < 0,01 und 0,06 mg/kg TS. Als Grenzwert einer beginnenden Spurenelementtoxizität landwirtschaftlicher Nutztiere werden von ANKE (1987) Werte < 1 mg/kg TS angegeben. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Nachweisgrenze bei dem von uns angewandtem Verfahren (AAS-Kaltdampf-Hydrid-Technik) bei 0,1 µg/l liegt, was 0,01 mg/kg TS entspricht. Somit sind niedrige bis mäßige Gehalte nach der von VETTER (1984) vorgeschlagenen Beurteilungsskala mit dem von uns verwandtem Verfahren nicht meßbar und die gerade über der Nachweisgrenze liegenden Gehalte sollten validiert werden. Aus diesem Grund wird zum Problem der Quecksilbermessung in pflanzlichen Materialien im UG 10 eine zusätzliche analytische Forschungsarbeit an der Universität Leipzig durchgeführt, die die Bestimmung niedrigster Quecksilbergehalte in pflanzlichen Materialien zum Inhalt hat.

Mangold und Grünkohl

Da nach HAPKE (1982) die Schwermetallgehalte in Lebensmitteln die größte Bedeutung haben - die Gehalte in Luft und Wasser sind in der Regel vernachlässigbar klein - interessiert natürlich, inwieweit eine Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit aufgrund der ermittelten Schwermetallgehalte in den Gefäßkulturen, dargestellt am Beispiel von Mangold und Grünkohl, zu erwarten ist. Die Kupfer-, Zink-, Blei-, Cadmium- und Quecksilbergehalte für diese beiden Kulturen sind in den Tabellen 15 und 16 aufgelistet, wobei wiederum die Werte der auf Standortboden als auch der auf Einheitsboden gewachsenen Pflanzen angegeben sind. Sowohl Mangold als auch Grünkohl wurden in der Vegetationsperiode 1993 zweimal geerntet, so daß die Tabellen Daten für eine erste und eine zweite Ernte enthalten.

Tab. 15: Anreicherung von Kupfer, Zink, Blei, Cadmium und Quecksilber in Mangold

	Element [mg/kgTS]									
	Cu		Zn		Pb		Cd		Hg	
	S	E	S	E	S	E	S	E	S	E
Könderitz										
1. Ernte ¹⁾	4,67	5,27	16,29	28,37	0,50	0,16	0,14	0,27	0,04	0,05
2. Ernte ²⁾	4,74	5,88	32,60	38,16	0,40	1,30	0,21	0,19	0,01	0,01
Zeitz										
1. Ernte	2,62	6,96	41,74	29,14	0,04	0,17	0,07	0,34	0,04	0,04
2. Ernte	6,35	5,06	30,17	38,02	1,40	1,10	0,11	0,24	0,02	0,00
Hohenmölsen										
1. Ernte	5,21	4,76	22,05	22,50	0,13	0,02	0,29	0,25	0,04	0,02
2. Ernte	3,36	5,10	30,62	51,20	1,70	1,40	0,22	0,32	0,01	0,01
Weißenf./Schl.										
1. Ernte	5,16	4,59	38,80	27,90	0,48	0,13	0,26	0,19	0,03	0,08
2. Ernte	7,25	4,17	48,41	32,00	1,00	0,70	0,21	0,09	0,02	0,02
Weißenf./Hang										
1. Ernte	9,31	5,37	29,76	37,00	0,60	0,60	0,20	0,33	0,05	0,05
2. Ernte	4,94	4,84	41,73	24,52	1,70	0,90	0,27	0,32	0,03	0,01
Städten										
1. Ernte	5,45	5,00	34,42	32,20	0,52	0,56	0,25	0,33	0,04	0,06
2. Ernte	5,04	4,91	61,40	45,61	0,70	1,10	0,23	0,22	0,01	0,02
Mittelwert UG 10										
1. Ernte	5,40	5,33	30,51	29,52	0,38	0,27	0,20	0,33	0,04	0,05
2. Ernte	5,28	4,99	40,82	38,25	1,15	1,08	0,21	0,23	0,02	0,01

¹⁾ 02.06. - 07.07. 1993

²⁾ 02.06. - 04.08. 1993

Ein Vergleich der Standort- mit den Einheitsbodenpflanzen zeigt keine eindeutige Tendenz bezüglich der Höhe ihrer Werte. Die deutlich über den Werten des Einheitsbodens liegenden Kupfer- und Zinkgehalte in den Böden der Standorte Zeitz/Gartenanlage und Weißenfels/-Schleuse (Tab. 10) widerspiegeln sich nicht in den entsprechenden Standortbodenpflanzen.

Das gleiche gilt für die Cadmiumgehalte in Mangold und Grünkohl am Standort Standort Zeitz/Gartenanlage. Bezüglich Blei und Quecksilber sind zwischen Standort- und Einheitsbodenpflanzen keine deutlichen Unterschiede zu erwarten, da beide Elemente von den Pflanzen vorwiegend über die Luft aufgenommen werden, d.h. Unterschiede zwischen den Standortböden und dem Einheitsboden dürften sich nicht in den Pflanzen widerspiegeln. Dies kann durch die im UG 10 durchgeführten Messungen an den Mangold- und Grünkohlpflanzen bestätigt werden.

Tab. 16: Anreicherung von Kupfer, Zink, Blei, Cadmium und Quecksilber in Grünkohl

	Element [mg/kgTS]									
	Cu		Zn		Pb		Cd		Hg	
	S	E	S	E	S	E	S	E	S	E
Könderitz										
1. Ernte ¹⁾	2,74	4,18	19,90	26,40	0,18	0,37	0,08	0,14	0,03	0,03
2. Ernte ²⁾	4,48	4,37	27,05	39,62	0,70	1,10	0,34	0,19	0,01	0,01
Zeitz										
1. Ernte	2,31	3,71	17,90	21,80	0,46	0,05	0,03	0,14	0,03	0,03
2. Ernte	3,87	2,62	35,74	30,68	0,80	1,40	0,10	0,17	0,01	0,02
Hohenmölsen										
1. Ernte	2,93	2,04	39,07	23,50	0,23	0,11	0,13	0,14	0,02	0,04
2. Ernte	3,87	4,80	62,30	35,81	0,30	0,90	0,15	0,29	0,01	0,01
Weißenf./Schl.										
1. Ernte	4,29	2,70	23,70	22,02	0,60	0,05	0,13	0,04	0,04	0,05
2. Ernte	5,22	4,33	48,00	37,00	2,40	1,00	0,21	0,17	0,02	0,02
Weißenf./Hang										
1. Ernte	2,97	3,75	30,50	18,03	0,16	0,14	0,05	0,13	0,05	0,05
2. Ernte	3,33	4,59	41,52	31,55	0,50	1,30	0,14	0,10	0,01	0,02
Städten										
1. Ernte	2,89	2,19	29,05	29,60	1,04	0,00	0,08	0,15	0,03	0,02
2. Ernte	4,03	3,67	47,72	38,20	1,20	0,60	0,18	0,25	0,02	0,01
Mittelwert UG 10										
1. Ernte	3,02	3,10	26,69	23,56	0,45	0,12	0,09	0,12	0,03	0,04
2. Ernte	4,13	4,06	43,72	35,48	0,98	1,05	0,19	0,20	0,01	0,02

¹⁾ 23.06. - 18.08. 1993

²⁾ 13.10. - 24.11. 1993

Der Richtwert für Blei, der von der Zentralen Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien (ZEBS) des Bundesgesundheitsamtes herausgegeben wurde (Bundesgesundheitsblatt, 1986), beträgt für Blattgemüse 0,8 mg/kg FS (entspricht ca. 8 mg/kg TS). Mit 0,02 - 1,70 mg/kg TS für Mangold und 0-2,4 mg/kg TS in Grünkohl wird dieser Richtwert bei weitem nicht erreicht. Für Blattgemüse wird von WEIGERT et al. (1984) bundesweit eine durchschnittliche Konzentration von 0,12 mg/kg FS (entspricht ca. 1,2 mg/kg TS) angegeben. Dieser Wert wird im Untersuchungsgebiet insbesondere zur 2. Ernte von Grünkohl mit 0,98 bzw. 1,05 nahezu erreicht und von Mangold mit 1,15 bzw. 1,08 mg/kg TS teilweise geringfügig überschritten.

Der ZEBS-Richtwert für Cadmium von 1 mg/kg TS wird in den Ppflanzen mit Mittelwerten von 0,21 - 0,29 mg/kg TS für Mangold und 0,9 - 0,20 mg/kg TS für Grünkohl nur zu ca. einem Fünftel erreicht. Die von WEIGERT et al. (1984) für Blattgemüse in der BRD angegebene durchschnittliche Konzentration von 0,027 mg/kg Cadmium in der Frischsubstanz (= 0,27 mg/kg TS) ist mit den Mangoldpflanzen des Untersuchungsgebietes vergleichbar. (0,20-0,33 mg/kg TS) während die Werte für Grünkohl mit 0,09-0,20 mg/kg TS leicht darunter liegen.

Für Quecksilber werden nach ZEBS (1986) 0,5 mg/kg TS als Richtwert für Blattgemüse angegeben. Weder in den Mangoldpflanzen (0,01-0,08 mg/kg TS) noch im Grünkohl (0,01-0,05 mg/kg TS) wird dieser Wert erreicht. Die durchschnittliche Konzentration von 0,1 mg/kg TS für Blattgemüse in der BRD (WEIGERT et al., 1984) wird damit ebenfalls nicht erreicht, so daß eine Quecksilberkontamination im Hinblick auf die Nahrungskette im Untersuchungsgebiet ausgeschlossen werden kann.

Als weitere Grundlage der toxikologischen Beurteilung des Schwermetallgehaltes der Nahrung dienen die von der WHO (1979) für Cd, Pb und Hg festgesetzten Werte für die vorläufig duldbare wöchentliche Aufnahme (Tab. 17).

Tab. 17: Vorläufig duldbare wöchentliche Aufnahme von Schwermetallen

Element	pro kg KG	60 kg KG	70 kg KG
Blei	50 µg	3 mg	3,5 mg
Cadmium	7 µg	420 µg	490 µg
Quecksilber	5 µg	300 µg	350 µg

Da sich die von uns angegebenen Elementgehalte auf 1 kg Trockenmasse beziehen, ist davon auszugehen, daß sich die angegebenen Schwermetallmengen beim Verzehr von 1 kg Frischgemüse in etwa um den Faktor 10 reduzieren. Beim wöchentlichen Verzehr von 1 kg Mangold würden also 7 - 34 µg Cadmium, 2 - 170 µg Blei und 1 - 8 µg Hg aufgenommen werden. Da davon auszugehen ist, daß die Belastungssituation der übrigen an den Meßstandorten wachsenden Pflanzen ähnlich ist, wie auch die Messungen von Schwermetallgehalten in Gemüseproben belegen (Tab. 18), dürfte aufgrund einer Aufnahme von Nahrungsmitteln, die an diesen Standorten gewachsen sind, keine Überschreitung der in Tab. 17 aufgeführten WHO-Werte zustande kommen. Dies ist aufgrund der Einschätzung der Schwermetallgehalte in Weidelgras anhand der Gehaltsklassen nach VETTER et al. (1984) auch nicht zu erwarten. Die Schwermetallgehalte in Gemüseproben liegen in der Regel sogar noch unterhalb der in Mangold und Grünkohl ermittelten Werte, was nicht weiter verwunderlich ist, da eine Schwermetallakkumulation im allgemeinen in der Pflanze von der Wurzel über die Blätter (Sproß) zu den Früchten hin abnimmt. Die teilweise geringfügig höheren Gehalte in Petersilie sind unbedeutend, da Petersilie nur in geringer Menge verzehrt wird.

Tab. 18: Schwermetallgehalte in Gemüseproben der Meßstandorte*

Standort/Gemüse	Element (mg/kg) TS			
	Zn	Pb	Cd	Hg
Könderitz				
Petersilie	22,3	1,22	0,10	0,04
Möhre	13,1	0,00	0,16	0,01
Zwiebel	25,3	0,26	0,08	0,01
Zeitz/Gartenanlage				
Petersilie	23,7	0,85	0,06	0,02
Zwiebel	20,4	0,11	0,01	0,01
Kohlrabi	20,4	0,18	0,01	0,03
Weißenfels/Schleuse				
Petersilie	50,8	0,39	0,13	0,04
Möhre	13,1	0,22	0,13	0,02
Lauchzwiebel	14,7	0,30	0,02	0,00
Bohne	25,0	0,34	0,02	0,04
Städten				
Petersilie	25,5	1,42	0,10	0,03
Möhre	10,9	0,00	0,06	0,01
Zwiebel	16,2	0,66	0,07	0,02
Kohlrabi	16,5	0,85	0,04	0,01

* Die Standorte Hohenmölsen und Weißenfels/Hang wurden wegen nicht vorhandener Kleingartenanlagen nicht beprobt.

2.2.3.2.2. Zeitliches Verhalten von Zink, Kupfer, Cadmium, Blei und Quecksilber in den Kulturen

Weidelgras

Da die Gehalte für die Standort- und Einheitsbodenpflanzen ein ähnliches Verhalten zeigen, wurden in den Abbildungen 15 und 16 nur die Daten für die Standortbodenpflanzen graphisch dargestellt. Zusätzlich sind die von VETTER (1984) veröffentlichten Belastungsgrenzen für "niedrige" bzw. "mäßige" Gehalte angegeben.

Wie aus Abb. 15 ersichtlich wird, zeigt die Schwermetallbelastung an den Untersuchungsstandorten im Zeitraum vom 02.06.-13.10.1993 anhand der Cadmium-, Blei- und Kupfergehalte in Weidelgras einen relativ gleichmäßigen Verlauf. Zwischen den Standorten bestehen dabei keine deutlichen Unterschiede, die Gehalte bewegen sich in einem relativ engem Bereich. Nach VETTER (1984) sind insbesondere die Gehalte für Cadmium und Blei als niedrig einzuschätzen, so daß geringe Differenzierungen weit unterhalb der Grenze für "niedrige Gehalte" auch kaum von Interesse sein dürften.

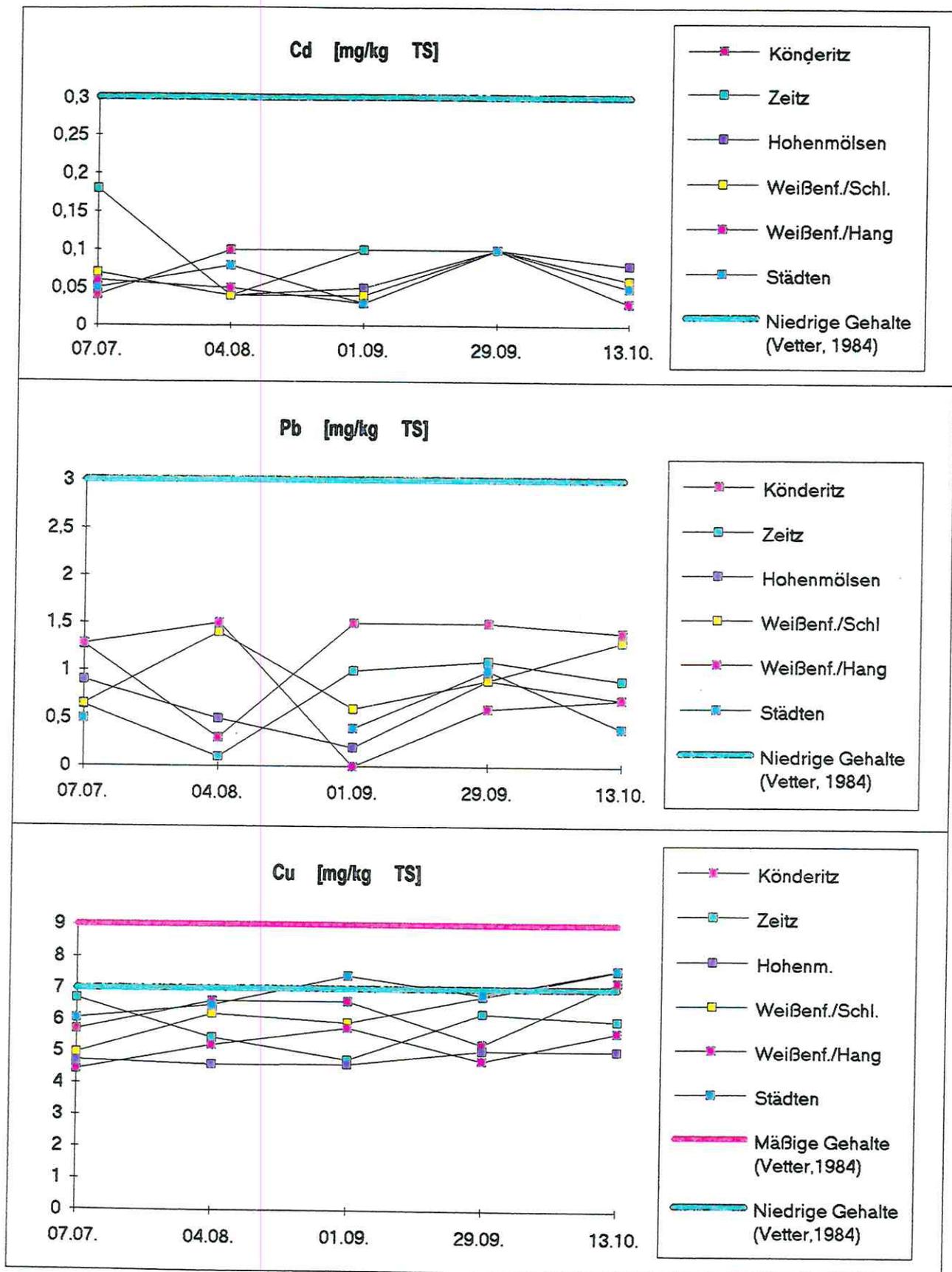


Abb. 15: Cd-, Pb- und Cu-Gehalte in Weidelgras (Standortbodenpflanzen) während der Vegetationsperiode 1993 im UG 10

Die Zinkgehalte (Abb.16) zeigen dagegen eine über die Vegetationsperiode leicht steigende Tendenz, d.h. die höchsten Gehalte konnten zum letzten Untersuchungstermin am 13.10.1993 ermittelt werden. Während sich die Gehalte zum ersten Untersuchungstermin noch meist unter der Grenze für mäßige Gehalte bewegen, liegen sie zum letzten Termin in der Mehrzahl darüber. Ganz ähnliche Verhältnisse treffen auch auf die Einheitsbodenpflanzen zu. Darüber hinaus treten bezüglich der Zinkgehalte auch teilweise deutliche Differenzierungen zwischen den Untersuchungsstandorten auf. Die höchsten Werte wurden nahezu durchgehend am Standort Städten ermittelt, während am Standort Könderitz fast immer die niedrigsten Werte auftraten. Eine eindeutige Erklärung für die über die Vegetationsperiode ansteigenden Zinkgehalte kann nicht gegeben werden. Möglicherweise ist der Beginn der Heizperiode ab Mitte September die Ursache für diesen Tatbestand.

Hinsichtlich der Quecksilbergehalte (Abb.16) fällt auf, daß sie im Gegensatz zum Zink zu Beginn des Untersuchungszeitraumes (07.07.93) mit 0,03-0,06 mg/kg TS am höchsten sind und damit deutlich über den später ermittelten Gehalten liegen. Die Grenze für mäßige Gehalte wird insbesondere zu diesem Zeitpunkt überschritten. Eindeutige Unterschiede zwischen den Standorten bestehen dabei nicht. Das gleiche gilt, wenn auch etwas weniger deutlich, für die Einheitsbodenpflanzen.

Mangold und Grünkohl

Aufgrund des gleichen Verhaltens von Standortbodenpflanzen und Einheitsbodenpflanzen werden die zeitlichen Betrachtungen an Mangold und Grünkohl wieder nur beispielhaft an den Standortpflanzen vorgenommen.

Bezüglich des Mangold besteht hinsichtlich der Elemente Zink, Blei und Quecksilber ein deutlicher Unterschied zwischen der 5-wöchigen (02.06.-07.07.1993) und der 9-wöchigen (02.06.-04.08.1993) Exposition in der Höhe dieser Gehalte (Abb. 17). Dabei zeigen die Elemente Zink und Blei mit Ausnahme der Standorte Zeitz/Gartenanlage (Zn) und Könderitz (Pb) erwartungsgemäß zur zweiten Ernte nach 9-wöchiger Expositionsdauer die höheren Gehalte, da aufgrund der längeren Expositionszeit von den Pflanzen mehr akkumuliert werden kann. Wie bereits oben beschrieben, bleiben die Gehalte aber trotz dieser erhöhten Akkumulation im gemäßigten Bereich. Beim Quecksilber fällt dagegen auf, daß wie schon bei den zum 07.07.1993 geernteten Weidelgraspflanzen die Quecksilbergehalte der am 07.07.1993 nach 5-wöchiger Expositionszeit geernteten Mangoldpflanzen deutlich gegenüber den nach 9 Wochen geernteten Pflanzen erhöht sind und mit 0,03-0,05 mg/kg TS eindeutig über der von VETTER (1984) angegebenen Gehaltsklasse für "mäßige Gehalte" (0,01mg/kg TS) liegen.

Für die Elemente Cadmium und Kupfer konnten dagegen keine Unterschiede in ihren Gehalten bei unterschiedlichen Expositionszeiten gefunden werden.

Der Vergleich des im Sommer exponierten Grünkohls (23.6.-18.8.93) mit dem im Herbst exponierten Grünkohl (13.10.-24.11.93) widerspiegelt relativ eindeutig die höhere Luftbelastung in den Herbstmonaten, die z.B. durch das Einsetzen des Hausbrandes gegeben ist (Abb.18 und Abb.19). Für die Schwermetalle Cadmium, Blei, Kupfer und Zink konnten die eindeutig höheren Werte bei den im Herbst ausgebrachten Pflanzen ermittelt werden. Die Differenzen zwischen der Sommer- und der Herbsternte sind allerdings bezüglich Cadmium und Blei an den einzelnen Standorten sehr unterschiedlich. Besonders auffällig ist der gegenüber der Sommerernte vergleichsweise sehr hohe Cadmiumwert im Herbst am Standort Könderitz und der ebenfalls verhältnismäßig hohe Bleiwert im Herbst am Standort Weißenfels/Schleuse. Relativ gering differenziert sind dagegen die Cadmium- und Bleigehalte am Standort Hohenmölsen.

Die Quecksilbergehalte in Grünkohl zeigen dagegen wiederum ein anderes Verhalten (Abb.19).

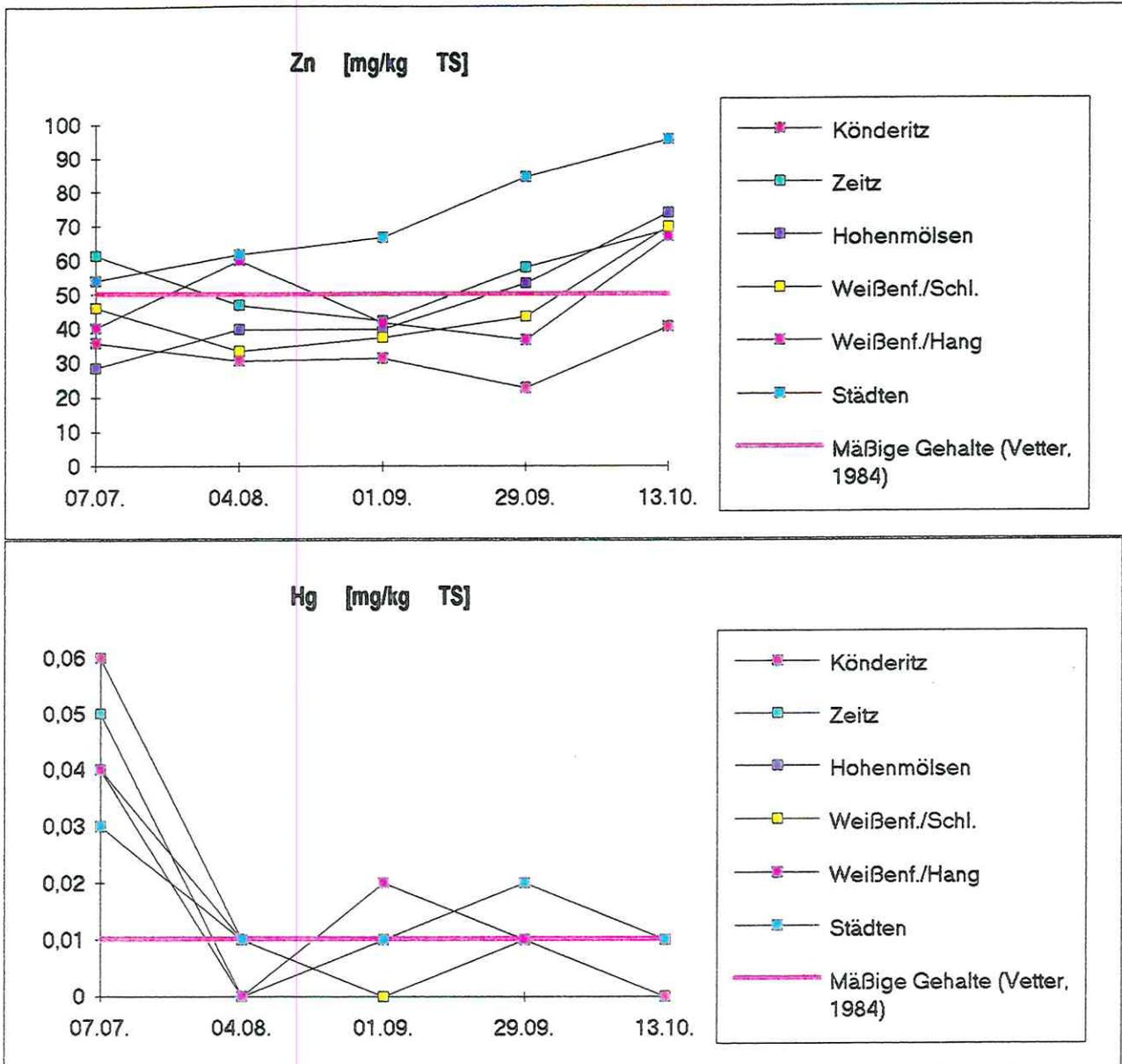


Abb. 16: Zn- und Hg-Gehalte in Weidelgras (Standortbodenpflanzen) während der Vegetationsperiode 1993 im UG 10

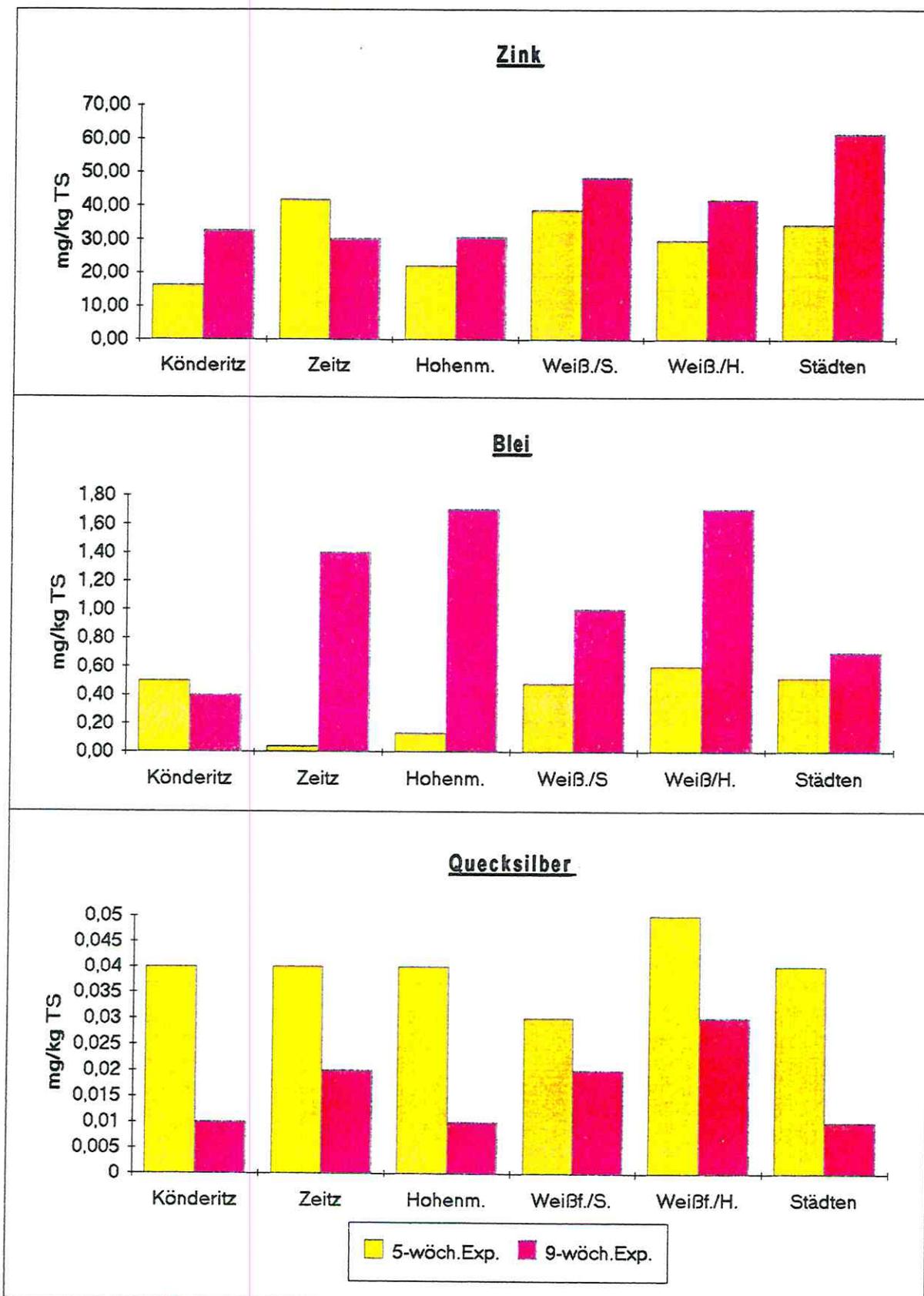


Abb. 17: Zn-, Pb- und Hg-Gehalte von Mangold nach 5- bzw. 9-wöchiger Exposition

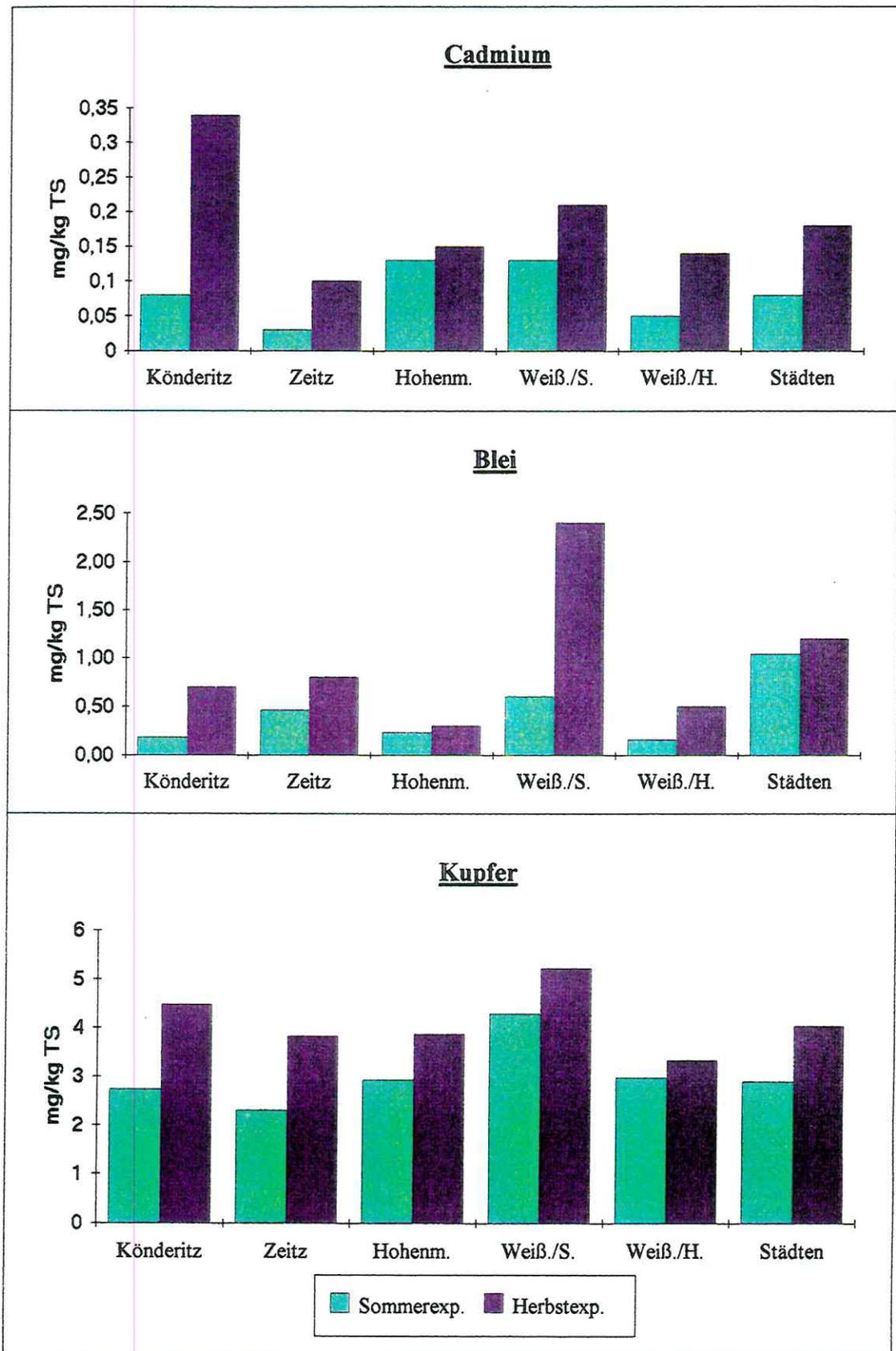


Abb. 18: Cd-, Pb- und Cu-Gehalte von Grünkohl - Sommer- und Herbstexposition 1993

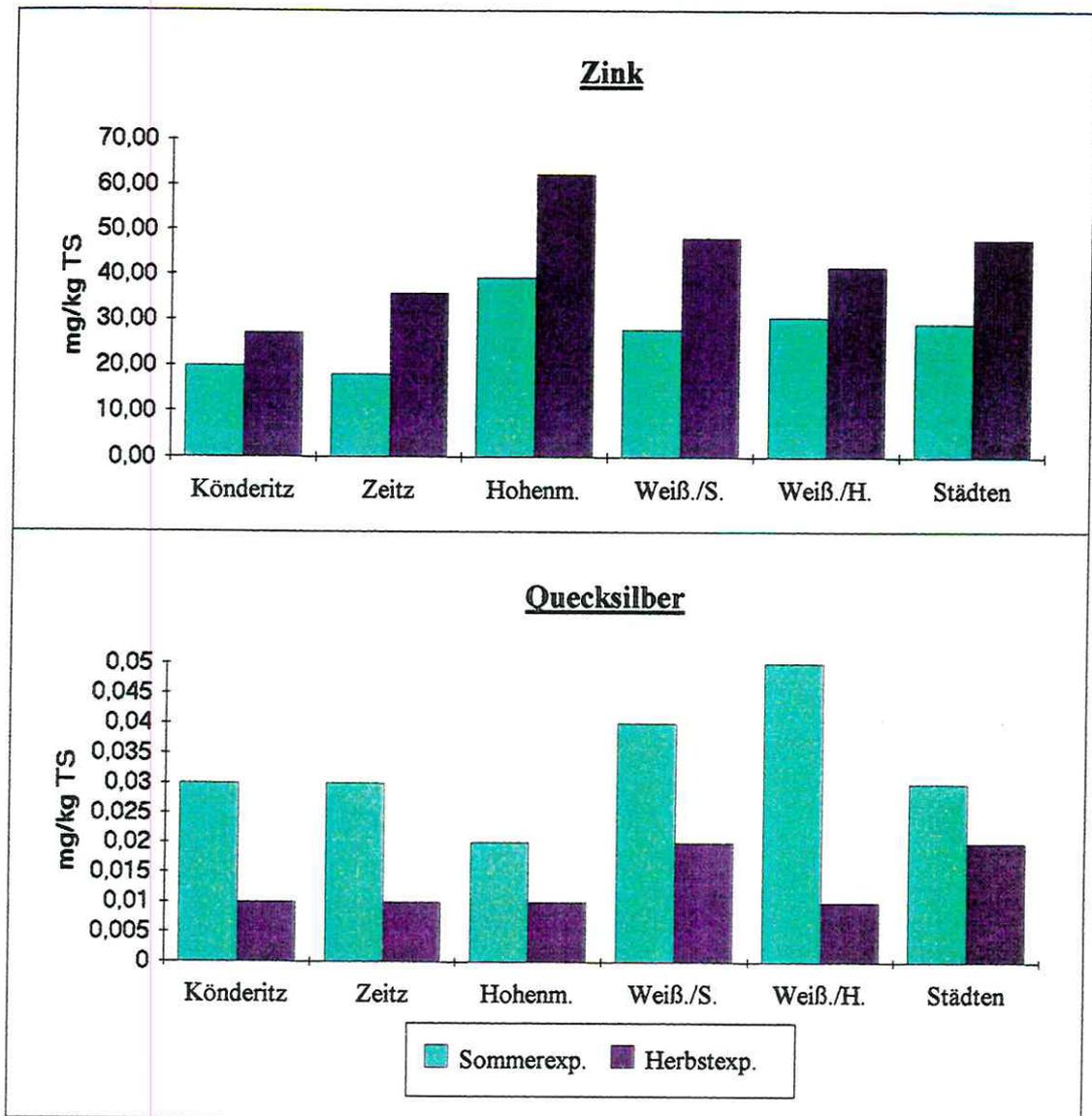


Abb. 19: Zn- und Hg-Gehalte von Grünkohl - Sommer- und Herbstexposition 1993

Die höheren Werte wurden hier bei den im Sommer geernteten Pflanzen (0,02-0,05 mg/kg TS) gegenüber den Herbstpflanzen (0,01-0,02 mg/kg TS) gemessen. Trotz höherer Gehalte wird jedoch, wie bereits unter Punkt 2.2.3.2.1. beschrieben, der vorgeschriebene ZEBS-Richtwert von 0,5 mg/kg TS nicht erreicht. Dennoch werden, wie oben ausgeführt, die ermittelten Gehalte in einer zusätzlichen Forschungsarbeit an der Universität Leipzig noch einmal überprüft.

Insgesamt fällt bezüglich des Quecksilbers auf, daß die Gehalte der untersuchten Pflanzen jeweils zum späteren Erntetermin niedriger waren. Bei Weidelgras konnten die höchsten Gehalte in der ersten Sammelprobe ermittelt werden. Der Anfang Juli geerntete Mangold wies ebenfalls gegenüber dem Anfang August geerntetem Mangold die höheren Werte auf und auch bei den im Sommer geernteten Grünkohlpflanzen konnte gegenüber dem Herbstgrünkohl ein höherer Quecksilbergehalt nachgewiesen werden. Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Quecksilbergehalte in den untersuchten Kulturen sind klimatische Faktoren, da Quecksilber in der Hauptsache über die Luft aufgenommen wird. Lichtintensität, Lufttemperatur und Luftfeuchte beeinflussen die Öffnungsweite der Stomata (Spaltöffnungen) in den Blättern und damit die Aufnahme gasförmiger Schadstoffe (SOMMER, 1989). Die Schließzellen in den Spaltöffnungen können z.B. photonastisch reagieren, indem sie auf Belichtung mit Öffnung, auf Verdunkelung mit dem Schließen ihrer Spalten antworten. Erhöhte Quecksilbergehalte in den Pflanzen könnten also die Folge länger geöffneter Stomata aufgrund von Helligkeit und Temperatur sein. Dabei kann die Schadstoffaufnahme aufgrund unterschiedlicher Anzahl und Öffnungsweite der Stomata je nach Pflanzenart sehr verschieden sein.

Darüber hinaus haben höhere Lufttemperaturen ein Ansteigen des Quecksilberdampfdrucks und damit einen höheren Quecksilbergehalt der Luft zur Folge. Für die Quecksilberemission kann im allgemeinen kein Sommer-Wintergang nachgewiesen werden. Unterschiede können in Verbindung mit relativ hohen Dampfdrücken von z.B. Organoquecksilberverbindungen oder auch metallischem Quecksilber und der damit verbundenen Flüchtigkeit zu sehen sind, dennoch auftreten und möglicherweise erhöhte Pflanzengehalte hervorrufen. Nach KOCH (1989) ist mit der hohen Flüchtigkeit eine hohe Mobilität in der Atmosphäre und eine ausgeprägte Bioakkumulationstendenz verbunden. In Tabelle 19 sind beispielhaft die durchschnittlichen Quecksilbergehalte für im Sommer und im Herbst exponierten Grünkohl in Verbindung mit den Durchschnittstemperaturen und der mittleren Sonnenscheindauer für die jeweiligen Expositionszeiten sowie dem entsprechenden Quecksilberdampfdruck angegeben.

Tab. 19: Vergleich der mittleren Hg-Gehalte in Grünkohl zur Sommer- und Herbstexposition in Verbindung mit dem Hg-Dampfdruck

	Mittlerer Hg-Gehalt in Grünkohl [mg/kg TS]	Mittl. Lufttemperatur [° C]	mittlere Sonnenscheindauer [h]	Hg-Dampfdruck [mbar]
Sommerexposition	0,035	16,6	201,85	0,0010
Herbstexposition	0,015	6,6	76,00	0,0004

Bei Mangold könnte eine weitere mögliche Erklärung darin bestehen, daß aufgrund höherer Trockenmassen zur späteren Ernte ein sogenannter Verdünnungseffekt (STÖCKER, 1980) eingetreten ist, der geringere Quecksilbergehalte zur Folge hat.

Inwieweit die ermittelten differenzierten Quecksilbergehalte tatsächlich auf die beschriebenen möglichen Ursachen zurückzuführen sind; ob nur einer der möglichen Gründe oder ein Zusammenwirken mehrerer Faktoren die Ursache dafür ist, kann jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht endgültig geklärt werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen erforderlich.

2.2.3.2.3. Standörtliche Betrachtung

In den Abbildungen 20 und 21 sind die mittleren Blei-, Cadmium-, Zink- und Kupfergehalte in auf Einheitsboden und Standortboden gewachsenen Weidelgras dargestellt.

Einheitsbodenpflanzen

Die Bleigehalte sind in Weidelgras an den Untersuchungsstandorten kaum differenziert; geringfügig höher erscheinen sie an den Standorten Könderitz, Zeitz/Gartenanlage und Weißenfels/Schleuse Ebenfalls kaum differenziert sind die Cadmiumgehalte im Untersuchungsgebiet, sie bewegen sich an allen Standorten bei 0,1mg/kg TS. Die Zinkgehalte zeigen gleichermaßen ein einheitliches Bild; etwas erhöht sind sie lediglich am Standort Städten. Da dies aber für die auf Standortboden gewachsenen Pflanzen nicht zutrifft, handelt es sich hier möglicherweise um eine Zufälligkeit, die nicht erklärt werden kann. Der Kupfergehalte liegen zwischen 5,5 und 6,7 mg/kg TS (Tab.10 Kap.2.2.3.2.) und zeigen demzufolge auch keine standörtliche Differenzierung.

Standortbodenpflanzen

Die höchsten Bleiwerte in den Weidelgraskulturen wurden in Könderitz und die niedrigsten in Hohenmölsen ermittelt. Da die Bleigehalte aber insgesamt relativ niedrig sind, kann man zwischen den Standorten bestehende Unterschiede nicht als repräsentativ betrachten. Ebenfalls keine deutlichen Unterschiede zeigen die Kupfer- und Cadmiumgehalte im Untersuchungsgebiet. Bei letzteren sind aufgrund relativ ähnlicher Bodengehalte auch keine von den Einheitsbodenpflanzen abweichenden Gehalte bzw. Differenzierungen zu erwarten. Daß die Zinkgehalte mit 33,58 mg/kg TS in Könderitz etwas niedriger als an den andern Standorten liegen, kann nicht interpretiert werden und stellt wohl auch keinen gravierenden Unterschied dar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß eine räumliche Differenzierung der Schwermetallbelastung von Weidelgras im UG 10 im allgemeinen nicht besteht. Dies gilt sowohl für die Einheitsbodenpflanzen, die eine differenzierte Luftbelastung widerspiegeln können als auch die Standortbodenpflanzen, die Ausdruck der Gesamtbelastung am Standort (Luft und Boden) sind.

Da bei Mangold und Grünkohl bezüglich der standörtlichen Differenzierung ihrer Schwermetallgehalte ähnliche Verhältnisse angetroffen werden wie bei Weidelgras, sollen diese Gehalte nicht weiter diskutiert werden.

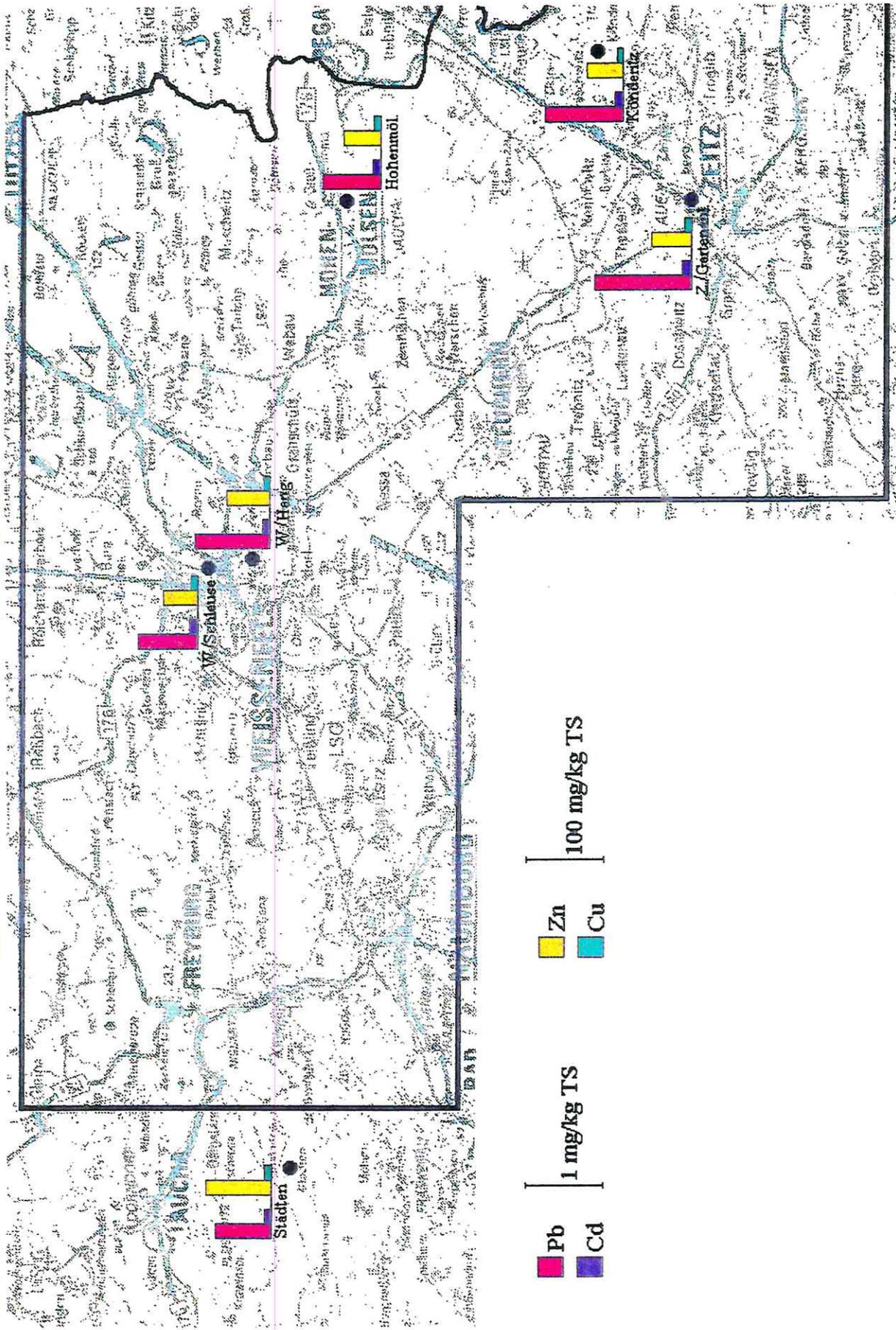


Abb. 20: Mittlere Pb-, Cd-, Zn- und Cu- Gehalte in Weidelgras auf Einheitsboden im UG 10 1993

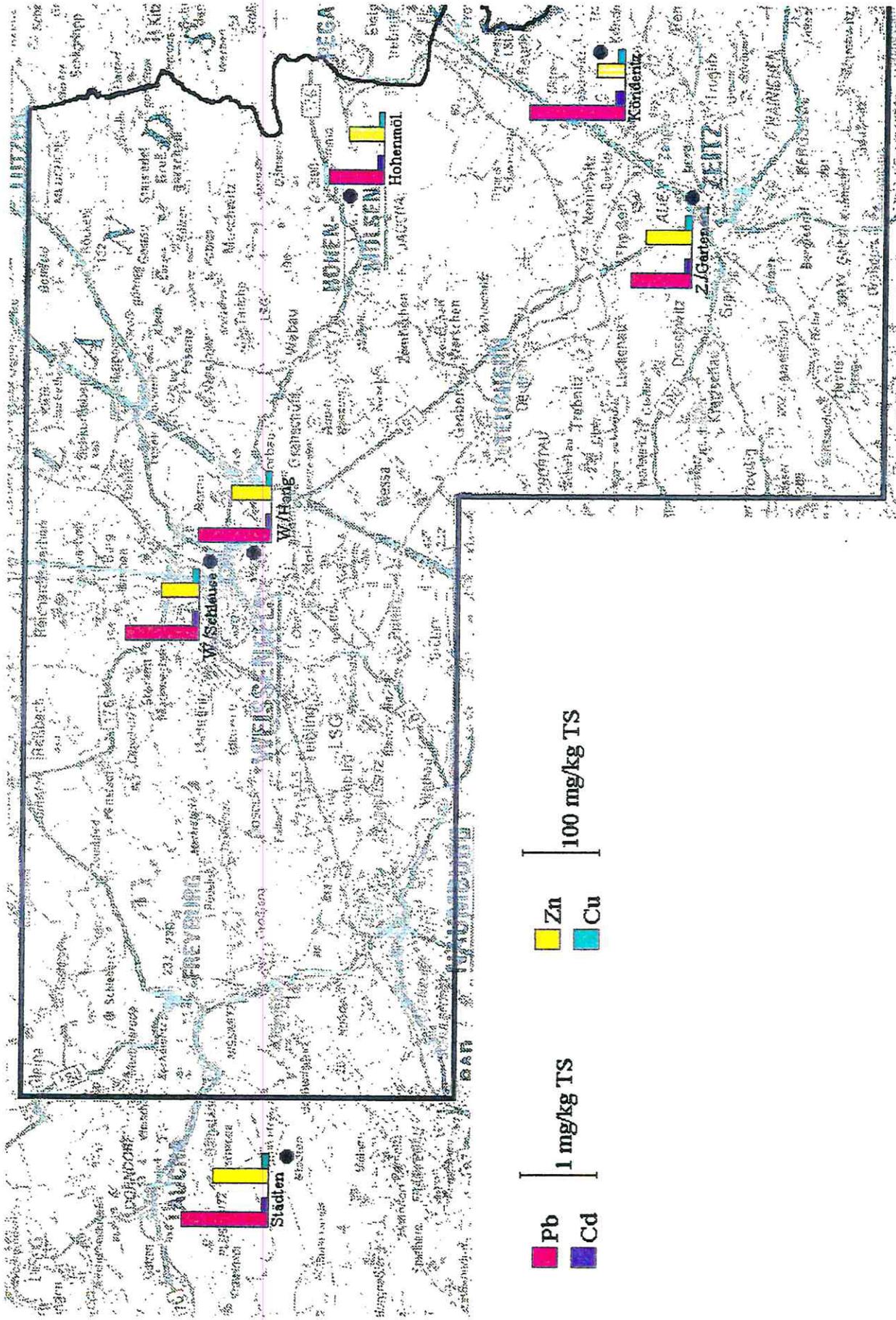


Abb. 21: Mittlere Pb-, Cd-, Zn- und Cu-Gehalte in Weidelgras auf Standortboden im UG 10 1993

2.2.4.1. Standörtliche Gesamtbetrachtung der PCDD/PCDF-Belastung

2.2.4.1.1. Pfadbetrachtung anhand der PCDD/PCDF-Profile

Durch gezielte Auswertung der Muster für die Homologengruppen bzw. für die einzelnen 2,3,7,8-substituierten Kongenere ist es möglich, wertvolle Informationen zum Transferverhalten von PCDD/F zwischen den verschiedenen Probemedien zu gewinnen. Eine solche Betrachtung wird im folgenden an den im Rahmen des Forschungsauftrages untersuchten Proben durchgeführt.

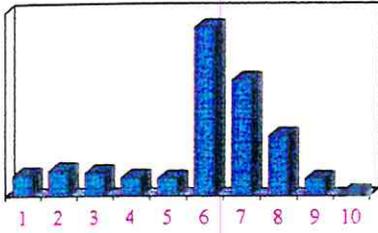
In Abb. 21a wurden die Homologen- und Kongenerenprofile von Emissions-, Depositions-, Grünkohl- und Bodenproben untereinander dargestellt und können somit in direkter Weise miteinander verglichen werden. Der Auswertung liegt folgendes Konzept zugrunde: Es wird eine Pfadbetrachtung ausgeführt, die bei der Bewertung der Emissionssituation beginnt, über die Interpretation der Muster von Deposition und Grünkohl fortgesetzt wird und schließlich bei der Betrachtung der Profile der Bodenproben als Schadstoffsenke endet.

Für die Belastung der Atmosphäre ist eine Vielzahl größerer und kleinerer Quellen verantwortlich, die auf der Basis von Verbrennungsprozessen mit chlorhaltigen Einsatzstoffen PCDD/F emittieren. Da die Bildungsbedingungen dabei unterschiedlich sein können, überlagern sich demzufolge auch die verschiedenen Verbrennungsmuster. Stellvertretend für Verbrennungsprozesse sind in Abb.21a deshalb die Muster einer Müllverbrennungsanlage und die von uns ermittelten Hausbrand-Emissionsmuster dargestellt. Beide Muster unterscheiden sich zwar, stimmen aber in wesentlichen Charakteristika überein. (siehe Punkt 4.5.1.)

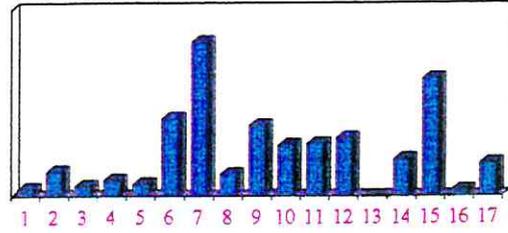
Für das darunter abgebildete Depositionsmuster ergibt sich ein vollkommen anderes Bild: Sind im Homologenprofil der thermischen Emission die Tetra(6)- und Penta(7)furane prägend, so wird das Homologenprofil der Deposition von den Hepta(4)- und Octa(5)dioxinen dominiert. Wie sich aus der Abbildung anschaulich ergibt, ist der Anteil der niederchlorierten Furane und Dioxine im Verhältnis zum Octachlordibenzodioxin dramatisch zurückgegangen. Der exponentielle Abfall der Furanhomologe mit steigendem Chlorierungsgrad wird in eine parabelähnliche Form transformiert. Erklärbar ist dieses Phänomen mit Hilfe der Dampfdruckunterschiede zwischen den einzelnen Homologengruppen. (RORDORF (1989 und 1990), GOLDFARB (1990)) Aufgrund des höheren Dampfdruckes werden die niederchlorierten PCDD/F von der Partikeloberfläche desorbiert, während die höherchlorierten Kongenere haften bleiben.

Etwas komplizierter gestaltet sich die Interpretation des Musters der Grünkohlproben. Obwohl Pflanzen der Deposition unmittelbar ausgesetzt sind, unterscheiden sich die Muster beider Probemedien ganz erheblich. Im Falle der Grünkohlproben dominieren wiederum die Tetra(6)- und Penta(7)furane im Homologenprofil, das damit dem der Emissionsproben ähnlich ist. Da der hohe Gehalt an niederchlorierten Dioxinen und Furanen nicht durch Deposition eingetragen werden kann, muß er aus der Gasphase stammen. Pflanzen sind also offensichtlich in der Lage, Dioxine und Furane aus der Umgebungsluft anzureichern. Experimente an Pflanzen in einer Kammer mit gleicher PCDD/PCDF-Konzentration in der Gasphase aber unterschiedlichem Gehalt an dioxinbeladenem Staub bestätigen diese Schlußfolgerung (WELSCH-PAUSCH et al., 1993). Die Aufnahme von PCDD/PCDF aus dem Boden ist als Ursache für den höheren Gehalt an niederchlorierten Dioxinen und Furane gegenüber den Depositionsproben wenig wahrscheinlich. Untersuchungen belegen, daß der Pfad Boden - Pflanze für PCDD/PCDF nur von sehr untergeordneter Bedeutung ist. Da PCDD/PCDF relativ hydrophobe und hochmolekulare Verbindungen sind, war dies auch nicht zu erwarten. Von Bedeutung ist die Aufnahme von tetra- und pentachlorierten Dioxinen und Furanen aus der Luft deshalb, weil

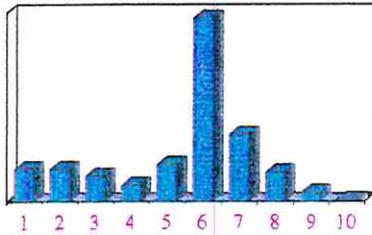
Homologenprofil - MVA



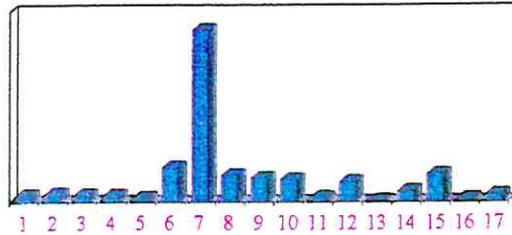
2,3,7,8 subst. Kongenere - MVA



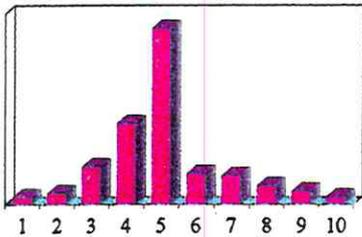
Homologenprofil - Hausbrand



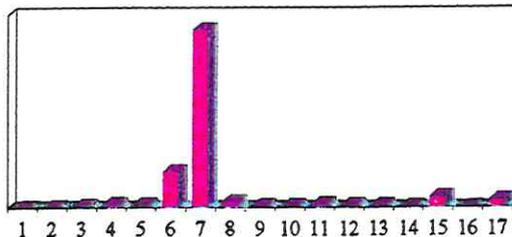
2,3,7,8 subst. Kongenere - Hausbrand



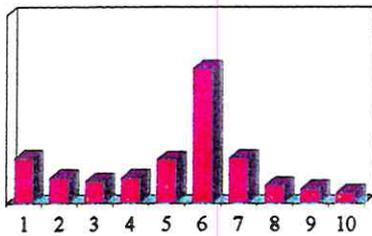
Homologenprofil - Deposition



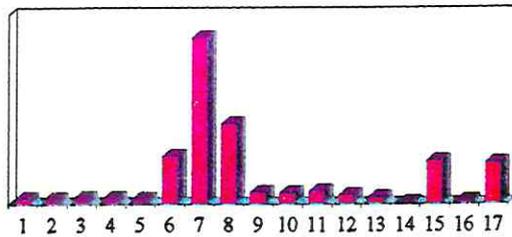
2,3,7,8,-subst. Kongenere - Deposition



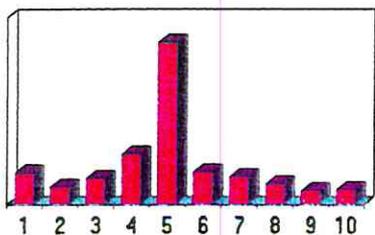
Homologenprofil - Pflanze



2,3,7,8 subst. Kongenere - Pflanze



Homologenprofil - Boden



2,3,7,8 subst. Kongenere - Boden

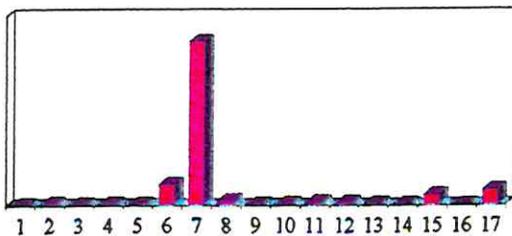


Abb. 21a: Mustervergleich Emission, Boden, Deposition u. Grünkohl

diese Homologengruppen Kongenere enthalten, denen hohe toxikologische Äquivalentfaktoren zugeordnet werden. Ein weiterer Unterschied ist aus dem Homologenprofil sichtbar: Die niederchlorierten Kongenere sind im Profil weniger enthalten als bei den Emissionsproben. Besonders gravierend hat sich im Homologenprofil das Verhältnis Pentafulane(7)/Octachlordibenzodioxin (6) verändert. Im Muster der 2,3,7,8-substituierten Kongenere (in Abb. 21a rechts daneben) spiegelt sich diese Tendenz darin wider, daß sich das Hepta- und Pentafulan deutlicher von den anderen Kongeneren abheben. Ursache dafür sind mit hoher Wahrscheinlichkeit photochemische Abbauprozesse in der Atmosphäre, denen, wie bereits dargelegt wurde, die niederchlorierten PCDD/F in stärkerem Maße unterliegen (NEIDHARD, 1991).

Die Profile der Bodenproben sind denen der Deposition sehr ähnlich und unterscheiden sich wesentlich von denen der Pflanzenproben. Sowohl im Homologenprofil als auch im Muster der 2,3,7,8-substituierten Kongenere dominiert das Octachlordibenzodioxin. Daraus läßt sich, bereits aus qualitativer Sicht, die folgende Schlußfolgerung ziehen:

Die PCDD/F-Belastung der Böden aller untersuchten Standorte ist auf den Depositionseintrag aus der Atmosphäre zurückzuführen. Keiner der Böden ist erkennbar mit Altlasten kontaminiert, auch der konzentrationsmäßig höhere Wert für den Standort Zeitz läßt sich damit nicht erklären. Die Muster der Bodenproben stimmen untereinander recht gut überein, anhand der Profile kann nicht zwischen Garten- und Ackerboden unterschieden werden.

Wie aus den bisherigen Betrachtungen hervorgeht, kann mit Hilfe der Homologen- und Kongenerenprofile der Pfad der Dioxine von der Emission bis hin zum Boden nachvollzogen werden: In Bezug auf das Untersuchungsgebiet Merseburg, Naumburg, Lützen und Zeitz ist dabei keinerlei abnormes Verhalten sichtbar geworden, daß auf besondere Emittenten oder Einleiter schließen ließe.

2.2.4.1.2. Quantitative Bewertung der Ergebnisse

Die quantitative Auswertung für die untersuchten Probemedien wurde unter Punkt 2.2.1., 2.2.2. und 2.2.3. durchgeführt. Im Sinne einer standörtlichen Gesamtbetrachtung ist festzustellen, daß bei keinem Probemedium auffällig große Unterschiede zwischen den Standorten vorhanden sind. (Ausnahme: Boden Standort Zeitz)

Die bestehenden Unterschiede bezüglich der Standorte zeigen keine Korrelation zwischen den Probemedien (z.B. folgt aus höherer Depositionsrate nicht höhere Bodenbelastung), so daß hier keine gezielte weitergehende Auswertung möglich ist. Die Werte dokumentieren die allgemeine Grundbelastung des Untersuchungsgebietes, die Unterschiede sind auf meteorologische Faktoren, die verschiedenen Bodencharakteristik sowie Ungenauigkeiten des analytischen Gesamtverfahrens zurückzuführen.

Generell kann für alle Standorte bzw. Untersuchungszeiträume die folgende Grundaussage getroffen werden:

Die Werte der PCDD/F-Belastung im UG Merseburg, Naumburg, Lützen und Zeitz liegen im normalen Bereich bzw. darunter, wenn man sie zu Werten vergleichbarer Territorien in Relation setzt. Es kann also resümiert werden, daß großräumig keine erhöhte Grundbelastung bezüglich PCDD/F existiert. Dies schließt nicht aus, daß lokal erhebliche Belastungen durch Altlasten oder eventuell auch den Hausbrand auftreten können. Ein Beispiel sind die außerordentlich hohen PCDD/F-Gehalte, die wir für Böden am "Spittelgraben" (4400ng iTE/kg) und in der Nähe der Ortschaft Keller (2150 ng iTE/kg) ermittelt haben.

2.2.4.2. Anorganische Komponenten

In den Abb. 22,23,24 wurden die Pflanzen- Boden- und Depositionsdaten der Schwermetalle Zink, Kupfer, Blei und Cadmium vergleichend gegenübergestellt. Dabei sind die Pflanzen- und Bodengehalte in mg/kg TS und die Depositionsraten in $\text{mg/m}^2 \cdot \text{Pflanzenexpositionszeit}$ angegeben. Untersucht wurden die Kulturen Weidelgras, Mangold und Grünkohl, wobei in die Betrachtung lediglich die Standortpflanzen eingehen, da sie die Gesamtbelastung am Standort (Luft und Boden) widerspiegeln.

Es fällt auf, daß im allgemeinen weder zwischen den Schwermetallgehalten in den Pflanzen und den Depositionen noch zwischen den Gehalten in Pflanzen und Böden eindeutige Zusammenhänge bestehen. Aufgrund der insgesamt relativ geringen Gehalte sind solche vermutlich generell nur schwer zu erkennen. Bezüglich der Depositionen ist anzumerken, daß die an Aerosole/Schwebstäube gebundenen Schwermetalle aufgrund der außerordentlich geringen Depositionsgeschwindigkeiten von Aerosolen/Schwebstäuben mit den bulk-Sammlern nicht erfaßt werden können. Nach FIEDLER und RÖSLER (1993) kommen aber in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit und der Partikelart/-größe zwischen 10 und 50% der emittierten Spurenelemente an Aerosole/Schwebstäube gebunden vor. Die Pflanzen können aufgrund spezifischer Eigenschaften (Oberflächenrauigkeit, Stomatatätigkeit) auch diese Schwermetalle aufnehmen. Bei den Bodenwerten handelt es sich um die üblicherweise bestimmten Gesamtgehalte. Wie schon von KÖSTER und MERKEL (1981) beschrieben, sind Zusammenhänge zu den Pflanzengehalten, zumindest in dieser Größenordnung, schwieriger herzustellen. Für das Element Blei zeigt sich allerdings, insbesondere bei Mangold und Grünkohl, eine gewisse Übereinstimmung der Gehalte in den Pflanzen mit den entsprechenden Depositionsraten an den Standorten (Tab. 20). Aufgrund der Tatsache, daß Blei vorwiegend über die Luft aufgenommen wird, ist ein derartiger Zusammenhang jedoch durchaus erklärbar.

Tab. 20: Bleigehalte in Mangold, Grünkohl [mg/kg TS] und den dazugehörigen bulk Depositionen [$\text{mg/m}^2 \cdot \text{Expositionsdauer}$]

	Könderitz	Zeitz	Hohen- möls.	Weiß./Schl.	Weiß./Hang	Städten
Grünkohl	0,70	0,80	0,30	2,40	0,50	1,20
bulk-Depo.	0,006	0,011	0,006	0,020	0,015	0,011
Mangold	0,40	1,40	1,70	1,00	1,70	0,70
bulk-Depo.	0,07	0,09	0,11	0,07	0,07	0,06

Erkennbar ist weiterhin, daß die ermittelten Zink-, Kupfer-, Blei- und Cadmiumgehalte im Boden am Standort Zeitz/Gartenanlage deutlich erhöht sind. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die jahrzehntelange hohe Belastung durch das Hydrierwerk Zeitz und die Stadt Zeitz selbst zurückzuführen. Wie aus Abb. 22 und 23 hervorgeht, ist die Belastung dieses Standortes auch an den aktuellen Depositionsraten der Schwermetalle während der Vegetationsperiode 1993 noch zu erkennen.

Im folgenden sollen die Kulturen Weidelgras, Mangold und Grünkohl gesondert betrachtet werden.

Weidelgras

In Abb. 22 sind die mittleren Schwermetallgehalte in Weidelgras während der Vegetationsperiode (02.06. - 13.10.1993) im Vergleich zu den Bodengehalten und den entsprechenden Depositionsraten dargestellt. Es zeigt sich, daß die Relationen zwischen den Boden- und Pflanzengehalten für die betrachteten Elemente sehr unterschiedlich sind. Das weiteste Verhältnis ist bezüglich des Elementes Blei zu erkennen. Die Pflanzenwerte betragen zwischen 2 und 8% der Bodenwerte. Blei gilt als ein im Boden besonders stark festgelegtes Schwermetall (HERMS und BRÜMMER, 1984) und wird daher nur in sehr geringen Mengen von der Pflanze aufgenommen. Für die übrigen Elemente sind die Verhältnisse deutlich enger. Die geringsten Unterschiede wurden mit 26 bis 115% für das Element Zink ermittelt. Die leicht erhöhten Cadmiumgehalte im Gras am Standort Könderitz könnten auf die ebenfalls vergleichsweise höheren Cd-Depositionsraten zurückzuführen sein.

Mangold

In Abb. 23 sind die Schwermetallgehalte in Mangold während dessen Expositionszeit vom 02.06. - 04.08.1993 im Vergleich zu den Bodengehalten und den entsprechenden Depositionsraten dargestellt. Wiederum wird deutlich, daß die Bleigehalte der Böden erheblich über denen der Pflanzen liegen. Die Pflanzengehalte betragen hier nur 0,08 - 4% der Bodengehalte. Im Gegensatz zum Weidelgras sind die Cadmiumgehalte in Mangold denen im Boden, mit Ausnahme des Standortes Zeitz, vergleichbar. Die relativ geringen Unterschiede zwischen Boden- und Pflanzengehalten lassen sich durch die im allgemeinen sehr gute Pflanzenverfügbarkeit des Cadmium erklären (KLASINK und MÄHLHOP, 1978). Wie schon für Weidelgras ausgeführt, zeigt sich ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Cadmiumgehalt in der Pflanze und der entsprechenden Rate der bulk-Deposition am Standort Könderitz.

Grünkohl

In Abb. 24 sind die Schwermetallgehalte in Grünkohl während dessen Expositionszeit vom 13.10. - 24.11.1993 im Vergleich zu den Bodengehalten und den entsprechenden Depositionsraten dargestellt. Der vergleichsweise hohe Cadmiumgehalt in Grünkohl am Standort Könderitz korrespondiert deutlich sichtbar mit der entsprechenden Rate der bulk-Depositionen. Die Relationen zwischen den Boden- und den Pflanzengehalten stellen sich bezüglich der untersuchten Schwermetalle in ähnlicher Weise wie bei Mangold dar.

Mögliche Erklärungen für die erhöhten Cd-Depositionen am Standort Könderitz, die sich mehr oder weniger deutlich in den entsprechenden Pflanzen widerspiegeln, sind zum einen die lokale Beeinflussung durch Baumaßnahmen an diesem Standort. Andererseits ergibt sich bei Einbeziehung der vorherrschenden Windrichtung (SW; Tab. 3, Kap.2.2.1.1.), daß eine Beeinflussung durch Emissionen des Hydrierwerkes Zeitz durchaus wahrscheinlich ist.

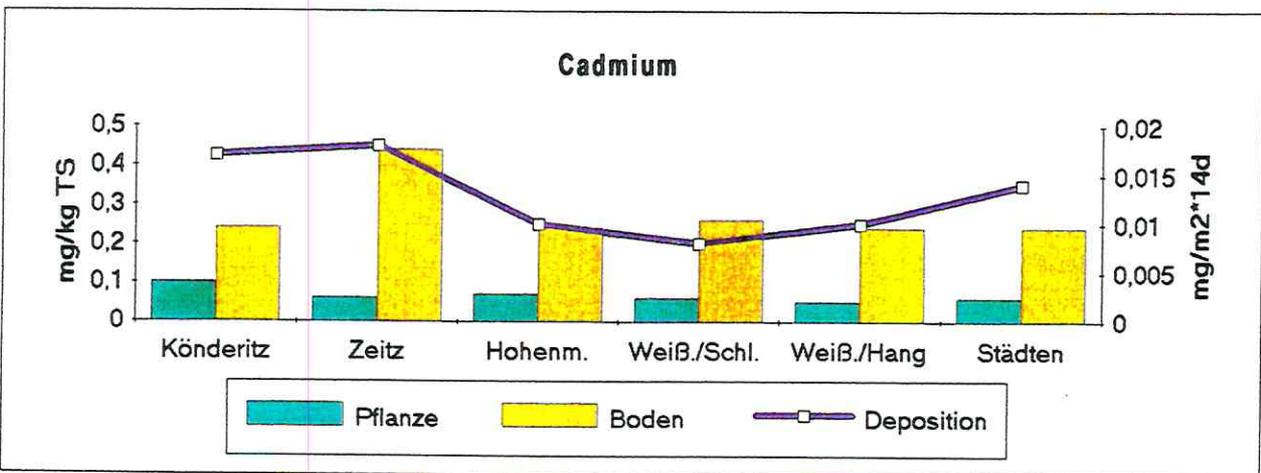
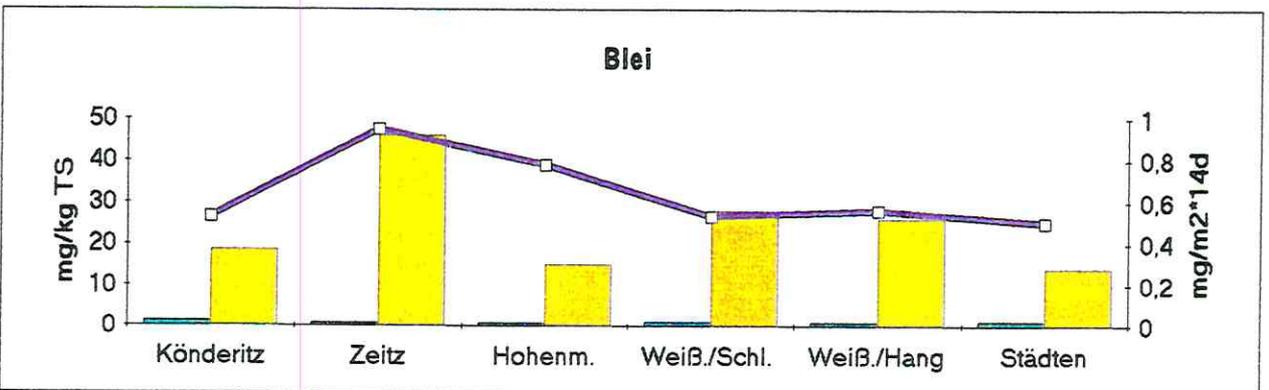
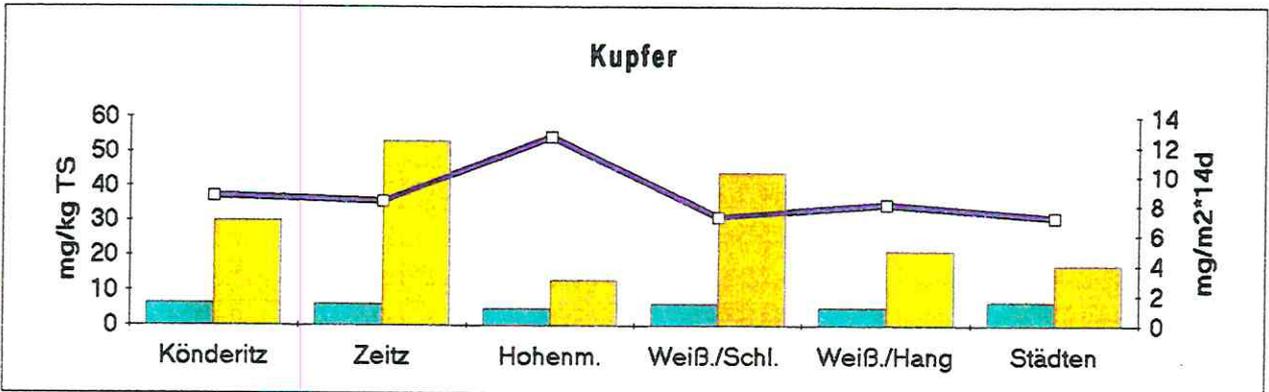
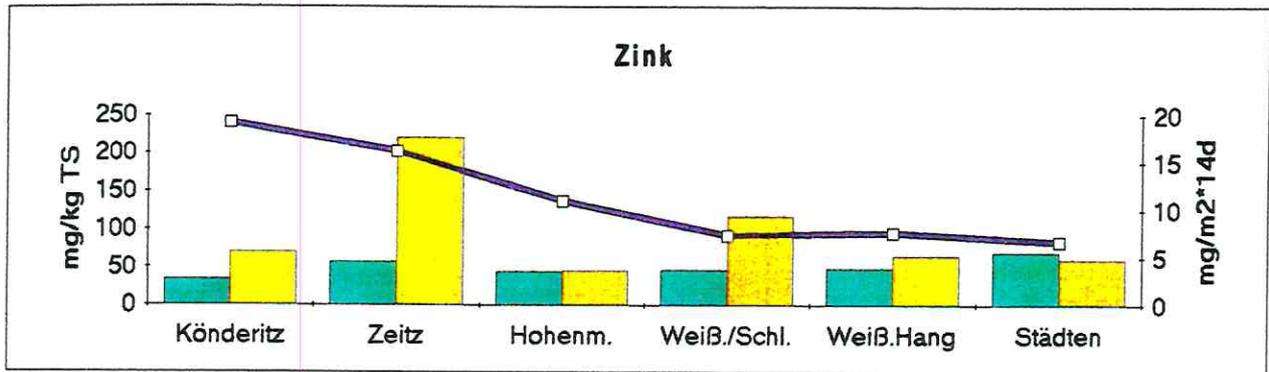


Abb. 22: Vergleich der Schwermetallgehalte in Weidelgras, Böden und den bulk- Depositionen im UG 10

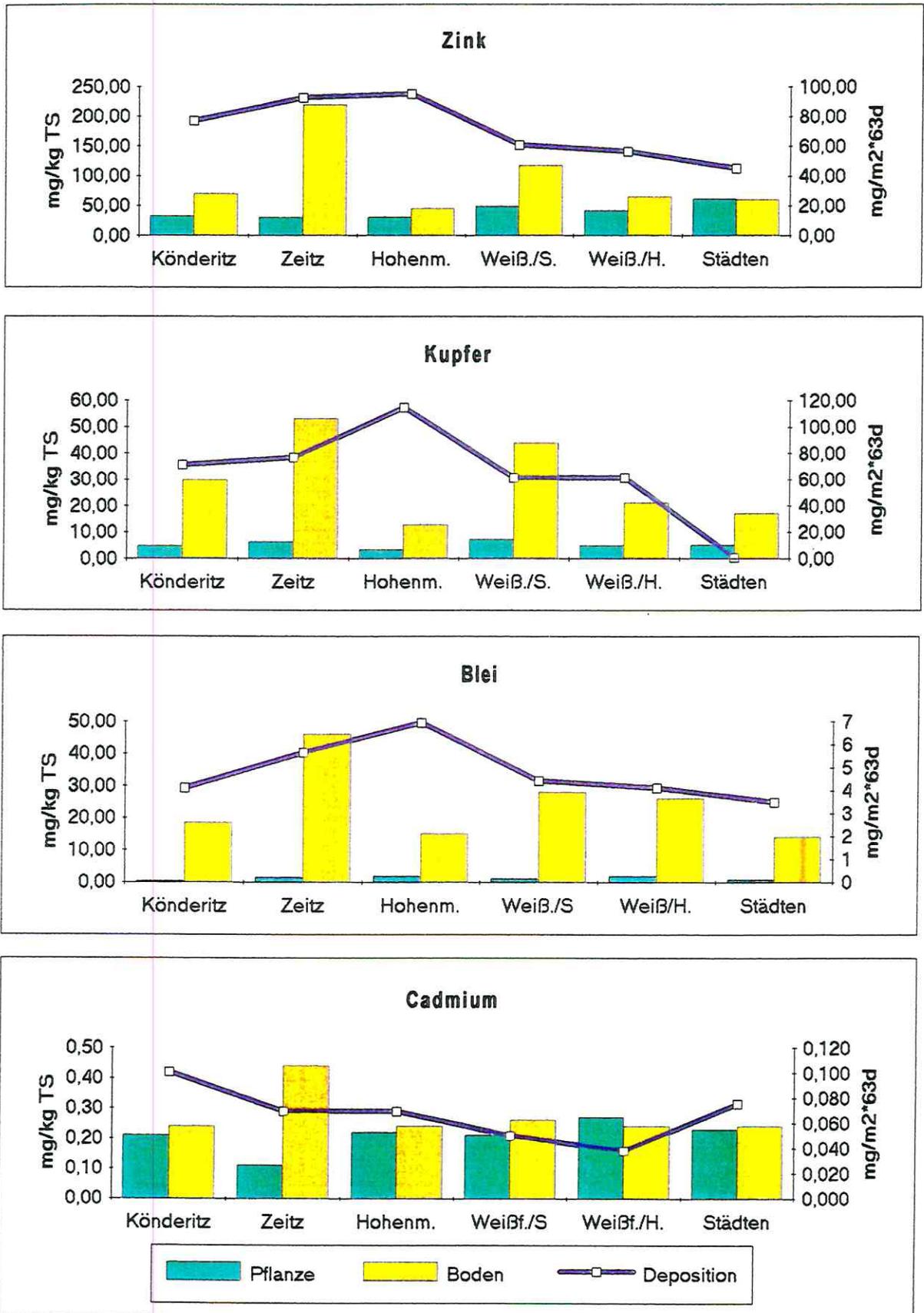


Abb. 23: Vergleich der Schwermetallgehalte in Mangold, Böden und den bulk-Depositionen im UG 10 1993

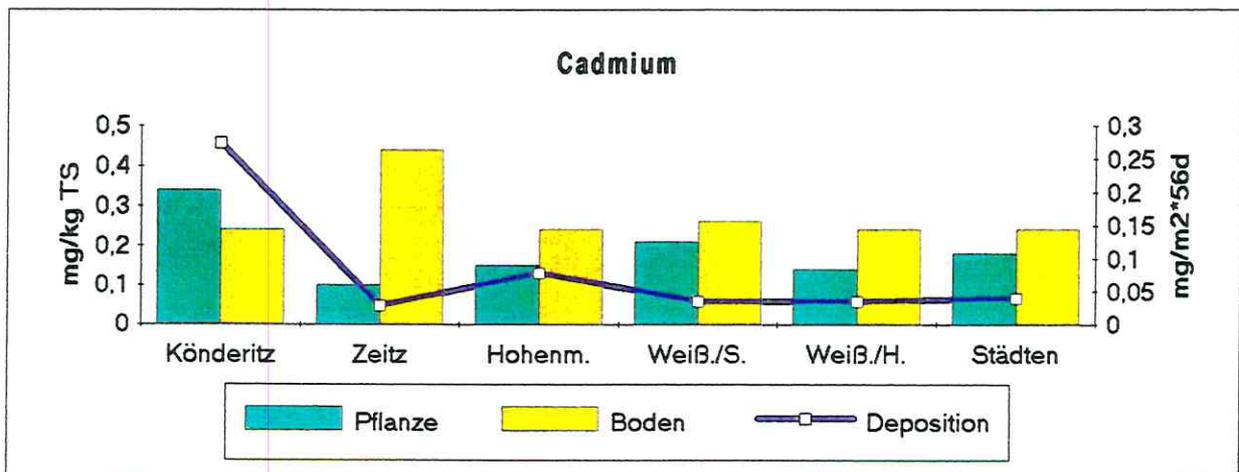
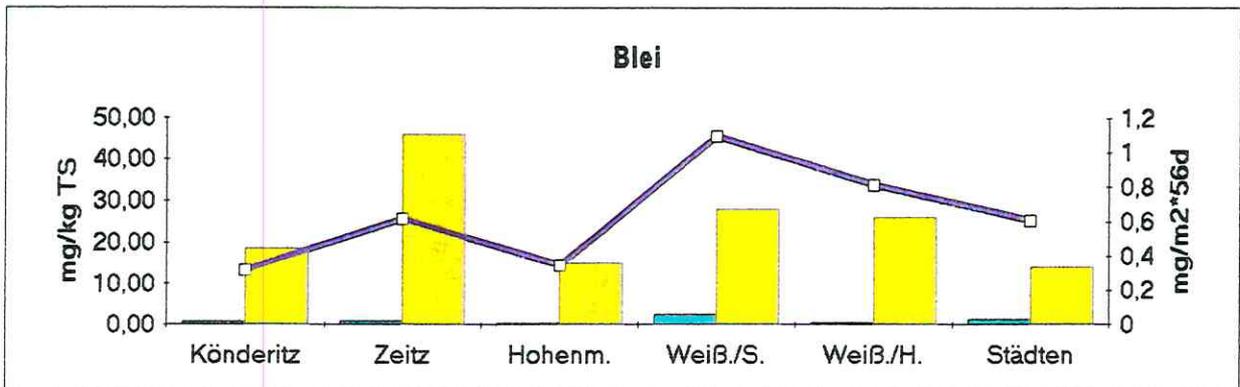
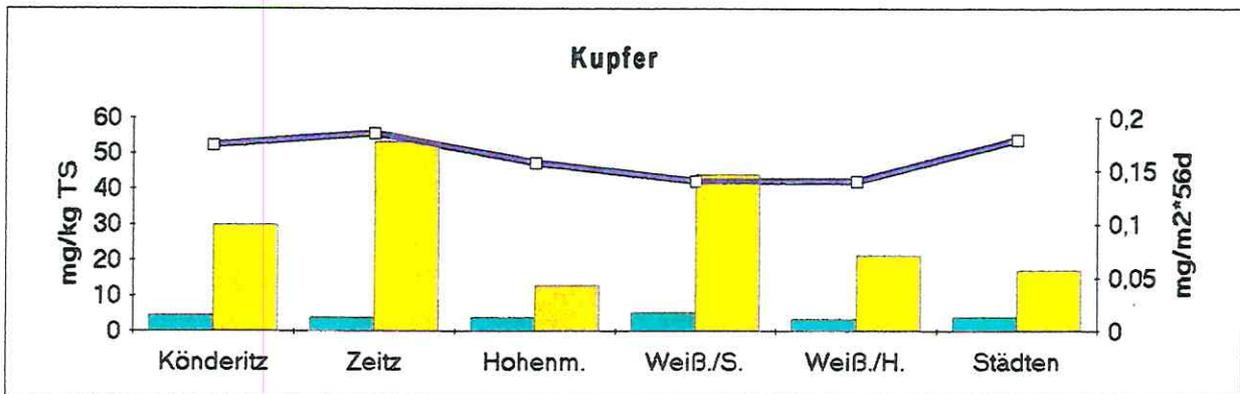
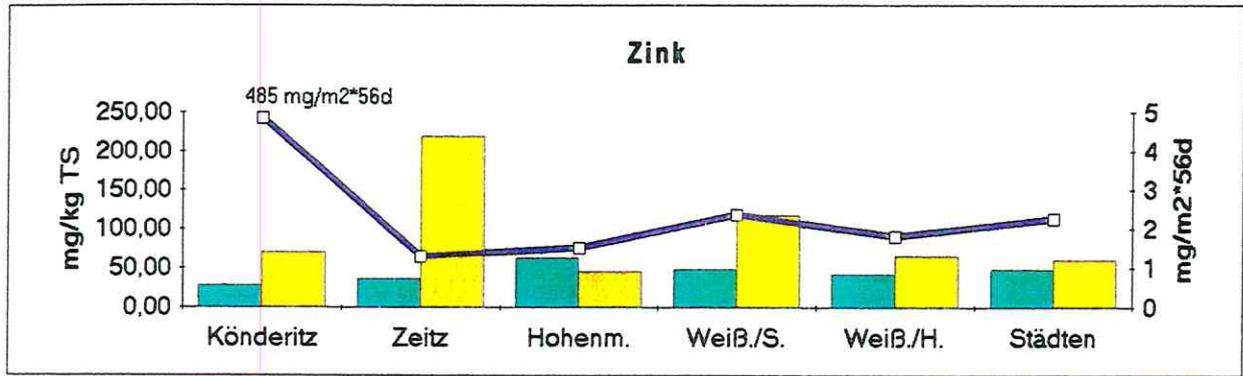


Abb. 24: Vergleich der Schwermetallgehalte in Grünkohl, Böden und den bulk-Depositionen im UG 10 1993

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

- An 6 Standorten im UG 10 wurden Depositionen (bulk-, wet-only-), Gefäßkulturen (Weidelgras, Mangold, Grünkohl; ausgewählte Gemüsekulturen) und Böden auf ausgewählte Schwermetalle (Cd, Pb, Cu, Zn; Hg) untersucht. In den Depositionen wurden zusätzlich SO_4 , NO_3 , NH_4 , Ca, Mg, K, Al, Fe, Mn und Ni bestimmt.
- Die Depositionsuntersuchungen im Zeitraum von Juni 1993 - Mai 1994 an den Meßpunkten belegen gegenüber früheren Erhebungen eine deutlich geringere Belastung. Die mittleren täglichen Staubdepositionen blieben an allen Standorten deutlich unter dem IW1-Wert von $350 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$. Dies trifft auch für die Pb- und Cd-Depositionen zu, wobei der IW1-Wert für Cadmium am Standort Könderitz in Einzelfällen überschritten wurde.
- Bezüglich der bulk-Depositionen zeigte sich, daß an allen Standorten die größeren Mengen der untersuchten Parameter mit der nassen Deposition (Niederschläge einschließlich gelöster Staubanteile) abgelagert werden und die unlöslichen Staubanteile nur etwa ein Fünftel der insgesamt deponierten Mengen ausmachen.
- Eine räumliche Differenzierung der Belastung war mit Ausnahme des Standortes Könderitz kaum feststellbar. Dieser Standort wies für fast alle untersuchten Parameter deutlich höhere Depositionsraten auf als die übrigen Standorte.
- Besonders herausragend waren die vergleichsweise sehr hohen Zink- und Cadmiumdepositionen während der Monate Oktober 1993 bis April 1994, die sich auch in den überdurchschnittlich hohen mittleren Depositionsraten dieser Elemente manifestierten, vermutlich aber in erster Linie auf eine lokale Beeinflussung an diesem Standort zurückzuführen sind.
- Die untersuchten Böden weisen Schwermetallgehalte auf, die im allgemeinen im Bereich der natürlichen Gehalte liegen bzw. leicht erhöht sind (Zn, Cu). Grenzwerte werden in der Regel nicht überschritten. Die Standorte Zeitz/Gartenanlage und Weißenfels/Schleuse zeigen etwas höhere Schwermetallgehalte, die jedoch noch nicht zu Bedenken Anlaß geben. Mit Ausnahme dieser Standorte entsprechen die untersuchten Schwermetallgehalte denen des Einheitsbodens.
- Die Cu-, Pb- und Cd-Gehalte in standardisierten Weidelgraskulturen weisen nach VETTER (1984) auf eine niedrige Belastung der am Standort wachsenden verschiedenen Pflanzenarten hin, während die Zn-Gehalte insgesamt eine mäßige Belastung anzeigen. Die Hg-Gehalte zeigen an allen Standorten eine teilweise verhältnismäßig hohe Belastung der Standortvegetation, der Toxizitätsgrenzwert wird jedoch nicht erreicht. Zwischen auf Einheits- und auf Standortboden gewachsenen Graskulturen bestehen keine signifikanten Unterschiede.
- Die Richtwerte des Bundesgesundheitsamtes für pflanzliche Lebensmittel (ZEBS) bezüglich der Elemente Blei, Cadmium und Quecksilber werden sowohl bei Mangold als auch bei Grünkohl bei weitem nicht erreicht. Sie betragen für Blei 21-30%, für Cadmium 20-29% und für Quecksilber 10-16% dieses Richtwertes.

Auch die Schwermetallgehalte in zusätzlich untersuchten gärtnerischen Gemüsekulturen belegen, daß keine Überschreitungen der entsprechenden Richtwerte (ZEBS, WHO) zu befürchten sind.

- Analog der Depositionsbelastung konnte in Weidelgras bezüglich der untersuchten Elementgehalte nahezu keine regionale Differenzierung nachgewiesen werden.
- Die Cadmium-, Blei- und Kupfergehalte in Weidelgras zeigen einen gleichmäßigen Verlauf über die Vegetationsperiode, während bei den Zinkgehalten gegen Ende der Vegetationsperiode ein deutlicher Anstieg zu erkennen ist.
Die Quecksilbergehalte sind dagegen zu Anfang der Untersuchungen stark erhöht.
- Die Expositionsdauer der Pflanzen kann sich deutlich auf die Höhe ihrer Schwermetallgehalte auswirken. So sind die Zink- und Bleigehalte in Mangold bei längerer Exposition erhöht, während die Quecksilbergehalte zurückgehen. Darüber hinaus zeigt während der Heizperiode exponierte Grünkohl mit Ausnahme des Quecksilbers deutlich höhere Schwermetallgehalte gegenüber im Sommer exponierten Grünkohl.
- Im allgemeinen wird weder zwischen den betrachteten Schwermetallgehalten in den Pflanzen und den Depositionen noch zwischen den Gehalten in Pflanzen und Böden ein deutlicher Zusammenhang sichtbar. Lediglich am Standort Könderitz korrespondiert der Cadmiumgehalt in Herbstgrünkohl mit der entsprechenden Rate der bulk-Deposition. Darüber hinaus zeigt sich eine gewisse Übereinstimmung der Bleigehalte in Mangold und Grünkohl mit den Depositionsraten an den Standorten.
- Die Relationen zwischen den Boden- und Pflanzengehalten sind für die untersuchten Elemente sehr unterschiedlich; das weiteste Verhältnis wurde generell wegen seiner geringen Bioverfügbarkeit für Blei ermittelt, während z.B. Cadmium aufgrund seiner guten Pflanzenverfügbarkeit ein sehr enges Verhältnis aufweist.

3. Untersuchungen zur Emission von PCDD/PCDF und PAH bei der Verbrennung von Braunkohlenbriketts

3.1. Einleitung, Zielstellung

Die Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (PCDD/PCDF) als Teil der Chemie der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe hat bisher wenig Beachtung gefunden, wenn dem die weitgefächerten Untersuchungen gegenübergestellt werden, die beispielsweise zur PCDD/F-Bildung bei der Müllverbrennung durchgeführt worden sind.

Erst in neuerer Zeit sind Ergebnisse zur Thematik der PCDD/PCDF-Emission aus kohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten veröffentlicht worden: PCDD/PCDF-Konzentrationen in Schornsteinruß von Hausbrandöfen wurden von THOMA et al. (1988) bestimmt. BACHER, SWEREW und BALLSCHMITER (1988, 1992) publizierten Homologenprofile bzw. Kongenerenmuster von PCDD/F aus Ablagerungen im oberen Teil des Schornsteines eines mit Braunkohle und Holz im Verhältnis 1:1 befeuerten Ofens. Aus Großbritannien liegen Ergebnisse von HARRAD et al. (1991) vor, die ebenfalls PCDD/F-Gehalte in Ruß dokumentieren.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Verbrennung von Braunkohle in Hausbrandfeuerstätten auf jeden Fall zu den Quellen von PCDD/F zu zählen ist.

Wenige und widersprüchliche Daten sind dagegen für direkte Emissionsmessungen im Rauchgas von Hausbrandfeuerstätten verfügbar. Es wird jedoch deutlich, daß die PCDD/F-Emission stark von der verbrannten Kohlesorte abhängig ist.

Es besteht also die Notwendigkeit, die Datenbasis bezüglich der Rauchgasemission zu erweitern um daraus verlässliche Werte für Emissionsraten berechnen zu können. Diese Emissionsraten werden benötigt, um abschätzen zu können, in welchem Maße der Hausbrand zur Gesamtbelastung der Umwelt mit PCDD/F beiträgt. Dies wird in der Literatur gegenwärtig relativ unterschiedlich beurteilt:

Für das Stadtgebiet von Berlin wurde 1991 eine Bilanzierung der PCDD/F-Quellen erstellt. (SENATSWERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG UND UMWELTSCHUTZ, 1991) Der Anteil des Hausbrandes wurde zu 7,75% berechnet, es wurde aber prognostiziert, daß dieser Anteil in Zukunft bis zu 70% ausmachen soll. 1994 wurden quantitative Abschätzungen zur Verteilung potentieller PCDD/F-Quellen in Westdeutschland einerseits von WINTERMEYER und ROTARD (1994) und andererseits von BRÖKER et al. (1992 und 1994) veröffentlicht. WINTERMEYER und ROTARD beurteilen die Hausbrandemission als durchaus bedeutsame PCDD/F-Quelle. Im Gegensatz dazu schlußfolgern BRÖKER et al. aus ihren Messungen, daß der Hausbrand im Vergleich zu anderen Quellen eher von untergeordneter Bedeutung ist. In beiden Arbeiten wird die Wichtigkeit der Hausbrandemission bezüglich der lokalen Immissionssituation hervorgehoben und herausgestellt, daß im Fall der gleichzeitigen Verbrennung von Verpackungsmaterial bzw. Hausmüll deutlich erhöhte PCDD/F-Emissionen erwartet werden müssen. Die spezielle Situation in den neuen Bundesländern wurde in keiner von beiden Untersuchungen berücksichtigt, da kein ausreichendes Datenmaterial zur Verfügung stand.

Jedoch spielt gerade im östlichen Teil Deutschlands der Hausbrand, insbesondere die Verbrennung von Braunkohlenbriketts, eine wesentliche Rolle, da 50% aller Wohnungen mit Einzelofenheizungen ausgerüstet sind. Dieser Prozentsatz liegt für die alten Bundesländer nur bei 10%. (5. IMMISSIONSSCHUTZBERICHT DER BUNDESREGIERUNG, 1992)

Anliegen der vorliegenden Untersuchungen ist es also, dazu beizutragen, dieses Wissensdefizit abzubauen und mehr Material für eine fundierte Beurteilung der PCDD/F-Belastung aus dem Hausbrand in den neuen Bundesländern bereitzustellen.

Parallel zu den PCDD/F-Untersuchungen wurden Messungen zur Emission von PAH

(polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) durchgeführt. Diese Verbindungen werden in wesentlich höheren Konzentrationen emittiert und sind daher ebenfalls als bedeutsam für eine Gefährdungsabschätzung der Hausbrandemission anzusehen. Der Wissenstand ist als vergleichsweise hoch einzuschätzen. Wesentliche Arbeiten dazu wurden u.a. von GRIMMER et al., MORISKE et al. (1987) und ODULPHUS et al. (1985) geleistet.

Im Rahmen unserer Untersuchungen wurden Messungen zur Rauchgasemission von PCDD/F und PAH aus einer mit Braunkohlenbriketts betriebenen Kachelofen-Luftheizung durchgeführt.

Zwei Sorten von Braunkohlebriketts, die in der ehemaligen DDR bzw. heute weit verbreitet waren bzw. noch sind, wurden untersucht: "Salz"kohlebriketts aus dem Tagebau Merseburg-Ost und "Normal"kohlebriketts aus dem Tagebau Profen.

3.2. Probenahme

Die Probenahme wurde vom Landesamt für Umweltschutz Halle in Anlehnung an VDI-Richtlinie 3499, Vorentwurf, Blatt 3 durchgeführt. In einem Modellofen wurde brikettierte Braunkohle aus dem Tagebau Profen und dem Tagebau Merseburg-Ost verheizt. Der wesentlichste Unterschied zwischen beiden Kohlesorten besteht im unterschiedlichen Salzgehalt. Während die Chloridkonzentration der Profener Kohle im normalen Bereich liegt, zeichnet sich die Kohle aus dem Merseburger Revier durch einen ca. 7-fach höheren Wert aus.

Das für die Probenahme benötigte Adsorbens (XAD-2) wurde einer speziellen Reinigungsprozedur unterzogen (Auswaschen im sauren, basischen und neutralen Milieu bzw. Soxhletextraktion mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln) und dem LAU zur Verfügung gestellt. Vor Beginn der Probenahme wurden definierte Mengen des internen Standards (Indeno[1,2,3-cd]fluoranthen) für die PAH-Analyse sowie des Standards zur Bestimmung der Wiederfindungsrate für die PCDD/F-Analyse zugegeben. Der Probenahmezyklus wurde für jede der beiden Kohlesorten dreimal hintereinander durchgeführt und das daraus resultierende Probegut dem UFZ Leipzig übergeben.

3.3. Probenaufbereitung

Die sechs zur Verfügung stehenden Proben wurden unter Berücksichtigung der VDI-Richtlinie 3875, Entwurf, Blatt 1 aufgearbeitet und analysiert. (Abb.25)

Das Probegut lag in Form

- einer Toluollösung aus dem Titansondenkopf,
- eines zerschnittenen Glasrohres (Insert),
- des Kondensates aus dem Impinger,
- des XAD-2 Adsorbens und
- aller übrigen Glasteile, die mit dem Probegas in Kontakt gekommen sind,

vor. Das Kondensat wurde in Erlmeyerkolben überführt und dreimal 1h lang intensiv mit je 50 ml Toluol ausgeschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde das Toluol mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Die Extraktion des XAD-2 erfolgte im Soxhlet (20 h) unter Verwendung von Dichlormethan, das anschließend eingeeengt und in Toluol überführt wurde. Die oben genannten Glasteile wurden, ebenfalls mit Toluol, ultraschallextrahiert. Die im anfallenden Toluolextrakt enthaltenen Ruß- und Staubpartikel wurden abgetrennt und gemeinsam mit dem Glasinsert in der Soxhletapparatur 20 h mit Toluol extrahiert. Alle Extrakte wurden vereinigt und gekühlt zwischengelagert.

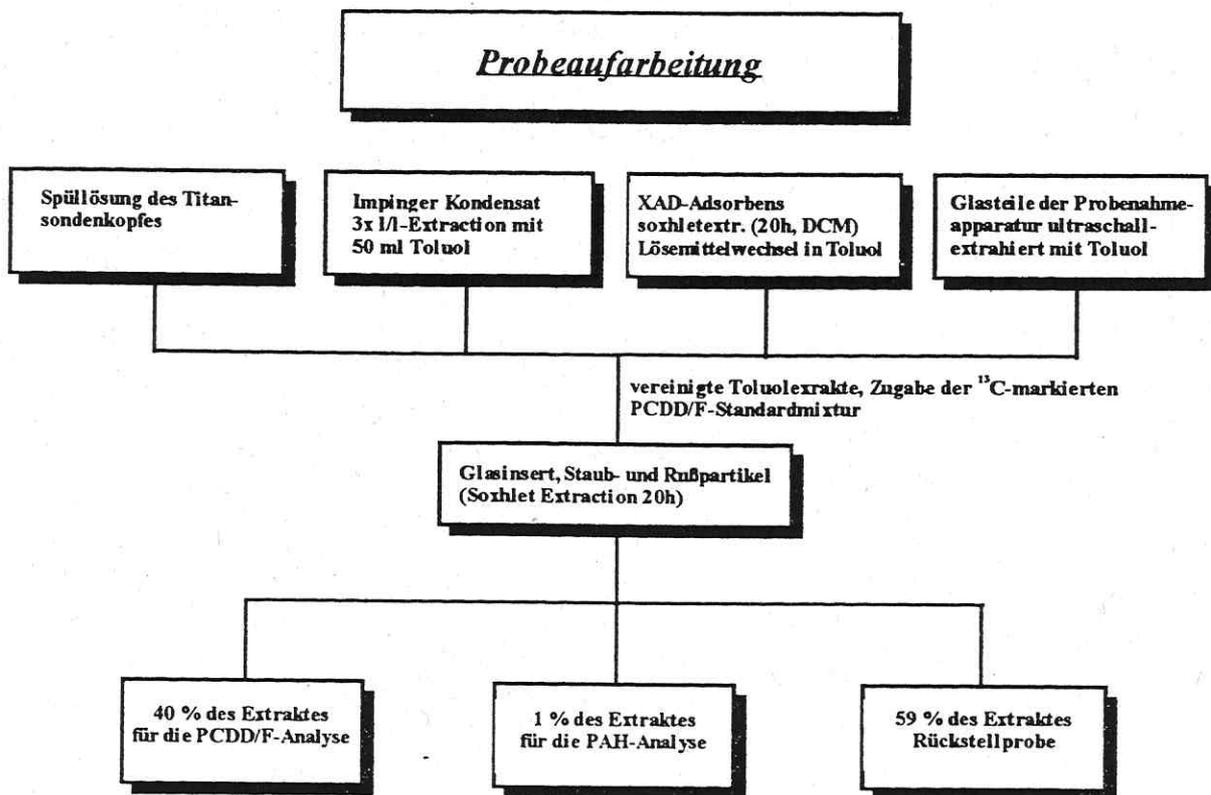


Abb. 25: Schematische Darstellung der Probeaufbereitung

3.3.1. Aufreinigen (clean up) des Extraktes für die PCDD/F-Analyse

Im Zuge relativ zeitaufwendiger Vorversuche wurde auf der Grundlage der VDI-Richtlinie 3499 eine clean up-Prozedur erstellt, getestet und optimiert, die den speziellen Anforderungen der Probe Rechnung trägt. Diese Prozedur umfaßt mehrere flüssigchromatographische Stufen und ist in Abb. 26 detailliert dargestellt. Rauchgasproben, wie sie bei der Verbrennung von Braunkohlenbriketts anfallen, sind mit einer breiten Vielfalt organischer Matrixkomponenten belastet. Die HRGC/HRMS-Analyse der PCDD/F erfordert jedoch einen sehr stark aufkonzentrierten und sehr sauberen Extrakt. Verbleibende Verunreinigungen können die gaschromatographische Trennung insbesondere an polaren Dünnschichtkapillaren erheblich stören und die Empfindlichkeit der GC/MS-Messung dramatisch herabsetzen. Um Probleme dieser Art zu vermeiden, haben wir verschiedene, zusätzliche clean-up-Schritte getestet. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurden der clean-up-Prozedur ein Vorreinigungsschritt und eine Feinreinigungsstufe im Mikromaßstab (letzter clean-up-Schritt) hinzugefügt, die in der Abb. 26 grau unterlegt sind.

Vor dem Einspritzen in das Einlaßsystem des Gaschromatographen wurde der Probe eine bekannte Menge einer ¹³C₆-1,2,3,4-TCDD-Standardlösung zugesetzt, um die Wiederfindungsrate des Verfahrens bestimmen zu können.

n-6=n-Hexan
DCM=Dichlormethan

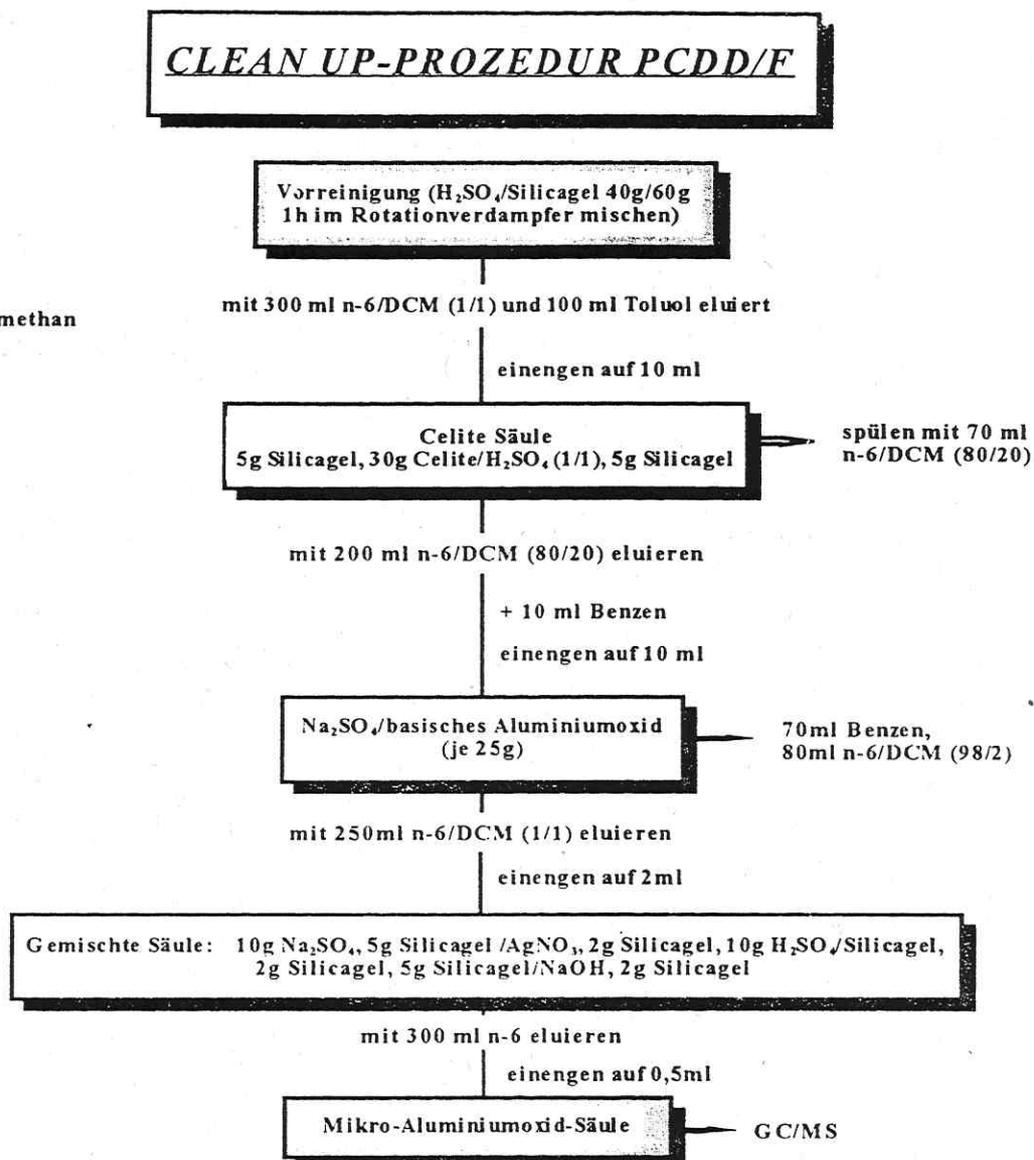


Abb. 26: Schema der clean up-Prozedur für PCDD/F

3.3.2. Aufreinigen (clean up) des Extraktes für die PAH-Analyse

10 ml des vereinigten Toluolextraktes wurden eingengt, in Dichlormethan aufgenommen und auf eine Kieselgelsäule gegeben. Die flüssigchromatographische Trennung erfolgte unter UV-Licht-Kontrolle, so daß eine Verschiebung der Fraktionen, hervorgerufen durch Matrixeffekte, erkannt und berücksichtigt werden konnte.

Die eben beschriebene und in Abb. 27 veranschaulichte clean up-Prozedur wurde dreimal pro Probe durchgeführt.

CLEAN UP-PROZEDUR PAH

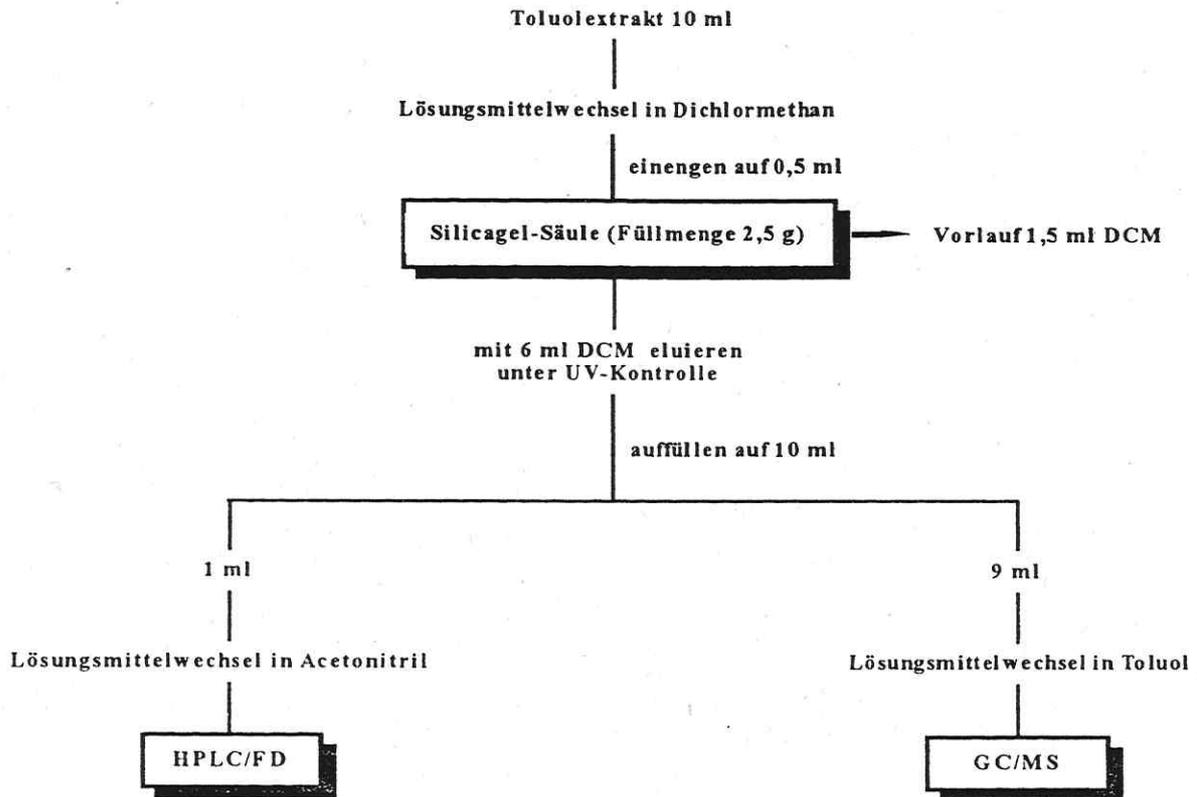


Abb. 27: Schema der clean up-Prozedur für PAH's

3.4. Apparative Analytik

3.4.1 Apparative Analytik der PCDD/F-Messungen

Gaschromatographie:

Für die Emissionsmessungen wurden "fused-silica"-Kapillarsäulen mit zwei verschiedenen stationären Phasen zur Trennung der PCDD/F eingesetzt: eine polare RTX-2330-Trennphase (90% Biscyanopropyl-, 10% Phenylcyanopropylpolysiloxan) und eine relativ unpolare DB-5-Trennphase (5% Phenyl-, 95% Methylpolysiloxan).

Beispielchromatogramme für eine Rauchgasmessung sind in Abb. 28 und Abb. 29 dargestellt. Links sind die Massenfragmentogramme der PCDD/F-Homologengruppen aus dem Chromatogramm der polaren Trennphase abgebildet, rechts analog dazu die der unpolaren Trennphase. Die für die Auswertung wesentlichen gaschromatographischen Peaks sind nach BALLSCHMITER nummeriert bzw. schwarz gekennzeichnet.

polar capillary column (RTX-2330)

nonpolar capillary column (DB-5)

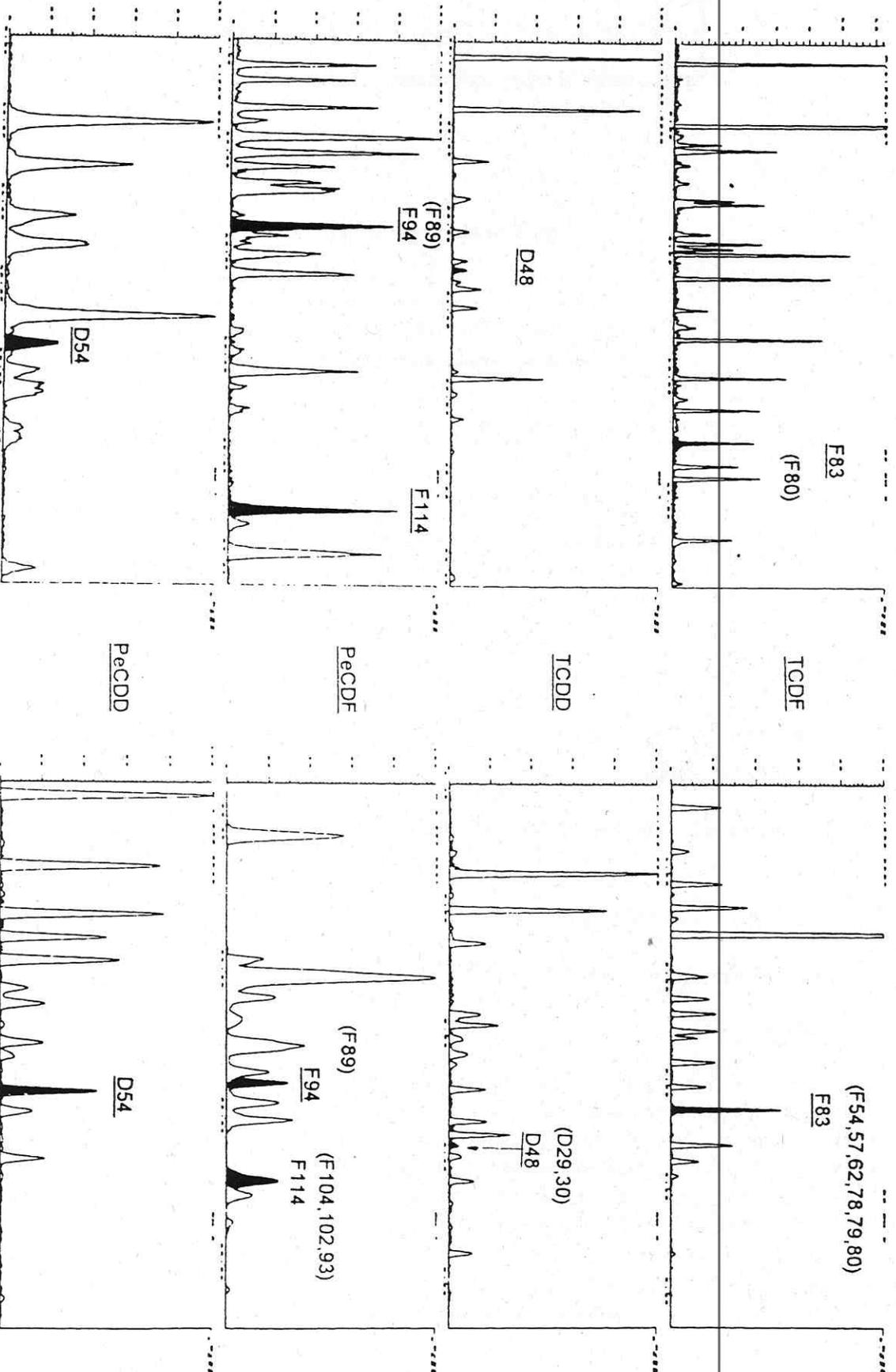


Abb. 28:

Massenfragmentogramme der tetra- und pentachlorierten PCDD/F einer Rauchgas-Emissionsprobe (Hausbrand von "Satz" Kohlebricketts) links: polare Trennphase, rechts: unpolare Trennphase; eingeklammert: Kongenere, die die 2,3,7,8-substituierten Kongenere überlagern

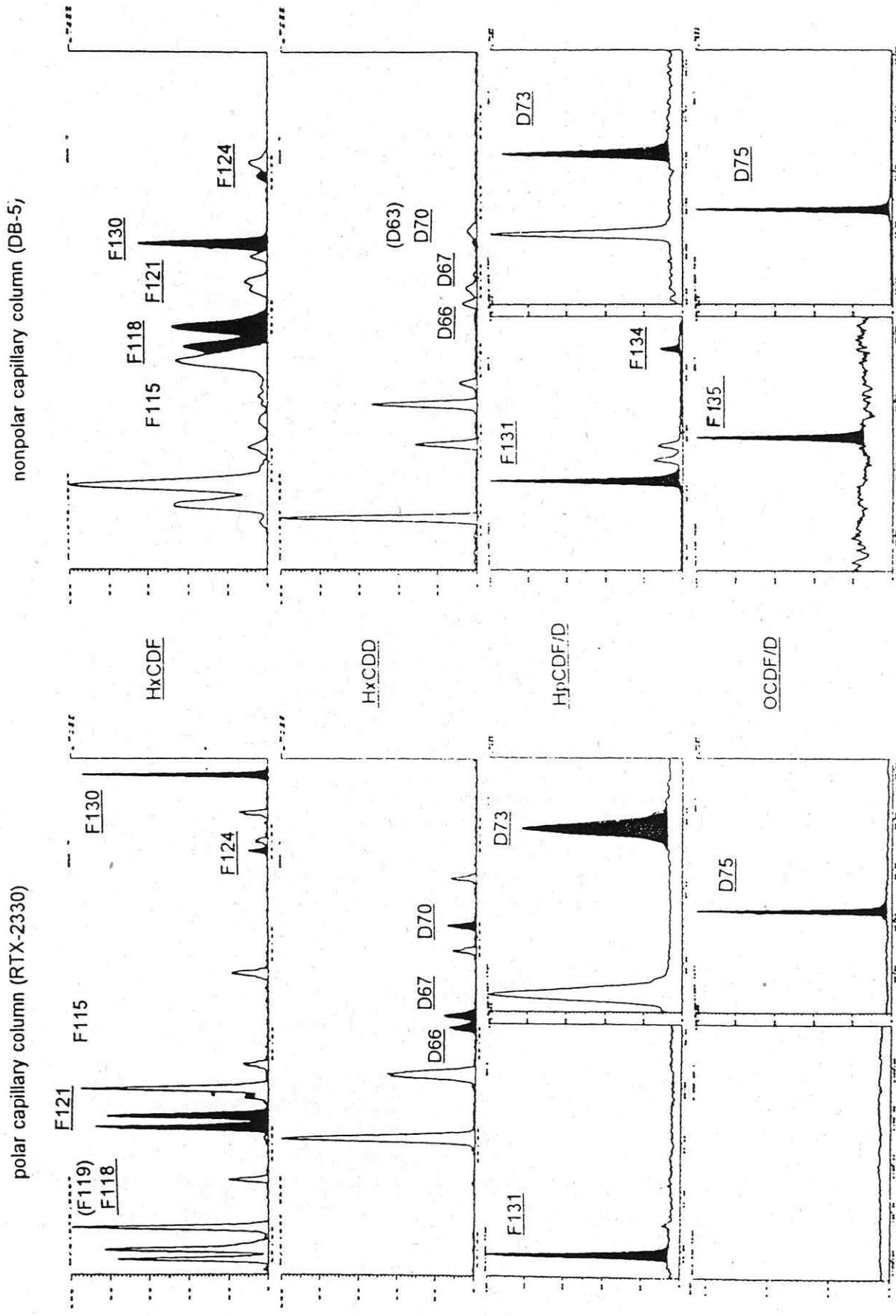


Abb. 29: Massenfragmentogramme der hexa- bis octachlorierten PCDD/F einer Rauchgas-Emissionsprobe (Hausbrand von "Salz"kohlebricketts) links: polare Trennphase; rechts: unpolare Trennphase; eingeklammert: Kongenere, die die 2,3,7,8-substituierten Kongenere überlagern.

Mit Hilfe der unpolaren Trennphase können zwar alle Homologengruppen bzw. auch alle 2,3,7,8-substituierten "toxischen" Kongenere voneinander getrennt werden, die Trennung von den übrigen, "nicht toxischen" Kongeneren gelingt jedoch nur sehr unzureichend. Für eine aussagekräftige Emissionsmessung ist jedoch die Bestimmung der 2,3,7,8-substituierten Kongenere, die Grundlage für den TEQ-Summenwert sind, unerlässlich.

Dies ist unter Verwendung der polaren Trennphase mit wenigen Ausnahmen möglich. (2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF und 1,2,3,4,7,8-HxCDF)

Im Gegensatz zu den Messungen der Pflanzen-, Depositions- und Bodenproben werden also deshalb bei den Emissionsmessungen beide Säulentypen eingesetzt.

Sinnvoll ist dies aus dem Argument heraus, daß sich die Vor- und Nachteile beider Trennphasen kompensieren bzw. durch kombinierte Auswertung der Chromatogramme sogar zusätzliche Informationen gewonnen werden können. (das überlappende 1,2,3,4,6,7-HxCDF im DB-5-Chromatogramm ist beispielsweise aus dem RTX-2330-Chromatogramm zugänglich). Wie bereits im Gliederungspunkt 2.1.3.2. grob umrissen wurde, besteht ein wesentlicher Nachteil der polaren Trennphase im teilweisen oder kompletten Verlust der höherchlorierten PCDD/F (insbesondere des OCDF) infolge von Adsorptions- oder Dechlorierungseffekten. Durch den Einsatz der unpolaren DB-5-Trennphase wird dieses Problem umgangen.

Die gaschromatographischen Parameter sind für die Messungen mit der DB5-Trennphase identisch zu den unter Punkt 2.1.3.2. angegebenen, für die Messungen mit der polaren RTX-2330 Kapillarsäule unterscheiden sie sich nur im Temperaturprogramm: Anfangstemperatur 90 C, 1min isotherm, mit 25 C/min auf 160 C, mit 3 C/min auf 230 C, 22min isotherm, mit 5 C/min auf 260 C, isotherm 20 min.

Die instrumentellen Parameter für die massenspektrometrische Detektion bzw. die Kriterien für die Identifizierung und die Quantifizierung sind ebenfalls identisch zu Punkt 2.1.3.2.

3.4.2. Apparative Analytik der PAH-Messungen

Neben der laut VDI-Richtlinie 3875, Blatt 1 geforderten gaschromatographischen Analyse fand als zweites, unabhängiges Analysenverfahren die HPLC Anwendung. Beide Methoden ergänzen sich und liefern somit einen wesentlichen Beitrag zur Qualitätssicherung.

3.4.2.1. Gaschromatographische Analyse

In Abhängigkeit davon, ob die Gewinnung qualitativer oder quantitativer Daten im Vordergrund stand, wurden für die GC-Analyse zwei verschiedene Verfahren gewählt, deren wesentlichste Elemente nachfolgend kurz beschrieben werden.

3.4.2.1.1. Qualitative Analyse (GC/MS)

Emissionsproben aus der Kohleverbrennung enthalten ein sehr breites Spektrum der verschiedensten organischen Substanzen.

Entsprechend kompliziert gestalten sich auch die Gaschromatogramme, selbst wenn eine Probevorreinigung (clean up) erfolgte. Für die zweifelsfreie Identifizierung der gesuchten Zielverbindungen (16 PAH's laut EPA) war deshalb zunächst eine qualitative Charakterisierung der Gaschromatogramme zwingend notwendig. Aus diesem Grund erfolgte die Detektion der gaschromatographisch getrennten Verbindungen mit Hilfe der Massenspektrometrie. Für jeden Peak des Gaschromatogramms erhält man ein Massenspektrum, aus dem auf die jeweilige Substanz geschlossen werden kann.

Die GC/MS-Analyse wurde mit den folgenden Betriebsdaten durchgeführt:

Gaschromatograph:	HP 5890 II
Kapillarsäule:	30m x 0,25mm x 0,25µm fused silica, (DB-5, Fa. J&W Scientific, Fisons)
Trägergas:	Helium, Säulenvordruck 100 kpa
Injektor, -volumen, -temperatur:	1,5µl splitless, 290 C
Temperaturprogramm:	Anfangstemperatur 90 C, mit 50 C/min auf 125 C, mit 2 C/min auf 230 C, mit 7 C/min auf 290 C, 30min 290 C
Massenspektrometer:	Finnigan MAT 95
Ionenerzeugung:	Elektronenstoßionisation 70eV
Scanmodus:	full scan
Scanzklus:	1,5 s/scan
Massenbereich:	50-450 amu
Auflösung:	ca. 1000 (statisch)

Ergänzend sei bemerkt, daß neben der PAH-haltigen Fraktion auch die übrigen Fraktionen aus dem clean up vermessen wurden, so das ein umfangreicher qualitativer Datensatz zur Verfügung steht.

3.4.2.1.2. Quantitative Analyse (GC/FID)

Für die quantitative Analyse wurde als Einspritzverfahren die "cool on column"-Injektionstechnik (Einspritzung direkt in die "kalte" Kapillarsäule) gewählt, da sie gegenüber der alternativ anwendbaren splitless-Injektion Vorteile bezüglich der Richtigkeit und Reproduzierbarkeit bietet.

Die Vielzahl der in der Probe enthaltenen Substanzen führte zu einer relativ dichten und unübersichtlichen Peakfolge im GC/FID-Chromatogramm. Deshalb war eine zweifelsfreie Zuordnung aller 16 Zielverbindungen anhand der Retentionszeit nicht in jedem Fall möglich. Erst durch die vergleichende Betrachtung des Peakmusters auf der Basis der GC/MS-Chromatogramme konnte jeder einzelnen Verbindung eindeutig ein Peak im GC/FID-Chromatogramm zugeordnet werden.

Die Chromatogramme wurden unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Gaschromatograph:	HP 5890 II
Kapillarsäule:	30m x 0,25mm x 0,25µm fused silica, (PTE-5, Fa. Supelco)
Trägergas:	Helium, Säulenvordruck 138 kpa
Injektor, -volumen, -temperatur:	cool on column, 0,5µl solvent flush, 90 C
Temperaturprogramm:	identisch zu Punkt 3.4.2.1.1
Detektor, -temperatur:	FID, 300 C

Die quantitative Bestimmung der PAH's erfolgte nach der Methode des internen Standards. Unter Verwendung einer zertifizierten Standardmischung wurden zunächst die Responsefaktoren der Zielverbindungen zum internen Standard Indeno[1,2,3-cd]fluoranthen bestimmt, indem eine Eichlösung mehrmals vermessen wurde. Aus dem Flächenverhältnis der PAH-Peaks bzw. des Standardpeaks wurden unter Berücksichtigung der Responsefaktoren die Gehalte der gesuchten Verbindungen berechnet.

3.4.2.2. Analyse mittels Hochleistungsflüssigchromatographie

Da mit Hilfe der Gaschromatographie nicht alle PAH's getrennt werden können (beispielsweise Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen) bzw. keine substanzspezifischen Detektoren zur Verfügung stehen und somit Peaküberlagerungen auftreten, die zu einer Verfälschung des Analyseergebnisses führen, wurde als zusätzliche Meßmethode die HPLC eingesetzt. Um eine optimale Nachweisspezifität und -empfindlichkeit zu erreichen, wurde eine Spezialtrennsäule verwendet und, als instrumentelles Nachweisverfahren, die wellenlängenprogrammierbare Fluoreszenzdetektion gewählt.

Die Messungen wurden unter den nachfolgend aufgelisteten Bedingungen durchgeführt:

Gerätekombination:	Beckmann System Gold, Shimadzu RF551 (Fluoreszenzdetektor)								
Säule:	Bakerbond PAH 16-plus (250 x 3 mm)								
Eluenten:	Gradientenelution Wasser-Acetonitril								
Fluß:	0,5 ml/min								
Temperatur:	25 C								
Druck:	85 bar, bei Anfangsbedingungen								
Gradienten:	<table><thead><tr><th>Zeit in min</th><th>V%-Acetonitril</th></tr></thead><tbody><tr><td>0 - 5</td><td>50 isokratisch</td></tr><tr><td>5 - 35</td><td>50 - 100 linear</td></tr><tr><td>35 - 45</td><td>100 isokratisch</td></tr></tbody></table>	Zeit in min	V%-Acetonitril	0 - 5	50 isokratisch	5 - 35	50 - 100 linear	35 - 45	100 isokratisch
Zeit in min	V%-Acetonitril								
0 - 5	50 isokratisch								
5 - 35	50 - 100 linear								
35 - 45	100 isokratisch								
Äquilibration:	15 min bei Anfangsbedingungen								
Detektion:	Fluoreszenz-Wellenlängenprogramm								

3.4.2.3. UV/VIS-Messungen

Während der Probeaufarbeitung wurde beobachtet, daß die vereinigten Extrakte der sechs Proben eine unterschiedliche Farbintensität aufwiesen. Um diese rein visuelle und subjektive Beobachtung zu quantifizieren, wurden Extinktionsmessungen mit einem UV/VIS-Spektrometer durchgeführt. Die Extinktion wurde im sichtbaren Bereich bei einer Wellenlänge von 500 nm gemessen.

3.5. Ergebnisse und Diskussion

3.5.1. Ergebnisse der PCDD/F-Analysen

3.5.1.1. Charakterisierung des Emissionsmusters

Der komplette Datensatz der sechs Proben zur PCDD/F-Rauchgasemission beider Kohlesorten ist in Tab. 21 dargestellt.

PCDD/F - RAUCHGASEMISSION

"SALZ"-BRIKETTIS

Emissionskonzentration [pg/cbm]				TE (NATO/CCMS) [pg/cbm]				Nr.
Probe Nr.				Probe Nr.				
1	2	3	Aver.	1	2	3	Aver.	
<0,5	29	17	23	<0,5	29	17	23	1
26	37	24,6	29	13	18,5	12,3	15	2
19,4	38	19	25	1,94	3,8	1,9	2,5	3
23,8	30	19,3	24	2,38	3	1,93	2,4	4
12,5	17,3	18,2	16	1,25	1,73	1,82	1,6	5
86	203	97	129	0,86	2,03	0,97	1,3	6
302	1250	380	644	0,302	1,25	0,38	0,65	7
95	123	80	99	9,5	12,3	8	10	8
91	69	108	89	4,55	3,45	5,4	4,5	9
77	96	77	83	38,5	48	38,5	42	10
14	13	18,2	15	1,4	1,3	1,82	1,5	11
78	52	91	74	7,8	5,2	9,1	7,4	12
3	2,2	3,5	2,9	0,3	0,22	0,35	0,3	13
37	34,6	49	40	3,7	3,46	4,9	4	14
121	78	111	103	1,21	0,78	1,11	1	15
13	8,6	10	10	0,13	0,086	0,1	0,1	16
25	20,5	29	25	0,025	0,0205	0,029	0,025	17
324	1080	295	566	0	0	0	0	1
825	707	158	563	0	0	0	0	2
384	631	313	443	0	0	0	0	3
177	463	204	281	0	0	0	0	4
302	1250	380	644	0	0	0	0	5
5140	3204	1243	3196	0	0	0	0	6
1550	1380	557	1162	0	0	0	0	7
580	456	482	506	0	0	0	0	8
171	121	171	154	0	0	0	0	9
25	20,5	29	25	0	0	0	0	10
/	/	/	/	87	134	106	109	Summe TE (NATO/CCMS)

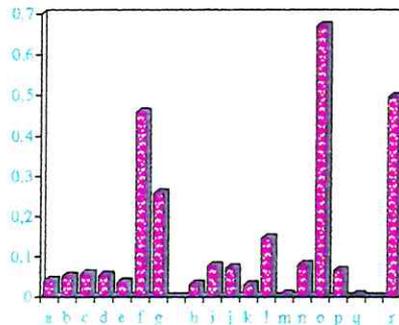
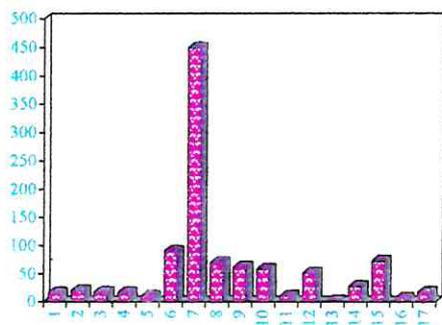
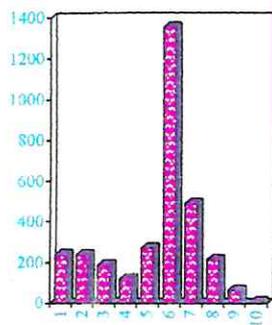
"NORMAL"-BRIKETTIS

Emissionskonzentration [pg/cbm]				TE (NATO/CCMS) [pg/cbm]				Nr.
Probe Nr.				Probe Nr.				
4	5	6	Aver.	4	5	6	Aver.	
<0,5	2,5*	<0,5	2,5	<0,5	2,5	<0,5	2,5	1
/	5*	2,3*	3,7	n.n.	2,5	0,115	1,82	2
/	3,3*	2,1*	2,7	n.n.	0,33	0,21	0,27	3
/	5*	2,9*	3,9	n.n.	0,5	0,29	0,395	4
/	3,7*	1,7*	2,7	n.n.	0,37	0,17	0,27	5
/	38	14	26	n.n.	0,38	0,14	0,26	6
/	142	72	107	n.n.	0,142	0,072	0,036	7
26,3	23	17	22	2,63	2,3	1,7	2,21	8
25,2	18	13	19	1,26	0,9	0,65	0,94	9
11	19	10	13,5	5,5	9,5	5	6,67	10
8,5	5,4	3,5	5,8	0,85	0,54	0,35	0,58	11
19	20,7	9	16	1,9	2,07	0,9	1,62	12
0,7	1,4	1	1	0,07	0,14	0,1	0,1	13
2,7	10,3	3,3	5,5	0,27	1,03	0,33	0,54	14
56	51	18	42	0,56	0,51	0,18	0,42	15
3,2	3,2	1,6	2,7	0,032	0,032	0,016	0,027	16
n.d.	17	9,4	13	n.n.	0,017	0,0094	0,013	17
n.d.	350	443	397	0	0	0	0	Summe TCDD
n.d.	138	59	98	0	0	0	0	Summe PeCDD
n.d.	113	48	80	0	0	0	0	Summe HxCDD
n.d.	47	25	36	0	0	0	0	Summe HpCDD
n.d.	142	72	107	0	0	0	0	OCDD
n.d.	700	1094	897	0	0	0	0	Summe TCDF
633	338	217	396	0	0	0	0	Summe PeCDF
218	166	118	167	0	0	0	0	Summe HxCDF
79	63	25	56	0	0	0	0	Summe HpCDF
n.d.	17	9,4	13	0	0	0	0	OCDF
/	/	0	/	13	21	10	15	Summe TE (NATO/CCMS)

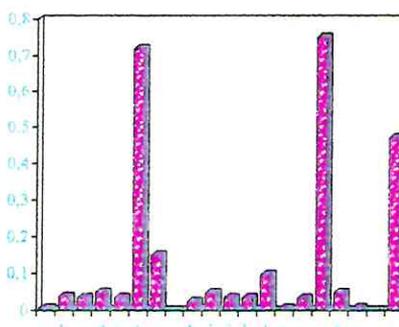
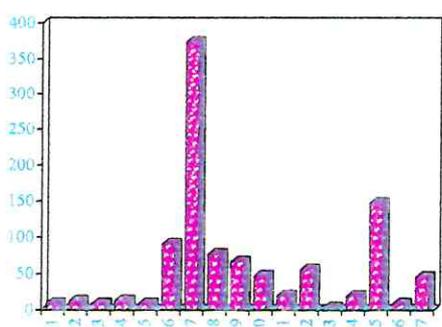
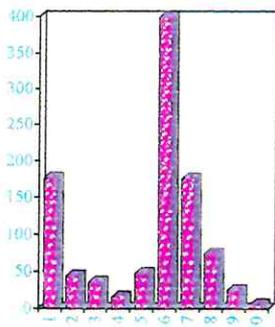
* Werte liegen nahe der Nachweisgrenze (0,5pg/cbm) u.d. nicht nachweisbar, vermutlich durch eine Matrixverschiebung während des "clean up" bedingt

Tab.21: Datensatz der PCDD/F-Rauchgasemission

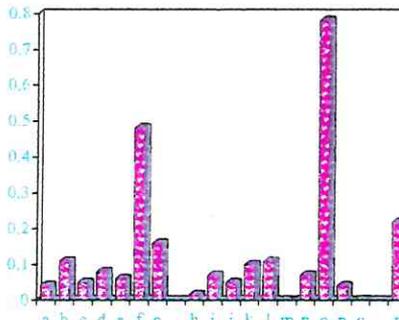
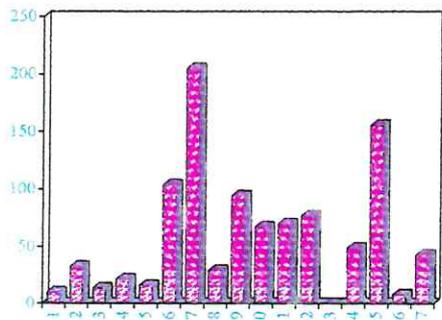
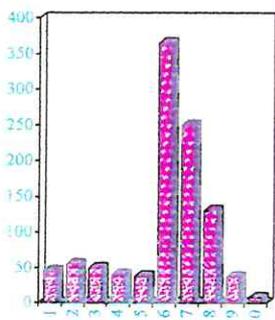
"Salz"-Briketts



"Normal"-Briketts



Müllverbrennungsanlage



homologues

2,3,7,8-subst. congeners

relative concentration of 2,3,7,8-subst. congener

Nummerierung der Kongenere entsprechend Tab 21

Abb.30: Homologen- und Kongenerenprofile polychlorierter Dibenzodioxine und -furane von Hausbrandemissionen und einer Müllverbrennungsanlage

Die errechneten Durchschnittswerte für jede der beiden Kohlesorten dienen als Grundlage für die graphische Darstellung der Ergebnisse in Abb. 30. Zu Vergleichszwecken wurden die Profile der Rauchgasemission einer Müllverbrennungsanlage hinzugefügt.

Links in der Abbildung sind die zehn Homologengruppen der tetra- bis octachlorierten PCDD/F dargestellt. Die numerischen Werte der Emissionskonzentrationen sind auf die Gesamtsumme aller PCDD/F=1000 normiert worden.

Es wird deutlich, daß die Homologenprofile der Rauchgasemission der Braunkohlebrikettverbrennung und der Müllverbrennung zwar ähnlich, aber nicht identisch sind. In beiden Fällen tritt innerhalb der Homologengruppen der polychlorierten Dibenzofurane eine charakteristische Abnahme mit steigendem Chlorierungsgrad auf. Allerdings ist diese Abnahme für die Hausbrand-Emission stärker ausgeprägt als für die Emission der Müllverbrennungsanlage.

In der Bildmitte sind untereinander die Kongenerenprofile der 2,3,7,8-substituierten PCDD/F abgebildet. Die Muster der beiden Kohlemessungen sind nahezu gleich und stimmen auch relativ gut mit dem Emissionsmuster der Müllverbrennungsanlage überein. Die Profile zeigen einen exponentiellen Anstieg von den tetrachlorierten Dibenzodioxinen zum Octachlordibenzodioxin, welches im gesamten Muster dominierend ist.

Auf der rechten Seite der Abbildung sind die relativen Kongenerenkonzentrationen dargestellt. Diese Strategie zum Vergleich der Kongenerenmuster der 2,3,7,8-substituierten PCDD/F wurde von HAGENMAIER et al. (1992) entwickelt und ist insbesondere für die Quellenzuordnung geeignet. Es wurden die Verhältnisse des jeweiligen 2,3,7,8-substituierten Kongeners zur Summe der Konzentrationen aller Kongenere der entsprechenden Homologengruppe errechnet (a-f, h-p), z.B. a: $2,3,7,8\text{-TCDD}/\Sigma\text{TCDD}$. Die Konzentrationen des OCDD bzw. OCDF wurden durch die Summen aller Dioxine bzw. Furane dividiert (g, q). Vervollständigt wird das Muster durch das Verhältnis von Dioxinen zu Furanen, ausgedrückt durch den Quotienten Dioxine/Dioxine+Furane (r). Diese Profile sind einander ebenfalls ähnlich, ein signifikanter Unterschied ergibt sich nur für das Verhältnis der Dioxine zu den Furanen. Es beträgt für die Kohleverbrennungsproben etwa das Doppelte von dem der Müllverbrennungsprobe.

Zusammengefaßt ergibt sich aus der Diskussion der Profile folgendes Resumé:

- Die Homologen- und Kongenerenprofile von "Salz"- und "Normal"kohle sind einander sehr ähnlich.
- Sie zeigen die typischen Merkmale einer PCDD/F-Emission thermischen Ursprungs (typisches "Verbrennungsmuster")

Eine Möglichkeit zur Charakterisierung eines solchen Verbrennungsmusters bzw. zur Quellenzuordnung einer Emission thermischen Ursprungs besteht in der Interpretation der Massenfragmentogramme (Massespuren aus dem Chromatogramm der GC/MS-Analyse). Diese können als ein Isomerenverteilungsmuster betrachtet werden, das sich aus der Überlagerung zweier Extremfälle, des sogenannten "2,3-" und "2,6-Typs" ergibt. Die Rauchgasemissionen

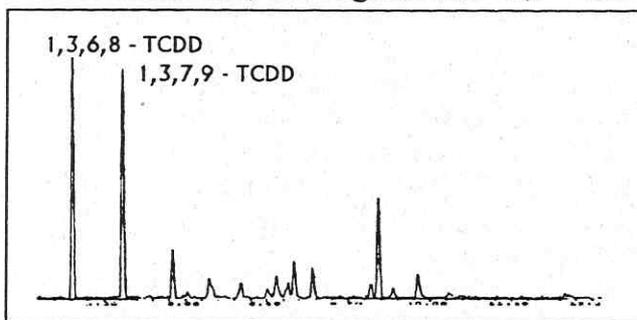


Abb. 31: TCDD-Massenfragmentogramm

der braunkohlegefeuerten Kachelofen-Luftheizung zeigen ein Isomerenverteilungsmuster vom "2,6-Typ". Besonders deutlich wird dies am Massenfragmentogramm der tetrachlorierten Dibenzodioxine (Abb. 31). Charakteristisch für ein "2,6-Typ"-Muster ist die meta-Orientierung der Chlorsubstituenten der polychlorierten Dibenzodioxine. Die dominierenden Kongenere, die ein "2,6-Typ"-Muster prägen, sind das 1,3,6,8- und 1,3,7,9-TCDD, das 1,2,3,6,8-PeCDD sowie das 1,2,3,4,6,8-HxCDD. Die entsprechenden Peaks sind im Massenfragmentogramm gekennzeichnet. Das Auftreten eines "2,6-Typ"-Musters kann als Indikator einer

unvollständigen Verbrennung bei höheren Temperaturen angesehen werden. Somit ist es möglich, anhand der Massenfragmentogramme festzustellen, ob die thermische Bildung der PCDD/F Resultat eines Hoch- oder Tieftemperaturprozesses ist. (BALLSCHMITER et al.) Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung durchgeführten Modellofen-Experimente sind einem Hochtemperaturprozeß zuzuordnen.

3.5.1.2. Bewertung der quantitativen Ergebnisse der PCDD/F-Messungen

Es kann zunächst festgestellt werden, daß die Emissionskonzentrationen beider Kohlesorten innerhalb des Erwartungsbereiches liegen. Sie sind größenordnungsmäßig mit Werten vergleichbar, wie sie für andere Kohlesorten, beispielsweise Lausitzer oder Rheinischer Kohle, gemessen wurden.

In der Tabelle (Tab.21) sind u.a. die Emissionskonzentrationen in toxische Äquivalente (TE NATO CCMS) umgerechnet worden. Diese Verfahrensweise dient einerseits dazu, das Gefährdungspotential aus toxikologischer Sicht abzuschätzen und andererseits dazu, Proben verschiedener Herkunft besser miteinander vergleichen zu können (z.B. mit Literaturwerten). Ein Vergleich der Summenwerte (vertikale Summation der Durchschnittswerte in der Tabelle) zeigt, daß die Totalemission toxischer Äquivalente der "Salz"kohlebriketts signifikant höher ist als die der "Normal"kohlebriketts (ca. um Faktor 7).

Diese bemerkenswerte Resultat der Messungen soll nachfolgend kurz diskutiert werden:

Die Briketts, das Rauchgas sowie der Emissionsstaub wurden mit verschiedenen Meßmethoden (ICP/AES, RFA, nasschemische Methoden) auf eine breite Vielfalt anorganischer Begleitparameter analysiert (Metalle bzw. Metalloxide, Schwefel, Chlor, Chlorid, Schwefeldioxid, Sauerstoff, Stickoxide, Wasser). Als zusätzlicher organischer Parameter wurde der Gesamtgehalt organischer Verbindungen (THC) bestimmt. Ein Teil der Meßergebnisse wurde vom LAU Halle zur Verfügung gestellt.

Zusammen mit den Ergebnissen der PCDD/F-Analysen formen diese Parameter einen erweiterten Datensatz. Dieser neue, erweiterte Datensatz wurde auf Korrelationen hin untersucht, die zwischen der PCDD/F-Bildung und Begleitparametern des thermischen Prozesses bestehen könnten und die möglicherweise den festgestellten Unterschied bezüglich der PCDD/F-Rauchgasemission beider Kohlesorten erklären könnten, z.B.:

- Salzgehalt der Briketts (Chlorangebot für die PCDD/F-Bildung)
- mehr oder weniger vollständige Verbrennung (CO-, O₂-, THC-, H₂O-, Temperaturkorrelation)
- verschieden starke Staubemission (Transport am Staub adsorbierter PCDD/F)
- Gehalte von eventuell katalytisch wirksamen Metallen (z.B. Kupfer)
- Schwefelgehalt der Briketts bzw. SO₂-Gehalt des Rauchgases (Konkurrenzreaktionen zu Thiophenen)

Aus diesen Untersuchungen konnte geschlußfolgert werden, daß die höhere PCDD/F-Emissionskonzentration der "Salz"kohlebriketts mit großer Wahrscheinlichkeit auf den etwa 7-fach höheren Chlorgehalt dieser Brikettsorte zurückzuführen ist (2000 µg/kg : 300 µg7kg).

Alle alternativen Herangehensweisen, die festgestellte Differenz der Emissionskonzentration zu erklären, führten zu keinem Ergebnis. Entweder unterschieden sich die entsprechenden Parameter nicht zwischen den beiden Kohlesorten (z.B. Kupfergehalt, Staubemission) oder die verfügbaren Daten verhielten sich widersprüchlich zur erwarteten, theoretisch möglichen Korrelation (Schwefelgehalt, SO₂-, CO-, THC-Konzentration).

Die von uns gezogene Schlußfolgerung stimmt mit Untersuchungen von REISSIG (1991) überein, dessen Pyrolyseexperimente mit synthetischen Kohlen ergaben, daß die PCDD/F-Bildung stark vom Chlorangebot abhängt, welches aus den eingesetzten Brennstoffen resultiert. Eine entgültige Erklärung des Sachverhaltes (im technischen Maßstab) erfordert weitere Experimente und Untersuchungen.

3.5.2. Ergebnisse der PAH-Messungen

In der Tabelle 22 sind die Endergebnisse der Messungen ausgewählter polyzyklischer aromatischer Verbindungen für beide Kohlesorten zusammengefaßt dargestellt. Es handelt sich dabei um die Mittelwerte der Einzelmessungen die aus den mehrfach durchgeführten clean-up's für jede der drei Proben einer Kohlesorte resultieren (i.a. drei clean up's pro Probenahme) bzw. sich aus den Mehrfachmessungen der angewandten Meßmethoden ergeben (mehrere GC/MS- und HPLC- Läufe). Es steht damit ein ausreichend gesicherter, zuverlässiger Datensatz zur Verfügung, der in den Tabellen A9 bis A24 im Anhang dokumentiert ist. Die eingeklammerten Werte sind aus Gründen die im jeweiligen Nachweisverfahren zu suchen sind (Peaküberlagerung, zu große gerätetechnische Varianz für eine bestimmte Verbindung) als fehlerbehaftet anzusehen. Sie gehen nicht in die Mittelwertberechnung ein.

3.5.2.1. Qualitative Bewertung der Ergebnisse - Musterbetrachtung

Die in der Tabelle aufgelisteten Mittelwerte sind in Abb. 32 graphisch dargestellt. Vergleicht man die Emissionsprofile der beiden Brikettsorten miteinander, so lassen sich keine wesentlichen Unterschiede erkennen, die Anlaß für eine weitergehende Interpretation geben würden. Die Muster stimmen im Rahmen des Gesamtfehlers des analytischen Verfahrens weitgehend überein. Ihr Erscheinungsbild ist typisch für PAH-Emissionen von Verbrennungsprozessen, wie sie in der Literatur zahlreich publiziert sind (GRIMMER (1983), ODULPHUS et al. (1985), ENGEWALD et al. (1993) u.v.a.).

Abschließend sei noch einmal betont, daß es sich bei den hier publizierten Ergebnissen um eine Auswahl aus einer weit umfangreicheren Stoffklasse handelt. Neben den wie vereinbart analysierten Verbindungen wurden mittels massenspektrometrischer Untersuchungen zahlreiche weitere PAH-Derivate, beispielsweise methylierte PAH's, sowie eine beträchtliche Anzahl Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelheterozyklen identifiziert. Für eine gesamtheitliche Betrachtung des Gefährdungspotentiales, welches von der organischen Hausbrandemission ausgeht, wären diese Verbindungen durchaus von Interesse.

3.5.2.2. Quantitative Bewertung der Meßergebnisse

Die Emissionskonzentrationen sind für beide Brikettsorten verhältnismäßig hoch, liegen jedoch noch innerhalb des aus Literaturwerten bekannten Erwartungsbereiches. Untersuchungen von KNOBLOCH (1993) zur Hausbrandemission von Lausitzer Kohle, die an der Universität Leipzig mit einem anderen Probenahmeverfahren durchgeführt wurden, ergaben Ergebnisse in der gleichen Größenordnung.

Ein Vergleich zwischen den einzelnen Probenahmen, die für eine Kohlesorte durchgeführt wurden, offenbart relativ große Schwankungen. Diese Tatsache darf jedoch nicht weiter verwundern, da es sich bei den Experimenten um einen komplexen technischen Prozeß handelt. In diesem Zusammenhang muß auch der Vergleich zwischen den zwei Kohlesorten interpretiert werden. Aus der Tabelle sind u.a. die Summenwerte für jede Probenahme ersichtlich. Die daraus gebildeten Mittelwerte weichen um etwa 20% voneinander ab. Diese Abweichung kann jedoch aus den genannten Gründen nicht als signifikanter Unterschied zwischen beiden Brikettsorten interpretiert werden, wie das bei der PCDD/F-Emission der Fall ist, sondern es muß geschlußfolgert werden, daß die Emissionskonzentrationen beider Kohlesorten vergleichbar sind.

Emissionskonzentrationen PAH in Mikrogramm pro Kubikmeter

"Satz"-Briketts (Tagebau Merseburg-Ost)

Probe 1	Probe 2	Probe 3	Mittelwert
245	886	1048	726
33	231	150	138
62	220	193	158
448	963	2038	1150
45	151	155	117
176	328	873	459
161	358	629	383
13	40	67	40
38	86	168	97
13	78	69	53
38	104	139	94
56	150	269	158
25	49	140	71
11	27	57	32
13	58	75	49
19	80	86	62
20	65	114	66
16	38	63	39
15	69	87	57
6	16	21	14

1453	3997	6441	3963
------	------	------	------

2356	4957	4021	/
------	------	------	---

"Normal"-Briketts (Tagebau Profen)

Name der Verbindung
Acenaphthylen
Acenaphthen
Fluoren
Phenanthren
Anthracen
Fluoranthren
Pyren
Benzo[bl]naphthol[2,1-d]thiophen
Benzo[gh,hi]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren
Cyclopenta[c,d]pyren
Benzo[a]anthracen
Chrysen/Triphenylen
Benzo[b+ij]fluoranthren
Benzo[k]fluoranthren
Benzo[e]pyren
Benzo[a]pyren
Indeno[1,2,3-c,d]pyren
Dibenz[a,h+a,c]anthracen
Benzo[gh,hi]perylen
Coronen

Summenwert

CO-Konzentration in mg/Kubikmeter Rauchgas
--

Probe 4	Probe 5	Probe 6	Mittelwert
1179	979	[5891]	1079
58	31	[120]	45
191	139	[1041]	165
1192	1014	[7615]	1103
150	132	[1460]	141
694	577	[3731]	636
578	475	[3656]	527
31	32	[169]	32
159	160	[540]	160
97	105	[665]	101
140	112	[1162]	126
175	167	[916]	171
104	109	[886]	107
57	90	[514]	74
73	75	[230]	74
94	91	[776]	93
116	109	[748]	113
55	39	[331]	47
82	84	[498]	83
32	37	[199]	35

5257	4557	31148	4912
------	------	-------	------

1226	1006	2761	/
------	------	------	---

Tab 22: Datensatz PAH-Hausbrandemission

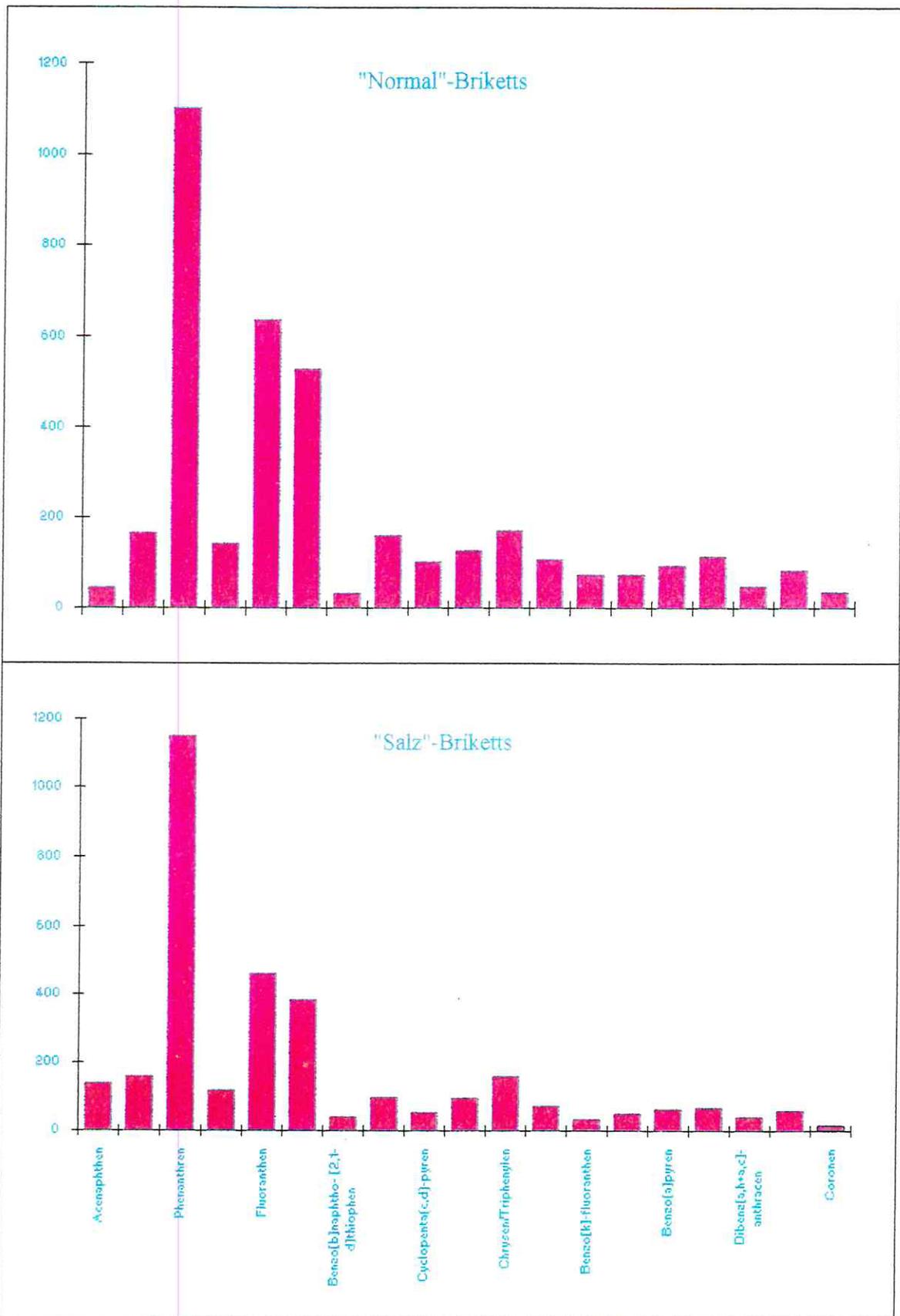


Abb.32: Profile der PAH-Hausbrandemissionen

Der Vollständigkeit halber soll angemerkt werden, daß die Probe 6 als Ausreißer betrachtet wurde. Die Berechtigung dazu wird durch die Ergebnisse der UV/VIS-Messungen untermauert, die für diese Probe eine Extinktion ergeben, die etwa um den Faktor 6,5 über dem Mittelwert der anderen 5 Probenahmen liegt. Die Meßwerte sind daher in der Tabelle eingeklammert dargestellt und wurden nicht für die Berechnung des Mittelwertes herangezogen. Interessant ist diese Betrachtung jedoch in anderer Hinsicht. Sie macht deutlich, wie stark die PAH-Emission von den jeweiligen Verbrennungsbedingungen (beeinflusst durch die Feuerführung) abhängt, da der gemessene viel höhere Wert nicht auf Fehler im analytischen Verfahren zurückgeführt werden kann (zwei Meßmethoden, die auf verschiedenen Meßprinzipien arbeiten, haben das gleiche Ergebnis erbracht).

Ein weiterer Hinweis, daß die Verbrennungsbedingungen als Ursache für die beobachtete Abweichung anzusehen sind, ist die CO-Konzentration im Rauchgas. Sie hat für die betrachtete Probe einen um den Faktor 2,6 höheren Wert als für die beiden anderen Probenahmen der Profener Kohle, die relativ gut übereinstimmen.

Eine allgemeingültige Korrelation Grad der Vollständigkeit der Verbrennung - CO-Konzentration im Rauchgas - PAH-Emissionskonzentration läßt sich jedoch nicht aufstellen. Dafür ist der Datensatz, der aus den hier publizierten Messungen resultiert, zu klein.

Es sind dafür mehr als drei Probenahmen pro Kohlesorte bzw. mehr als sechs Probenahmen insgesamt erforderlich.

5.1.3. Ergebnisse der UV/VIS - Messungen

Die numerischen Werte der UV/VIS - Messungen haben die visuellen Beobachtungen, die zum Teil erhebliche Unterschiede in der Intensität der Färbung der Rohextrakte ergeben hatten, bestätigt. Besonders zu erwähnen ist die Probe 6, die sowohl wesentlich dunkler als die anderen Proben gefärbt war als auch einen größeren Gehalt an Rußpartikeln aufwies. Der Sachverhalt wurde unter dem Gliederungspunkt 5.1.2. ausführlicher diskutiert.

Extinktion bei 500 nm:

Probe 1:	0,18
Probe 2:	0,33
Probe 3:	0,51
Probe 4:	0,77
Probe 5:	0,60
Probe 6:	3,20

3.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

- Es wurde nachgewiesen, daß sowohl polychlorierte Dibenzodioxine/-furane als auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bei der Verbrennung von Braunkohlebriketts in einem Kachelofen, wie er für die Braunkohlehausbrand-Heizung typisch ist, emittiert werden.
- In qualitativer Hinsicht existieren zwischen den zwei untersuchten Kohlesorten keine wesentlichen Unterschiede. Für beide Brikettarten treten ähnliche Emissionsmuster, sowohl für die PCDD/F als auch für die PAH auf. Demzufolge wird der jeweilige Bildungsmechanismus nicht durch den unterschiedlichen Chlorgehalt der Briketts beeinflusst.

- Bei der quantitativen Bewertung der Ergebnisse muß zwischen den beiden untersuchten Verbindungsklassen unterschieden werden. Während im Fall der PAH-Emission keine nennenswerten Differenzen zwischen den zwei Brikettsorten festzustellen sind, ist die PCDD/F-Emission der "Salz"kohle (Merseburg-Ost) ca. 7-mal höher als die der "Normal"kohle (Profen).
- Bezüglich des Konzentrationsbereiches unterscheiden sich beide Verbindungsklassen gravierend: Die Emissionskonzentrationen der PAH's liegen im $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Bereich, die der PCDD/F um ca. 6 Größenordnungen darunter im pg/m^3 -Bereich.

3.7. Folgerungen

- Die bisherigen Messungen haben gezeigt, daß die Emission organischer Schadstoffe stark in Abhängigkeit der eingesetzten Braunkohlebriketts variiert. In diesem Zusammenhang erscheint es sehr interessant, welche Emissionen von anderen gebräuchlichen Brikettsorten, wie zum Beispiel den sogenannten Additivbriketts, ausgehen, die in naher Zukunft die zur Zeit vorherrschenden Brikettsorten (Profener Kohle, Restbestände Merseburger Kohle) ersetzen könnten.
- Ein zweiter Faktor, der die Emission organischer Schadstoffe erheblich beeinflussen kann, sind die Bedingungen, unter denen die Verbrennung stattfindet. Diese Bedingungen werden maßgeblich durch die Bauart des Ofens bestimmt. Im Interesse einer umfassenden Abschätzung des vom Hausbrand ausgehenden ökotoxikologischen Gefährdungspotentials wäre eine Erweiterung des Untersuchungsprogrammes auf andere gebräuchliche Ofentypen (z.B. Dauerbrandofen) angezeigt.
- Wie die Ergebnisse des qualitativen screenings der bisher analysierten Rauchgasproben sowie die Resultate der durchgeführten Literaturrecherche zeigen, werden neben den bereits erfaßten Komponenten noch zahlreiche andere organische Verbindungen emittiert. In diesem Zusammenhang sind besonders weitere polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. deren O-, N- und S- Analoga bzw. polychlorierte Biphenyle von Bedeutung, deren tiefergehende Untersuchung daher sinnvoll wäre.
- Die durchgeführten Messungen haben die Vermutung erhärtet, daß der Hausbrand eine relevante Dioxinquelle darstellen kann, der von Seiten des Gesundheitsschutzes insofern eine erhebliche Bedeutung zukommen könnte, als es sich beim Hausbrand um eine bodennahe Quelle in üblicherweise dichtbesiedelten Gebieten handelt. Demnach wäre eine erhöhte Immissionsbelastung zu vermuten. Aufschluß darüber könnten saisonale Immissionsmessungen in einem Altstadtwohngebiet bzw. an einem Referenzstandort geben.

4. Vorbereitende Untersuchungen zur Messung von PCDD/PCDF in der Atmosphäre

4.1. Einleitung

Messungen von PCDD/F im Medium Luft (einschließlich Luftstaub) sind ein wichtiger Bestandteil zur Beurteilung der Immissionssituation bezüglich dieser Verbindungen. Die Interpretation solcher Messungen muß zahlreiche Randbedingungen umfassen, da der jeweilige PCDD/F-Gehalt der Luft/des Luftstaubes von mehreren Parametern beeinflusst wird, die nachfolgend in kurzer Form angegeben sind:

- Emissionssituation (Quellstärke),
- Meteorologische Verhältnisse (Temperatur, Einfluß atmosphärischer Transportvorgänge u.a. Grad der vertikalen Durchmischung der Atmosphäre (Ereignisbetrachtung z.B. bei austauscharmen Wetterlagen im Winter),
- Abbauprozesse in Abhängigkeit von Dampfdruck, Sorptionsverhalten, etc. der einzelnen PCDD/F-Homologengruppen.

Luft/Luftstaubmessungen von PCDD/F stellen hohe Anforderungen an das gesamte analytische Verfahren, da sehr geringe Konzentrationen (im fg/m^3 -Bereich) analytisch sicher erfaßt werden müssen. Daraus resultiert, daß die PCDD/F aus großen Luftvolumina angereichert werden müssen, was wiederum eine aufwendige Probenahme erfordert. Bedingt durch die probenahmetechnischen Gegebenheiten ist auch die Probeaufarbeitung sehr material- und arbeitsintensiv (siehe Punkt 4.2. und 4.3.).

Innerhalb des bisherigen Untersuchungszeitraumes wurden zahlreiche Vorversuche zur Erarbeitung und Optimierung der einzelnen Teilschritte des analytischen Verfahrens durchgeführt, so daß eine Methode erstellt werden konnte, die künftige Luft-/Luftstaubmessungen ermöglicht. Aufgrund des dafür erforderlichen hohen experimentelltechnischen Aufwandes konnten noch keine parallelen Messungen zum laufenden Untersuchungsprogramm durchgeführt werden.

4.2. Probenahme zur Messung von PCDD/F in Luft/Luftstaub

In der Atmosphäre liegen Dioxine und Furane überwiegend an Aerosolpartikel angelagert vor. Für die Probenahme bei Konzentrationsmessungen wird ein sogenannter High Volume - Sampler eingesetzt, der schematisch in Abb.33 dargestellt ist.

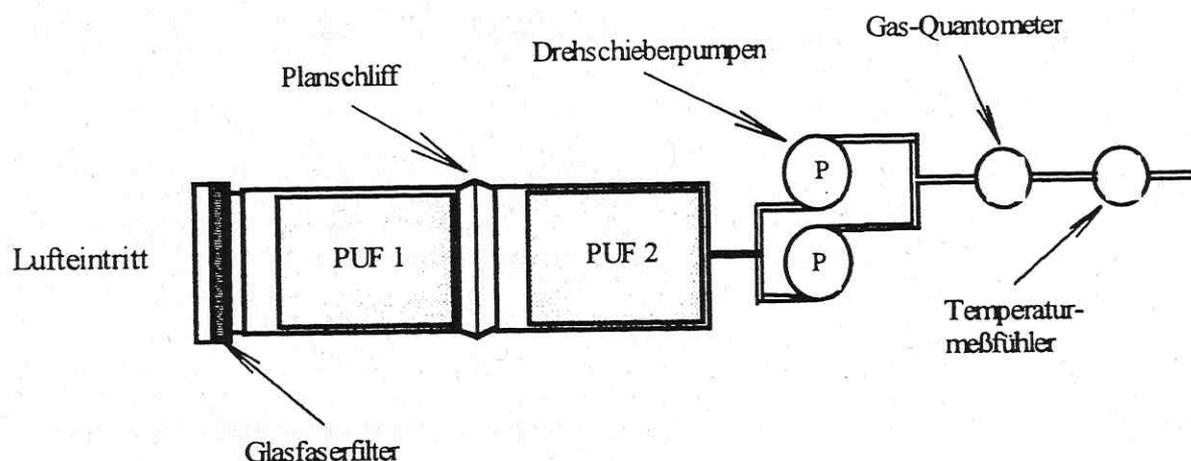


Abb.33: Prinzipskizze High Volume - Sampler

Die Probenahmeapparatur erlaubt eine Anreicherung der PCDD/F aus Luftvolumina bis zu 3000 m³. Die dafür erforderliche Sammelzeit beträgt ca. 5 Tage. Die zur Probenahme eingesetzte Adsorptionseinheit besteht aus einem Glasfaserfilter mit zwei nachgeschalteten Polyurethanschaumfiltern (PUF); durch diese Adsorptionseinheit ist sichergestellt, daß sowohl die partikelgebundene als auch die gasförmige Fraktion der Dioxine und Furane in der Atmosphäre erfaßt wird. Zur Kontrolle der Probenahme wird das Filter vor Beginn der Messung mit einer definierten Menge ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD markiert. Die Probenahmeapparatur wurde so konzipiert, das sie auch unter feldmäßigen Bedingungen eingesetzt werden kann und zur Energieversorgung 220V-Wechselstrom ausreicht. Um die erforderliche Saugleistung zu erreichen, wurden deshalb zwei Pumpen parallel geschaltet.

4.3. Probeaufarbeitung

Bevor die Polyurethanschaumfilter zur Probenahme eingesetzt werden können, müssen sie einer aufwendigen Vorreinigungsprozedur unterzogen werden. Nacheinander werden die PUF's mit Methanol, Dichlormethan, Toluol und Aceton je 10h soxhletextrahiert. Zur Entfernung des Lösungsmittels werden sie anschließend ausgepreßt und in einer Vollglasapparatur im Stickstoffstrom getrocknet. Nach erfolgter Probenahme liegt das Probegut in Form

- der Glasfaserfilter,
- der Polyurethanschaumfilter, die als Sammelmedium für die gas-förmige PCDD/F-Fraktion dienen,
- eines kleineren PUF, der zur Kontrolle nachgeschaltet wurde, ob das PCDD/F-Durchbruchsvolumen nicht überschritten wurde,

vor. Die Aufarbeitung erfolgt zunächst getrennt mittels Soxhletextraktion mit Toluol. Vor Beginn der Extraktion wird zu den eigentlichen Sammelmedien zu gleichen Teilen eine ¹³C-markierte Standardmischung hinzugegeben. Wie in Abb. 34 schematisch dargestellt, werden die Extrakte der Sammelmedien nach der Soxhletextraktion vereinigt und, getrennt vom Extrakt der Kontroll-PUF's, analog zum clean-up der Emissionsmessungen aufgereinigt.

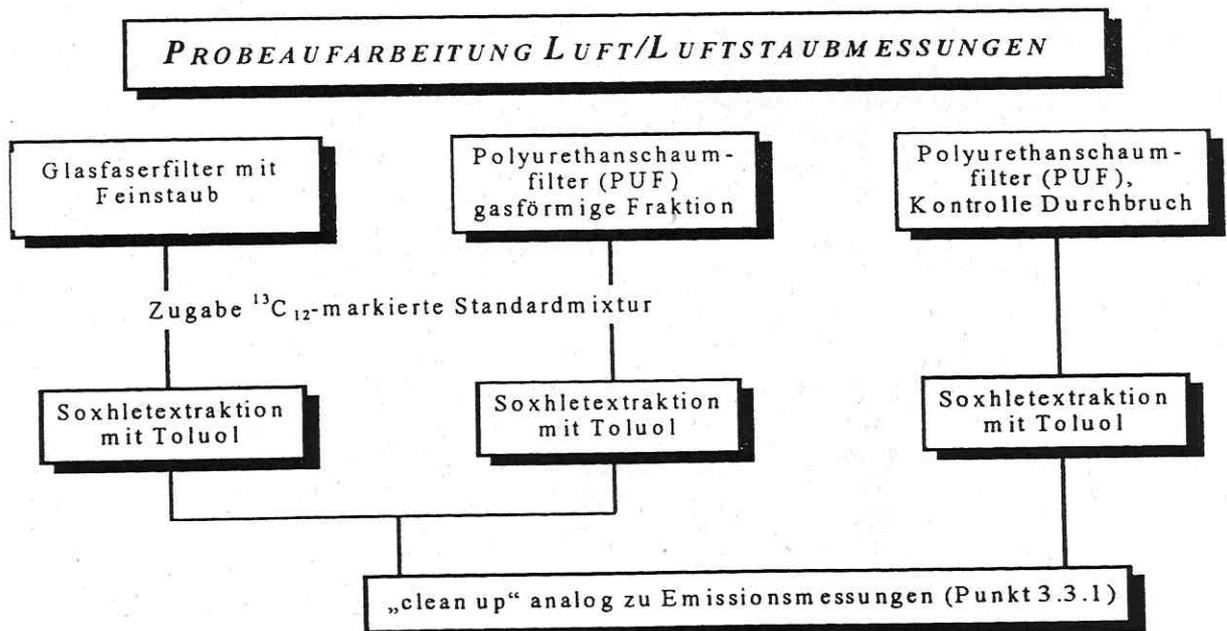


Abb. 34: Schema der Probeaufarbeitung der Luft/Luftstaubmessungen

4.4. Apparative Analytik

Die Proben wurden analog zu der unter Punkt 3.4.1. detailliert beschriebenen GC/MS-Prozedur vermessen. Um eine exakte Bestimmung aller 2,3,7,8-substituierten Kongenere zu ermöglichen, wurden wiederum zwei verschieden polare GC-Trennphasen eingesetzt.

4.5. Erste Ergebnisse

Erste Testuntersuchungen wurden an einem Standort im Betriebsgelände des UFZ Leipzig durchgeführt.

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß sich das Verfahren sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Hinsicht zur Bestimmung von PCDD/F in Luft/Luftstaub eignet.

5. Literatur

- ANKE, M. (1987): Schwermetalle in der Umwelt. Kolloquium des Institutes für Pflanzen-ernährung, Jena
- BACHER, SWEREW, BALLSCHMITER "Profile and Pattern of Monochloro- through Octachloro-dibenzodioxins and -dibenzofurans in Chimney Deposits from Wood Burning"
Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 1649-1655
- Bekanntmachung der ERSTEN ALLGEMEINEN VERWALTUNGS-VORSCHRIFT der Bundesregierung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft). Amtsblatt für Berlin Teil I, Nr. 61 (1986)
- BERICHT DER BUND/LÄNDER ARBEITSGRUPPE DIOXINE
Rechtsnormen, Richtwerte, Handlungsempfehlungen, Meßwerte und Forschungsprogramme
Hrsg.. Bundesumweltminister, Bonn, Jan. 1992
- BLOCK, J. u. BARTELS (1985): Ergebnisse der Schadstoffdepositionsuntersuchungen in Waldökosystemen in den Meßjahren 1981/82 und 1982/83.
Forschung und Beratung 39, LÖLF Nordrhein-Westfalen. Recklinghausen
- BROKER, GEUEKE Emissionen von PCDD/F aus Hausbrandfeuerungen
HIESTER, NIESENHAUS Staub - Reinhaltung der Luft 54 (1994) 283-288
- BROMAN, NÄF "The Composition, Distribution and Flux of PCDDs and PCDFs in Settling Particulate Matter (SPM) - A Sediment Trap Study in the Northern Baltic"
ZEBÜHR, LEXÉN Chemosphere, Vol. 19, Nos. 1-6, pp 445-450, 1989
- BRUGGER (1987): Probleme der Schlammverwertung aus der Sicht des Bodenschutzes.
in: Berichte der Abwassertechnischen Vereinigung, H. 38, St. Augustin, S. 99-114
- BRÜGGEMANN, E. Bestimmung des Schadstoffeintrags durch nasse Deposition. SANA -
(1993) Wissenschaftliches Begleitprogramm zur Sanierung der Atmosphäre über den neuen Bundesländern, Tätigkeitsbericht 1993
- BÜCHEN, EICKHOFF "Dioxine und Furane in der Hessischen Umwelt"
ENGLER, HÄCKL, Hessische Landesanstalt für Umwelt
WEIDNER, KUMMER, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz Heft Nr. 126
SEEL
- BUNDESGESUNDHEITSAMT:
Richtwerte '86 für Blei, Cadmium und Quecksilber in und auf Lebensmitteln. Bundesgesundheitsblatt 29, Nr. 1 Januar 1986, S. 22

- EIKMANN, T. u.
A. KLOKE (1992) Nutzungs- und schutzbezogene Orientierungswerte für (Schad-)stoffe Böden. in: Umgang mit kontaminierten Böden - eine Handlungsempfehlung für Sachsen-Anhalt, Hrsg. Minist. f. Umwelt u. Natursch. Sachsen-Anhalt
- FIEDLER, H.-J.
J. RÖSLER (1993) Spurenelemente in der Umwelt
Gustav-Fischer-Verlag Jena, Stuttgart
- GOLDFARB, HARRAD "Consideration of the Environmental Impact of the Volatilization of PCDDs and PCDFs"
Chemosphere Vol. 23, Nos.11-12, pp 1669-1674, 1991
- GRIMMER, JACOB,
DETTBARN,
NAUJACK, "Determination of Polycyclic Aromatic Compounds Emitted from Brown-Coal-Fired Residential Stoves by GC/MS"
Anal. Chem., 1983, 55, 892-900
- HÄBERLE ET AL. "Stoffkreisläufe der Natur und Einfluß des Menschen"
Umwelt (VDI), Heft 1/82
- HAGENMAIER,
SHE, LINDIG, "Correlations of Environmental Occurance of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans with Possible Sources"
Tagungsband "DIOXIN '93", ENV, S.271-274"
- HARRAD,
FERNANDES,
CREASER "Domestic coal combustion as a source of PCDD's and PCDF's in the british environment"
Chemosphere, Vol. 23, No. 3, pp 255-261, 1991
- HAPKE, H.-J. (1982) Schwermetalle in der Nahrungskette - Belastungsgrenzen für Mensch und Tier.
Landw. Forschung, SH. 39
- HERMS, U. u.
G. BRÜMMER (1984) Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung. Z. Pflanzenernähr. u. Bodenk., 147, 400-424
- HIESTER, BÖHM
EYNCK, GERLACH,
MÜLDER, RISTOW "Long term monitoring of PCDD, PCDF and PCB in bulk deposition samples"
Tagungsband "Dioxin '93", S147-149
- "5. IMMISSIONSSCHUTZBERICHT
der Bundesregierung; Deutscher Bundestag, Drucksache 12/4006 vom 15.12.1992"
- IMMISSIONSSCHUTZBERICHT 1992 (1993):
Berichte des Landesamtes für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, H. 8
- KLASINK, A.
u. R. MÄHLHOP (1978) Quecksilberaufnahme von Phaseolusbohnen und Kopfsalat aus Böden mit unterschiedlichen Gehalten an Ton, Humus und Kalk, ermittelt in Gefäßversuchen. Landw. Forsch., SH. 35, Kongreßband 1978

- KLOKE, A. (1974) Blei, Zink, und Cadmiumanreicherung in Böden und Pflanzen. Staub-Reinhaltung Luft 34, S.18-21 (1974)
- KOCH, R. (1989) Umweltchemikalien. VEB Verlag Volk und Gesundheit, Berlin 1989
- KOESTER, HITES Wet and Dry Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Polychlorinated Dibenzofurans From the Atmosphere"
- KÖSTER, W.
u. D. MERKEL
(1981) Beziehungen zwischen den Gehalten an Zink, Cadmium, Blei und Kupfer in Böden und Pflanzen bei Anwendung unterschiedlicher Bodenuntersuchungsmethoden. Vortrag gehalten auf dem 93. VDLUFA-Kongreß in Trier
- KURZ, BOESKE
LAHL "Polychlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans in Soil, Deposition and Airborn particulate Matter in the Vicinity of a Municipal Waste Incinerator"
Tagungsband "Dioxin '93", S.151-158
- LAHMANN, E.
(1990) Luftverunreinigung - Luftreinhaltung. Verl. P. Parey, Bln. u. Hamburg
Luftreinhaltplan Rheinschiene Süd (1992): Luftreinhaltplan gemäß § 47 des Bundesimmissionsschutzgesetzes, aufgestellt vom Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- LIEBL, BÜCHEN
OTT, FRICKE "Polychlorinated dibenzo(p)dioxins and dibenzofurans in ambient air; concentration and deposition measurement in Hessen, Germany"
Tagungsband "Dioxin '93", S. 85-93
- LUFTREINHALTEPLAN SACHSEN-ANHALT (1994):
Luftreinhaltplan Untersuchungsgebiet 10, Erhebungsjahr 1992/1993, Hrsg. Ministerium für Umwelt und Naturschutz des Landes Sachsen-Anhalt, Bd. 1, 1.1, 1.2, 1.3, 2
- MALLE, K.-G.
(1992) Zink in der Umwelt. Acta hydrochim. hydrobiol. 20
Heft 4, S. 196-204
- MORISKE, FREISE,
SCHNEIDER, RÜDEN "Polare neutrale organische Verbindungen (POCN) im Stadt aerosol"
"2. Mitteilung: Messung der Emissionen von Hausbrand und Kfz und von Immissionsstäuben in Berlin-West"
Zbl. Bakt. Hyg. B 185, 72-104 (1987)
- NEIDHARD "Ausbreitung, Mobilität und Abbau der Dioxine in der Umwelt"
Organohalogen Compounds 6 (1991)
- NEUMEISTER et al.
(1991) Immissionsbedingte Stoffeinträge aus der Luft als geomorphologischer Faktor - 100 Jahre atmosphärischen Deposition im Raum Bitterfeld. in: Geoökodynamik XII, Benzheim
- (HOLLANDLISTE) Niederländischer Leitfaden zur Bodenbewertung und Bodensanierung,
1988

- W.NOBEL, W.Maier- "Biomonitoring organischer Luftschadstoffe, insbesondere
REITER, B.SOMMER, Dioxine/Furane"
M.FINKBEINER VDI Berichte 901, S.813, 1991
- ODULPHUS, BRUINSMA "Organic emissions in coal combustion in relation to coal
EVERHARDUS, structure and combustion temperature"
VERHAGEN, MOULIJN FUEL, 1985, Vol. 64, October
- PEKLO, G. "Untersuchungen zur Veränderung luftgebundener Stoffeinträge und
u. B. NIEHUS (1993) ihrer Auswirkungen auf die Vegetation in der Region Leipzig-Halle-
Bitterfeld" Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH,
Projektabschlussbericht
- REID ET AL. "Monitoring Dioxins and Dibenzofurans in Precipitation in Ontario"
Chemosphere, Vol. 20 (1990), p. 1467-1472
- A.REISCHL, "Accumulation of organic air constituents by plant surfaces, part
H.Thoma, IV: Plant surfaces: "
M.Reisinger A sampling system for atmospheric Polychlorodibenzo-p-dioxin
O.Hutzinger and Polychloro-p-furan
Chemosphere, 18, 561-568, 1989
- G.RIPPEN, H. WESP "Kale Uptake of PCDD/PCDF, PCB and PAH under Field
Conditions: Importance of Gaseous Dry Deposition"
Poster DIOXIN 1993
- W.D.ROTARD "Dioxindeposition - Ursache für die Belastung von Böden"
Schriftenreihe WAR Nr. 74
- SAUERBECK, D. "Welche Schwermetallgehalte in Pflanzen dürfen nicht überschritten
(1982) werden, um Wachstumsbeeinträchtigungen zu vermeiden?"
VdLuFA 39, S.108-129
- SOMMER, B. (1989) "Ermittlung von Übertragungsfaktoren für Ergebnisse aus Expositions-
versuchen mit pflanzlichen Bioindikatoren auf die Standortvegetation"
Umweltforschungsplan des Bundesministers des Inneren -
Luftreinhaltung, Forschungsbericht Nr.116 08 067 , 1989
- STÖCKER, G. (1980) Flora 170, Heft 4, S.316-328
- A.THORMANN "Situation der Dioxinbelastung in Hessen, Nahrungsmittelbelastung
über den Luftpfad"
Schriftenreihe WAR Nr.74
- TOWARA, KAUPP "Distribution of Airborne PCDD/F in Relation to Particle Size"
MCLACHLAN Tagungsband "Dioxin '93", S.115-119
- UMWELTBERICHT DIOXIN DER STADT ERLANGEN, 1990-1992
Referat für Recht und Umweltschutz der Stadt Erlangen, Jan.93
- Untersuchung von Böden. Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungs-
methodik, Methodenbuch I, LUFA- Verlag Darmstadt, 1991

VDI-Richtlinie 3792, Bl. 1, 1978

- VETTER, H. (1982) Schwermetalle in der Nahrungskette- Belastungsgrenzen für Pflanzen. Landwirtschaftl. Forschung, SH 39, S. 12-27
- VETTER et al. (1984) Ursache, Ausmaß und Wirkungen unterschiedlich starker Schwermetallbelastungen in verschiedenen Regionen. Teil 1b, UBA F u. E 10607042
- WEIGERT et al. (1984) Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber in und auf Lebensmitteln. ZEBS-Heft 1,
- WELSCH-PAUSCH UMLAUF, MCLACHLAN "An Investigation of Deposition Pathways of Atmospheric PCDD/F to a Standardized Grass Culture" Tagungsband "Dioxin '93", S.99-101
- WHO (1972) Evaluation of Certain Food Additives, 16th Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series No 505, Genf
- WINTERMEYER, ROTARD "Dioxin-Emission und -Deposition in der Bundesrepublik Deutschland- Versuch einer Bilanzierung" Staub - Reinhaltung der Luft 54 (1994) 81-86

Anhang

Depositionsraten Standort Könderitz							
Kongenere	Mai/Juni in $\text{pgm}^{-2}\text{d}^{-1}$	Juli/Aug in $\text{pgm}^{-2}\text{d}^{-1}$	Aug/Sept in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$	Okt/Nov in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$	Nov/Dez in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$	Dez/Jan in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$	Feb/März in $\text{pgm}^{-2}\text{d}^{-1}$
2378-TCDD	0,04	0,07	0,29	0,25	1,7	0,36	0,73
12378-PeCDD	0,18	n.d.	n.d.	0,96	3,58	0,49	2,97
123478-HxCDD	0,2	0,07	0,1	0,38	7,46	1,33	5,76
123678-HxCDD	0,69	0,07	0,1	0,73	10,97	1,94	11,64
123789-HxCDD	0,55	0,13	0,11	0,88	3,15	1,7	9,82
1234678-HpCDD	3,6	4,38	2,83	14,72	61,84	11,28	112,77
OCDD	28,21	43,24	17,95	55,02	70,45	54,02	557,62
2378-TCDF	2,14	n.d.	n.d.	10,2	49,96	7,7	18,61
12378-PeCDF	0,7	0,31	0,42	2,49	8,79	2,55	5,7
23478-PeCDF	0,64	0,04	0,18	2,96	12,61	3,27	6,67
123478-HxCDF	0,88	0,8	0,35	8,04	35,41	3,46	11,34
123678-HxCDF	n.d.	0,24	0,1	5,49	18,8	2,85	7,76
123789-HxCDF	0,61	n.d.	0,1	2,7	9,22	1,39	7,4
234678-HxCDF	0,3	n.d.	n.d.	1,23	4,67	0,49	3,7
1234678-HpCDF	2,11	3	1,07	11,69	42,74	8,61	34,44
1234789-HpCDF	0,2	0,15	0,11	1,43	6,06	1,94	0,97
OCDF	2,83	4,42	1,21	9	83,06	11,1	23,95
Summe TCDD	5,47	1,27	1,77	10,5	51,35	11,7	24,8
Summe PeCDD	2,67	0	0	17,58	79,43	14,55	36,08
Summe HxCDD	5,87	2,98	2,92	16,48	132,05	13,82	120,59
Summe HpCDD	7,45	9,71	6,38	32,11	119,32	19,46	255,25
OCDD	28,21	43,24	17,95	55,02	70,45	54,02	557,62
Summe TCDF	12,31	3,06	3,27	67,4	284,36	30,74	97,55
Summe PeCDF	7,28	1,62	2	44,03	189,11	26,86	91,55
Summe HxCDF	3,8	2,6	1,41	31,25	117,87	17,52	60,87
Summe HpCDF	2,96	3,78	1,43	18,24	42,74	15,89	43,71
OCDF	2,83	4,42	1,21	9	83,06	11,1	23,95

Tab. A1: PCDD/PCDF Standort Könderitz

Depositionsraten Standort Zeitz					
Kongenere	Mai/Juni in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Juli/Aug in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Aug/Sept in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Sept/Okt in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Okt/Nov in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$
2378-TCDD	0,58	1,27	0,55	2	n.d.
12378-PeCDD	1,02	1,09	1,64	2,73	2,37
123478-HxCDD	1,02	0,73	1,64	4,91	n.d.
123678-HxCDD	0,87	1,46	2,37	5,64	n.d.
123789-HxCDD	0,44	1,82	1,64	4	n.d.
1234678-HpCDD	18,77	15,46	41,47	30,38	n.d.
OCDD	129,94	132,96	105,86	383,61	57,84
2378-TCDF	10,04	9,46	10,55	26,56	14,37
12378-PeCDF	0,87	0,91	2	13,64	10,19
23478-PeCDF	4,07	5,09	8,19	15,46	n.d.
123478-HxCDF	2,77	2	4,18	15,64	8,19
123678-HxCDF	2,04	1,46	2,91	11,64	8,19
123789-HxCDF	2,33	1,82	2,91	11,46	4,55
234678-HxCDF	0,73	0,91	0,73	3,82	4,37
1234678-HpCDF	12,95	7,28	9,28	46,38	15,83
1234789-HpCDF	1,16	0,09	1,09	10	4,37
OCDF	13,82	7,09	9,82	121,69	9,28
Summe TCDD	21,54	6,73	16,55	25,47	n.d.
Summe PeCDD	42,05	22,92	41,11	32,74	n.d.
Summe HxCDD	18,19	17,28	23,83	44,93	n.d.
Summe HpCDD	34,49	32,74	38,38	63,66	41,29
OCDD	129,94	132,96	105,86	383,61	57,84
Summe TCDF	38,56	45,29	54,57	184,62	75,49
Summe PeCDF	36,23	42,93	71,3	182,98	81,85
Summe HxCDF	18,63	18,01	26,01	102,04	36,92
Summe HpCDF	16,44	10,91	12,91	80,76	31,47
OCDF	13,82	7,09	9,82	121,69	9,28

Tab. A2: PCDD/PCDF Standort Zeitz

Depositionsraten Standort Weißenfels-Schleuße				
Kongenere	Mai/Juni in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$	Juni/Juli in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$	Juli/Aug in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$	Aug/Sept in $\text{pg m}^{-2}\text{d}^{-1}$
2378-TCDD	0,04	n.d.	0,2	0,06
12378-PeCDD	0,18	n.d.	0,09	0,22
123478-HxCDD	0,2	n.d.	0,06	0,26
123678-HxCDD	0,69	n.d.	0,28	0,86
123789-HxCDD	0,55	n.d.	0,21	0,69
1234678-HpCDD	3,6	n.d.	1,63	4,51
OCDD	28,21	36	13,33	35,26
2378-TCDF	2,14	n.d.	1,13	2,67
12378-PeCDF	0,7	n.d.	0,23	0,87
23478-PeCDF	0,64	n.d.	0,11	0,8
123478-HxCDF	0,88	n.d.	0,34	1,09
123678-HxCDF	n.d.	n.d.	0,18	n.d.
123789-HxCDF	0,61	n.d.	0,04	0,76
234678-HxCDF	0,3	n.d.	n.d.	0,37
1234678-HpCDF	2,11	9	1,09	2,64
1234789-HpCDF	0,2	n.d.	0,04	0,25
OCDF	2,83	2,3	0,78	3,53
Summe TCDD	5,47	n.d.	1,92	0,66
Summe PeCDD	2,67	n.d.	1,3	3,82
Summe HxCDD	5,87	n.d.	2,11	7,49
Summe HpCDD	7,45	n.d.	3,48	12,24
OCDD	28,21	36	13,33	35,26
Summe TCDF	12,31	n.d.	2,14	7,75
Summe PeCDF	7,28	n.d.	2,76	7,4
Summe HxCDF	3,8	n.d.	1,64	4,51
Summe HpCDF	2,96	n.d.	1,58	3,44
OCDF	2,83	2,3	0,78	3,53

Tab. A3: PCDD/PCDF Standort Weißenfels/Schleuße (Monate Mai - Sept)

Depositionsraten Standort Weißenfels-Schleuße				
Kongenere	Okt/Nov in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Nov/Dez in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Dez/Jan in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Feb/März in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$
2378-TCDD	0,22	1,82	0,32	1,09
12378-PeCDD	1,46	1,27	0,61	5,09
123478-HxCDD	3,64	1,64	0,97	5,46
123678-HxCDD	4,37	2,43	1,33	9,28
123789-HxCDD	4,37	1,94	1,03	8,31
1234678-HpCDD	22,55	21,83	8,12	34,68
OCDD	82,58	62,45	33,1	127,45
2378-TCDF	14,73	14,85	3,85	50,75
12378-PeCDF	3,46	10,67	1,94	11,82
23478-PeCDF	5,09	7,52	1,58	14,49
123478-HxCDF	13,1	12,98	3,03	18,19
123678-HxCDF	4,91	10,91	1,58	13,34
123789-HxCDF	2,91	10,13	1,39	9,58
234678-HxCDF	0,73	2,43	0,42	2,3
1234678-HpCDF	16,92	9,1	5,09	41,41
1234789-HpCDF	1,82	2,24	1,03	3,09
OCDF	15,28	10,43	5,82	30,92
Summe TCDD	12,01	32,2	5,03	38,2
Summe PeCDD	26,19	35,35	7,52	113,86
Summe HxCDD	55,66	37,05	12,61	98,04
Summe HpCDD	42,74	46,93	15,22	70,76
OCDD	82,58	62,45	33,1	127,45
Summe TCDF	67,66	87,31	22,74	287,45
Summe PeCDF	53,84	112,29	22,49	199,29
Summe HxCDF	47,11	45,47	12,91	92,76
Summe HpCDF	22,55	16,86	10,19	67,3
OCDF	15,28	10,43	5,82	30,92

Tab. A4: PCDD/PCDF Standort Weißenfels/Schleuße (Monate Sept - März)

Depositionsraten Standort Städten				
Kongenere	Juli/Aug in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Aug/Sept in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Dez/Jan in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Feb/März in $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$
2378-TCDD	n.d.	0,11	0,15	0,97
12378-PeCDD	n.d.	n.d.	0,79	0,91
123478-HxCDD	0,03	n.d.	1,03	2,43
123678-HxCDD	0,07	n.d.	0,91	3,76
123789-HxCDD	0,07	n.d.	0,91	4,24
1234678-HpCDD	1,24	1,87	7,46	36,08
OCDD	18,41	7,29	37,71	133,69
2378-TCDF	0,66	0,77	2,73	13,04
12378-PeCDF	0,09	0,45	1,27	5,76
23478-PeCDF	0,33	0,19	1,7	9,94
123478-HxCDF	0,2	0,29	1,64	8,12
123678-HxCDF	0,06	n.d.	1,46	4,85
123789-HxCDF	0,05	0,22	1,09	5,09
234678-HxCDF	0,12	n.d.	0,85	1,27
1234678-HpCDF	0,5	1,33	5,28	16,01
1234789-HpCDF	0,07	n.d.	0,36	1,94
OCDF	0,33	0,52	5,94	11,82
Summe TCDD	1,42	3,18	6,37	18,67
Summe PeCDD	0,49	1,13	7,82	19,83
Summe HxCDD	1,91	1,58	7,58	46,02
Summe HpCDD	2,58	3,01	14,85	74,21
OCDD	18,41	7,29	37,71	133,69
Summe TCDF	4,97	4,64	13,34	79,79
Summe PeCDF	2,53	2,76	16,73	98,65
Summe HxCDF	1,26	3,84	11,7	48,14
Summe HpCDF	0,6	1,33	7,22	23,53
OCDF	0,33	0,52	5,94	11,82

Tab. A5: PCDD/PCDF Standort Städten

Grünkohl 2.Ernte						
Kongenerere	Könderitz in pg g ⁻¹ TS	Zeitz in pg g ⁻¹ TS	Hohen- mölsen in pg g ⁻¹ TS	WSF- Schleuße in pg g ⁻¹ TS	WSF- Hang in pg g ⁻¹ TS	Städten in pg g ⁻¹ TS
2378-TCDD	n.d.	0,71	0,55	0,19	0,16	0,27
12378-PeCDD	n.d.	1,89	0,46	0,05	0,4	0,69
123478-HxCDD	n.d.	n.d.	0,86	0,38	0,42	1,08
123678-HxCDD	n.d.	n.d.	0,7	0,67	0,56	0,92
123789-HxCDD	n.d.	n.d.	0,77	1,08	0,66	1,23
1234678-HpCDD	2,8	4,76	3,35	4,88	4,26	5,84
OCDD	9,71	14,25	10,37	16,67	15,11	24,53
2378-TCDF	4,69	2,93	4,05	7,97	7,23	7,6
12378-PeCDF	0,69	1,27	0,77	0,93	1,01	1,27
23478-PeCDF	0,64	1,18	0,91	1,12	0,91	1,46
123478-HxCDF	0,75	1,09	1,1	1,56	1,03	1,69
123678-HxCDF	0,53	0,57	0,72	0,96	0,66	1,19
123789-HxCDF	0,39	0,76	0,74	0,67	0,61	1,11
234678-HxCDF	n.d.	n.d.	0,29	0,22	0,09	0,35
1234678-HpCDF	2,52	2,78	2,83	2,75	2,41	5,64
1234789-HpCDF	0,19	0,52	0,48	0,17	0,19	0,35
OCDF	2,39	2,45	2,18	3,09	2,29	4,34
Summe TCDD	9,99	22,08	11,98	11,41	16,37	19,92
Summe PeCDD	5,66	23,87	9,34	4,54	7,81	13,01
Summe HxCDD	4,85	14,62	6,3	7,94	6,9	11,67
Summe HpCDD	5,63	15,24	5,97	9,5	8,84	15,74
OCDD	9,71	14,25	10,37	16,67	15,11	24,53
Summe TCDF	29,82	67,22	38,45	61,73	62,98	64,84
Summe PeCDF	10,04	16,46	13,11	16,65	16,46	21,27
Summe HxCDF	4,02	9,67	5,87	7,82	5,17	13,24
Summe HpCDF	3,3	4,91	4,07	4,07	3,11	6,8
OCDF	2,39	2,45	2,18	3,09	2,29	4,34

Tab. A6: Meßwerte der PCDD/PCDF im Wintergrünkohl

Sommergrünkohl		
	Könderitz in pg g ⁻¹ TS	WSF-Schleuße in pg g ⁻¹ TS
2378-TCDD	0,23	0,11
12378-PeCDD	0,12	0,04
123478-HxCDD	0,23	0,2
123678-HxCDD	0,23	0,2
123789-HxCDD	0,37	0,2
1234678-HpCDD	4,18	1,08
OCDD	18,42	7,36
2378-TCDF	3,8	1,45
12378-PeCDF	0,64	0,16
23478-PeCDF	0,61	0,2
123478-HxCDF	0,52	0,19
123678-HxCDF	0,2	0,05
123789-HxCDF	0,13	0,07
234678-HxCDF	0,02	0,09
1234678-HpCDF	1,34	0,61
1234789-HpCDF	n.d.	n.d.
OCDF	1,02	0,5
Summe TCDD	6,3	5,58
Summe PeCDD	3,73	1,08
Summe HxCDD	8,39	3,48
Summe HpCDD	7,51	2,3
OCDD	18,42	7,36
Summe TCDF	16,01	6,13
Summe PeCDF	6,89	2,42
Summe HxCDF	2,27	1,01
Summe HpCDF	1,71	0,83
OCDF	1,02	0,5

Tab. A7: Meßwerte der PCDD/PCDF im Sommergrünkohl

Standortböden						
Kongenere	Könderitz in pg g ⁻¹ TS	Zeitz in pg g ⁻¹ TS	Hohen- mölsen in pg g ⁻¹ TS	WSF- Schleuße in pg g ⁻¹ TS	WSF-Hang in pg g ⁻¹ TS	Städten in pg g ⁻¹ TS
2378-TCDD	n.d.	0,88	0,03	0,15	0,21	0,15
12378-PeCDD	n.d.	1,62	0,06	0,3	0,54	0,35
123478-HxCDD	n.d.	3,88	0,17	0,65	1,07	0,25
123678-HxCDD	n.d.	2,77	0,18	0,7	1,61	0,33
123789-HxCDD	n.d.	2,28	0,26	0,72	1,77	0,3
1234678-HpCDD	3,22	34,85	3,06	6,75	17,32	3,73
OCDD	30,05	443,62	40,98	38,2	104,6	28,75
2378-TCDF	n.d.	14,17	0,57	2,9	8,03	0,88
12378-PeCDF	0,13	5,13	0,17	1,03	1,62	0,28
23478-PeCDF	0,22	4,33	0,22	1,13	0,29	0,33
123478-HxCDF	0,47	8,6	0,62	2,42	4,32	0,65
123678-HxCDF	0,23	4,65	0,4	1,63	4,02	0,57
123789-HxCDF	0,31	4,03	0,28	1,15	3,38	0,33
234678-HxCDF	n.d.	0,93	0,05	0,37	0,34	0,25
1234678-HpCDF	2,05	37,1	1,41	6,38	18,17	1,83
1234789-HpCDF	n.d.	1,25	0,11	0,5	1,6	0,18
OCDF	3,13	116,08	1,52	7,47	27,73	2,68
Summe TCDD	11,78	64,12	3,84	7,82	32,89	5,67
Summe PeCDD	0,9	57,1	1,36	6,6	14,71	3,17
Summe HxCDD	2,69	53,87	3,54	9,88	28,7	4,67
Summe HpCDD	6,3	65,15	8,12	11,58	32,1	9
OCDD	30,05	443,62	40,98	38,2	104,6	28,75
Summe TCDF	23,07	97,83	4,41	17,1	54,26	5,78
Summe PeCDF	3,38	50,45	3,67	9,2	32,31	4,93
Summe HxCDF	1,99	45,6	3,18	11,98	29,92	3,73
Summe HpCDF	2,44	60,48	1,92	8,3	25,84	2,47
OCDF	3,13	116,08	1,52	7,47	27,73	2,68

Tab. A8: Meßwerte der PCDD/PCDF in den Standortböden

Datensatz PAH, Tagebau Merseburg-Ost
Probe 1, clean up 1
Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysergebnisse			HPLC/FD-Analysergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
Acenaphthylen	238	239	239	/	/	/	239
Acenaphthen	32	32	32	[51]	[52]	[52]	32
Fluoren	60	62	61	[161]	[154]	[158]	61
Phenanthren	476	460	469	433	415	421	447
Anthracen	51	54	53	41	38	40	47
Fluoranthren	177	175	176	177	171	174	175
Pyren	161	154	158	161	162	162	160
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	13	13	13	/	/	/	13
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	40	34	37	/	/	/	37
Cyclopenta(c,d)pyren	13	12	13	/	/	/	13
Benzo[a]anthracen	37	39	38	40	41	41	39
Chrysen/Triphenylen	60	68	65	[48]	[40]	[43]	51
Benzo[b+i]fluoranthren				25	24	25	25
Benzo[k]fluoranthren	65*	64*	65*	11	11	11	11
Benzo[e]pyren	13	13	13	/	/	/	13
Benzo[a]pyren	17	19	18	21	22	22	20
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	16	17	16	24	24	24	20
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	10	9	10	25	21	23	16
Benzo[g,h,i]perylen	13	15	14	17	15	16	15
Coronen	8	5	6	/	/	/	6

* Summe Benzo[b+i+k]fluoranthren

Tab. A9: PAH-Rauchgasemission Hausbrand

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost

Probe 1, clean up 2

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysenergebnisse			Mittelwert	HPLC/FD-Analysenergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Mittelwert		Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
	Acenaphthylen	258	256		257	/	/	
Acenaphthen	36	35	36	[49]	[48]	[49]	36	
Fluoren	63	64	64	[151]	[148]	[149]	64	
Phenanthren	493	485	489	418	405	411	450	
Anthracen	53	44	49	33	31	32	41	
Fluoranthren	187	184	186	175	168	172	179	
Pyren	164	176	171	157	148	152	162	
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	14	13	14	/	/	/	14	
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	41	42	41	/	/	/	41	
Cyclopenta(c,d)pyren	13	/	13	/	/	/	13	
Benz[a]anthracen	38	36	37	39	31	36	37	
Chrysen/Triphenylen	66	67	67	[41]	[43]	[42]	67	
Benzo[b]fluoranthren				24	24	24	24	
Benzo[k]fluoranthren	64*	65*	65*	11	11	11	11	
Benzo[e]pyren	12	12	12	/	/	/	12	
Benzo[a]pyren	17	18	18	18	17	18	18	
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	15	15	15	24	24	24	19	
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	12	14	13	22	18	21	16	
Benzo[g,h,i]perylen	11	13	12	17	16	16	14	
Coronen	4	6	5	/	/	/	5	

* Summe Benzo[b + j + k]fluoranthren

Tab. A10: PAH-Rauchgasemission Hausbrand

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost
Probe 1, clean up 3

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analyseergebnisse			HPLC/FD-Analyseergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
Acenaphthylene	257	264	260	/	/	/	239
Acenaphthen	37	40	39	[22]	[22]	[22]	32
Fluoren	65	67	61	[96]	[94]	[95]	61
Phenanthren	477	484	481	382	369	376	447
Anthracen	50	48	49	35	35	35	47
Fluoranthren	181	184	183	176	181	178	175
Pyren	159	170	164	139	144	141	160
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	15	14	14	/	/	/	13
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	44	45	45	/	/	/	37
Cyclopenta(c,d)pyren	13	12	12	/	/	/	13
Benzo[a]anthracen	38	36	37	39	40	39	39
Chrysen/Triphenylen	69	64	67	[43]	[42]	[42]	51
Benzo[b+g]fluoranthren				24	24	24	25
Benzo[k]fluoranthren	68*	69*	69*	11	11	11	11
Benzo[e]pyren	24	12	18	/	/	/	13
Benzo[a]pyren	14	19	16	18	18	18	20
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	10	16	13	29	25	27	20
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	16	17	17	16	17	17	16
Benzo[g,h,i]perylene	10	16	13	14	14	14	15
Coronen	/	/	/	/	/	/	6

* Summe Benzo[b + j + k]fluoranthren

Tab. A11: PAH-Rauchgasemission Hausbrand

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost

Probe 2, clean up 1

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysenergebnisse			HPLC/FD-Analysenergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
Acenaphthylen	852	861	856	/	/	/	856
Acenaphthen	225	220	222	[178]	[206]	[192]	222
Fluoren	216	224	220	[571]	[607]	[589]	220
Phenanthren	837	894	866	1077	1053	1065	966
Anthracen	150	137	144	146	139	143	144
Fluoranthren	305	318	311	338	333	335	323
Pyren	403	428	416	303	324	313	365
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	35	39	37	/	/	/	37
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	86	81	84	/	/	/	84
Cyclopenta(c,d)pyren	68	60	65	/	/	/	65
Benz[a]anthracen	99	99	99	104	93	98	98
Chrysen/Triphenylen	135	144	139	[97]	[97]	[97]	139
Benzo[b+j]fluoranthren				52	52	52	52
Benzo[k]fluoranthren	137*	139*	138*	27	28	28	28
Benzo[e]pyren	63	65	64	/	/	/	64
Benzo[a]pyren	111	156	134	62	60	60	97
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	46	32	39	64	63	63	51
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	26	23	25	/	/	/	25
Benzo[g,h,i]perylen	/	/	/	/	/	/	/
Coronen	/	/	/	/	/	/	/

* Summe Benzo[b + j + k]fluoranthren

Tab. A12: PAH-Rauchgasemission Hausbrand

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost
Probe 2, clean up2
Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analyseergebnisse			HPLC/FD-Analyseergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
Acenaphthylen	883	858	871	/	/	/	871
Acenaphthen	219	222	221	[198]	[194]	[195]	221
Fluoren	232	230	220	[592]	[582]	[589]	220
Phenanthren	891	880	886	1061	1050	1055	970
Anthracen	166	162	164	154	148	151	158
Fluoranthren	320	323	322	356	336	346	334
Pyren	339	424	382	316	310	313	348
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	40	40	40	/	/	/	40
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	83	76	80	/	/	/	80
Cyclopenta(c,d)pyren	72	75	73	/	/	/	73
Benzo[a]anthracen	100	105	103	116	95	106	105
Chrysen/Triphenylen	137	136	137	[102]	[107]	[104]	137
Benzo[b+j]fluoranthren	133	/	133	50	53	51	51
Benzo[k]fluoranthren	42	80	62	27	27	27	27
Benzo[e]pyren	68	97	83	56	62	59	83
Benzo[a]pyren	110	117	113	68	65	67	90
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	62	41	52	/	/	/	52
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	25	/	25	/	/	/	25
Benzo[g,h,i]perylen	16	/	16	/	/	/	16
Coronen	16	/	16	/	/	/	16

* Summe Benzo[b + j + k]fluoranthren

Tab. A13: PAH-Rauchgasemission Hausbrand

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost

Probe 2, clean up 3

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysenergebnisse			HPLC/FD-Analysenergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
	Acenaphthylen	940	923	932	/	/	
Acenaphthen	241	260	251	[123]	[129]	[126]	251
Fluoren	248	278	220	[442]	[454]	[448]	220
Phenanthren	914	993	954	871	900	887	952
Anthracen	160	181	171	130	135	133	152
Fluoranthen	328	347	338	336	297	316	327
Pyren	391	458	424	295	301	298	361
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	41	43	42	/	/	/	42
Benzo[g,h,i]fluoranthen/Benzo[c]phenanthren	98	87	93	/	/	/	93
Cyclopenta(c,d)pyren	96	94	95	/	/	/	95
Benz[a]anthracen	125	138	132	83	85	84	108
Chrysen/Triphenylen	172	176	174	[91]	[100]	[96]	174
Benzo[b+j]fluoranthen				44	43	44	44
Benzo[k]fluoranthen	172*	171*	172*	25	26	26	26
Benzo[e]pyren	55	41	49	/	/	/	49
Benzo[a]pyren	76	65	70	54	48	51	61
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	55	41	49	57	66	62	55
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	/	/	/	/	/	/	/
Benzo[g,h,i]perylen	110	118	114	/	/	/	114
Coronen	/	/	/	/	/	/	/

* Summe Benzo[b+j+k]fluoranthen

Tab. A14: PAH-Rauchgasemission Hausbrand

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost
Probe 3, clean up 1

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysergebnisse					Mittelwert	HPLC/FD-Analysergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Mittelwert		Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
Acenaphthylen	1082	1115	1019	1235	1112	/	/	/	1112	
Acenaphthen	103	106	101	121	108	[43]	[43]	[43]	108	
Fluoren	163	168	154	188	168	[324]	[325]	[325]	168	
Phenanthren	2470	2543	2404	2912	2583	1415	1375	1393	1988	
Anthracen	204	210	200	244	214	33	33	33	124	
Fluoranthren	970	999	969	1174	1028	667	630	648	838	
Pyren	673	693	652	789	702	424	424	424	563	
Benzol[<i>b</i>]naphtho[2,1- <i>d</i>]thiophen	73	74	66	80	74	/	/	/	74	
Benzol[<i>g</i> , <i>h</i> , <i>i</i>]fluoranthren/Benzol[<i>c</i>]phenanthren	185	191	192	233	200	/	/	/	200	
Cyclopenta[<i>c</i> , <i>d</i>]pyren	70	72	59	71	68	/	/	/	68	
Benz[<i>a</i>]anthracen	159	163	151	183	164	102	91	96	131	
Chrysen/Triphenylen	312	323	297	360	323	[200]	[222]	[211]	323	
Benzol[<i>b</i> + <i>j</i>]fluoranthren						98	96	96	96	
Benzol[<i>k</i>]fluoranthren	348*	359*	340*	413*	365*	39	40	40	40	
Benzol[<i>e</i>]pyren	92	79	79	93	86	/	/	/	86	
Benzol[<i>a</i>]pyren	114	96	104	125	109	44	43	44	77	
Indeno[1,2,3- <i>c</i> , <i>d</i>]pyren	104	108	104	125	110	83	84	84	97	
Dibenz[<i>a</i> , <i>h</i> + <i>a</i> , <i>c</i>]anthracen	38	38	35	42	38	54	56	55	47	
Benzol[<i>g</i> , <i>h</i> , <i>i</i>]perylen	76	78	80	98	84	59	58	59	114	
Coronen	23	23	17	20	20	0	0	0	20	

* Summe Benzol[*b*+*j*+*k*]fluoranthren

Tab. A15: PAH-Rauchgasemission Hausbrand

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost

Probe 3, clean up2

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysenergebnisse			HPLC/FID-Analysenergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
Acenaphthylen	877	851	864	/	/	/	864
Acenaphthen	218	221	220	[86]	[75]	[80]	220
Fluoren	230	228	229	[406]	[386]	[397]	229
Phenanthren	884	873	879	2061	1978	2027	1453
Anthracen	165	161	163	123	122	123	143
Fluoranthren	317	320	319	971	936	958	627
Pyren	337	421	379	654	642	650	514
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	40	40	40	/	/	/	40
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	83	75	79	/	/	/	79
Cyclopenta(c,d)pyren	72	74	73	/	/	/	73
Benz[a]anthracen	100	104	102	160	151	156	102
Chrysen/Triphenylen	136	135	136	[270]	[253]	[262]	136
Benzo[b+j]fluoranthren				140	137	139	139
Benzo[k]fluoranthren	132*	359*	245*	57	55	56	56
Benzo[e]pyren	42	79	61	/	/	/	61
Benzo[a]pyren	68	96	83	81	77	80	82
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	109	116	113	119	117	118	115
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	61	41	51	87	84	86	69
Benzo[g,h,i]perylen	25	25	25	91	87	90	57
Coronen	16	/	16	/	/	/	16

* Summe Benzo[b + j + k]fluoranthren

Tab. A16: PAH-Rauchgasemission Hausbrand

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost
Probe 3, clean up 3

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysergebnisse					HPLC/FD-Analysergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
Acenaphthylen	1150	1100	1223	1204	1169	/	/	/	1169
Acenaphthen	107	107	152	117	121	[96]	[96]	[96]	121
Fluoren	189	177	181	180	181	[503]	[489]	[495]	181
Phenanthren	2709	2582	2813	2563	2667	2726	2618	2679	2673
Anthracen	237	203	235	218	223	173	178	175	199
Fluoranthen	1018	994	1060	1052	1031	1306	1262	1275	1153
Pyren	715	681	693	733	705	944	888	916	810
Benzol[b]naphtho[2,1-d]thiophen	83	77	99	85	86	/	/	/	86
Benzol[g,h,i]fluoranthen/Benzol[c]phenanthren	215	223	237	231	226	/	/	/	226
Cyclopenta(c,d)pyren	57	58	81	63	65	/	/	/	65
Benz[a]anthracen	160	160	162	167	162	212	206	209	185
Chrysen/Triphenylen	323	313	347	358	335	[352]	[368]	[359]	347
Benzol[b+j]fluoranthen						189	182	185	185
Benzol[k]fluoranthen	384*	336*	365*	361*	361*	77	74	76	76
Benzol[e]pyren	83	77	76	78	78	/	/	/	78
Benzol[a]pyren	107	105	108	104	106	91	98	94	100
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	111	107	102	99	104	158	155	156	130
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	38	35	26	32	33	113	105	109	72
Benzol[g,h,i]perylen	77	76	81	75	77	110	101	105	91
Coronen	26	27	34	26	28	/	/	/	28

* Summe Benzolb + j + k/fluoranthen

Tab. A17: PAH-Rauchgasemission Hausbrand

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost

Probe 4, clean up 1

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analyseergebnisse			HPLC/FD-Analyseergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	
Acenaphthylen	1096	1150	1107	1118	/	/	/
Acenaphthen	52	59	52	54	[27]	[23]	[25]
Fluoren	174	185	180	180	[292]	[311]	[301]
Phenanthren	1396	1421	1356	1391	838	823	830
Anthracen	152	157	149	153	88	85	86
Fluoranthren	703	694	678	692	528	516	531
Pyren	602	630	583	605	434	441	437
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	29	32	30	30	0	0	0
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	147	163	155	155	0	0	0
Cyclopenta(c,d)pyren	95	99	89	94	0	0	0
Benzo[a]anthracen	133	140	136	136	114	105	110
Chrysen/Triphenylen	186	191	185	187	[117]	[116]	[116]
Benzo[b+j]fluoranthren					86	82	85
Benzo[k]fluoranthren	243*	273*	259*	258*	46	45	46
Benzo[e]pyren	67	69	69	68	/	/	/
Benzo[a]pyren	95	101	98	98	72	70	71
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	124	109	100	111	100	105	102
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	68	52	52	57	14		14
Benzo[g,h,i]perylen	85	86	111	94	[41]	49	49
Coronen	27	31	33	30	/	/	/

* Summe Benzo[b+j+k]fluoranthren

Tab. A18: PAH-Rauchgasemission Hausbrand

Datensatz PAH T agebau Merseburg-Ost
Probe 4, clean up 2
Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analyseergebnisse			HPLC/FID-Analyseergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
Acenaphthylen	1038	1027	1033	/	/	/	1033
Acenaphthen	48	47	48	[40]	[35]	[38]	48
Fluoren	171	178	175	[255]	[245]	[250]	175
Phenanthren	1350	1354	1352	1004	969	987	995
Anthracen	163	162	163	117	112	115	139
Fluoranthren	687	697	692	623	607	615	654
Pyren	593	590	592	496	481	489	540
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	29	31	30	/	/	/	30
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	145	147	146	/	/	/	146
Cyclopenta(c,d)pyren	93	92	93	/	/	/	93
Benz[a]anthracen	135	137	136	135	134	135	135
Chrysen/Triphenylen	190	186	188	[137]	[135]	[136]	188
Benzo[b+j]fluoranthren				98	97	98	98
Benzo[k]fluoranthren	261*	255*	258*	54	53	54	54
Benzo[e]pyren	74	62	68	/	/	/	68
Benzo[a]pyren	102	100	101	79	78	79	90
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	102	102	102	119	117	118	110
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	63	60	62	45	48	47	55
Benzo[g,h,i]perylen	95	94	95	74	73	74	84
Coronen	29	33	31	/	/	/	31

* Summe Benzo[b + j + k]fluoranthren

Tab. A19: PAH-Rauchgasemission Hausbrand

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost

Probe 4, clean up 3

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysenergebnisse			HPLC/FD-Analysenergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
	Acenaphthylen	1328	1340	1334	/	/	
Acenaphthen	66	76	71	[30]	[38]	[34]	71
Fluoren	215	220	218	[292]	[296]	[294]	218
Phenanthren	1591	1563	1577	1362	1370	1366	1471
Anthracen	222	218	220	160	159	160	190
Fluoranthren	782	835	809	829	817	823	816
Pyren	662	710	686	657	656	657	672
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	34	33	34	/	/	/	34
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	178	174	176	/	/	/	176
Cyclopenta(c,d)pyren	106	104	105	/	/	/	105
Benzo[a]anthracen	160	152	156	176	157	167	162
Chrysen/Triphenylen	223	219	221	[174]	[159]	[167]	221
Benzo[b+j]fluoranthren	/	/	/	130	130	130	130
Benzo[k]fluoranthren	[314]	[313]	[313]	71	69	70	70
Benzo[e]pyren	69	98	84	/	/	/	84
Benzo[a]pyren	120	111	116	109	105	107	102
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	110	103	107	157	159	158	132
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	64	47	56	48	51	50	53
Benzo[g,h,i]perylen	93	91	92	93	89	91	91
Coronen	38	34	36	/	/	/	36

* Summe Benzo[b + j + k]fluoranthren

Tab. A20 PAH-Hausbrandemission

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost
Probe 5, clean up 1

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysergebnisse			HPLC/FD-Analysergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
Acenaphtholen	947	950	949	/	/	/	949
Acenaphthen	27	34	31	[19]	[19]	[19]	31
Fluoren	136	140	138	[168]	[166]	[167]	138
Phenanthren	1118	1139	1129	759	746	753	1024
Anthracen	159	159	159	73	72	73	132
Fluoranthren	593	619	606	474	462	468	583
Pyren	489	493	491	399	394	397	477
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	39	28	34	/	/	/	34
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	205	146	176	/	/	/	176
Cyclopenta(c,d)pyren	122	88	105	/	/	/	105
Benz[a]anthracen	110	113	112	96	93	95	114
Chrysen/Triphenylen	156	184	170	[97]	[89]	[93]	170
Benzo[b+g]fluoranthren	/	/	/	73	72	73	111
Benzo[k]fluoranthren	208*	/	208*	39	38	39	92
Benzo[e]pyren	88	/	88	/	/	/	88
Benzo[a]pyren	90	/	90	65	63	64	94
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	90	/	90	87	92	90	112
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	12	/	12	33	32	33	41
Benzo[g,h,i]perylen	70	/	70	58	57	58	86
Coronen	44	29	37	/	/	/	37

* Summe Benzo[b + j + k]fluoranthren

Tab. A21 PAH-Hausbrandemission

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost

Probe 5, clean up 2

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysenergebnisse			HPLC/FD-Analysenergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
Acenaphthylene	973	978	976	/	/	/	976
Acenaphthen	29	29	29	[30]	[27]	[29]	29
Fluoren	130	127	129	[211]	[203]	[207]	129
Phenanthren	1130	1097	1114	937	902	920	1017
Anthracen	155	147	151	114	116	115	133
Fluoranthren	609	551	580	588	566	577	579
Pyren	500	447	474	498	475	487	480
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	51	60	56	/	/	/	56
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	269	314	292	/	/	/	292
Cyclopenta(c,d)pyren	160	188	174	/	/	/	174
Benz[a]anthracen	113	117	115	122	118	120	117
Chrysen/Triphenylen	184	176	180	[97]	[89]	[93]	180
Benzo[b+g]fluoranthren				93	88	91	91
Benzo[k]fluoranthren	184*	168*	176*	.54	51	53	53
Benzo[e]pyren	115	/	115	/	/	/	115
Benzo[a]pyren	88	83	86	96	93	95	90
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	84	82	83	111	110	111	97
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	13	14	14	45	46	46	30
Benzo[g,h,i]perylene	65	71	68	73	69	71	70
Coronen	57	62	60	/	/	/	60

* Summe Benzo[b + j + k]fluoranthren

Tab. A22 PAH-Hausbrandemission

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost
Probe 5, clean up 3

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysergebnisse					Mittelwert	HPLC/FD-Analysergebnisse			Endresultat
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Mittelwert		Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
Acenaphthylen	971	1014	1154	1016	1039	/	/	/	1039	
Acenaphthen	30	29	38	31	32	[31]	[31]	[31]	32	
Fluoren	121	138	170	136	141	[220]	[218]	[219]	141	
Phenanthren	1037	1054	1336	1079	1127	866	854	860	993	
Anthracen	154	151	190	152	162	98	101	100	131	
Fluoranthren	530	583	724	591	607	527	519	523	565	
Pyren	535	468	573	470	512	435	429	432	472	
Benzol[b]naphtho[2,1-d]thiophen	22	26	41	24	28	/	/	/	28	
Benzol[g,h,i]fluoranthren/Benzol[c]phenanthren	118	124	151	113	127	/	/	/	127	
Cyclopenta(c,d)pyren	96	100	123	96	104	/	/	/	104	
Benz[a]anthracen	94	108	120	102	106	109	107	108	107	
Chrysen/Triphenylen	147	149	191	162	162	[131]	[128]	[129]	162	
Benzol[b+j]fluoranthren						105	103	104	104	
Benzol[k]fluoranthren	225*	175*	243*	220*	216*	88	86	87	87	
Benzol[e]pyren	45	46	57	51	50	/	/	/	50	
Benzol[a]pyren	71	76	91	82	80	93	91	92	86	
Indenol[1,2,3-c,d]pyren	67	77	103	79	82	125	126	126	104	
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	11	17	30	15	18	65	66	66	34	
Benzol[g,h,i]perylen	60	69	69	62	65	96	94	95	80	
Coronen	32	33	51	35	38	/	/	/	38	

* Summe Benzolb + j + k/fluoranthren

Tab. A23 PAH-Hausbrandemission

Datensatz PAH Tagebau Merseburg-Ost

Probe 6, clean up 1

Emissionskonzentrationen in Mikrogramm pro Kubikmeter

Name der Verbindung	GC/FID-Analysenergebnisse		HPLC/FD-Analysenergebnisse		Endresultat	
	Messung 1	Messung 2	Messung 1	Messung 2		Mittelwert
Acenaphthylen	5626	6155	5891	/	/	5891
Acenaphthen	113	127	120	[741]	[736]	120
Fluoren	1024	1057	1041	[4613]	[4566]	1041
Phenanthren	5473	5520	5497	9721	9745	7615
Anthracen	1236	1306	1271	1612	1683	1460
Fluoranthren	2519	2589	2554	4931	4884	3731
Pyren	2330	2408	2369	4955	4931	3656
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	164	173	169	/	/	169
Benzo[g,h,i]fluoranthren/Benzo[c]phenanthren	548	532	540	/	/	540
Cyclopenta(c,d)pyren	659	671	665	/	/	665
Benz[a]anthracen	653	696	675	1624	1671	1162
Chrysen/Triphenylen	906	925	916	[1765]	[1718]	916
Benzo[b+j]fluoranthren				877	894	886
Benzo[k]fluoranthren	483*	506*	495*	528	500	514
Benzo[e]pyren	224	235	230	/	/	230
Benzo[a]pyren	498	545	522	1004	1056	776
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	377	405	391	1086	1125	748
Dibenz[a,h+a,c]anthracen	94	82	88	566	581	331
Benzo[g,h,i]perylen	318	330	324	668	677	498
Coronen	194	204	199	/	/	199

* Summe Benzo[b+j+k]fluoranthren

Tab. A24 PAH-Hausbrandemission

Sektion Analytik
UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
Telefon 0341/235-2370
Telefax 0341/235-2625