UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
Bibliothek
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

UFZ-Bericht

Nr. 25/1997

Vorkommen und Verteilung von toxisch relevanten organischen Komponenten und Schwermetallen in ausgewählten Untersuchungsgebieten

Peter Popp, Bernd Feist, Brigitte Niehus,
Gisela Peklo, Uwe Thuß

UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
Sektion Analytik

ltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

RS
98
45 MA

ISSN 0948-9452

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ)
00371582

UFZ-Bericht Nr. 25/1997

Stadtökologische Forschungen Nr. 14

Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben

Vorkommen und Verteilung von toxisch relevanten organischen Komponenten und Schwermetallen in ausgewählten Untersuchungsgebieten

Peter Popp, Bernd Feist, Brigitte Niehus, Gisela Peklo, Uwe Thuß

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Analytik

GF Magdeburg
RS

UFZ-Sektion Gewässerforschung
98-0045MA
24
Magdeburg

Projektbereich Urbane Landschaften

Das diesem Bericht zugrundeliegende Forschungsvorhaben wurde im Auftrag des Landesamtes für Umweltschutz (LAU) Sachsen-Anhalt durchgeführt und mit Mitteln des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz des Landes Sachsen-Anhalt (FKZ 76213/05/95) gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Den fachlichen Betreuern dieses Projektes, den Herren Dr. Ehrlich, Kalkoff, Dr. Rauh und Dr. Schiller vom LAU Halle sei an dieser Stelle für ihre Unterstützung und die konstruktive Zusammenarbeit herzlich gedankt.

Projektleiter: Peter Popp
Mitarbeiter: Bernd Feist, Brigitte Niehus, Gisela Peklo, Uwe Thuß

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Analytik

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung 1

2. Ablauf des Vorhabens 2

3. Darstellung der Ergebnisse 5

3.1. Rauchgasemissionen organischer Komponenten aus braunkohle-gefeuerten Hausbrandfeuerstätten 5

3.1.1. Anorganische Parameter für die Briketts und die Rostaschen 5

3.1.2. PCDD/F-Rauchgasemissionsmessungen 6

3.1.2.1. Probeaufarbeitung der Rauchgasproben für die PCDD/F-Analyse 6

3.1.2.2. Apparative Analytik zur Messung der PCDD/F 8

3.1.2.3. Ergebnisse der PCDD/F-Analysen 11

3.1.2.4. Qualitätssicherung zur PCDD/F-Analytik 19

3.1.3. PAH-Rauchgasemissionsmessungen nach EPA 23

3.1.3.1. Probeaufarbeitung zur PAH-Analyse und apparative Analytik der PAH mittels HPLC 23

3.1.3.2. Ergebnisse der HPLC-Messungen zur PAH-Analyse 23

3.1.3.3. Qualitätssicherung bei der PAH-Analytik mittels HPLC 28

3.1.4. Qualitative Übersichtsanalyse des Rauchgasextraktes 30

3.1.5. Rauchgasemissionen weiterer organischer Schadstoffe 33

3.1.5.1. Substanzgruppenspezifische Probevortrennung 33

3.1.5.2. Apparative Analytik 36

3.1.5.3. Ergebnisse der PAH/PASH-Analyse 44

3.1.6. PCB-Analytik - Diskussion der bisherigen Ergebnisse 54

3.2. Organische Schadstoffimmissionen in dichtbesiedelten Stadtregionen ... 56

3.2.1. Zielstellung ... 56

3.2.2. Material und Methoden ... 56

3.2.2.1. Probenahme ... 56

3.2.2.1.1. Lage der Standorte ... 56

3.2.2.1.2. Verwendete Probenehmer ... 58

3.2.2.1.3. Probenahme und -zeiträume ... 59

3.2.2.2. Meteorologische Verhältnisse ... 60

3.2.2.3. Probenaufarbeitung und Analytik ... 63

3.2.2.3.1. Übersichtsanalyse ... 63

3.2.2.3.2. Bestimmung der PCDD/PCDF ... 63

3.2.2.3.3. Bestimmung der PAH ... 65

3.2.2.4. Messung der BTEX ... 66

3.2.3. Ergebnisse und Diskussion ... 67

3.2.3.1. Kurzzeitmessungen der Immission ... 67

3.2.3.1.1. Ergebnisse der Übersichtsanalyse ... 67

3.2.3.1.2. Ergebnisse der PCDD/F-Messungen ... 69

3.2.3.1.3. Ergebnisse der PAH-Messungen ... 73

3.2.3.2. Ergebnisse der Depositionsuntersuchungen ... 78

3.2.3.2.1. Allgemeine Ausführungen ... 78

3.2.3.2.2. Ergebnisse der PCDD/F-Untersuchungen ... 79

3.2.3.2.3. Ergebnisse der PAH-Untersuchungen ... 82

3.2.3.3. Ergebnisse der BTEX-Messungen ... 86

3.2.3.4. Monatsmittelwerte mittels low volume sampler ... 89

3.2.3.4.1. Ergebnisse der PCDD/PCDF-Untersuchungen ... 89

3.2.3.4.2. Ergebnisse der PAH-Untersuchungen ... 90

3.2.4. Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse ... 92

3.3. Transfer ausgewählter anorganischer Stoffe in Wild- und Nutzpflanzen in Abhängigkeit von den Eintragspfaden Luft - Pflanze und Boden - Pflanze 94

3.3.1. Material und Methoden 94

3.3.1.1. Lage der Meßpunkte 94

3.3.1.2. Depositionsmessungen 96

3.3.1.3. Bodenprobenahme 97

3.3.1.4. Untersuchung von Wild- und Nutzpflanzen 97

3.3.1.5. Modellversuch 98

3.3.1.6. Analytik 99

3.3.2. Ergebnisse und Diskussion 101

3.3.2.1. Charakterisierung der Deposition anorganischer Stoffe im UG 6 101

3.3.2.1.1. Meteorologische Verhältnisse 102

3.3.2.1.2. Partikeldeposition 105

3.3.2.1.3. Beziehungen zwischen Menge, Leitfähigkeit und pH-Wert der Niederschläge 108

3.3.2.1.4. Chemische Zusammensetzung der bulk-Deposition 110

3.3.2.1.5. Vergleiche mit früheren Erhebungen 113

3.3.2.1.6. Kritische Bewertung von Schwefel- und Stickstoffeinträgen 115

3.3.2.2. Beurteilung der Schwermetallbelastung von Böden im UG 6 119

3.3.2.2.1. Bodenkennwerte und Belastungszustand bezüglich ausgewählter Schwermetalle 119

3.3.2.2.2. Aktuelle und potentielle Bioverfügbarkeit der untersuchten Schwermetalle 121

3.3.2.3. Untersuchungen zum Transfer ausgewählter Schwermetalle in Wild- und Nutzpflanzen im UG 6 125

3.3.2.3.1. Wildpflanzen 125

3.3.2.3.1.1. Einfluß der unterschiedlichen Bodenbelastung auf den Schwermetallgehalt in Wildpflanzen 126

3.3.2.3.1.2. Einfluß der Vegetationszeit 129

3.3.2.3.1.3. Zusammenhang zwischen Bodengesamtgehalten, bioverfügbaren Gehalten und Pflanzentransfer 130

3.3.2.3.2. Nutzpflanzen 132

3.3.2.4. Untersuchungen zum Einfluß saurer Depositionen auf die Mobilität von Schwermetallen im Boden und deren Auswirkungen auf den Pflanzentransfer (Modellexperiment) 136

3.3.2.4.1. Verschiebung des Boden-pH als Folge der sauren Beregnung 137

3.2.4.2. Änderung der Mobilität der untersuchten Schwermetalle 138

3.3.2.4.3. Bioverfügbarkeit und Pflanzentransfer 143

3.3.2.4.4. Pflanzenwachstum 148

4. Zusammenfassung der Ergebnisse 151

4.1. Rauchgasemissionen organischer Komponenten aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten 151

4.2. Organische Schadstoffimmissionen in dichtbesiedelten Stadtregionen 154

4.3. Transfer ausgewählter anorganischer Stoffe in Wild- und Nutzpflanzen in Abhängigkeit von den Eintragspfaden Luft - Pflanze und Boden - Pflanze 157

5. Literatur 162

6. Anhang

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 3.1.1: Aufreinigungsprozedur für die PCDD/F-Analyse 8

Abb. 3.1.2: PAH-Emissionsprofile Lausitzer (R1) und Phönix (Mibrag, R2) - Briketts 26

Abb. 3.1.3: Totalionenstrom-Chromatogramm (GC-MSD) der Aliphatenfraktion 35

Abb. 3.1.4: Chromatogramme der GC/AED- und GC/MSD-Messungen 42

Abb. 3.1.5: PAH/PAH-Derivat-Profile beider Kohlesorten 49

Abb. 3.1.6: PASH-Profile beider Kohlesorten 53

Abb. 3.2.01: Monatsmittel der Lufttemperatur und der Niederschlagshöhe am Meßpunkt des DWD in Schkeuditz 61

Abb. 3.2.02: Relative Windhäufigkeit am Meßpunkt des DWD in Schkeuditz (links für den Zeitraum 12.96-01.97, rechts jahreszeitliche Unterschiede 62

Abb. 3.2.03: Homologenprofile der Messungen 1, 3 und 10 von beiden Standorten in Halle 71

Abb. 3.2.04: Vergleich von Homologenprofilen: Immissonsproben S-01 und B-01 aus Halle (links), Emissionproben FEIST et al. 1995, Kap. 3.1. (rechts) 72

Abb. 3.2.05: Verteilung der PAH auf Glasfaser- und PU-Filter einer Winter- (oben) und einer Sommermessung (unten) 77

Abb. 3.2.06: Die deponierten Staubmengen an den Standorten Burgstr./ Gr.Brunnenstr. und Paulusschule 79

Abb. 3.2.07: Homologenprofile der Depositionsproben 1 und 3 der Standorte Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule 81

Abb. 3.2.08: PAH-Depositionsraten an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule (Wert der Probe Burgstr.-3 mit 1/10 dargestellt) 83

Abb. 3.2.09: PAH-Profile von je zwei Depositionsproben Winter (links) und Sommer (rechts) 84

Abb. 3.2.10: Ergebnis einer PCA der Werte der PAH-Depositionsraten 85

Abb. 3.2.11: Ergebnisse von BTEX-Messungen an den Standorten Burgstr./ Gr.Brunnenstr. und Paulusschule vom 21.03.1996 87

Abb. 3.2.12: BTEX-Messungen vom 21.03.1996, Darstellung normiert auf Toluol 87

Abb. 3.2.13: BTEX-Messungen vom 28.08.1996 an den Standorten Burgstr./ Gr.Brunnenstr. und Paulusschule 88

Abb. 3.2.14: BTEX-Messungen vom 10.12.1996 an den Standorten Burgstr./ Gr.Brunnenstr. und Paulusschule 88

Abb. 3.2.15: BTEX-Messungen an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule vom 25.03.1997 89

Abb. 3.2.16: PAH-Profile von Immissionsmessungen (Proben 13 und 16, Monatsmittelwerte) 92

Abb. 3.3.1.1.1: Lage der Meßstandorte 95

Abb. 3.3.2.1.1: Vergleich der Monatsmittel der Niederschläge und der Lufttemperaturen im Zeitraum 12/1995 - 01/1997 mit den langjährigen Mitteln an den Stationen Leipzig-Schkeuditz und Wittenberg des DWD 103

Abb. 3.3.2.1.2: Relative Windhäufigkeit an der Station Leipzig-Schkeuditz im Zeitraum 12/1995 - 01/1997 104

Abb. 3.3.2.1.3: Mittlere tägliche Staubniederschläge im UG 6 [mg/m^2*d] 105

Abb. 3.3.2.1.4: Sedimentationsstaub - 100-fache Vergrößerung: oben: Winterhalbjahr 1995/1996, unten: Sommerhalbjahr 1996 106

Abb. 3.3.2.1.5: Vergleich der mittleren monatlichen Niederschlagssummen mit der Leitfähigkeit der Niederschläge im UG 6 108

Abb. 3.3.2.1.6: Mittlere Elementrelationen der bulk-Depositionen im UG 6 im Zeitraum 12/95 - 01/97 [kg/ha*a] 111

Abb. 3.3.2.1.7: Zeitliche Trends ausgewählter Parameter der Bestandesdeposition in der Dübener Heide im Vergleich zur Situation vor 1989 [kg/ha*a] (MW 85-89: SIMON, WESTENDORFF 1991) 115

Abb. 3.3.2.2.1: Prozentuale Anteile einzelner Bindungsformen ausgewählter Schwermetalle bezogen auf den Gesamtgehalt im Boden 123

Abb. 3.3.2.3.1: Cd-Gehalte ausgewählter Wildpflanzen im UG 6 [mg/kg TS] 128

Abb. 3.3.2.3.2: Schwermetallgehalte in Wildpflanzen am Bsp. von Beifuß in Abhängigkeit von der Vegetationszeit [mg/kg TS] 129

Abb. 3.3.2.3.3: Schwermetallgehalte in Sommergerste (Korn und Stroh) an ausgewählten Untersuchungsstandorten im UG 6 im Jahr 1996 [mg/kg TS] 135

Abb. 3.3.2.4.1: Prozentuale Änderung der bioverfügbaren Cd-Gehalte im Boden nach unterschiedlich starker saurer Deposition 139

Abb. 3.3.2.4.2: Prozentuale Änderung der bioverfügbaren Zn-Gehalte im Boden nach unterschiedlich starker saurer Deposition 140

Abb. 3.3.2.4.3: Prozentuale Änderung der bioverfügbaren Pb-Gehalte im Boden nach unterschiedlich starker saurer Deposition 141

Abb. 3.3.2.4.4: Änderung der Bindungsverhältnisse von As im Boden nach unterschiedlich starker saurer Deposition mit sich anschließender erneuter Fixierung 142

Abb. 3.3.2.4.5: Einfluß der einer 30jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung auf die bioverfügbaren Bodengehalte ausgewählter Schwermetalle sowie der entsprechenden Gehalte in Maispflanzen am Bsp. der Böden von Aken und Greppin 145

Abb. 3.3.2.4.6: Einfluß von pH-Wert-Änderungen infolge gestaffelter saurer Beregnung (K, 10, 30) auf den bioverfügbaren Pb-Gehalt der Böden von Vockerode und Schleesen und Auswirkungen auf den Pb-Gehalt in Mais 146

Abb. 3.3.2.4.7: Relative Erhöhung ausgewählter Schwermetallgehalte in Weißem Senf nach einer einer 30-, 50- und 100jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung 147

Abb. 3.3.2.4.8: Auswirkung einer einer 10- und 30jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung auf das Wachstum von Mais 149

Abb. 3.3.2.4.9: Einfluß einer einer 10- 30-, 50- und 100jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung auf das Wachstum von Weißem Senf [g TS] 150

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 3.1.1: Anorganische analytische Parameter 5

Tab. 3.1.2: Quantitative Ergebnisse der PCDD/F-Emissionsmessungen 12

Tab. 3.1.3: Abscheidung der PCDD/F an den einzelnen Bestandteilen der Probenahmeapparatur 17

Tab. 3.1.4: Emissionskonzentration der PAH 24

Tab. 3.1.5: Abscheidung der PAH an den einzelnen Bestandteilen der Probenahmeapparatur 27

Tab. 3.1.6: Ergebnisse der qualitativen Übersichtsanalyse 31

Tab. 3.1.7: Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse. 45

Tab. 3.1.8: Numerische Ergebnisse der PASH-Analyse 53

Tab. 3.2.01: Meßzeiträume der Kurzzeitmessungen an den Standorten Burgstr./ Gr.Brunnenstr. und Paulusschule 59

Tab. 3.2.02: Meßzeiträume der Immissionsmessungen mittels low volume sampler 60

Tab. 3.2.03: Ergebnisse der Übersichtsanalyse 68

Tab. 3.2.04: PCDD/F-Konzentrationen in den Immissionsproben der Kurzzeitmessungen an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr., Paulusschule und Dübener Heide 70

Tab. 3.2.05: PAH-Konzentrationen der Kurzzeitmessungen an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule (Angaben in ng/Nm^3) 74

Tab. 3.2.06: Verteilung der PAH auf Glasfaserfilter und PU-Filter am Beispiel der Immissionsmessungen 2-Paulusschule und 8-Burgstr./ Gr.Brunnenstr. 76

Tab. 3.2.07: PAH-Konzentrationen der Kurzzeitmessungen am Standort in der Dübener Heide 78

Tab. 3.2.08: PCDD/F-Depositionsraten an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule 80

Tab. 3.2.09: PAH-Depositionsraten an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule (Angaben in ng/m^{2}d) 82

Tab. 3.2.10: Monatsmittelwerte von PCDD/F-Immissionskonzentrationen an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule 90

Tab. 3.2.11: Monatsmittelwerte der PAH-Immissionskonzentrationen den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule (Angaben in ng/Nm^3) 91

Tab. 3.3.1.1: Abschätzung von SO_4-S- und NO_3-N-Depositionsraten [g/m^2*Zeitraum] 96

Tab. 3.3.1.2: Parameterspektrum und Analysenmethoden 100

Tab. 3.3.2.1.1: Vergleich der Schwermetallniederschläge in Gebieten der EU mit denen im UG 6 [µg/m^2*d] 112

Tab. 3.3.2.1.2: Vergleich der mittleren Depositionsraten in Bitterfeld 1985-1989 (MÖLLER, LUX 1992), 1991/1992 (PEKLO, NIEHUS 1993) und 1995-1997 [kg/ha*a] 113

Tab. 3.3.2.1.3: Gegenüberstellung kritischer und ermittelter Depositionsraten atmosphärischer Stoffeinträge 117

Tab. 3.3.2.2.1: Charakteristik der untersuchten Böden 119

Tab. 3.3.2.2.2: Ausgewählte Schwermetallgehalte der untersuchten Böden im Vergleich mit Hintergrundwerten (HGW) sowie Orientierungs-, Richt- und Grenzwerten (ORG) [mg/kg TS] 120

Tab. 3.3.2.3.1: Gehalte ausgewählter Schwermetalle in Wildpflanzen [mg/kg TS] .. 127

Tab. 3.3.2.3.2: Transfer Boden - Pflanze in Abhängigkeit vom bioverfügbaren Bodengehalt am Bsp. von Löwenzahn [mg/kg TS] 131

Tab. 3.3.2.3.3: Ausgewählte Schwermetallgehalte in Korn und Stroh von Gerste im Untersuchungsgebiet [mg/kg TS] 133

Tab. 3.3.2.4.1: Veränderungen der Bodenreaktion ausgewählter Böden nach saurer Deposition 138

Tab. 3.3.2.4.2: Zusammenhang zwischen erhöhter Bioverfügbarkeit und erhöhten Schwermetallgehalten in der Pflanze am Bsp. von Mais nach saurer Beregnung (30jähr. Dep.) 144

Verzeichnis des Anhangs

Anh. 6.1.1: Ergebnisse PCDD/F-Emission Mibrag-Braunkohlenbriketts Probe 1

Anh. 6.1.2: Ergebnisse PCDD/F-Emission Mibrag-Braunkohlenbriketts Probe 2

Anh. 6.1.3: Ergebnisse PCDD/F-Emission Mibrag-Braunkohlenbriketts Proben 3 u. 4

Anh. 6.1.4: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 1

Anh. 6.1.5: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 3 Glasinsert + Spüllösung

Anh. 6.1.6: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 3 Teilprobe Quarzwatte

Anh. 6.1.7: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 3 1. XAD-Kartusche

Anh. 6.1.8: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 3 2. XAD-II-Kartusche

Anh. 6.1.9: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 3 Summe der einzelnen Teilproben

Anh. 6.1.10: Abscheidung der PCDD/F an den einzelnen Bestandteilen der Probenahmeapparatur Probe 3 (Lausitzer Kohle)

Anh. 6.1.11: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 4

Anh. 6.1.12: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 5

Anh. 6.1.13: Ergebnisse PCDD/F-Rostaschegehalt Lausitzer Braunkohlenbriketts

Anh. 6.1.14: Ergebnisse PCDD/F-Rostaschegehalt Mibrag-Braunkohlenbriketts

Anh. 6.1.15: PAH-Massenspuren (GC/HRMS), m/z: 128, 142,152,154,156

Anh. 6.1.16: PAH-Massenspuren (GC/HRMS), m/z: 168, 180, 166, 192

Anh. 6.1.17: PAH-Massenspuren (GC/HRMS), m/z: 194, 206, 178, 202

Anh. 6.1.18: PAH-Massenspuren (GC/HRMS), m/z: 182, 208, 220, 216, 218

Anh. 6.1.19: PAH-Massenspuren (GC/HRMS), m/z: 148, 168, 176, 198, 212, 248, 284

Anh. 6.1.20: PAH-Massenspuren (GC/HRMS), m/z: 162, 222, 258, 268, 150, 184, 208, 234

Anh. 6.1.21: PAH-Massenspuren (GC/HRMS), m/z: 226, 308, 262, 271

Anh. 6.1.22: Analysenreport „A“ zum Lagerungsverhalten der PAH-Proben

Anh. 6.1.23: Analysenreport „B“ zum Lagerungsverhalten der PAH-Proben

Anh. 6.1.24: Analysenreport „C“ zum Lagerungsverhalten der PAH-Proben

Anh. 6.1.25: Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH-Analyse

Anh. 6.1.26: Numerische Ergebnisse der PASH-Analyse

Anh. 6.2.01: Kurzzeitmessungen am Standort Burgstr./Gr. Brunnenstr. - PCDD/F-Konzentrationen in fg/Nm

Anh. 6.2.02: Kurzzeitmessungen am Standort Paulusschule uns Dübener Heide - PCDD/F-Konzentrationen in fg/Nm³

Anh. 6.2.03: Kurzzeitmessungen am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. - PAH-Konzentration der Glasfaserfilter in ng/Nm³

Anh. 6.2.04: Kurzzeitmessungen am Standort Paulusschule - PAH-Konzentration der Glasfaserfilter in ng/Nm³

Anh. 6.2.05: Kurzzeitmessungen am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. - PAH-Konzentration der PU - Filter in ng/Nm³

Anh. 6.2.06: Kurzzeitmessungen am Standort Paulusschule - PAH-Konzentration der PU - Filter in ng/Nm³

Anh. 6.2.07: Kurzzeitmessungen am Standort Dübener Heide - PAH-Konzentration der PU - Filter und Glasfaserfilter in ng/Nm³

Anh. 6.2.08a: PCDD/F-Depositionsraten am Standort Paulusschule

Anh. 6.2.08b: PCDD/F-Depositionsraten am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr.

Anh. 6.2.09: PAH-Depositionsraten am Standort Paulusschule in pg/m²d

Anh. 6.2.10: PAH-Depositionsraten am Standort Paulusschule in pg/m²d

Anh. 6.2.11: PAH-Depositionsraten am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. in pg/m²d

Anh. 6.2.12: PAH-Depositionsraten am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. in pg/m²d

Anh. 6.2.13: PCDD/F - Monatsmittelwerte an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule

Anh. 6.2.14: PAH - Monatsmittelwerte am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule in ng/Nm³

Abb. 6.3.1: Schwefel- und Stickstoffeinträge im Untersuchungsgebiet 6 [kg/ha*a]

Tab. 6.3.1: Durchschnittliche Depositionsraten der bulk-Deposition und deren Schwankungsbreiten im UG 6 im Zeitraum 15.11.95-08.01.97 [mg/m^2*d]

Tab. 6.3.2: Pearson-Korrelationskoeffizienten - alle Standorte

1. Aufgabenstellung

Das Förderprojekt „Vorkommen und Verteilung von toxisch relevanten organischen Komponenten und Schwermetallen in ausgewählten Untersuchungsgebieten" knüpft an den Forschungsauftrag „Vorkommen und Transfer von Dioxinen und Schwermetallen im Raum Merseburg, Lützen, Naumburg und Zeitz" an, der im November 1994 abgeschlossen wurde. Gegenstand der Untersuchungen waren - über den Arbeitstitel hinausgehend - zwei Klassen von Umweltchemikalien: polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) als Vertreter organischer Umweltschadstoffe sowie ausgewählte Schwermetalle als Repräsentanten anorganischer Kontaminanten. Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch ihre hohe ökotoxikologische Relevanz aus, auch wenn sie sich bezüglich ihrer Wirkungen erheblich unterscheiden. Ziel des Forschungsauftrages war eine Bestandsaufnahme, in welchem Maße die genannten Schadstoffe das Untersuchungsgebiet belasten und wie sie sich auf die einzelnen Probemedien „bulk"-Deposition, Böden und Nutzpflanzen, verteilen. Ausgehend von Emissionsuntersuchungen wurden Studien zur Immission bzw. zum Transportverhalten der Schadstoffe durchgeführt.

Resultierend aus der Erkenntnis, daß hinsichtlich des Auftretens, der Verbreitung und des Transferverhaltens von toxischen organischen und anorganischen Komponenten weiterhin Forschungsbedarf besteht, wurde das vorliegende Förderprojekt entworfen und auf drei thematische Schwerpunkte fixiert:

1. Rauchgasemissionen organischer Komponenten aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten
2. Organische Schadstoffimmissionen in dichtbesiedelten Stadtregionen
3. Transfer ausgewählter anorganischer Stoffe in Wild- und Nutzpflanzen in Abhängigkeit von den Eintragspfaden Luft - Pflanze und Boden - Pflanze sowie ihren bioverfügbaren Anteilen im Boden

Hinsichtlich des Themenschwerpunktes „Rauchgasemissionen" bestand das Ziel, die Emission organischer Schadstoffe bei Verbrennung von Kohlen des Lausitzer Reviers und von Mibrag-Additivkohlen mit einem gebräuchlichen Ofentyp (Dauerbrandofen) zu

untersuchen. Insbesondere ging es darum, neben den bereits im vorangegangenen Forschungsauftrag untersuchten PCDD/F und den EPA-PAHs weitere höhersiedende und toxikologisch relevante Substanzen bzw. Substanzgruppen zu erfassen und eventuelle Gefahrenpotentiale, die infolge dieser Emissionen gegeben sein könnten, festzustellen. Das Spektrum der zu analysierenden Substanzgruppen sollte auf PCBs und insbesondere auf Substanzgruppen, deren Relevanz sich aus Übersichtsanalysen ergibt, erweitert werden. Hier wurde besonders an die Schwefel enthaltenden PAHs gedacht, die in relativ hohen Konzentrationen zu erwarten sind und die bezüglich ihres Gefährdungspotentials Beachtung verdienen.

In Bezug auf den zweiten Themenschwerpunkt „ Schadstoffimmissionen" bestand das Ziel, die Verunreinigung der Atmosphäre dicht besiedelter urbaner Gebiete mit toxikologisch relevanten organischen Substanzen zu erfassen und zu bewerten. Dabei sollten im Sinne einer worst-case Abschätzung zwei verschieden belastete Standorte ausgewählt und während austauscharmer Wetterlagen im Winterhalbjahr sowie sommerlicher Hochdruckwetterlagen beprobt werden. Die Ergebnisse sollten u.a. zeigen, ob der Hausbrand noch eine relevante Quelle der Verunreinigung der Atmosphäre mit schwererflüchtigen, toxischen organischen Komponenten ist und ob bei starker Verkehrsbelastung neben den zu erwartenden hohen BTEX- und PAH-Konzentrationen auch meßbare PCDD/F- oder PCB-Konzentrationen bzw. nicht vernachlässigbare Konzentrationen anderer toxikologisch relevanter Substanzen auftreten. Besondere Beachtung sollte der Auswahl der zwei Meßstandorte gewidmet werden, die schließlich - das sei vorausgreifend gesagt - in Abstimmung mit dem LAU Halle so ausgewählt wurden, daß einer (Paulusschule) gewissermaßen den städtischen Untergrund repräsentiert, während der zweite (Burgstr./Brunnenstr.) einer zusätzlichen Belastung durch starkes Verkehrsaufkommen ausgesetzt ist.

Die geplanten Arbeiten zum dritten Themenschwerpunkt „Schadstofftransfer" gingen davon aus, daß eine Beeinträchtigung der Vegetation durch anorganische Schadstoffe und insbesondere Schwermetalle im allgemeinen sowohl über den Luftpfad als auch über

den Bodenpfad möglich ist. Beide Eintragspfade sollten betrachtet werden, wobei aufgrund der deutlich reduzierten aktuellen Immissionen von einer Akzentverschiebung in Richtung auf den Eintragspfad Boden - Pflanze ausgegangen wurde, da der Boden durch jahrzehntelange Akkumulation atmosphärischer Immissionen, Abfallverwertung in der Landwirtschaft, Überschwemmungen kontaminierter Flüsse und anderes zur potentiellen Quelle umweltrelevanter Schadstoffe wurde.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen an ausgewählten und mit dem LAU Halle abgestimmten Belastungsschwerpunkten im Untersuchungsgebiet 6 waren neben einer ausführlichen allgemeinen Charakterisierung des atmosphärischen Eintrags anorganischer Stoffe vor allem die Untersuchung und Bewertung der Bioverfügbarkeit und des Transfers Boden - Pflanze ausgewählter toxisch relevanter und weiterer Schwermetalle (Cd, Pb, Hg, As; Zn, Cu, Ni, Mn).

Darüber hinaus interessierte, inwieweit sich längerfristig wirkende saure Depositionen (H_2SO_4, HNO_3) auf die Bioverfügbarkeit und den Transfer von Schwermetallen in die Pflanze auswirken. Untersuchungen dazu sollten mit Hilfe eines Modellversuches zur Simulation eines worst-case bezüglich der Schwermetallmobilisierung und einer möglicherweise daraus resultierenden verstärkten Pflanzenaufnahme durchgeführt werden. Damit wurde erstmals der Versuch unternommen, Bedingungen zu skizzieren, unter denen aus den derzeit vorhandenen Gefährdungspotentialen in der Zukunft reale Gefährdungen entstehen können.

2. Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben wurde nach Erteilung des Bewilligungsbescheides (05.09.1995) begonnen. Regelmäßige Konsultationen mit dem fachlichen Berater , Herrn Dr. Ehrlich, und mit dessen Mitarbeitern trugen dazu bei, die Kontinuität der Arbeiten zu sichern und auftretende Probleme zu diskutieren. Hinsichtlich des Themenschwerpunktes „Hausbrandemissionen“ erfolgte eine direkte Zusammenarbeit mit dem LAU Halle (Dr. Ehrlich, Herr Kalkoff), wobei die Probenahme im LAU vorgenommen wurde. Die

Themenschwerpunkte „Schadstoff-immissionen“ und „Schadstofftransfer“ wurden von den Herren Dr. Rauh und Dr. Schiller betreut. Auch mit Frau Baumgart, die das Vorhaben verwaltungsmäßig begleitete, fanden häufige, meist telefonische, Absprachen statt. Die gemeinsame Arbeit am Schwerpunkt „Hausbrandemissionen“ führte im Berichtszeitraum zu einer Veröffentlichung in der „Chemosphere“ (THUSS et al. 1997). Weitere gemeinsame Publikationen sind vorgesehen.

Einen nicht unerheblichen organisatorischen Aufwand verursachten erwartungsgemäß die Wahl der Standorte, die Installation der Meßtechnik und die notwendigen Absprachen mit den Nutzern von Grundstücken und mit Ämtern insbesondere in der Stadt Halle (Themenschwerpunkte „Schadstoffimmissionen“ und „Schadstofftransfer“), die in den Monaten Oktober bis Dezember 1995 erfolgten. Neben den regelmäßigen fachlichen Konsultationen wurde der Stand der Arbeiten durch die im Zuwendungsbescheid geforderten Zwischenberichte dokumentiert, die im Februar 1996, im August 1996 und im Februar 1997 erstellt und dem LAU Halle übergeben wurden.

Während der Bearbeitung des Projektes bestanden enge Verbindungen zur Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Institut für Analytische Chemie (Professor Engewald).

3. Darstellung der Ergebnisse

3.1. Rauchgasemissionen organischer Komponenten aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten

3.1.1. Anorganische Parameter für die Briketts und die Rostaschen

Mit verschiedenen analytischen Verfahren wurden periphere Einflußparameter bestimmt, die für die Bildung der zu untersuchenden organischen Schadstoffe von Bedeutung sein können. Diese Meßgrößen sind in Tabelle 3.1.1 für beide Brikettsorten aufgelistet.

Tab. 3.1.1: Anorganische analytische Parameter

	Parameter	Meßmethode	Lausitzer BKB	MIBRAG-BKB
Briketts	C [wt %]	CHN 1000*	53,3	52,8
	Cl [ppm w/w]	RFA****	166	145
	Cu [ppm w/w]	ETA-AAS***/RFA	0,45	1,7
	S [wt %]	CHN 1000**/RFA	0,8	2,3
	CaO [wt %]	RFA	2,2	8,3
	Fe_2O_3 [wt %]	RFA	2,2	0,9
Rostasche	C [wt %]	CHN 1000*	3,2	6,6
	Cl [ppm w/w]	RFA****	650	510
	Cu [ppm w/w]	ETA-AAS***/RFA	12,4	7,1
	S [wt %]	CHN 1000**/RFA	7,5	11,6
	CaO [wt %]	RFA	20,2	37,4
	Fe_2O_3 [wt %]	RFA	21,4	5,4

* Verbrennung bei 1000°C/IR-Absorption des CO_2
** Verbrennung bei 1350°C/IR-Absorption des SO_2
*** Herstellung einer Suspension der Probe in 1%iger HNO_3 durch Ultraschall (slurry-Technik) / Atomabsorptionsspektroskopie mit elektrothermischer Atomisierung
**** Röntgenfluoreszenzanalyse

3.1.2. PCDD/F-Rauchgasemissionsmessungen

3.1.2.1. Probeaufarbeitung der Rauchgasproben für die PCDD/F-Analyse

Vom Landesamt für Umweltschutz Halle wurden je vier Rauchgasemissionsproben von zwei verschiedenen Braunkohlebrikettsorten zur Analyse übergeben (Briketts der Marke „Phönix" der Mitteldeutschen Braunkohlen AG sowie Lausitzer Braunkohlebriketts).

Das Probegut lag in Form

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

vor.

Die Extraktion des Glasrohres, der Glaswolle und des XAD-2 erfolgte im Soxhlet (20 h), wobei für das XAD-2-Adsorbens Dichlormethan, für die restlichen Extraktionsgüter Toluol als Lösungsmittel Verwendung fand. Vor Beginn der Extraktion wurde jeder Probe eine definierte Menge einer ^{13}C-markierten PCDD/F-Standardmixtur als interner Standard zur Quantifizierung zugesetzt. Die Extrakte wurden vereinigt und unter moderaten Bedingungen auf ein Volumen von exakt 100 ml eingeengt. Eine Ausnahme bildet die Probe Nr. 3 (Lausitzer Braunkohlebriketts), die Teilproben Spüllösung + Soxhletextrakt vom Glasinsert, Quarzwattekartusche und zwei in der Probenahmeapparatur nacheinander angeordnete XAD-2-Kartuschen wurden nicht zu einem Extrakt vereinigt, sondern im folgenden getrennt voneinander aufgearbeitet.

Desweiteren lag zu jeder Brikettsorte eine Rostascheprobe vor. Für die Probeaufarbeitung wurden für beide Proben zwei verschiedene Methoden getestet. Bei der ersten Methode erfolgte zunächst ein Salzsäureaufschluß, d.h. eine exakt eingewogene Menge der Ascheprobe wurde mit HCl überdeckt und mit einer Frequenz von etwa 2 Hz zwei Stunden lang geschüttelt. Dabei wurde bei beiden Proben ein etwas unterschiedliches Verhalten beobachtet. Während bei der Asche der „Phönix"-Briketts eine sehr starke Schwefelwasserstoffentwicklung auftrat, war dies bei der Asche der Lausitzer Briketts nur in wesentlich abgeschwächter Form der Fall. Im Zuge des Abfiltrierens wurden die Ascheproben mit destilliertem Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Nachdem die Luft

trocknung der mit der Ascheprobe beladenen Filter abgeschlossen war, wurden diese in eine Soxhlethülse überführt. Vor Beginn der Soxhletextraktion (16h, Toluol) wurde wiederum eine definierte Menge einer ^{13}C-markierten PCDD/F-Standardmixtur zugegeben.

Bei der zweiten Methode erfolgte dieser HCl-Aufschluß nicht, der in den Ascheproben enthaltene Schwefel wurde nach der Soxhletextraktion mit Hilfe einer Kupferamalgamsäule entfernt.

Aufreinigen der Extrakte für die PCDD/F-Analyse

Rauchgasproben, wie sie bei der Verbrennung von Braunkohlenbriketts anfallen, sind mit einer breiten Vielfalt organischer Matrixkomponenten in teilweise sehr hohen Konzentrationen belastet. Die HRGC/HRMS-Analyse der PCDD/F erfordert einerseits einen sehr stark aufkonzentrierten, andererseits einen sehr sauberen Extrakt. Verbleibende Verunreinigungen können die gaschromatographische Trennung insbesondere an polaren Dünnfilmkapillaren erheblich stören und die Empfindlichkeit der GC/MS-Messung dramatisch herabsetzen. Gegenüber dem clean up, das der Aufarbeitung der Proben im Rahmen des zurückliegenden Forschungsauftrages diente, wurde eine überarbeitete Aufreinigungsprozedur angewendet, die der Weiterentwicklung auf diesem Gebiet Rechnung trägt. Grundlage des neuen clean up sind Arbeiten von HÖCKEL ET AL. 1995), die einzelnen Schritte wurden teilweise modifiziert und den speziellen Anforderungen der Rauchgasemissionsproben angepaßt. Kernpunkte der vorgenommenen Änderungen sind der Ersatz von toxikologisch und ökologisch relevanten Lösungsmitteln, Verringerung der benötigten Lösungsmittel- und Adsorbensmengen und damit die Verkürzung der für das clean up benötigten Zeit. Anstatt von Dichlormethan wird Ethylacetat verwendet, n-Hexan wird teilweise durch n-Heptan ersetzt (Aluminiumoxidsäule). Die Schwefelsäure-Vorreinigungsstufe wird im Vergleich zum clean up der Emissionsproben bei höheren Temperaturen durch Rückflußkochen mit n-Hexan (70°C) ausgeführt. Desweiteren wird eine Kohlesäule gefüllt mit 500 mg einer homogenen Mischung aus fein gemahlenem Braunkohlenkoks (Rheinbraun Brennstoff GmbH Köln) und Kieselgel im Verhältnis 1:10 verwendet. Die Probeaufgabe erfolgt in n-Hexan, anschließend wird mit 10 ml Ethylacetat gewaschen und die PCDD/F-Fraktion per Rückwärtselution bei 70°C gewonnen. Für die Feinreinigung der Probe wurde eine gemischte Säule im Miniaturformat entwickelt und getestet, die saures, neutrales, basisches und mit Silbernitrat vermischtes Kieselgel enthält. Die Details der Probeaufarbeitung gehen aus dem nachfolgendem Schema (Abb. 3.1.1) hervor.

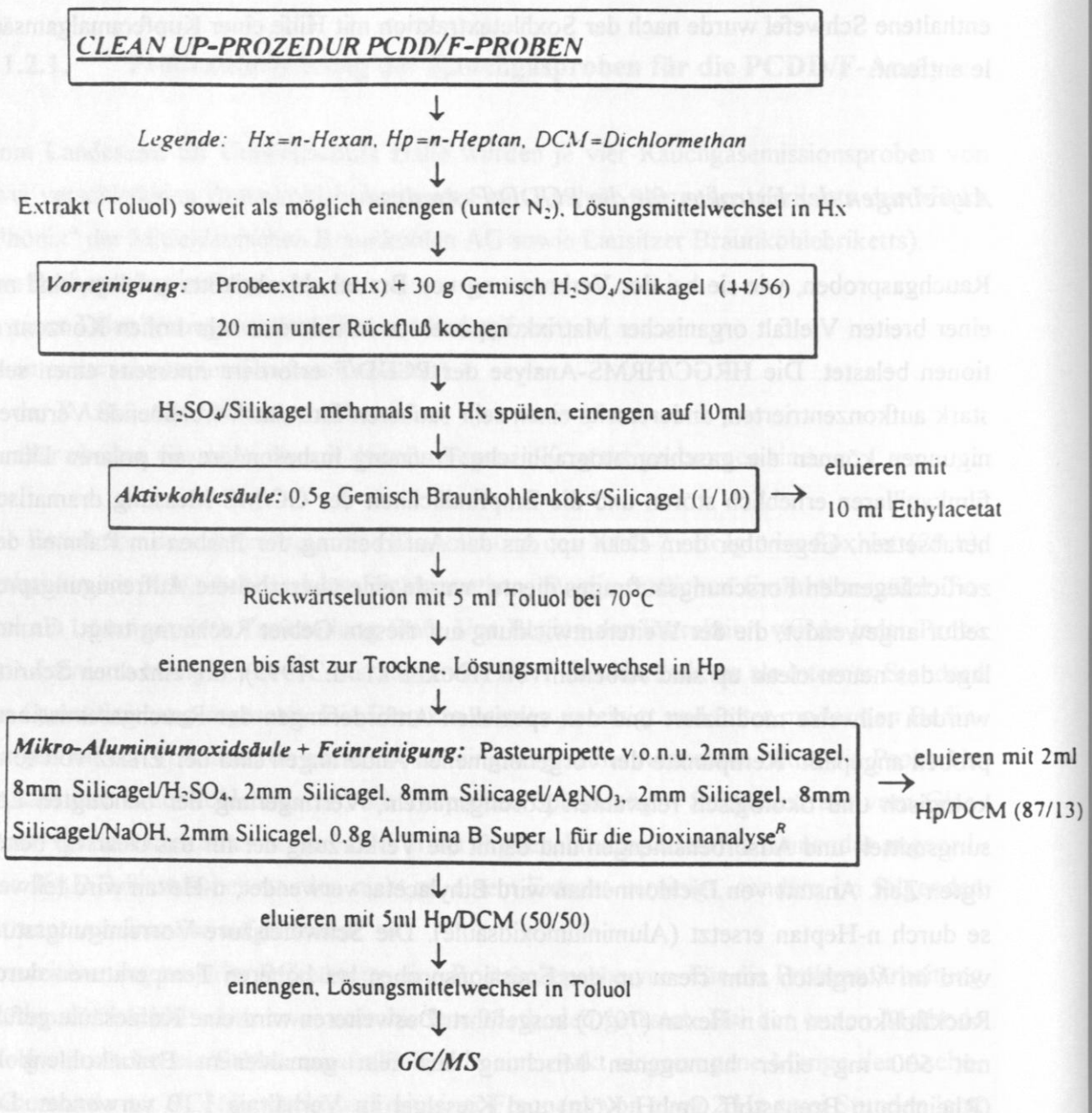


Abb. 3.1.1: Aufreinigungsprozedur PCDD/F

3.1.2.2. Apparative Analytik zur Messung der PCDD/F

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 schwächer polare DB-XLB-Trennphase, die alternativ zur bisher verwendeten DB-5 eingesetzt werden kann, jedoch darüber hinaus eine wesentlich bessere chromatographische Auftrennung der PCB's ermöglicht.

Mit Hilfe der schwächer polaren Trennphase können zwar alle Homologengruppen bzw. auch alle 2,3,7,8-substituierten "toxischen" Kongenere voneinander getrennt werden, die Trennung von den nicht 2,3,7,8-substituierten, "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. Detailierter wird auf diese Problematik unter der Rubrik Qualitätssicherung eingegangen.

Die gaschromatographische Trennung erfolgte unter den folgenden Bedingungen:

Gaschromatograph:	HP 5890 II
Trägergas:	Helium, Säulenvordruck 27 psi bei 100°C, konstanter Fluß, Vakuumkompensation
Injektorvolumen und -temperatur:	0,5 µl cool on column,
Kapillarsäulen:	DB-XLB (60m x 0,25mm x 0,25µm) RTX-2330, (60m x 0,25mm x 0,10µm)
Temperaturprogramm DB-XLB:	Anfangstemperatur 100°C, 0,5 min isotherm, mit 5,4°C/min auf 280°C, mit 1,6°C/min auf 320°C, 8 min isotherm
Temperaturprogramm RTX-2330:	Anfangstemperatur 100°C, 0,5 min isotherm, mit 17°C/min auf 150°C, mit 8°C/min auf 230°C, 19 min isotherm, mit 21°C/min auf 255°C, isotherm 23 min.
Transferlinetemperatur:	290°C

Massenspektrometrie

Für die Detektion der gaschromatographisch getrennten Verbindungen wurde eine spezielle Technik der Massenspektrometrie angewendet (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)

Identifizierung und Quantifizierung

Die Quantifizierung erfolgte anhand einer bekannten Menge eines internen Standards, die vor der Extraktion zur Probe hinzugegeben wurde. Der interne Standard besteht aus einer Mixtur $^{13}C_{12}$-markierter Verbindungen, die für die tetra- bis octachlorierten Dibenzodioxine und -furane 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 anhand der vor der Probenahme bzw. vor dem Einspritzen in den GC zugesetzten ^{13}C-markierten Einzelverbindungsstandards dient der Überprüfung des Gesamtverfahrens und wird nicht in die Quantifizierung einbezogen. Die Gründe dafür sind ausführlich in der VDI-Richtlinie 3499 diskutiert.

Bei kleinem Signal-Rausch-Verhältnis (<20) wurde die Peakhöhen- der Peakflächenauswertung vorgezogen.

3.1.2.3. Ergebnisse der PCDD/F-Analysen

Ergebnisse der Rauchgasemissionsmessungen

Tabelle 3.1.2 enthält zusammengefaßt die Meßergebnisse der Rauchgasemissionen von beiden Kohlesorten, wobei jeweils links die absoluten Emissionskonzentrationen, rechts die Emissionskonzentrationen umgerechnet in internationale Toxizitätsäquivalente iTE (NATO/CCMS) sowie die entsprechenden Mittelwerte angegeben sind. Der komplette Datensatz, aus dem sich diese Werte ergeben bzw. der auch die Homologenprofile und die Muster der 2,3,7,8-substituierten Kongenere enthält, ist im Anhang in den Tabellen Anhang 6.1.1 bis Anhang 6.1.12 dargestellt.

Es ist zunächst auffällig, daß alle angegebenen Werte verhältnismäßig großen Schwankungen unterliegen (Minimal- und Maximalwerte). Die Ursachen dafür sind einerseits zu einem gewissen Teil in der Probenahme und im analytischen Verfahren zu suchen, andererseits darin, daß die PCDD/F-Entstehung offensichtlich stark von den Verbrennungsbedingungen und dem Brennstoff abhängig ist. Die Probenahme erfolgt an einem komplexen, nicht oder nur schwer regelbaren technischen Prozeß, der selbst bei erheblichem probenahmetechnischem Aufwand nicht exakt reproduzierbar zu gestalten ist. Die erwähnten Schwankungen zwischen den einzelnen Probenahmen sind bei der Lausitzer Braunkohle deutlicher ausgeprägt als bei der Mibrag-Kohle. Dies kann jedoch rein zufällig so sein, eine unmittelbare Schlußfolgerung kann daraus nicht gezogen werden. Angemerkt werden muß, daß für die Lausitzer Kohle vier Datensätze für Einzelprobenahmen vorliegen, für die Mibrag-Kohle nur drei, wobei eine (Probe 3+4) nur eine größenordnungsmäßige Abschätzung darstellt.

Die Mibrag-Proben Nr. 3 und 4 wurden zunächst, genau wie alle anderen Proben auch, getrennt voneinander aufgearbeitet und analysiert. Die Aufarbeitung erfolgte nach der gleichen Prozedur wie bei den übrigen Proben. Diese Aufarbeitungsprozedur hat sich in zahlreichen anderen PCDD/F-Analysen bereits bewährt und konnte im Rahmen eines Ringversuches (siehe Abschnitt Qualitätssicherung) in ausgezeichneter Weise validiert werden. Beim Vermessen mit Hilfe der GC/HRMS wurden im Falle dieser beiden Proben jedoch nur unbefriedigende Ergebnisse erzielt. Für einen Großteil der 2,3,7,8-substituierten Kongenere, die Grundlage der Berechnung der iTE-Werte sind, lagen die

MIBRAG-KOHLEBRIKETTS ("PHÖNIX")										LAUSITZER KOHLEBRIKETTS									
Emissionskonzentration [pg/Probe] Probe Nr.				TE (NATO/CCMS) [pg/Probe] Probe Nr.						Emissionskonzentration [pg/Probe] Probe Nr.					TE (NATO/CCMS) [pg/Probe] Probe Nr.				
1	2	3+4*	MW	1	2	3+4	MW	Kongenere	Nr.	1	3	4	5	MW	1	3	4	5	MW
22	21.7	(25)	21.9	22	21.7	(25)	21.9	2,3,7,8-TCDD	1	10.8	5.8	18.1	10.7	11.4	10.8	5.8	18.1	10.7	11.35
31.8	30.1	(35.0)	31	15.9	15.05	(17.5)	15.5	1,2,3,7,8-PeCDD	2	25.3	11.5	49.5	34.6	30.2	12.65	5.75	24.75	17.3	15.11
21	20.9	(22.4)	21	2.1	2.09	(2.24)	2.1	1,2,3,4,7,8-HxCDD	3	16.3	13.2	33.8	25.6	22.2	1.63	1.32	3.38	2.56	2.22
30.8	37.6	(35.3)	34.2	3.08	3.76	(3.53)	3.42	1,2,3,6,7,8-HxCDD	4	25.3	86.5	74.2	69.2	63.8	2.53	8.65	7.42	6.92	6.38
43.7	65.2	(58)	54.5	4.37	6.52	(5.8)	5.45	1,2,3,7,8,9-HxCDD	5	29.8	51.1	71.7	56.1	52.2	2.98	5.11	7.17	5.61	5.22
176	206	(231.0)	191	1.76	2.06	(2.31)	1.91	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6	226	201.9	507.8	338	318.4	2.26	2.02	5.08	3.38	3.19
1192	1363	(1596)	1401	1.19	1.36	(1.60)	1.4	OCDD	7	1092	1055	2547	1623.8	1579.5	1.09	1.06	2.55	0.197	1.22
57.6	46	(58)	51.8	5.76	4.6	(5.8)	5.18	2,3,7,8-TCDF	8	52.4	44.5	109	70.1	69	5.24	4.45	10.9	7.01	6.9
31.8	26.8	(26.6)	29.3	1.59	1.34	(1.33)	1.47	1,2,3,7,8-PeCDF	9	28	45.3	71	54.4	49.7	1.4	2.27	3.55	2.72	2.49
54.6	17.6	(58)	36.1	27.3	8.8	(29.1)	18.05	2,3,4,7,8-PeCDF	10	21.7	36.3	64.3	68.4	47.7	10.85	18.15	32.15	34.2	23.84
45.7	37.6	(37.4)	41.7	4.57	3.76	(3.74)	4.17	1,2,3,4,7,8-HxCDF	11	38.8	37.9	76	47.8	50.1	3.88	3.79	7.6	4.78	5.01
32.8	20.9	(30.8)	26.9	3.28	2.09	(3.08)	2.69	1,2,3,6,7,8-HxCDF	12	22.6	15.7	65	38.7	35.5	2.26	1.57	6.5	3.87	3.55
4	6.7	(8)	5.4	0.4	0.67	(0.8)	0.54	1,2,3,7,8,9-HxCDF	13	5.8	n.d.	16	7.1	3.2	0.58	n.d.	n.d.	0.086	0.073
32.8	21.7	(39.9)	27.3	3.28	2.17	(3.99)	2.73	2,3,4,6,7,8-HxCDF	14	17.2	19	66	35.4	34.4	1.72	1.9	6.6	3.54	3.44
56.6	42.6	(58)	49.6	0.57	0.43	(0.58)	0.5	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	15	65	54.4	228	115.4	115.7	0.65	0.54	2.28	1.15	1.16
14.9	14.2	(23.3)	14.6	0.15	0.14	(0.23)	0.15	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	16	12.6	25.6	11.5	10.7	15.1	0.13	0.26	0.014	0.013	0.1
63	54.3	(77.3)	58.7	0.06	0.05	(0.08)	0.06	OCDF	17	38.8	73.4	160	75	86.8	0.004	0.009	0.019	0.009	0.01
904	836	(540)	870	0	0	0	0	Summe TCDD	1	993	709	1951	1541	1299	0	0	0	0	0
348	226	(582)	287	0	0	0	0	Summe PeCDD	2	474	396	902	730	625	0	0	0	0	0
487	410	(706)	448.5	0	0	0	0	Summe HxCDD	3	569	767	1170	927	858	0	0	0	0	0
427	376	(615)	401.5	0	0	0	0	Summe HpCDD	4	599	453	1302	824	795	0	0	0	0	0
1192	1363	(1596)	1277.5	0	0	0	0	OCDD	5	1092	1055	2547	1624	1579	0	0	0	0	0
1272	1220	(1247)	1246	0	0	0	0	Summe TCDF	6	6482	2984	12286	9265	7754	0	0	0	0	0
288	161	(316)	224.5	0	0	0	0	Summe PeCDF	7	686	486	1410	940	881	0	0	0	0	0
219	159	(308)	189	0	0	0	0	Summe HxCDF	8	271	272	685	429	414	0	0	0	0	0
99	85.3	(216)	92.2	0	0	0	0	Summe HpCDF	9	99	132	287	164	170	0	0	0	0	0
63	54.3	(77)	58.7	0	0	0	0	OCDF	10	39	66	160	75	85	0	0	0	0	0
5300	4890	(6202)	5095	96	76	106	87	Summe TE (NATO/CCMS)		11304	7330	22700	16520	14460	60	63	140	106	91

* Wiederfindungsrate für die Probenaufarbeitung <40%, die Werte stellen somit nur eine größenordnungsmäßige Abschätzung dar und gehen nicht in die Berechnung des Mittelwertes ein

n.d. - nicht detektiert

Tabelle 3.1.2: Quantitative Ergebnisse der PCDD/F-Emissionsmessungen

Werte sogar unterhalb der Nachweisgrenze. Dies spiegelt sich auch in der Wiederfindungsrate wider, die für beide Einzelproben weit unter 40% lag. Daraufhin wurden die Rückstellproben beider Einzelproben aufgearbeitet. Damit überhaupt eine Chance besteht, die Nachweisgrenze für die 2,3,7,8-substituierten Kongenere zu erreichen, wurden die Rückstellproben beider Probenahmen (jeweils 40% des gesamten Probeextraktes) zu einer Probe (Probe „3+4") vereinigt. Mit besonderer Sorgfalt wurde noch einmal die gesamte Probeaufarbeitungsprozedur ausgeführt. Die Ergebnisse waren etwas besser, was sicherlich auf den größeren Absolutgehalt dieser kombinierten Probe an PCDD/F zurückzuführen ist, wodurch jetzt auch eine Angabe der Emissionskonzentrationen für die Einzelkongenere möglich war, jedoch lag die Wiederfindungsrate wiederum unter 40%. Somit können für die Proben 3 und 4 keine abgesicherten, soliden Werte angegeben werden. Die Werte sind daher in der Tabelle eingeklammert verzeichnet und stellen nur eine größenordnungsmäßige Abschätzung dar, die nicht in die Berechnung des Mittelwertes für die Mibrag-Kohle eingeht. Da die beiden anderen Proben sehr gut auswertbare Messungen ergaben, bei denen die Wiederfindungsrate deutlich über 40% lag und in geradezu exzellenter Weise übereinstimmen, außerdem die größenordnungsmäßige Abschätzung ebenfalls in diesem Bereich liegt, kann der Mittelwert für die Mibrag-Kohle durchaus als zuverlässig gelten.

Werden die Emissionskonzentrationen beider Kohlesorten miteinander verglichen, so ist festzustellen, daß sich das Verhältnis Emission Lausitzer Kohle/Emission Mibrag-Kohle unterscheidet, je nachdem ob der aus den Homologensummen berechnete Summenwert für die absolute Emissionskonzentration oder der iTE-Summenwert Berücksichtigung findet. Der Mittelwert für die Summe der absoluten Emissionskonzentrationen ist für die Lausitzer Kohle etwa um den Faktor 2,8 größer gegenüber dem Vergleichswert der Mibrag-Kohle. Hinsichtlich der iTE-Summenwerte unterscheiden sich beide Proben nur um den Faktor 1.05 voneinander, weisen also defacto gleiche Emissionen auf. Eine Ursache dafür ist in den voneinander verschiedenen Homologenprofilen zu sehen, die jeweils unter den Tabellen Anhang 6.1.1 bis Anhang 6.1.12 abgebildet sind.

Im Falle der Lausitzer Kohle wurden deutlich mehr Tetrafurane emittiert als bei der Mibrag-Kohle, woran jedoch nicht alle Tetrafuranisomere gleichermaßen beteiligt sind,

sondern eine isomerenspezifische Verteilung zu beobachten ist. So ist der Unterschied hinsichtlich des 2,3,7,8-substituierten TCDF, welches in den iTE-Summenwert eingeht, nur unwesentlich zwischen beiden Kohlesorten ausgeprägt. Demzufolge ist die Konzentration des 2,3,7,8-TCDF relativ zur Summe aller TCDF bei der Lausitzer Kohle unverhältnismäßig kleiner als bei der Mibrag-Kohle, womit eine Erklärung gegeben ist, warum sich beide Kohlesorten hinsichtlich der iTE-Summenwerte der Emissionskonzentrationen nicht so deutlich unterscheiden. Jedoch kann dieser Unterschied nicht allein mit den voneinander abweichenden Homologenprofilen erklärt werden, da die relativen Konzentrationen der 2,3,7,8-substituierten Kongenere auch bei den übrigen Homologengruppen bei der Lausitzer Kohle geringer sind. Warum dies so ist, darüber kann nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand nur spekuliert werden. Zu einem gewissen Teil können dafür sicherlich Fehler im analytischen Verfahren verantwortlich gemacht werden. Der hohe Verschmutzungsgrad der Braunkohlenproben führt, beispielsweise im Vergleich zu Flugascheproben, zu einer erheblichen Verschlechterung der analytischen Nachweisgrenze. So liegen die Ergebnisse für die 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere zum Teil recht nahe der Nachweisgrenze, manchmal sogar darunter, wie bei der Probe 3 (Lausitzer Kohle), bei der die einzelnen Teile der Probenahmeapparatur getrennt voneinander analysiert wurden, weshalb sich der absolute Gehalt an PCDD/F pro Probe verringert und somit auch die Nachweisgrenze höher liegt. Je näher die Meßergebnisse an der Nachweisgrenze liegen, desto ungenauer werden sie. Unserer Meinung nach ist der beobachtete Unterschied der relativen Kongenerkonzentrationen jedoch zu groß, als daß er mit solcherlei analytisch bedingten Fehlern allein erklärt werden könnte. Ein Vergleich sämtlicher bisher untersuchter Kohleemissionsproben bezüglich dieser relativen Kongenerkonzentrationen könnte gegebenenfalls zur Klärung dieses Phänomens beitragen.

Interessant ist desweiteren ein Vergleich der Emissionskonzentration umgerechnet in toxische Äquivalente mit Werten, die bereits für andere Kohlesorten bestimmt worden sind. Auf der Basis des gemessenen Probenahmevolumens (8-10 m^3) können Überschlagswerte für die Emissionskonzentrationen berechnet werden, auch wenn diese durch den empirisch zu ermittelnden Wert für das Gesamtabgasvolumen V_A noch eine gewisse Korrektur erfahren, die jedoch relativ klein sein sollte, da unter quasi isokinetischen Bedingungen der Probenahme gearbeitet wurde. Diese Überschlagswerte liegen mit ca. 9 pg

iTE/m^3 für die Mibrag-Kohle bzw. ca. 11 pg iTE/m^3. etwa in der Größenordnung, wie sie auch von EHRLICH UND KALKOFF (1993), BRÖKER ET AL.(1994) und von WINTERMEYER ET AL. (1994) bzw. im Rahmen des zurückliegenden Forschungsauftrages vom LAU Halle/UFZ Leipzig für Emissionen aus verschiedenen braunkohlegefeuerten Einzelöfen veröffentlicht worden sind. Eine Ausnahme bildet die „Salzkohle" aus dem Tagebau Merseburg-Ost, deren Verbrennung mit 109 pg iTE/m^3 eine signifikant höhere Emissionskonzentration hervorgerufen hat als dies bei den anderen Kohlesorten der Fall war (THUß 1996).

Für die Lausitzer Kohle wurden bereits 1993 von EHRLICH UND KALKOFF (1993) Werte für die Emissionskonzentration in iTE angegeben (19 pg iTE/m^3). Mit 11 pg iTE/m^3 ist der aktuell bestimmte Wert niedriger. Eine mögliche Ursache dafür ist die Verbrennung in einem jeweils anderen Ofentyp. Vom Ofentyp sind die Verbrennungsbedingungen abhängig, die nach bisherigen Erkenntnissen von großem Einfluß auf die PCDD/F-Bildung sind.

Einer gesonderten Betrachung hinsichtlich der quantitativen Auswertung bedarf die Probe 3 der Lausitzer Kohle, bei der die Teilproben Spüllösung + Soxhletextrakt vom Glasinsert, Quarzwattekartusche und zwei in der Probenahmeapparatur nacheinander angeordnete XAD-2-Kartuschen nicht zu einem Extrakt vereinigt, sondern getrennt voneinander aufgearbeitet wurden. Tabelle 3.1.3 gibt die PCDD/F-Verteilung auf die einzelnen Teilproben, aufgeschlüsselt nach den Homologengruppen wieder. Die daraus ablesbaren Ergebnisse entsprechen nicht der Erwartung. Besonders bedenklich ist, daß in der 2. XAD-Kartusche (eigentlich als Kontrollkartusche gedacht) immerhin noch ein Anteil von ca. 21 %Anteil -bezogen auf die Summe aller PCDD/F in der Probe- vorhanden war. Dies widerspricht der Spezifikation der Probenahmevorrichtung, die aus dem LIS-BERICHT NR.109 (1993) hervorgeht, nach der in der 2. XAD-Kartusche maximal 3% enthalten waren. In diesem Zusammenhang ist die folgende experimentelle Beobachtung von Belang, die bei den von uns aufgearbeiteten Proben gemacht wurde: Bei der 2. XAD-Kartusche war sowohl die Quarzwatte, als auch das XAD-Adsorbens selbst deutlich verschmutzt, d.h. mit Ruß- und Staubpartikeln beladen bzw. braun eingefärbt. Der Toluolextrakt, der aus der Soxhletextraktion dieser Probebestandteile resultierte, wies auch eine deutliche goldbraune Färbung auf. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß

ein Durchbruch von Rauchgas bzw. Rauchgasbestandteilen erfolgt ist und könnte den relativ hohen Wert in der 2. XAD-Kartusche erklären. Eine direkte quantitative Korrelation kann jedoch nicht aufgestellt werden. Desweiteren ist auffällig, daß das Durchbruchsverhalten (durch die 1. XAD-Kartusche) der einzelnen Homologengruppen im Vergleich zueinander ebenfalls nicht der Erwartung entspricht, die sich aus einfachen theoretischen Betrachtungen ableitet. Danach korreliert die Siedetemperatur mit dem Dampfdruck der wiederum nach Freundlich oder Langmuir für das Adsorptionsverhalten der einzelnen Komponenten mitbestimmend ist. Demzufolge sollten die Tetra-CDD/F aufgrund ihres im Vergleich zu den Octa-CDD/F höheren Dampfdruckes am leichtesten durchbrechen, weil sie am schwächsten adsorbiert werden und das Durchbruchsvolumen somit am kleinsten ist. Der experimentelle Befund verhält sich genau umgekehrt dazu. Dies ist sowohl bei unseren Untersuchungen als auch bei den Versuchsergebnissen, die im LIS-BERICHT NR. 109 (1993) veröffentlich sind, der Fall.

Schließlich bleibt noch anzumerken, daß die PCDD/F-Abscheidung im Sondenkopf (Spüllösung) und am Glasinsert nach den hier vorliegenden Ergebnissen mit etwa 12% signifikant höher ist, als im o.g. LIS-BERICHT angegeben (bis zu 2%). Sowohl bei der Teilprobe „Glasinsert/Spüllösung" als auch bei der Teilprobe „Quarzwatte" stimmt die Verteilung auf die einzelnen Homologengruppen wiederum nicht mit der oben diskutierten Erwartungshaltung überein.

Zusammengefaßt läßt sich formulieren, daß bei der Beurteilung der PCDD/F-Verteilung auf die einzelnen Teile der Probenahmeapparatur anhand der Probe Nr. 3 (Lausitzer Kohlebriketts) noch Fragen offenbleiben, deren Klärung neue dahingehende Untersuchungen erfordert. Es wäre im Sinne der Solidität der daraus zu gewinnenden Ergebnisse jedoch wünschenswert, mehr Probematerial für die einzelnen Teilproben aufzuarbeiten, da, mit Ausnahme der Teilprobe „1. XAD-Kartusche" die Werte nur wenig über, zum Teil aber sogar unterhalb der analytischen Nachweisgrenze liegen. In diesem Sinne sei andererseits hinzugefügt, daß Rauchgasuntersuchungen der Braunkohlenverbrennung aufgrund der relativ geringen PCDD/F-Emissionen sicherlich nicht die idealen Voraussetzungen für derartige Untersuchungen bieten.

PCDD/F-Verteilung in der Probenahmeapparatur
Prozentualer Anteil der Teilproben

Homologe	Glasinsert/Spüllsg.		Quarzwatte		1. XAD-II-Kartusche		2. XAD-II-Kartusche		Summe der
	in pg/Probe	in %	in pg/Probe	in %	in pg/Probe	in %	in pg/Probe	in %	Teilproben
Summe TCDD	66	9.3	74	10.4	445.5	62.8	123	17.3	709
Summe PeCDD	29.7	7.5	33	8.3	239	60.4	94.3	23.8	396
Summe HxCDD	29	3.8	35	4.6	462	60.2	241	31.4	767
Summe HpCDD	38.3	8.5	16	3.5	288.7	63.7	110	24.3	453
OCDD	87.4	8.3	11.5	1.1	627	59.4	329	31.2	1055
Summe TCDF	542	18.2	380	12.7	1708	57.2	354	11.9	2984
Summe PeCDF	36	7.4	39	8	255.7	52.6	155	31.9	486
Summe HxCDF	21.4	7.9	17.3	6.4	165	60.7	68	25	272
Summe HpCDF	13.7	10.4	5	3.8	51.1	38.7	62	47	132
OCDF	7.4	11.2	1.4	2.1	25.6	38.8	31.6	47.9	66
Summe	887	***12.1***	610	***8.3***	4275	***58.3***	1560	***21.3***	7330

Tabelle 3.1.3: Abscheidung der PCDD/F an den einzelnen Bestandteilen der Probenahmeapparatur - Probe 3 (Lausitzer Kohle)

Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung des PCDD/F-Rostaschegehaltes

Die Ergebnisse der Bestimmung des PCDD/F-Gehaltes der Rostaschen der Lausitzer und Mibrag-Kohle sind im Detail in den Tabellen Anhang 6.1.13 und 6.1.14 numerisch bzw. als Homologenprofile und Kongenerenmuster dargestellt. Beide Rostaschen weisen mit 93 pg iTE/kg (Lausitzer Kohle) bzw. 72 pg iTE/kg (Mibragkohle) PCDD/F-Gehalte auf, die in der gleichen Größenordnung liegen und als sehr gering eingeschätzt werden können. Die Ergebnisse bestätigen die Schlußfolgerungen, die aus den bisherigen Untersuchungen gezogen worden sind, daß vom PCDD/F-Gehalt der Rostaschen der Braunkohlebrikettverbrennung keinerlei Gefährdung für Mensch und Umwelt ausgeht. Die Werte liegen weit unter dem in Deutschland gültigen Grenzwert für die uneingeschränkte Bodennutzung (5 ng iTE/kg).

Werden die PCDD/F-Gehalte von Lausitzer und Mibrag-Kohle mit denen der Merseburger bzw. Profener Kohle verglichen, können zwei Unterschiede herausgestellt werden:

1. Die Gehalte von Lausitzer und Mibrag-Kohle sind größenordnungsmäßig gleich, die Werte der Merseburger und Profener Kohle wiesen untereinander deutliche Unterschiede auf. Zur Erklärung können die Chlor, Kohlenstoff bzw. Kupfergehalte der 4 Rostaschen herangezogenwerden, die mit den entsprechenden PCDD/F-Gehalten gut korrelieren.
2. Die Gehalte von Lausitzer und Mibrag-Kohle sind wesentlich geringer als die entsprechenden Werte der Merseburger (18 ng iTE/kg) und Profener Kohle (5 ng iTE/kg). Offensichtlich hängt die Bildung von PCDD/F in Rostasche in sehr starkem Maße von den Bedingungen ab, unter denen sie stattfindet. Da die Verbrennung im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen an einem anderen Ofentyp stattgefunden hat und somit unterschiedliche Bildungsbedingungen durchaus denkbar sind, wäre dies eine mögliche Erklärung für die festgestellte Diskrepanz.

Eine qualitative Bewertung der Rostascheproben anhand der Homologenprofile bzw. der Kongenerenmuster untermauert die Folgerungen aus der quantitativen Auswertung.

Die Profile und Muster der Lausitzer und Mibrag-Kohle stimmen weitgehend überein, was einen ähnlichen Mechanismus der PCDD/F-Bildung vermuten läßt. Außer bezüglich des Schwefelgehaltes unterscheiden sich beide Aschen in allen anderen Parameter, die als entscheidend für die PCDD/F-Bildung angesehen werden, nicht wesentlich voneinander. Es erscheint daher folgerichtig, daß sich auch quantitativ gesehen in Bezug auf die

PCDD/F-Gehalte keine signifikanten Unterschiede ergeben haben. Im Gegensatz zu den Befunden bei den Aschen der Merseburger und Profener Kohle, die ein vollkommen anderes Bild ergaben, haben sich die Bildungsbedingungen bei den hier vorliegenden Untersuchungen offensichtlich nicht unterschieden.

Zwar sind im Falle der Rostaschen von Lausitzer und Mibarg-Kohle die Homologenprofile und Kongenerenmuster untereinander sehr ähnlich, sie zeigen jedoch weder mit denen der Merseburger noch mit denen der Profener Kohle eine Übereinstimmung. Dies kann als weiteres Indiz dafür gewertet werden, daß die PCDD/F-Bildung in Rostaschen sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Hinsicht von den äußeren Bedingungen abhängig ist.

3.1.2.4. Qualitätssicherung zur PCDD/F-Analytik

Zur Bestimmung von PCDD/F in Rauchgasproben der Braunkohlenbrikettverbrennung ist eine anspruchsvolle Analytik notwendig, da die Analyten nur in absoluten Spurenkonzentationen in einer sehr komplexen Matrix vorliegen, von der sie zunächst abgetrennt sowie angereichert und anschließend selektiv nach Isomeren getrennt quantifiziert werden müssen. Dafür ist ein kompliziertes und aufwendiges analytisches Verfahren erforderlich, dessen einzelne Stufen folglich auch eine entsprechende Zahl möglicher Fehlerquellen in sich bergen. Es müssen daher in jedem Teilschritt des Verfahrens Maßnahmen getroffen werden, die geeignet sind, diese Fehler zu minimieren um schließlich abgesicherte Ergebnisse angeben zu können. Diese Maßnahmen zur Qualitätssicherung werden nachfolgend dargestellt.

Qualitätssicherung bei der Probenahme

Da die Probenahme nicht von uns, sondern vom LAU Halle durchgeführt worden ist, soll an dieser Stelle nur auf die Problematik des Zusatzes von Standardverbindungen eingegangen werden. Der vor der eigentlichen Probenahme zugesetzte ^{13}C-markierte Standard dient der Kontrolle, ob möglicherweise Apparate- oder Handlungsfehler vorliegen. Eine

Wiederfindungsrate dieses Standards von wenigstens 50% (bezogen auf 100% clean up) sollte angestrebt werden (VDI-RICHTLINIE 3499 ENTWURF 1990). In die Berechnung der Meßergebnisse gehen möglicherweise festgestellte Verluste dieses Standards nicht ein. Bezüglich der hier durchgeführten Probenahme lag die Wiederfindungsrate ausnahmslos über 50% oftmals sogar um 100%.
Da die Konzentration der kommerziell angebotenen Standardlösungen erheblich von den deklarierten Werten abweichen kann, wurden die ^{13}C-Standards von uns anhand eines auf der Basis von Laborvergleichanalysen zertifizierten Standardreferenzmaterials überprüft. Gegebenfalls wurden Korrekturfaktoren berechnet.

Qualitätssicherung bei der Probeaufarbeitung

Folgende Maßnahmen zur Qualitätssicherung wurden getroffen:

- ausschließliche Verwendung von Lösungmitteln deren Reinheit als „zur Rückstandsanalyse geeignet" deklariert sind, bzw. Bestimmung des Bindwertes dieser Lösungsmittel,
- größtmögliche Sauberkeit der Labor- bzw. Glasgeräte sowie Ausheizen der Glasgeräte vor der Wiederverwendung ,
- um Querkontaminationen auszuschließen werden in unserem Labor für die Aufarbeitung der Emissions- bzw. Immissionsproben zwei verschiedene komplette Laborgeschirrsätze verwendet,
- vor der Probeaufarbeitung erfolgt die Zugabe einer Mixtur $^{13}C_{12}$-markierter Verbindungen, die für die tetra- bis octachlorierten Dibenzodioxine und -furane je ein Kongener enthält, um Verluste der Analyten während des Clean up so weit als möglich zu kompensieren.
- Überprüfung der Probeaufarbeitung anhand der Wiederfindungsrate der Standardmixtur relativ zu einem Standard der vor der Probeaufgabe zugegeben wird, liegt diese unter 40 % so gehen die Werte nicht in die Berechnung der Mittelwerte für

eine Kohlesorte ein. Die Werte solcher Proben können maximal der größenordnungsmäßigen Abschätzung dienen.

Qualitätssicherung bei der gaschromatographische Trennung

Es wurden Kapillarsäulen mit stationären Phasen verschiedener Polarität eingesetzt. Sinnvoll ist dies aus dem Argument heraus, daß sich die Vor- und Nachteile beider Trennphasen kompensieren, bzw. überhaupt erst die exakte Quantifizierun aller 2,3,7,8-substituierter PCDD/F möglich wird. Aus dem Chromatogramm der polaren Phase allein können 1,2,3,7,8-PeCDF und das 1,2,3,4,7,8-HxCDF nicht bestimmt werden. Ein weiterer wesentlicher Nachteil der polaren Trennphase besteht im teilweisen oder kompletten Verlust der höherchlorierten PCDD/F (insbesonders des OCDF) infolge von Adsorptionseffekten (SWEREV 1987, DE JONG 1993). Durch den Einsatz weniger polaren Trennphase wird dieses Problem umgangen.

Qualitätssicherung bei der massenspektrometrische Detektion, 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 drei sein.
2. Die Retentionszeiten müssen innerhalb der vorgesehenen chromatographischen Fenster liegen.
3. Die simultane Aufzeichnung von zwei Massespuren des Isotopenmusters der Molekülionen einer Verbindung muß gegeben sein.
4. Deren relatives Peakverhältnis darf nicht mehr als ±15% vom theoretischen Wert abweichen.

Qualitätssicherung bezüglich des analytischen Gesamtverfahrens

Zur Überprüfung des gesamten Verfahrens wurden von unserem Labor Proben von zwei Ringversuchen des UBA zur Bestimmung von PCDD/F aufgearbeitet und analysiert. Dabei handelte es sich um die Bestimmung von PCDD/F in Flugasche bzw. in zwei Klärschlammproben.

Die umfassende Dokumentation der Ergebnisse zu beiden Ringversuchen liegt dem LAU Halle bereits vor.

Ein Vergleich der am UFZ bestimmten Kongenerengehalte mit den Mittelwerten des jeweiligen Ringversuches ergibt im Falle der Flugasche eine sehr gute und im Falle der Klärschlämme eine excellente Übereinstimmung. In jedem Einzelfall liegen die Schwankungsbreiten innerhalb der vom UBA ermittelten Schwankungsbreiten.

Schließlich wurden vom LAU Halle von beiden Probenahmekampagnen je eine komplette aber unbeladene Probe zur Verfügung gestellt. Beide Blindwertproben wurden dem gesamten analytischen Verfahren unterzogen. In beiden Fällen konnten keine PCDD/F nachgewiesen werden, womit nachgewiesen wurde, daß keinerlei Laborkontaminationen vorliegen.

Bemerkung zum Lagerungsverhalten der PCDD/F-Proben

Der Verdacht, daß PCDD/F-Proben, vorallem bei längerer Lagerung, Veränderungen unterliegen könnten, ist unbegründet, wenn die Lagerung fachgerecht, daß heißt in geeigneten Gefäßen, kühl und dunkel erfolgt. Die Verbindungsklasse der PCDD/F verhält sich gegenüber Abbauprozessen außergewöhnlich persistent. Selbst für Böden, in denen die PCDD/F dem Abbau ungleich stärker ausgesetzt sind als verschlossenen Proben bzw. Probeextrakte im Kühlschrank wurden aus den Erfahrungen von Seweso je nach vorliegenden Verhältnissen Halbwertszeiten von 2-3 (HECKEL 1984) bzw. sogar von über 10 Jahren (ÖFFENTLICHE ANHÖRUNG 1990) berechnet.

Selbst wenn man derartige Effekte annehmen würde, so wäre der von Anfang an zugesetzte interne Standard diesen Effekten im gleichen Maße ausgesetzt, wodurch sich die Effekte bezüglich der Quantifizierung kompensieren würden.

3.1.3. PAH-Rauchgasemissionsmessungen nach EPA

3.1.3.1. Probeaufarbeitung zur PAH-Analyse und apparative Analytik der PAH mittels HPLC

Da für die PAH-Analysen die gleichen Rauchgasextrakte wie für die PCDD/F-Analysen verwendet wurden, so ist der erste Schritt der Probeaufarbeitung, die Gewinnung des Rauchgasextraktes aus den einzelnen Bestandteilen der Probenahmeapparatur, identisch zu der unter 3.1.2.1. beschriebenen Prozedur. Auf eine Aufreinigung der Rauchgasextrakte wurde im vorliegenden Fall bewußt verzichtet. Die Berechtigung dazu ergab sich aus eigens dafür durchgeführten Vorversuchen. Es konnte nachgewiesen werden, daß das gewählte Detektionsverfahren eine Probeaufreinigung vollkommen überflüssig macht und dennoch eine sichere und vorallem reproduzierbare analytische Bestimmung der PAH gewährleistet. Erklärbar ist dies aus der Tatsache heraus, daß die PAH Hauptkomponenten der Rauchgasextrakte sind und mit der Fluoreszenzdetektion ein sehr empfindliches und selektives Detektionsverfahren zur Verfügung steht. Deshalb können die Probeextrakte so stark verdünnt werden, daß Matrixeffekte die Analyse nicht mehr stören. Neben der Einsparung unnötigen Arbeitsaufwandes besteht ein weiterer Vorteil dieser Verfahrensweise darin, daß Verluste der leichter flüchtigen PAH (beispielsweise Naphthalin) durch Verdampfung bei der Probeaufreinigung vermieden werden. Damit wird ein Beitrag zur Erhöhung der Richtigkeit der Analyse geleistet.
Um eine optimale Nachweisselektivität und -empfindlichkeit zu erreichen, wurde eine Spezialtrennsäule verwendet und, als instrumentelles Nachweisverfahren, die wellenlängenprogrammierbare Fluoreszenzdetektion angewendet.

3.1.3.2. Ergebnisse der HPLC-Messungen zur PAH-Analyse

In Tabelle 3.1.4 sind die Endergebnisse der Messungen ausgewählter PAH für beide Braunkohlenbrikettsorten zusammengefaßt dargestellt. Es handelt sich um Mittelwerte,

Lausitzer Braunkohlenbrikett					PAH	Phönix-Brikett (MIBRAG)				
Probe 1	**Probe 3**	**Probe 4**	**Probe 5**	**Mittelwert**		**Probe 1**	**Probe 2**	**Probe 3**	**Probe 4**	**Mittelwert**
57	61	28	40	43	Fluoren	47	37	129	82	106
308	451	385	306	362	Phenanthren	515	390	963	793	665
50	54	46	45	49	Anthracen	47	37	160	97	85
144	170	152	113	145	Fluoranthen	202	151	350	299	250
124	147	124	105	125	Pyren	200	139	366	294	250
31	19	30	25	26	Benzo(a) anthracen	49	32	108	78	66
42	26	43	34	36	Chrysen	79	56	193	120	112
25	15	28	21	22	Benzo (b) fluoranthen	37	26	88	55	51
11	7	12	9	10	Benzo (k) fluoranthen	20	12	35	24	23
16	10	15	12	13	Benzo (a) pyren	25	17	65	41	37
5	2	<0,08	4	3	Dibenz (a,h) anthracen	7	<0,08	20	12	13
10	5	8	8	8	Benzo (g,h,i) perylen	20	14	28	23	21
22	10	20	13	16	Indeno (1,2,3) pyren	38	24	47	53	40

Tab. 3.1.4: Emissionskonzentration der PAH in µg/Nm^3, bestimmt mittels HPLC (nach EPA)

die aus den Mehrfachmessungen für jede einzelne Probe resultieren. Die Auswahl der PAH orientiert sich an den 16 PAH die von der amerikanischen Umweltbehörde EPA als repräsentativ für diese Verbindungsklasse vorgeschlagen wurden. Naphthalin wurde nicht mit in die Auswertung einbezogen, da bei dieser Verbindung aufgrund der hohen Flüchtigkeit Verluste bei der Probenahme nicht ausgeschlossen werden können. Acenaphthylen konnte nicht mit berücksichtigt werden, da es fluoreszenzinaktiv ist. Die Verbindung Acenaphthen entzog sich einer sicheren Quantifizierung, da das entsprechende Signal durch einen Artefaktpeak überlagert wurde. Es sei noch einmal darauf aufmerksam gemacht, daß es sich bei den quantitativ bestimmten Verbindungen um eine Auswahl aus einer weit umfangreicheren Stoffklasse handelt. Neben den 13 PAH, die in Tabelle 3.1.4 dokumentiert sind, wurden mittels massenspektrometrischer Untersuchungen zahlreiche weitere, beispielsweise alkylierte PAH, PAH-Derivate sowie eine beträchtliche Anzahl Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelheterocyclen identifiziert (siehe Gliederungspunkte 3.1.4 und 3.1.5).

Quantitative Bewertung

Im Vergleich zu den Werten der Briketts aus der Braunkohle, die im Tagebau Stedten bzw. Merseburg-Ost gefördert wurde und die für eine Kachelofenluftheizung bestimmt wurden (Forschungsauftrag "Vorkommen und Transfer von Dioxinen und Schwermetallen im Raum Merseburg, Lützen, Naumburg, Zeitz") sind die Emissionskonzentrationen für die beiden im vorliegenden Projekt untersuchten Brikettsorten (Dauerbrandofen) niedriger. Sie liegen jedoch innerhalb des aus Literaturwerten bekannten Erwartungsbereiches.

Ein Vergleich zwischen den einzelnen Probenahmen, die für jeweils 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. Unter dieser Prämisse muß auch die PAH-Emission beider Kohlesorten verglichen werden, wenngleich die Mittelwerte der MIBRAG-Briketts etwa doppelt so hoch wie die der Lausitzer Briketts sind.

Qualitative Auswertung - Musterbetrachtung

Die in Tabelle 3.1.4 gegebenen Mittelwerte der PAH-Emissionskonzentrationen sind in Abbildung 3.1.2 graphisch dargestellt.

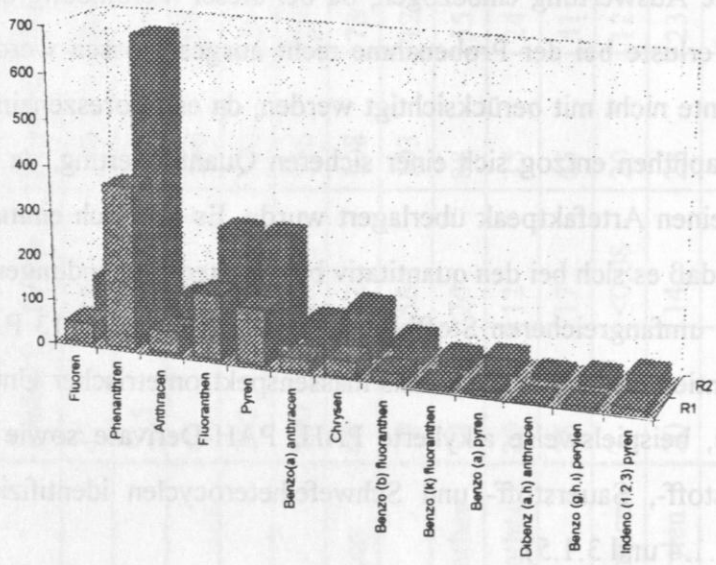


Abb. 3.1.2: PAH-Emissionsprofile Lausitzer (R1) und Phönix (MIBRAG, R2) -Briketts

Vergleicht man die Emissionsprofile der beiden Brikettsorten miteinander, so lassen sich keine wesentlichen Unterschiede erkennen, die Anlaß für eine weitergehende Interpretation geben würden. Die Größenverhältnisse der PAH untereinander bleiben von der stark schwankenden absoluten Emissionskonzentration weitgehend unbeeinflußt. Dies trifft auch zu, wenn, anstatt der Mittelwerte, die Emissionskonzentrationen der Einzelproben bzw. Einzelmessungen als Basis für das Emissionsprofil dienen. Das Erscheinungsbild dieser Emissionsprofile ist typisch für PAH-Emissionen aus Verbrennungsprozessen, wie sie in der Literatur zahlreich publiziert sind.

Die prozentuale Verteilung der PAH auf die einzelnen Bestandteile der Probenahmeapparatur geht aus Tabelle 3.1.5 hervor.

Es ist festzustellen, daß mehr als 2/3 der Gesamtmenge der emittierten PAH bereits am Glasinsert bzw. in der am Probenahmekopf sowie der Quarzwatte der 1. XAD-Katusche adsorbiert bleiben. Desweiteren existiert, wie bereits für die PCDD/F diskutiert, keine klare Beziehung zwischen der Verteilung der verschiedenen PAH auf die Teilproben und Ihrem Dampfdruck. Der Sachverhalt wurde für die PCDD/F unter Gliederungspunkt 3.1.2.3. detailliert diskutiert.

PAH-Verteilung in der Probenahmeapparatur
Prozentualer Anteil der Teilproben

Homologe	Glasinsert/Spüllsg.		Quarzwatte		1. XAD-II-Kartusche		2. XAD-II-Kartusche		Summe der
	µg/Probe	in %	µg/Probe	in %	µg/Probe	in %	µg/Probe	in %	µg/Probe
Fluoren	171.4	33.9	145.3	28.7	189	37.4	-	-	506
Phenanthren	1452.4	39	1666.7	44.8	581.5	15.6	20.5	0.6	3721
Anthracen	262.7	58.7	154	34.4	27	6.1	3.6	0.8	447.5
Fluoranthen	589.5	41.9	638.6	45.4	160	11.4	17.7	1.3	1406
Pyren	503	41.5	543.3	44.8	148.3	12.2	18.2	1.5	1213
Benzo(a) anthracen	116.2	38	150.4	49.3	38.8	12.6	-	-	305.4
Chrysen	159.2	39.3	194	47.9	52	13	-	-	405.4
Benzo (b) fluoranthen	89.3	37.6	113.5	47.8	30.5	12.9	4.2	1.8	237.5
Benzo (k) fluoranthen	37.7	34.5	54.5	49.9	15.7	14.4	1.4	1.3	109.3
Benzo (a) pyren	64.2	53.7	38.9	32.5	13.4	11.3	2.9	2.5	119.4
Dibenz (a,h) anthracen	13.5	44	17.2	55.9	-	-	-	-	30.7
Benzo (g,h,i) perylen	25.6	36.2	31.8	45	13.3	18.8	-	-	70.6
Indeno (1,2,3) pyren	53.5	33.6	75	47.2	30.6	19.3	-	-	159
Summe	3540	***40.5***	3820	***43.8***	1300	***14.9***	69	***0.8***	8730

Tabelle 3.1.5: Abscheidung der PAH an den einzelnen Bestandteilen der Probenahmeapparatur - Probe 3 (Lausitzer Kohle)

3.1.3.3. Qualitätssicherung bei der PAH-Analytik mittels HPLC

Die quantitative Bestimmung der PAH mittels Hochleistungsflüssigchromatographie basiert auf der Methode des externen Standards. Die Maßnahmen, die in unserem Labor der Qualitätssicherung dienen, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Täglich vor dem Vermessen der ersten Probe wird eine Standardlösung injiziert, die quantifiziert wird und deren Ergebnisse mit denen nach der letzten Kalibrierung verglichen werden. Sind die Abweichungen größer als ein bestimmter Vorgabewert, so muß das System neu kalibriert werden.

Unabhängig von der täglichen Kontrolle wird generell aller 14 Tage eine neue Kalibrierung durchgeführt. Das gleiche gilt, wenn ein größerer zusammengehörender Satz Proben analysiert werden soll.

Spätestens nach 3 Monaten werden die Standardlösungen, mit denen das System kalibriert wird verworfen und durch frische Lösungen aus Originalampullen (zertifiziert) ersetzt.

Für jede einzelne Probe wird eine Doppelbestimmung ausgeführt, deren Abweichung ebenfalls ein bestimmtes Maß nicht übersteigen darf, anderenfalls muß die Analyse wiederholt werden.

Bemerkungen zum Lagerungsverhalten der PAH-Proben

Der Verdacht, daß sich PAH-Proben, vorallem bei längerer Lagerung, verändern und die einzelnen Vertreter dieser Stoffklasse in unterschiedlichem Maße Abbauprozessen unterliegen, hat sich als unbegründet erwiesen, zumindest für die Lagerungszeiträume die für die im Rahmen des vorliegenden Projektes durchgeführten Untersuchungen relevant sind. Voraussetzung ist jedoch, daß die Lagerung fachgerecht, daß heißt in geeigneten Gefä-

ßen, kühl und dunkel erfolgt. Zur Überprüfung des fraglichen Sachverhaltes wurde eine spezielle Untersuchung durchgeführt, die nachfolgend erläutert wird:

Vor einem reichlichen Jahr, am 24.1.1996, wurde für eine Neukalibrierung des HPLC-Gerätesytems eine Standardampulle geöffnet. Der Teil der Standardlösung, der nicht dafür benötigt wurde, ist in ein übliches braunes Probevial überführt worden. Die Lagerung seitdem erfolgte im Kühlschrank, also unter den gleichen Bedingungen wie sie bei der Lagerung der hier untersuchten Emissionsproben herrschten. Kürzlich, am 24.2.1997, wurde exakt diese Probe noch einmal vermessen (Analysenreport „A" vom 24.2.1997 11.54 Uhr, Anhang 3.1.22). Die Ergebnisse wurden mit denen einer Standardlösung verglichen, die einer frisch geöffneten Ampulle derselben Charge entnommen wurde, deren Haltbarkeit vom Hersteller garantiert ist (Analysenreport „B"vom 11.12.1996 16:19 Uhr, Anhang 3.1.23). Der gleiche Versuch wurde mit einer Standardlösung wiederholt, die am 3.9.1996 aus einer frisch geöffneten Ampulle hergestellt worden war und seitdem in einem Maßkölbchen mit Schliffverschluß gelagert worden war (Analysenreport „C" vom 24.2.1997 12:56 Uhr, Anhang 3.1.24). Die Abweichungen aller drei Messungen sind minimal und liegen innerhalb der Fehlergrenzen des apparativen Meßverfahrens. Das heißt, daß sich die Probe über einen Zeitraum von über einem Jahr hinweg nicht meßbar verändert hat. Die Analyse der Emissionsproben erfolgte bereits nach einem wesentlich kürzeren Zeitraum, so daß die Veränderungen, die die Proben durch die Lagerung erfahren haben, vernachlässigbar klein sind.

3.1.4. Qualitative Übersichtsanalyse des Rauchgasextraktes

Für die qualitative Übersichtsanalyse wurde der Rauchgasextrakt zunächst gaschromatographisch aufgetrennt, wobei die Proben in verschieden hohen Konzentrationen in das Probeaufgabesystem des Gaschromatographen injiziert wurden. Die Detektion erfolgte massenspektrometrisch im full-scan Modus bei einer Auflösung von ca. 1000.
Die Auswertung erfolgte anhand der Massenspektren sowie teilweise auch durch Retentionszeitvergleich mit 21 verschiedenen PAH, die unter den gleichen analytischen Bedingungen vermessen wurden. Neben zahlreichen toxikologisch weniger relevanten aliphatischen Verbindungen wurden 70 Verbindungen identifiziert, die in Tabelle 3.1.6 aufgelistet sind. Ungeachtet des hohen Informationsgehaltes der GC/MS-Messungen sind die Möglichkeiten einer solchen Übersichtsanalyse aus den folgenden Gründen begrenzt:

1. Bei den vorliegenden Rauchgasextrakten handelt es sich um sehr stark matrixbelastete Proben, die nur in eingeschränktem Maße aufkonzentriert werden können, da sie anderenfalls nicht mehr GC-tauglich wären. Demzufolge ist die Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens verhältnismäßig gering, so daß Substanzen, die in geringeren Konzentrationen auftreten (aber die dennoch ein erhebliches ökotoxikologisches Gefährdungspotential aufweisen können) nicht mit erfaßt werden.
2. Im Rauchgasextrakt ist eine sehr große Anzahl von Verbindung innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches enthalten. Dies führt zu zahlreichen Peaküberlagerungen bzw. dazu, daß Hauptkomponenten Neben- oder Spurenkomponenten überdecken. Damit überlagern sich auch die Massenspektren, was deren Auswertung erheblich erschwert und die qualitative Identifizierung oftmals unsicher oder unmöglich macht. Deshalb stellt die in Tabelle 3.1.6 gegebene Auflistung nur einen Teil der real im Probenahmeextrakt vorhandenen Verbindungen dar.

Einigen Verbindungen kommt innerhalb der Thematik des vorliegenden Projektes eine besondere Bedeutung zu. Zunächst verdient das als eine der Hauptkomponenten bestimmte Dibenzofuran besondere Beachtung, da es nach dem „denovo"-Konzept als Vorläuferverbindung für die PCDD/F-Bildung an partikulärem Kohlenstoff diskutiert wird. Desweiteren wurde eine Anzahl von polykondensierten aromatischen Schwefelheterocyclen identifiziert.

PAH	*O-Heterocyclen*
1-Me-Naphtalin	Dibenzofuran
2-Me-Naphthalin	Me-Dibenzofuran
1,1´-Biphenyl	9H-Fluoren-9-on
C2-Naphthalin(4x)	9H-Anthracenon
Biphenylen	Hydroxy-9H-Fluorenon
Ethenylnaphthylen	7H-Benzoanthracen-7-on
Acenaphthen	9,10-Anthrachinon
Acenaphthylen	Fluoren
Me-Binaphthyl	Naphtofuran
Me-Biphenyl	Benzonaphtofuran
C3-Naphthalin (3x)	Benzopyranon
1H-Phenalen	Benzo-bis-benzofuran
9H-Fluoren	Naphthalencarboxaldehyd
Me-9H-Fluoren	1H-Phenalenon
Ethenylbinaphthyl	Nitrophenol
Phenanthren	Dihydronaphthalin
Anthracen	
Phenylnaphthalen	C_2-Phenol
PAH Me-178 (3x)	Tetrahydronaphthalin
Cyclopenta[c,d]pyren	Naphthalindion
Fluoranthen	Biphenylol
Pyren	Methylbenzofuran
PAH M=216 (2x)	
Benzo[g,h,i]fluoranthen	*S-Heterocyclen*
Benzo[e]pyren	
Benzo[a]pyren	Dibenzothiophen
PAH M=234 (2x)	(Me-)Benzothiophen
Chrysen/Triphenylen	Me-Dibenzothiophen
Benz[a]anthracen	Phenylbenzothiophen
PAH Me-228 (2x)	Benzonaphtothiophen
2,2´-Binaphthalen	Thienobenzofuran
Indeno[1,2,3-cd]pyren	Benzodithiophen
PAH M=276 (2x)	Dibenzothiophenoxid
Dibenzo[a,h+ac]anthracen	
Benzo[g,h,i]perylen	*Sonstige*
Dibenzochrysen	
Coronen	9H-Fluoren-9-carboxylsäure
C_5-Naphthalin	Essigsäuretriphenylphosphoranylidenmethylester
C_2-Biphenyl	Derivat Dikohlensäuremethylester

Tabelle 3.1.6: Ergebnisse der qualitativen Übersichtsanalyse

Vertreter dieser Verbindungen besitzen ähnlich starke mutagene und cancerogene Eigenschaften wie einige PAH und könnten damit ebenfalls von Bedeutung für die Bewertung der vom Hausbrand ausgehenden Emission organischer Schadstoffe sein. Fundierte Aussagen darüber können auf der Basis der Ergebnisse der Übersichtsanalyse noch nicht getroffen werden, jedoch bilden diese Resultate die Entscheidungsgrundlage für die Auswahl, welche Stoffklassen im Detail untersucht werden müssen. Den Kriterien Konzentrationsbereich und biologische Wirkung folgend wurden zunächst die polykondensierten aromatischen Schwefelheterocyclen (PASH) sowie das breite Substanzspektrum der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) bzw. deren Derivate ausgewählt. Für beide Stoffklassen wurden geeignete analytische Methoden entwickelt, die eine gezielte Auftrennung des Probenahmeextraktes sowie die Anwendung selektiver Detektionsmethoden einschließen. Die entsprechenden Verfahren sind ausführlich im Gliederungspunkt 3.1.5. beschrieben.

3.1.5. Rauchgasemissionen weiterer organischer Schadstoffe

Zur Entwicklung einer substanzgruppenspezifischen Aufarbeitungsstrategie, auf deren Grundlage weitere organische Schadstoffe analytisch sicher erfaßt werden können, wurden neben einer weitgefächerten Literaturrecherche umfangreiche praktische Laboruntersuchungen durchgeführt. Im Verlaufe dieser Arbeiten stellte sich heraus, daß die Ausarbeitung einer solchen Methode aufgrund der Komplexität des Probeextraktes wesentlich komplizierter und zeitaufwendiger ist, als bei der Erstellung der Projektschrift einkalkuliert werden konnte. Vielversprechende Lösungsansätze (Probevortrennung mit CN-SPE-Säulen, selektive Abtrennung der Schwefelheterocyclen durch chemische Derivatisierung) mußten verworfen werden. Eine selektive Auftrennung des Probeextraktes ohne Verluste bzw. Diskriminierung einzelner Analyten in den verschiedenen Fraktionen erscheint unter einem vertretbaren Aufwand nicht möglich.
Als alternativer Lösungsweg wurde zunächst eine Methode zur Probevortrennung mittels zweier nacheinander durchgeführter flüssigchromatographischer Trennungen entwickelt. Die auf diesem Wege nur vorgetrennten Probeextrakte wurden dann mit entsprechend aufwendigeren apparativen Analyseverfahren detailiert untersucht, um die erforderliche Selektivität hinsichtlich der einzelnen Substanzgruppen zu erreichen.
Resultierend aus den Ergebnissen der Übersichtsanalyse (Gliederungspunkt 3.1.4) standen unter dem Gesichtspunkt der Abschätzung des Gefährdungspotentials, das sich aus der Konzentration sowie den toxischen Eigenschaften der emittierten Schadstoffe ergibt, zwei Substanzgruppen im Vordergrund; die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) bzw. deren Derivate und die polykondensierten aromatischen Schwefelheterocyclen (PASH). Die Untersuchungen zur Stoffklasse der PAH geht dabei weit über die Ergebnisse der bisher erfolgten HPLC-Analysen hinaus.

3.1.5.1. Substanzgruppenspezifische Probevortrennung

Da die Verfahren, die einleitend kurz umrissen wurden, zunächst getestet werden mußten, wurde zunächst eine Rückstellprobe aufgearbeitet und analysiert. Es handelt sich

dabei um ein Gemisch zu jeweils gleichen Teilen aus den Proben 1,2 und 3 der „Salz"-Kohle aus dem Tagebau Merseburg-Ost. Die Probevortrennung umfaßt drei Schritte, die nachfolgend im Detail dargestellt sind:

1. Schritt - Flüssig/flüssig-Extraktion

Entnahme eines aliquoten Anteiles des Toluolextraktes
↓
Zugabe von fünf ^{13}C-markierten PAH-Standards
↓
Einengen bis zum hochviskosen Rückstand
↓
Aufnehmen in Dichlormethan bis zum vollständigen Lösen des Rückstandes
↓
Zugabe von 20 ml Cyclohexan, einengen im Rotationsverdampfer, bis kein Dichlormethan mehr kondensiert
↓
im Scheidetrichter mit Cyclohexan auf 20 ml auffüllen, Zugabe von 12 ml destillierten Wassers sowie 28 ml Methanol
↓
3 min intensiv schütteln,
bis zur Phasentrennung stehenlassen → Methanol/Wasser-Phase zur LC/MS
↓
Cyclohexanextrakt einengen auf 1 ml

2. Schritt - Flüssigchromatographie über Kieselgel

Säulenfüllung : 8,2 g 15%-H_2O-haltiges Kieselgel (ICN silica 60A, 63-200 mesh)
Säulenmaße: 20cm (Länge) x 10 mm (Innendurchmesser)

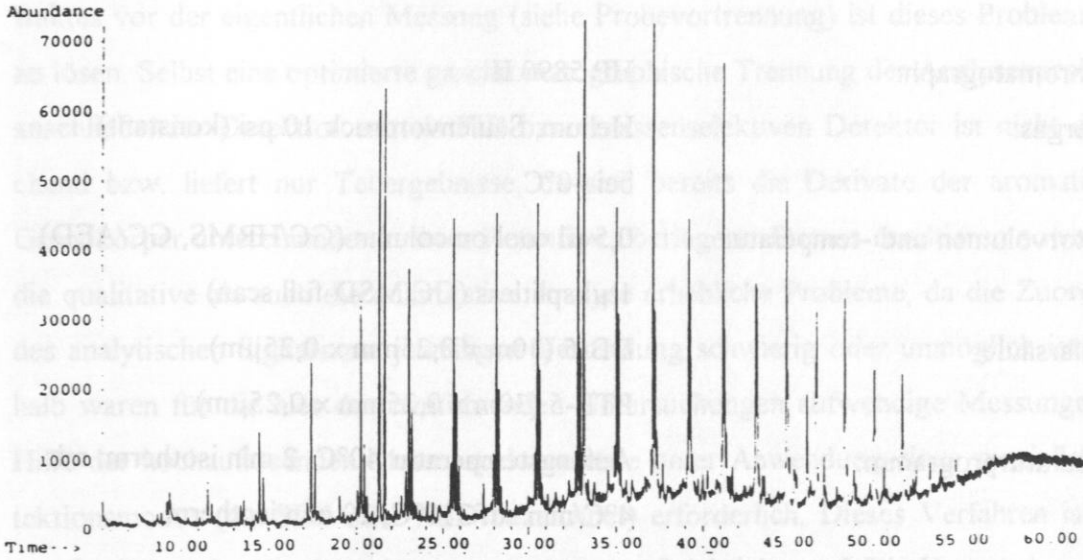
Aufgabe des Cyclohexanextraktes aus Schritt 1
↓
1. Fraktion: 82 ml Cyclohexan → Aliphaten, PAH, PASH → LC über Sephadex
↓
2. Fraktion: 82 ml Cyclohexan/Benzen (1:1) → u.a. Nitro-PAH
↓
3. Fraktion: 41 ml Methanol/Wasser (7:3) → polare PAH
↓
4. Fraktion: 52 ml Methanol → polare PAH

3. Schritt - Flüssigchromatographie über Sephadex

Säulenfüllung : Sephadex LH-20 (Fa. Pharmacia Biotech AB, Uppsala Schweden)
Säulenmaße: Innendurchmesser 24 mm, Füllhöhe 60 mm

Cyclohexanextrakt der Kieselgelsäule in Isopropanol überführen, einengen
↓
1. Fraktion: 20 ml Isopropanol → Aliphaten
↓
2. Fraktion: 100 ml Isopropanol (enthält u.a. PAH, PASH)
↓
in Toluol überführen, einengen auf 50 µl → GC

Um zu überprüfen, inwieweit die Probevortrennung erfolgreich war, wurden die jeweiligen Fraktionen mit Hilfe von GC/MS fullscan - Messungen auf bestimmte Schlüsselverbindungen untersucht, die in höheren Konzentrationen im Probeextrakt vorhanden sind und als repräsentativ für die einzelnen Substanzgruppen gelten können. Als Beispiel ist in Abbildung 3.1.3 die Abtrennung der Aliphaten anhand des entsprechenden GC/MSD-Totalionenstrom-Chromatogrammes dokumentiert. Der hohe Gehalt an aliphatischen Verbindungen, die im ursprünglichen Extrakt enthalten sind, würde zur Überlastung der GC-Trennkapillare bei stärker aufkonzentrierten Proben führen.



Die typische gleichmäßige Peakfolge sowie die entsprechenden Massenspektren veranschaulichen, daß mit Ausnahme einer geringen Zahl weniger interessanter Verbindungen, fast ausschließlich Aliphaten in dieser Fraktion der flüssigchromatographischen Trennung vorhanden sind. Die Zielanalyten (PAH, PASH) waren darin nicht nachweisbar.

3.1.5.2. Apparative Analytik

Gaschromatographie

Unabhängig von der Detektion, die nachfolgend für die beiden Stoffklassen (PAH, PASH) einzeln beschrieben wird, erfolgte die gaschromatographische Trennung unter identischen Bedingungen mit einem linearen Temperaturprogramm, so daß die Peakzuordnung mit Hilfe von aus der Literatur bekannten bzw. anhand von vermessenen Standardverbindungen bestimmten Retentionsindices getroffen werden kann. Die Zuordnung erfolgte nach dem Konzept von LEE ET AL. (1982) und stellt eines der Kriterien für die Identifizierung einer Verbindung dar bzw. bildet die Grundlage für das Setzen der Zeitfenster bei der Detektion der gaschromatographisch getrennten Verbindungen mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie im SIM- (MID-) Modus.

Gaschromatograph:	HP 5890 II
Trägergas:	Helium, Säulenvordruck 10 psi (konstant) bei 40°C
Injektorvolumen und -temperatur:	0,5 µl cool on column (GC/HRMS, GC/AED) 1 µl splitless (GC/MSD-full scan)
Kapillarsäule:	DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25µm) PTE-5 (30m x 0,25mm x 0,25µm)
Temperaturprogramm:	Anfangstemperatur 40°C, 2 min isotherm, mit 4°C/min auf 310°C, 20 min isotherm

Detektion der PAH

Die Methode der Wahl zur Analyse von PAH ist aufgrund ihrer Einfachheit und hohen Selektivität bzw. Empfindlichkeit die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit wellenlängenprogrammierter Fluoreszenzdetektion. Die Meßergebnisse der Lausitzer und der Mibrag-Kohle sind im Gliederungspunkt 3.1.3 dargestellt und erlauben einen direkten Vergleich zu den für andere Brikettsorten im zurückliegenden Forschungsauftrag ermittelten PAH-Emissionskonzentrationen. Jedoch kann mit diesem Verfahren nur ein geringer Teil des weitaus größeren Stoffspektrums der PAH erfaßt werden, da nicht alle PAH fluoreszenzaktiv sind bzw. durch die Programmierung der Wellenlänge des Fluoreszenzdetektors sowie die flüssigchromatographische Auftrennung der Methode meßtechnische Grenzen gesetzt sind. Zu den meisten aromatischen Grundkörpern existiert eine mehr oder weniger große Zahl von Derivaten, die in toxikologischer Hinsicht ebenfalls relevant sind (z.B. alkylierte oder hydrierte Grundkörper). Deshalb müssen also andere analytische Detektionsverfahren gewählt werden, um der Zielstellung des vorliegenden Projektes, diese Verbindungen mit zu erfassen, gerecht zu werden. Ein solches Verfahren muß, wie die wellenlängenprogrammierte Fluoreszenzdetektion, ebenfalls sehr selektiv sein um Störungen durch die zahlreichen weiteren Verbindungen, die im Rauchgas-Probeextrakt enthalten sind, auszublenden. Mit Hilfe der Auftrennung des Probeextraktes vor der eigentlichen Messung (siehe Probevortrennung) ist dieses Problem nicht zu lösen. Selbst eine optimierte gaschromatographische Trennung der Analysenprobe mit anschließender Detektion mittels FID bzw. massenselektiven Detektor ist nicht ausreichend bzw. liefert nur Teilergebnisse, da sich bereits die Derivate der aromatischen Grundkörper untereinander in ihrer Retention überlagern. Daraus resultieren sowohl für die qualitative als auch die quantitative Analyse erhebliche Probleme, da die Zuordnung des analytischen Signals zur jeweiligen Verbindung schwierig oder unmöglich ist. Deshalb waren für die hier durchzuführenden Untersuchungen aufwendige Messungen mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie unter Anwendung eines speziellen Detektionsmodus (als SIM oder MID bezeichnet) erforderlich. Dieses Verfahren ist sehr empfindlich und weist desweiteren auch eine gute Selektivität auf. Die Herangehensweise zur Bestimmung der PAH wird nachfolgend kurz beschrieben: Zunächst werden durch

Strukturbetrachtungen bzw. durch den Erfahrungsschatz aus der Literatur, welche der PAH in Emissionen von Verbrennungsprozessen vorkommen, die Massen von möglicherweise im Rauchgas vorkommender PAH berechnet (bisher 45 verschiedene Massenspuren). Die bereits im Zuge der Übersichtsanalyse identifizierten PAH fanden dabei ebenfalls Berücksichtigung. Danach wurde bei identischen gaschromatographischen Bedingungen ein Standardreferenzmaterial bestehend aus 22 Einzelverbindungen mit Hilfe der GC/MS (fullscan, niederauflösend) vermessen. Auf der Basis der für diese Standardverbindungen bekannten Retentionsindices wurden die Retentionszeiten bzw. Retentionszeitbereiche der möglicherweise im Extrakt vorhandenen PAH ermittelt. Diese Daten bildeten die Grundlage für das Setzen der Zeitfenster der einzelnen Massen für die hochauflösende Massenspektrometrie(HRMS) im SIM- (oder MID-) Modus, bei dem jeweils nur einige wenige Massen über einen definierten Zeitraum hinweg detektiert werden, wodurch sich die Empfindlichkeit des Meßverfahrens erheblich erhöht. Die auf diese Art und Weise erarbeitete Meßmethode wurde dann mit Hilfe des bereits erwähnten Standardreferenzmaterials getestet wobei gleichzeitig die Konzentration der ^{13}C-markierten Standardverbindungen überprüft bzw. kalibriert wurde. Im Anschluß daran wurde die entsprechend vorgereinigte Fraktion in verschieden hoher Dosierung und bei verschieden hohen Massenauflösungen vermessen. Anhand der Massen sowie der Retentionsindices wurden die einzelnen PAH-Grundkörper bzw. deren Derivate identifiziert. Einige Beispiele für die Massespuren, die Grundlage der Identifizierung und schließlich auch der Quantifizierung waren, sind in den Abbildungen Anhang 3.1.15 bis Anhang 3.1.18 dokumentiert. Ist eine Verbindung in der Mehrzahl angegeben, so ist dies gleichbedeutend mit dem Auftreten mehrerer Isomere. Bei der Auswertung der Massespuren muß sehr sorgfältig vorgegangen werden, da nicht alle Signale (Peaks) vom Zielanalyten erzeugt werden. Zur Erkennung dieser Signale, die hier als Artefaktpeaks bezeichnet werden sollen, dienen die Messung bei verschieden hoher Auflösung der Massenspektrometers (6000-14000 amu) und die konsequente Einbeziehung der Retentionsindices.
Der komplette Datensatz, der alle identifizierten Verbindungen umfaßt, ist in Tabelle 3.1.7. dargestellt.

Quantifizierung der PAH/PAH-Derivate

Die Quantifizierung erfolgte anhand der Massespuren aus den GC/HRMS-Chromatogrammen. Da die qualitative Absicherung anhand der Retentionsindices abgeschlossen war, konnten für die quantitaiven Bestimmungen jetzt günstigere gaschromatographische Bedingenen gewählt werden, die eine bessere Auftrennung, eine kürzere Analysendauer und eine höhere Empfindlichkeit ermöglichen. Die exakten Parameter der Messungen sind nachfolgend aufgelistet.

Gaschromatograph:	HP 5890 II
Trägergas:	Helium, Säulenvordruck 13 psi bei bei 85°C, konstanter Fluß, Vakuumkompensation
Injektorvolumen und -temperatur:	0,5 µl cool on column
Kapillarsäule:	DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25µm)
Temperaturprogramm:	Anfangstemperatur 85°C, 2 min isotherm, mit 4°C/min auf 300°C, 20 min isotherm
Transferlinetemperatur:	290°C
Detektor:	Finnigan MAT 95, Auflösung 6000-14000, Parameter ansonsten identisch zu 3.1.2.2.

Zur Quantifizierung wurden sowohl die vor der Probeaufarbeitung zugegebenen ^{13}C-markierten PAH-Standardverbindungen, als auch die Ergebnisse der HPLC-Messungen herangezogen. Die Konzentration der ^{13}C-markierten PAH-Standards wurde zunächst anhand eines zertifizierten Referenzmateriales (PAH-Standard mixtur SRM 2260 der Fa. Promochem) überprüft. Für alle 23 in der Mixtur enthaltenen PAH's wurden außerdem die Responsefaktoren untereinander bei den oben gegebenen Meßbedingungen bestimmt (Vorversuche). Die Quantifizierung der Analyten anhand der ^{13}C-markierten Standards erfolgte analog zu den PCDD/F-Messungen und ist detailiert im Gliederungspunkt

Für die quantitative Bestimmung der PAH/PAH-Derivate in der Rauchgasemission der Lausitzer und Mibrag-Kohle wurden jeweils zwei Rauchgasextrakte pro Brikettsorte vermessen, die aus verschiedenen Probenahmen resultierten.

Es wurde folgende methodische Vorgehensweise gewählt: Kernpunkte der Quantifizierung sind die folgenden 5 PAH, die sowohl als ^{13}C-markierte Standardverbindung verfügbar sind bzw. quantifiziert werden können, als auch der HPLC zugänglich sind:

Pyren

Chrysen

Benzo[b]fluoranthen

Dibenz[a,h]anthracen

Benzo[ghi]perylen

Die Werte, die mit beiden grundlegend verschiedenen analytischen Methoden ermittelt wurden, zeigen eine gute Übereinstimmung, sind aber naturgemäß nicht identisch. Es wurden jeweils die Mittelwerte der Konzentration dieser 5 Substanzen gebildet.

Ausgehend von diesen 5 Substanzen wurden dann diejenigen Verbindungen quantifiziert, die zwar nicht als ^{13}C-markierte Standards erhältlich sind, für die aber im Rahmen der Vorversuche die genauen Responsefaktoren der GC/HRMS-Messungen ermittelt wurden und für die außerdem auch die Konzentrationen aus den HPLC-Messungen bekannt waren. Damit existieren für diese Verbindungen ebenfalls zwei Zahlenwerte der Konzentration; ein Wert aus der GC/HRMS-Messung unter Berücksichtigung der Responsefaktoren, ein zweiter Wert aus der HPLC-Messung. Auch in diesem Fall wurden jeweils die Mittelwerte berechnet. Die Werte, die in Tabelle 3.1.7 angegeben sind, stimmen deshalb nicht exakt mit denen der HPLC-Messung (Tabelle 3.1.4) überein. Somit standen für die Quantifizierung aller anderen Verbindungen 13 über den gesamten Retentionsbereich des Chromatogrammes verteilte Standards zur Verfügung. Eine Zielverbindung wurde immer anhand von zwei Standardverbindungen quantifiziert und wiederum der Mittelwert daraus gebildet. Dadurch werden die Fehler, die aus den nicht für jede Zielverbindung bekannten Responsefaktoren resultieren können, minimiert.

Detektion, Identifizierung und Quantifizierung der PASH

Die analytische Bestimmung der PASH ist insofern schwierig, weil diese Verbindungen von zahlreichen anderen Substanzen, vor allem von PAH und deren Derivaten, gaschromatographisch überlagert werden. Wie bereits eingangs erwähnt wurde, war es unter vertretbarem Aufwand nicht möglich, die chemisch ähnlichen Verbindungsklassen PAH und PASH so sauber voneinander zu trennen, daß die Analyse in getrennten Extrakten erfolgen konnte. Demzufolge müssen Verfahren Anwendung finden, mit denen die PASH selektiv neben den PAH (bzw. anderen in der Matrix enthaltenen Substanzen) bestimmt werden können. Ein solches Verfahren ist die Detektion mit Hilfe des Atomemissionsdetektors (GC/AED), der nur von Verbindungen, die ein bestimmtes Element - z.B. Schwefel - enthalten, ein Signal erzeugt. Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen wurden in einem Gaschromatogramm 2 elementspezifische Spuren aufgezeichnet. Der Detektor wurde auf die Emissionslinien λ=181 nm für Schwefel bzw. λ=193 nm für Kohlenstoff eingestellt. Zur Identifizierung der PASH wurde folgende methodische Vorgehensweise gewählt:

Zunächst wurde das Verfahren mit Hilfe von Standardverbindungen getestet und optimiert. Im Anschluß daran wurden die vorbereiteten Proben injiziert, wobei zwei Chromatogramme erhalten werden (Schwefel- bzw. Kohlenstoffspur). Zur Zuordnung der Peaks der Schwefelspur müssen die jeweiligen Retentionsindices ausreichend genau bestimmt werden. Dies ist hinreichend exakt nur möglich, wenn innerhalb einer Messung, d.h. innerhalb ein und desselben Chromatogrammes, Verbindungen zuverlässig identifiziert werden können, deren Retentionsindices bekannt sind. Anhand dieser Peaks kann dann die Zuordnung der unbekannten Peaks erfolgen. Die Identifizierung solcher zur Orientierung innerhalb des Chromatogramms geeigneter Peaks gelingt, indem das Chromatogramm vom MSD mit der Kohlenstoffspur vom AED verglichen wird. Da mit Hilfe der Massenspektren die Peakzuordnung im GC/MSD-Chromatogrammes möglich ist, kann somit die Identität bestimmter Peaks in der Kohlenstoffspur des GC/AED-

Die Quantifizierung der PASH erfolgte analog zur Vorgehensweise, die bereits ausführlich für die Bestimmung der PAH bzw. PAH-Derivate beschrieben wurde. Da derzeit keine zertifizierten PASH-Standards verfügbar sind, wurden die Responsefaktoren PASH zu PAH-Standard gleich eins gesetzt. Der Fehler, der dadurch ggf. verursacht wird, sollte nicht allzugroß sein, da PASH und PAH chemisch ähnlich sind und sich deshalb auch in ihrem massenspektrometrischen Ansprechverhalten nicht allzusehr voneinander unterscheiden sollten. In diesem Zusammenhang sei noch einmal daran erinnert, daß eine Zielverbindung zudem anhand zweier verschiedener Standards quantifiziert wird und der daraus berechnete Mittelwert als Konzentration angegeben wird.

3.1.5.3. Ergebnisse der PAH/PASH-Analyse

Ergebnisse der erweiterten Analyse zur Bestimmung der PAH/PAH-Derivate

In Tabelle 3.1.7. sind alle mit der beschriebenen Methode identifizierten PAH bzw. deren Derivate aufgelistet, desweiteren sind die Mittelwerte der Konzentrationen in µg pro Probe angegeben.

Einen überschlagsmäßigen Wert für die Emissionskonzentration in µg/m^3 erhält man, wenn die gegebenen Werte durch 10 dividiert werden, da das Probenahmevolumen ungefähr 10 m^3 beträgt. Eine exakte Berechnung der Emissionskonzentration ist auf der Basis des mit einem speziellen Verfahren empirisch zu ermittelnden Wertes für das Gesamtabgasvolumen möglich, der dem LAU Halle vorliegt. Die Mittelwerte der Emissionen beider Brikettsorten wurden aus den Werten für jeweils zwei Probenahmen pro Brikettsorte berechnet. (Probe 1 und 5 für die Lausitzer Kohle, Probe 1 und 3+4 für die Mibrag-Kohle). Der vollständige Datensatz für jede einzelne Probenahme ist in den Tabellen Anhang 6.1.26 und 6.1.27 angegeben.

Bei einer quantitativen Betrachtung der Ergebnisse fällt zunächst auf, daß eine Vielzahl von Verbindungen, die bisher nicht erfaßt worden sind, in erheblich höheren Konzentra-

Tab. 3.1.7: Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse

Name der Verbindung	Nr. im Profil	m/z	Emissionskonzentration in µg/Probe*	
			Lausitzer BB Mittelwert	Mibrag-BB „Phönix" Mittelwert
Naphthalin*	-**	128,0782	12000	17650
Σ Dihydronaphthalin*	-**	130,0782	133	342
2-Methylnaphthalin* 1-Methylnaphthalin*	-** -**	142,0782	4320 3610	4285 3870
Acenaphthylen	1	152,0626	4600	7400
1,1'-Biphenyl Acenaphthen	2 3	154,0782	1900 245	3300 595
C_2-Naphthaline	4	156.0939	3585	6250
1H- bzw. 2H-Phenalen Fluoren	5 6	166,0782	58,5 556	114 864
Σ Methylbiphenyle bzw. Isomere	7	168,0939	169	176
Phenanthren Anthracen	8 9	178,0782	2750 400	5070 587
Σ Methylfluorene und Isomere	10	180,0939	371	697
Σ C_2-Biphenyle bzw.Isomere	11	182,1096	334	400
Cyclopenta[def]phenanthren	12	190,0782	250	700
Σ Methylphenanthrene bzw. Isom.	13	192,0939	1288	3880
Σ C_2-Fluorene	14	194,1096	145	280
Fluoranthen Acephenanthrylen Pyren	15 16 17	202,0782	1110 301 1001	2020 872 1932
1-Phenylnaphthalin 2-Phenylnaphthalin	18 19	204,0939	51 220	116 555
Σ C_2-Phenanthrene bzw.Isomere	20	206,1096	370	875
Σ C_3- Fluorene	21	208,1252	74	154
Σ Methylpyrene bzw. Isomere	22	216,0939	368	1071

Fortsetzung Tab. 3.1.7: Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse

Name der Verbindung	Nr. im Profil	m/z	Emissionskonzentration in µg/Probe*	
			Lausitzer BB Mittelwert	Mibrag-BB „Phönix" Mittelwert
Σ Methylphenylnaphthaline	23	218,1096	58	97
Σ C_3- Phenanthrene bzw. Isomere	24	220,1252	158	209
Benzo[ghi]fluoranthen	25	226,0782	175	392
Cyclopenta[cd]pyren	26		27	25
Benzo[c]phenanthren	27	228,0939	47	110
Benzo[a]anthracen	28		224	508
Chrysen	29		350	775
Σ C_2- Pyrene bzw. Isomere	30	230,1096	197	340
Σ Methylchrysene bzw. -isomere	31	242,1096	159	400
Benzo[b+j]fluoranthen	32	252,0939	160	304
Benzo[k]fluoranthen	33		116	260
Benzo[a]fluoranthen	34		31	54
Benzo[e]pyren	35		90	175
Benzo[a]pyren	36		92	194
Perylen	37		9	11
M=252,0939 Isomeres	38		60	114
1,1'-Binaphthyl	39	254,1096	0,8	1,6
1,2'-Binaphthyl	40		7,6	16,7
M=254,1096 Isomeres	41		5,5	10,5
9-Phenylphenanthren	42		4	8,5
1-Phenylphenanthren	43		19,6	38
M=254,1096 Isomeres	44		14	36
2,2'-Binaphthyl	45		22	55
M=254,1096 Isomeres	46		4	6
Σ C_4-Pyrene bzw. Isomere	47	258,1405	50	59
M=276,0939 - Isomeres	48	276,0939	14,6	33
Indeno[1,2,3-cd]fluoranthen	49		43	84
Benzo[ghi]perylen	50		116	226
Indeno[1,2,3-cd]pyren	51		132	258

Fortsetzung Tab. 3.1.7: Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH/PAH-Derivat-Analyse

Name der Verbindung	Nr. im Profil	m/z	Emissionskonzentration in µg/Probe*	
			Lausitzer BB Mittelwert	Mibrag-BB „Phönix" Mittelwert
PAH M=278,1096 - Isomeres	52	278,1096	2,8	5,8
PAH M=278,1096 - Isomeres	53		5,2	11,4
PAH M=278,1096 - Isomeres	54		6,3	20
PAH M=278,1096 - Isomeres	55		18,3	38
Dibenz[a,h]anthracen	56		30,5	60
Dibenz[a,c]anthracen	57		7,2	11
Benzo[b]chrysen	58		14,8	33
Picen	59		94	216
PAH M=278,1096 - Isomeres	60		8,2	7,3
Σ C_4-Chrysene bzw. Isomere	61	284,1565	18	29
PAH M=300,0939 - Isomeres	62	300,0939	2,2	5,5
PAH M=300,0939 - Isomeres	63		4,8	11,7
PAH M=300,0939 - Isomeres	64		18,3	50
PAH M=300,0939 - Isomeres	65		8,8	35
Coronen	66		32	141
Dibenzopyren und Isomere	67	302,1096	88	297
Gesamtsumme der erfaßten PAH/PAH-Derivate			**43000**	**70000**

* Einen überschlagsmäßigen Wert für die Emissionskonzentration in µg/m³ erhält man, wenn die gegebenen Werte durch 10 dividiert werden, da das Probenahmevolumen ungefähr 10 m³ beträgt.

** Aufgrund der hohen Flüchtigkeit sind Verluste während der Probenahme und der Probeaufarbeitung nicht auszuschließen, infolgedessen sind die Konzentrationsangaben dieser Verbindungen nur als Richtwerte zu berücksichtigen.

tionen im Rauchgasextrakt enthalten sind als viele der Verbindungen, die im vorangegangenen Forschungsauftrag (20 PAH's) quantifiziert wurden bzw. die laut EPA (16 PAH's) empfohlen werden. Für eine toxikologische Bewertung der Rauchgasextrakte ist dieses Ergebnis durchaus von Bedeutung. Dies wird auch deutlich, wenn die PAH-Summenwerte (bezogen auf jeweils gleiche Proben), ermittelt aus den HPLC-Messungen, mit denen verglichen werden, die sich aus den hier durchgeführten erweiterten Messungen mit Hilfe der GC/HRMS ergaben. Wurde für die Lausitzer bzw. die Mibrag-Kohle mit der HPLC ein Summenwert von 7450 bzw. 11450 µg/Probe errechnet, so betragen die analogen Werte für die erweiterte Analyse 43000 bzw. 70000 µg/Probe (siehe Tabellen 3.1.4 und 3.1.7). Werden die Mittelwerte der Emissionen der PAH/PAH-Derivate beider Kohlesorten zueinander in Relation gesetzt, ist festzustellen, daß die Emission der Mibrag-Kohle etwa um den Faktor 1,6 größer ist als die der Lausitzer Kohle. Dieser Sachverhalt darf jedoch nicht überbewertet werden und muß im Zusammenhang mit den verhältnismäßig großen Schwankungen von Probenahme zu Probenahme bei ein und derselben Brikettsorte gesehen werden. In Abbildung 3.1.5 sind untereinander die PAH-Profile beider Kohlesorten dargestellt. Die Profile basieren auf dem in Tabelle Anhang 6.1.25 enthaltenen Datensatz. Vergleicht man die Emissionsprofile der beiden Brikettsorten miteinander, so bestätigt sich die in 3.1.3.2 getroffene Aussage, daß keine wesentlichen Unterschiede erkennbar sind, die Anlaß für eine weitergehende Interpretation geben würden. Die Größenverhältnisse der PAH untereinander bleiben von der stark schwankenden absoluten Emissionskonzentration weitgehend unbeeinflußt.

Mit dieser umfassenden qualitativen und quantitativen Charakterisierung der Rauchgasextrakte hinsichtlich der PAH bzw. deren Derivate steht nunmehr ein Instrument zur Verfügung, daß eine wesentlich fundiertere Bewertung der Gefährdung, die von der Rauchgasemission aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten hinsichtlich der PAH ausgeht, erlaubt.

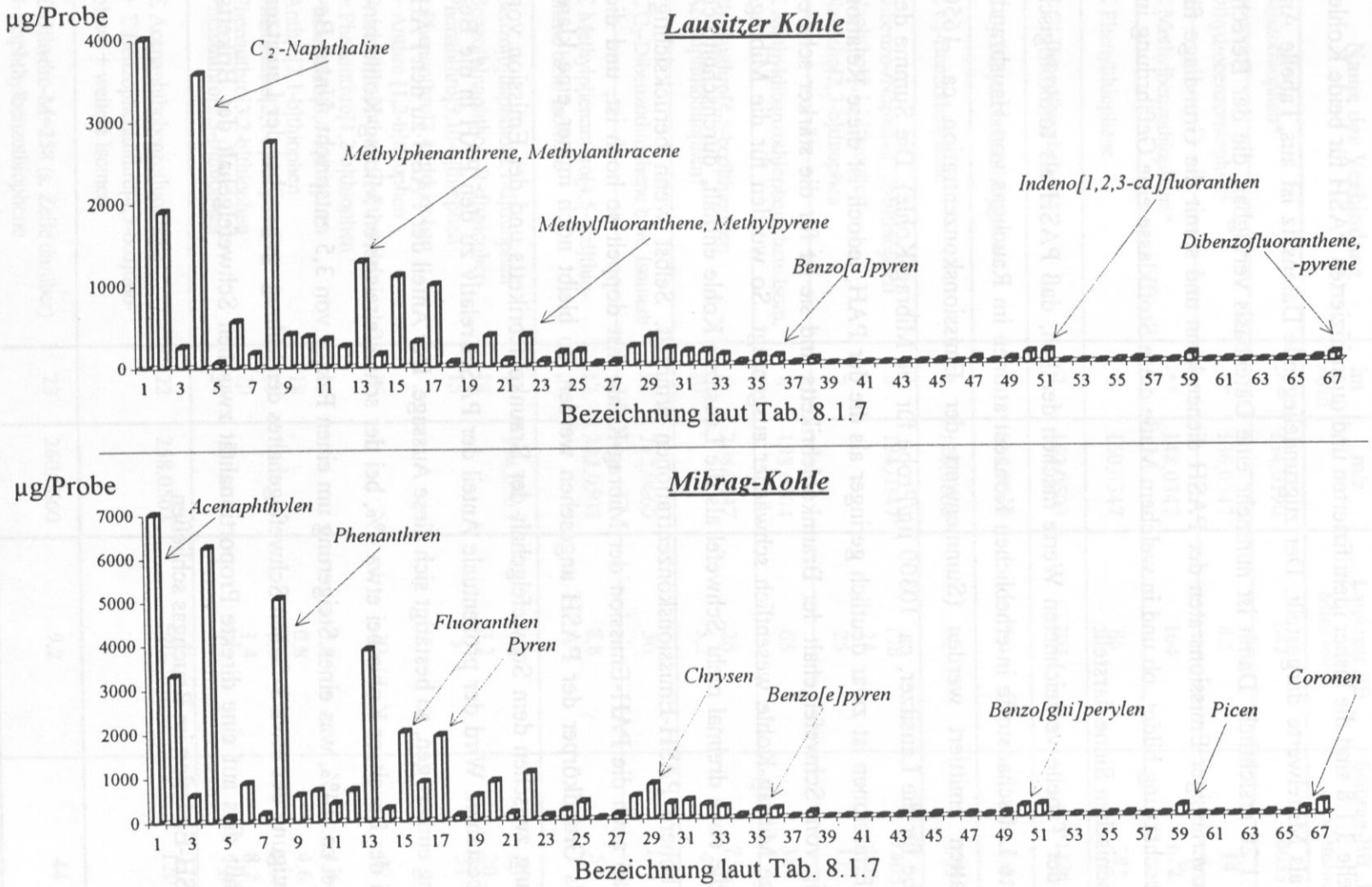


Abb. 3.1.5: PAH/PAH-Derivat-Profile beider Kohlesorten

Ergebnisse der PASH-Analyse

In Tabelle 3.1.8 sind die bisher identifizierten und quantifizierten PASH für beide Kohlesorten als Mittelwerte dargestellt. Der zugrundeliegende Datensatz ist aus Tabelle Anhang 3.1.26 ersichtlich. Damit ist nunmehr eine Datenbasis verfügbar, die der Berechnung zuverlässiger Emissionsraten der PASH dienen kann und somit die Grundlage für eine Abschätzung bildet, ob und in welchem Maße diese Stoffklasse eine Gefährdung im lufthygienischen Sinne darstellt.

Die in der Tabelle verzeichneten Werte machen deutlich, daß PASH als toxikologisch relevante Luftschadstoffe in erheblichen Konzentrationen im Rauchgas von Hausbrandfeuerstätten emittiert werden (Summenwert der Emissionskonzentration ca. 1650 µg/Probe für die Lausitzer, ca. 10300 µg/Probe für die Mibrag-Kohle). Die Summe der PASH-Emissionen ist zwar deutlich geringer als die der PAH, jedoch ist diese Relation abhängig vom Schwefelgehalt der Braunkohlebriketts und sie ist für die stärker schwefelhaltige Mibrag-Kohle wesentlich schwächer ausgeprägt. So wurden für die Mibragkohle, die etwa dreimal mehr Schwefel als die Lausitzer Kohle enthält, durchschnittlich 6-fach höhere PASH-Emissionskonzentrationen ermittelt. Selbst wenn berücksichtigt wird, daß auch die PAH-Emission der Mibrag-Kohle fast doppelt so hoch ist, und die PAH als Grundkörper der PASH angesehen werden, so bleibt noch immer eine klare Beziehung zwischen dem Schwefelgehalt der Braunkohlebriketts und der Emission von PASH bestehen. Wird der prozentuale Anteil der PASH relativ zu den PAH in die Betrachtung einbezogen, so bestätigt sich diese Aussage. Der Anteil der PASH zu den PAH liegt bei der Lausitzer Kohle bei etwa 4%, bei der schwefelreicheren Mibrag-Kohle hingegen bei ca. 14%, was einer Steigerung um einen Faktor von 3,5 entspricht. Unter Berücksichtigung des etwa 3-fachen Schwefelgehaltes der Mibrag- gegenüber der Lausitzer Kohle läßt dies auf eine direkte Proportionalität zwischen Schwefelgehalt der Briketts und PASH-Emission im Rauchgas schließen.

Tab. 3.1.8: Numerische Ergebnisse der PASH-Analyse

Name der Verbindung	Nr. im Profil	m/z	Emissionskonzentration in µg/Probe* Lausitzer BB Mittelwert	Mibrag-BB „Phönix" Mittelwert
Benzothiophen*	-**	134,0190	642	4633
Dihydrobenzothiophen*	-**	136,0347	8,5	14
Σ Methylbenzothiophene*	-**	148,0347	164	622
Σ Phenylthiophene	1	160,0347	86	385
Σ C_2-Benzothiophene	2	162,0503	202	1131
Σ C_2-Dihydrobenzothiophene	3	164,0660	2,4	4,4
Σ C_3-Benzothiophene	4	176,0660	62	535
Dibenzo-/Naphtho[1,2-b]thiophen	5	184,0347	198	1405
Naphtho[2,1-b]thiophen	6		24	130
Naphtho[2,3-b]thiophen	7		25	173
Σ Methyldibenzothiophene bzw.Isom.	8	198,0504	65	388
Phenanthro[4,5-bcd]thiophen	9	208,0347	28	258
Acenaphthothiophen?	10		5,2	40
Σ C_2-Dibenzothiophene bzw. Isomere	11	212,0660	36	135
Σ Methylphenanthro[4,5-bcd]thiophene bzw. Isomere	12	222,0503	8,8	53
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	13	234,0503	9,5	53
Benzo[b]naphtho[1,2-d]thiophen	14		3,2	20
Phenanthro[9,10-b]thiophen + Phenanthro[3,4-b]thiophen + Anthra [1,2-b]thiophen	15		5	31
Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen + Phenanthro[1,2-b]thiophen	16		12	42
Phenanthro[3,4-b]thiophen	17		0,8	4,4
Anthra[2,1-b]thiophen	18		0,8	4,6
Phenanthro[2,1-b]thiophen	19		1,9	11,9
Phenanthro[3,2-b]thiophen	20		1,4	8,2
Phenanthro[2,3-b]thiophen	21		1,3	7,8
Σ Acenaphthobenzothiophene + Σ Benzophenanthro[4,5-bcd]thiophene + weitere Isomere	22	258,0503	20	120
Σ Dihydro-M=258 (s. Zeile darüber) + Naphthylbenzothiophene	23	260,0660	9,2	44

Name der Verbindung	Nr. im Profil	m/z	Emissionskonzentration in µg/Probe*	
			Lausitzer BB Mittelwert	Mibrag-BB „Phönix" Mittelwert
Σ C_2-Phenanthrothiophene	24	262,0816	6,8	43
Dinaphtho[2,1-b:1',2'-b]thiophen	25	284,0660	0,26	1,3
Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen	26		0,52	3,6
Benzo[b]phenanthro[2,1-d]thiophen	27		2,2	14,4
Benzo[b]phenanthro[3,2-d]thiophen	28		0,95	4
Triphenyleno[2,3-b]thiophen	29		0,4	1,45
Gesamtsumme der erfaßten PASH			**1650**	**10300**

* Einen überschlagsmäßigen Wert für die Emissionskonzentration in µg/m³ erhält man, wenn die gegebenen Werte durch 10 dividiert werden, da das Probenahmevolumen ungefähr 10 m³ beträgt.

** Aufgrund der hohen Flüchtigkeit sind Verluste während der Probenahme und der Probeaufarbeitung nicht auszuschließen, infolgedessen sind die Konzentrationsangaben dieser Verbindungen nur als Richtwerte zu berücksichtigen.

In Abbildung 3.1.6. sind die in Tabelle Anhang 6.1.26 gegebenen Konzentrationswerte graphisch dargestellt. Die PASH-Emissionsprofile der vier untersuchten Proben als Ausdruck der Konzentrationsanteile der einzelnen PASH-Vertreter zeigen keine grundlegenden Unterschiede. Zumindest lassen sich keine interpretierbaren Unterschiede zwischen beiden Kohlesorten benennen, die über die Abweichungen hinausgehen, die bereits zwischen den Profilen der einzelnen Probenahmen jeweils ein und derselben Brikettsorte existieren. Demzufolge wird eine Erhöhung der Emissionskonzentration der PASH mit steigendem Schwefelgehalt der Briketts für alle Vertreter dieser Stoffklasse gleichermaßen wirksam.

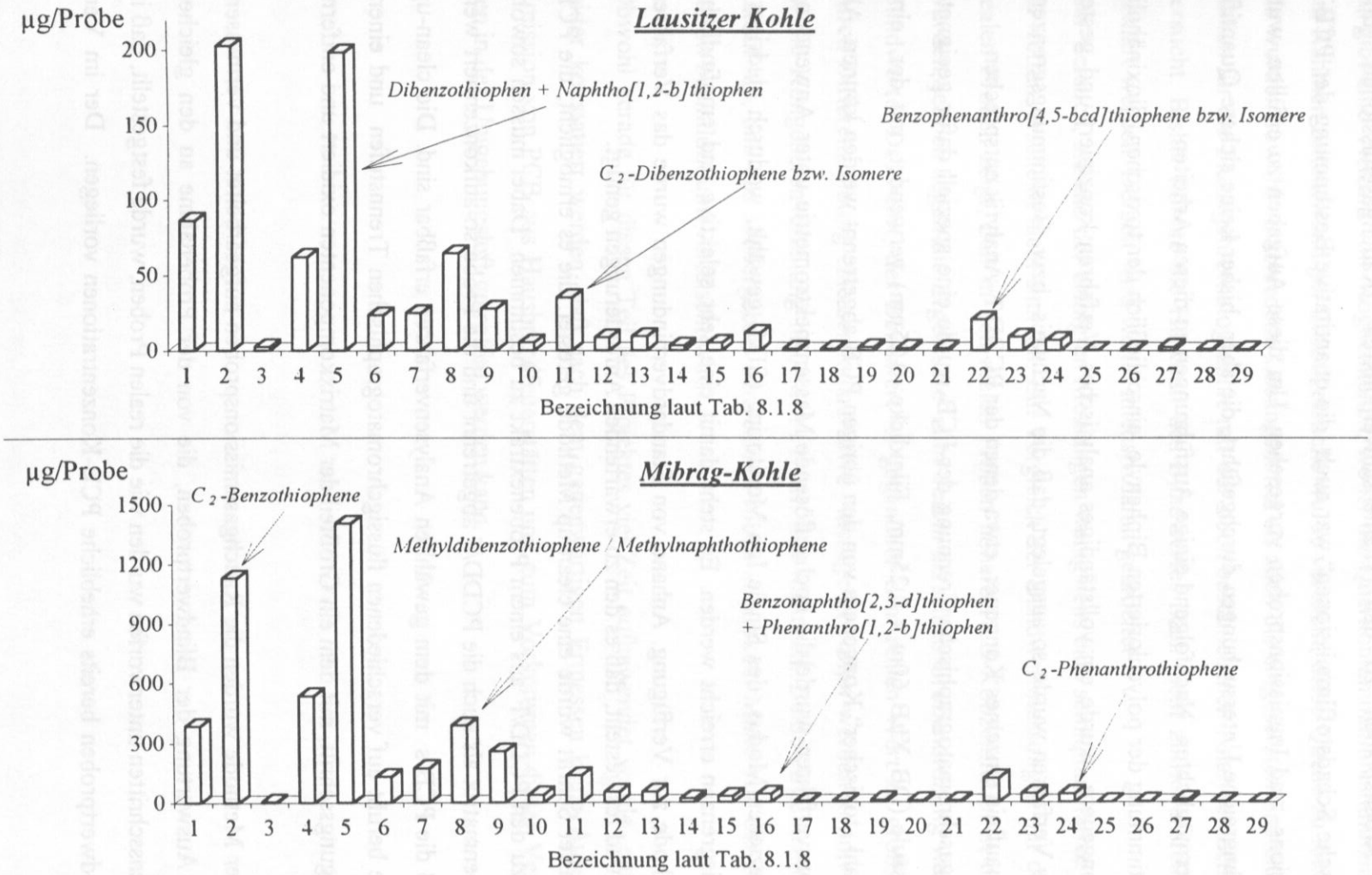


Abb. 3.1.6: PASH-Profile beider Kohlesorten

3.1.6. PCB-Analytik - Diskussion der bisherigen Ergebnisse

In den Arbeitsplänen zu den Themenschwerpunkten „Rauchgasemissionen“ und „Organische Schadstoffimmissionen“ war auch die quantitative Bestimmung der PCB´s in Emissions- und Immissionsproben vorgesehen. Um diese Aufgaben zu erfüllen, wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, die aber bisher keine sichere Quantifizierung ermöglichten. Nachfolgend einige Ausführungen zu diesen Arbeiten.

Zur Bestimmung der polychlorierten Biphenyle, einschließlich der toxischen, dioxinähnlichen Kongenere, wurde ein vollständiges analytisches Verfahren konzipiert und gestestet. Das Verfahren wurde so ausgelegt, daß die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen, bezogen auf ein einzelnes Kongener, etwa denen der PCDD/F-Analytik entsprechen.

Für die gaschromatographische Trennung der PCB wurde eine speziell dafür geeignete Kapillarsäule (DB XLB 60m x 0,25mm, Filmdicke: 0,25µm) verwendet, mit der eine große Zahl „toxischer“ Kongenere von den übrigen PCB abgetrennt werden können. Als Detektionsverfahren wurde die hochauflösende Massenspektrometrie unter Anwendung eines speziellen Modus, des Single Ion Monitoring (SIM) gewählt, wodurch niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden. Es steht damit eine sehr selektive und empfindliche Meßmethode zur Verfügung. Anhand von Standardverbindungen wurde das Verfahren getestet und festgestellt, daß es den zu erwartenden Anforderungen genügt.

Als nächster Schritt wurde eine clean-up Methode getestet, die es ermöglicht, die PCB parallel zu den PCDD/F aus einem Probenextrakt zu bestimmen. Dabei müssen sowohl die Probenmatrix als auch die PCDD/F abgetrennt und die Probe so aufkonzenriert werden, daß die PCB's mit dem gewählten Analysenverfahren erfaßbar sind. Die clean-up Methode beruht auf verschiedenen flüssigchromatographischen Trennstufen und einem Vorreinigungsschritt, mit dem ein Großteil der Matrixkomponenten oxidiert und entfernt wird.

Mit dieser Methode wurden die Rauchgasemissionsproben aufgearbeitet und vermessen. Bei der Auswertung der Blindwertproben, die von der Probenahme an den gleichen Verfahrensschritten unterworfen wurden wie die realen Proben, wurde festgestellt, daß in den Blindwertproben bereits erhebliche PCB-Konzentrationen vorliegen. Der im Ver-

gleich zu den geringen Konzentrationen in den Proben hohe Blindwert ermöglichte keine exakte Analyse der PCB als Zielverbindungen.

Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, woher die Querkontamination stammen könnte. Im Rahmen zeitaufwendiger Einzelversuche wurde versucht, diese Quelle zu lokalisieren. Es wurden sowohl verschiedene Lösungsmittel als auch die eingesetzten Säulenfüllmaterialien für die Flüssigchromatographie mit der oben beschriebenen Analysenmethode untersucht. Bisher konnte die Herkunft des Blindwertes noch nicht zufriedenstellend aufgeklärt werden. Derzeit wird weiter intensiv daran gearbeitet.

Ein Versuch, anhand der erfolgten Messungen wenigstens eine semiquantitative Aussage zu treffen, erscheint nicht sinnvoll. Ein Vergleich der Blindwertmessungen mit denen der realen Proben zeigt, daß in den realen Proben höhere PCB-Konzentrationen detektiert wurden, jedoch liegen die Ergebnisse zum Teil in derselben Größenordnung wie die der Blindwerte. Das heißt, der Blindwert ist gegenüber dem realen Wert zu groß, als daß durch Differenzbildung eine semiquantitative Aussage getroffen werden könnte. Zudem ist die Kongenerenverteilung in beiden Proben fast identisch. Beide Argumente weisen darauf hin, daß das Meßergebnis der realen Proben in starkem Maße von der Kontamination beeinflußt und verfälscht wird.

Obwohl gerade für diesen Teil des Projektes viel Zeit aufgewendet wurde, muß damit leider konstatiert werden, daß nach dem gegenwärtigen Ermessen keine Aussage zur Emission von PCB aus Hausbrandfeuerstätten und zum Vorkommen dieser Verbindungen in der Umgebungsluft getroffen werden kann.

3.2. Organische Schadstoffimmissionen in dichtbesiedelten Stadtregionen

3.2.1. Zielstellung

In diesem Teil des Förderprojektes sollten im Sinne einer worst-case Studie die Immissionskonzentration an zwei städtischen Standorten in Halle durch Kurzzeitmessungen charakterisiert werden. Die ermittelten Werte stellen die kurzzeitig erreichte maximale Luftbelastung durch die untersuchten Stoffklassen dar. Da die Schadstoffkonzentrationen in der Atmosphäre sehr von den meteorologischen Bedingungen abhängen, mußte diesen bei der Wahl der Meßzeitpunkte große Aufmerksamkeit geschenkt werden. Vor allem während der Wintermonate, wo häufiger austauscharme Wetterlagen auftreten und höhere Einträge an Schadstoffen erwartet wurden, erfolgte die Probenahme bevorzugt. Ergänzend wurden an den Standorten kontinuierlich Depositionsproben gesammelt. In der zweiten Winterperiode wurde das Meßprogramm durch die Bestimmung von Monatsmittelwerten für die untersuchten Stoffgruppen erweitert, um den direkten Vergleich zu den worst-case Werten zu haben. Die Zahl der untersuchten Stoffgruppen wurde auf die Verbindungen der PCDD/F, der PAH und der BTEX beschränkt.

3.2.2. Material und Methoden

3.2.2.1. Probenahme

3.2.2.1.1. Lage der Standorte

Unter Berücksichtigung des Verkehrs- und Emissionskatasters wurden zusammen mit Mitarbeitern des LAU zwei Standorte im Stadtgebiet von Halle für die Installation der Probenehmer ausgewählt. Die Kreuzung Burgstr./Gr.Brunnenstr. war durch Untersuchungen des LAU als ein Punkt bekannt, der mit Sicherheit sehr hohe Belastungen im Stadtgebiet widerspiegelt. Hier dominieren die Einflüsse des Kfz-Verkehrs und die des

Hausbrandes (in den Wintermonaten) gleichermaßen. Als zweiter Standort wurde ein Gelände neben der Paulusschule ausgewählt, das abseits von unmittelbaren Einflüssen durch den Kfz-Verkehr liegt. Eine genaue Charakterisierung der Lage der Standorte kann wie folgt vorgenommen werden:

Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr.

Koordinaten: 57 07.350 44 96.970

Der Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. liegt nordwestlich vom Stadtzentrum in einem Altbaugebiet unmittelbar an einer Kreuzung mit sehr hohem Verkehrsaufkommen. Die Luftprobenehmer befanden sich ca. 15m vom Rand der Kreuzung entfernt. Sie wurden an einer Mauer (der Abgrenzung eines Hofes zur Straßenseite, etwa 5m von der Straße entfernt) in einer Höhe von knapp 3m installiert. Die Depositionssammler wurden hinter der Mauer im Hof der angrenzenden Gebäude aufgestellt.

Standort Paulusschule

Koordinaten: 57 06.970 44 98.550

Der Standort Paulusschule befindet sich im Norden der Stadt in einem Altbauwohngebiet ohne Straßen, die vom Durchgangsverkehr genutzt werden. Die Probenehmer wurden ca. 30m neben dem Schulgebäude der Paulusschule und etwa 200m von einem Meßcontainer der LÜSA entfernt aufgestellt. Die Luftprobenehmer standen auf dem Dach eines Nebengebäudes der Schule, so daß sich der Probenahmekopf in etwa auf der Höhe der Meßeinrichtungen des Meßcontainers der LÜSA befanden. Die Depositionssammler befanden sich ca. 2m tiefer zu ebener Erde in einem angrenzenden Garten, 10m entfernt von dem Luftprobenehmer.

Für zwei Vergleichsmessungen der Immissionsbelastung wurde ein Standort außerhalb von Halle in das Meßprogramm aufgenommen. Dieser befand sich in der Dübener Heide an der B107 südlich der Ortschaft Schköna am Forsthaus Köplitz. Der Probenehmer wurde auf einer Wiese etwa 200m von der Straße entfernt aufgestellt.

3.2.2.1.2. Verwendete Probenehmer

high volume sampler für die Kurzzeitmessungen

Die Kurzzeitmessungen sollten im Sinne einer worst-case Untersuchung zu Zeitpunkten hoher Luftbelastungen durchgeführt werden. Um die für eine sichere Analyse notwendigen Probenmengen möglichst schnell zu sammeln, wurde ein Probenehmer mit einem hohen Luftdurchsatz konzipiert. Im Probenahmekopf waren ein Glasfaserfilter und zwei Polyurethan(PU)-Schäume hintereinander geschaltet. Der große Querschnitt des Probenahmekopfes (30cm Durchmesser) und die Verwendung leistungsstarker Pumpen ermöglichten eine Sammelleistung von 70 bis 80 m^3/h. Somit konnten innerhalb von 48 Stunden Luftdurchsätze von bis zu 3000Nm^3 erreicht werden.

Bulk-Sammler für die Depositionsmessungen

Für die Untersuchungen der Deposition wurde die Gesamtdeposition (nasse und trokkene Deposition) gesammelt. Die Probenahme erfolgte in Anlehnung an die Bergerhoff-Methode, die in der VDI-Richtlinie 2119 beschrieben ist. Im Unterschied zu der Richtlinie wurden Edelstahlgefäße mit einer Sammelfläche von 0,07m^2 verwendet, die die gleiche Dimensionierung (Durchmesser/Höhe) aufwiesen wie die in der VDI Richtlinie beschriebenen Glasgefäße. Die Aufstellung erfolgte so, daß sich die Sammelfläche in einer Höhe von 1,50m und in einem ausreichenden Abstand zu angrenzenden Gebäuden befand. An beiden Standorten wurden je drei Sammelgefäße aufgestellt.

low volume sampler für die Monatsmittelwerte

Für die Bestimmung von Monatsmittelwerten wurden kommerziell erhältliche low volume sampler der Firma Direnda (Kleinfiltergerät GS 050-6D) verwendet. Diese wurden mit einem konstanten Durchsatz von 2Nm^3/h betrieben. Die Luftinhaltsstoffe wurden mittels Glasfaserfilter und Polyurethan(PU)-Schäumen gesammelt. Die Umrechnung der Luftvolumina in Normvolumen unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck erfolgt bei diesen Probenehmern automatisch.

3.2.2.1.3. Probenahme und -zeiträume

Kurzzeitmessung

Die Immissionsuntersuchungen mittels high volume sampler wurden an beiden Standorten zeitlich parallel und schwerpunktmäßig in den Wintermonaten während austauscharmer Wetterlagen durchgeführt. Eine genaue Aufstellung der Meßzeiträume ist der Tabelle 3.2.01 zu entnehmen. Von den Meßperioden 2,5 und 8 sind wegen technischer Probleme nur Werte von einem der beiden Standorte vorhanden.

Während der Meßperioden 11 und 13 wurde an dem Standort in der Dübener Heide zeitgleich zu den Hallenser Messungen eine Vergleichsprobe genommen.

Bei allen Probenahmen wurde zur Überprüfung des Durchbruchs bezüglich der PCDD/F ein Standard, die beiden Verbindungen 1,2,3,4-$^{13}C_{12}$ TCDD und 1,2,3,7,8,9-$^{13}C_{12}$ HxCDD, auf die Glasfaserfilter aufgegeben.

Tab. 3.2.01: Meßzeiträume der Kurzzeitmessungen an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule

Nr. der Probenahme	Meßzeiträume			Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr.	Standort Paulusschule	jahreszeitliche Zuordnung
01	22.01.1996	-	24.01.1996	x	x	Winter
02	31.01.1996	-	02.02.1996	-	x	Winter
03	07.02.1996	-	09.02.1996	x	x	Winter
04	27.02.1996	-	29.02.1996	x	x	Winter
05	05.03.1996	-	07.03.1996	x	-	Winter
06	19.03.1996	-	21.03.1996	x	x	Winter
07	05.08.1996	-	07.08.1996	x	x	Sommer
08	07.08.1996	-	09.08.1996	x	-	Sommer
09	19.08.1996	-	21.08.1996	x	x	Sommer
10	29.08.1996	-	30.08.1996	x	x	Sommer
und	02.09.1996	-	03.09.1996			
11	14.10.1996	-	16.10.1996	x	x	Herbst
12	09.12.1996	-	11.12.1996	x	x	Winter
13	08.01.1997	-	10.01.1997	x	x	Winter

Deposition

Die Depositionsproben wurden kontinuierlich in einem vierwöchigen Rhythmus an beiden Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule genommen. Insgesamt wurden sechzehn Depositionsproben an jedem Standort gesammelt, wobei der erste Meßzyklus am 08. Jan. 1996 begann und der letzte am 02. Febr. 1997 endete.

low volume sampler

Messungen mittels low volume sampler erfolgten während der Wintermonate Nov. 1996 bis April 1997. Eine Probenahme wurde über jeweils vier Wochen mit einem konstanten Volumenstrom von $2Nm^3/h$ durchgeführt. Die Glasfaserfilter mußten bereits nach zwei Wochen gewechselt werden, da der hohe Staubgehalt diese vor allem in den Wintermonaten zusetzte. Die genauen Daten der Meßzeiträume sind der Tabelle 3.2.02 zu entnehmen.

Tab. 3.2.02: Meßzeiträume der Immissionsmessungen mittels low volume sampler

Messung Nr.	Meßzeiträume		
Imm. - 12	13.11.1996	-	11.12.1996
Imm. - 13	11.12.1996	-	08.01.1997
Imm. - 14	08.01.1997	-	04.02.1997
Imm. - 15	04.02.1997	-	05.03.1997
Imm. - 16	05.03.1997	-	02.04.1997
Imm. - 17	02.04.1997	-	30.04.1997

3.2.2.2. Meteorologische Verhältnisse

Die Kurzzeitmessungen sollten im Sinne einer worst-case Studie durchgeführt werden. Deshalb war es erforderlich, nicht nur bezüglich der örtlichen Exposition eine gut durchdachte Auswahl zu treffen, sondern auch die Meßzeitpunkte so zu wählen, daß sie in Zeiten austauscharmer Wetterlagen bzw. sommerlicher Hochdruckwetterlagen fallen.

Die Auswahl der Meßzeitpunkte erfolgte im wesentlichen auf der Grundlage der vom Deutschen Wetterdienst täglich herausgegebenen Prognose für das Auftreten von austauscharmen Wetterlagen. Diese Vorhersage besagt, basierend auf der sächsischen

Smog-Verordnung, daß eine Inversion mit einer Untergrenze von höchstens 700m über Grund über einen Zeitraum von mindestens 24h vorliegt und eine mittlere Windgeschwindigkeit (stündliches 10min-Mittel) über einen Zeitraum von mindestens 24h im Mittel unter 3m/s herrscht.

Inversionen und somit auch austauscharme Wetterlagen treten im Herbst und Winter wesentlich häufiger auf als in den Sommermonaten und die Wahl der Meßzeitpunkte gestaltete sich somit in den Sommermonaten schwieriger. Aus diesem Grund wurden die Kriterien für die Auswahl der Meßzeiten in den Sommermonaten auf das Vorhandensein einer ausgeprägten Hochdruckwetterlage und geringe Windgeschwindigkeiten reduziert.

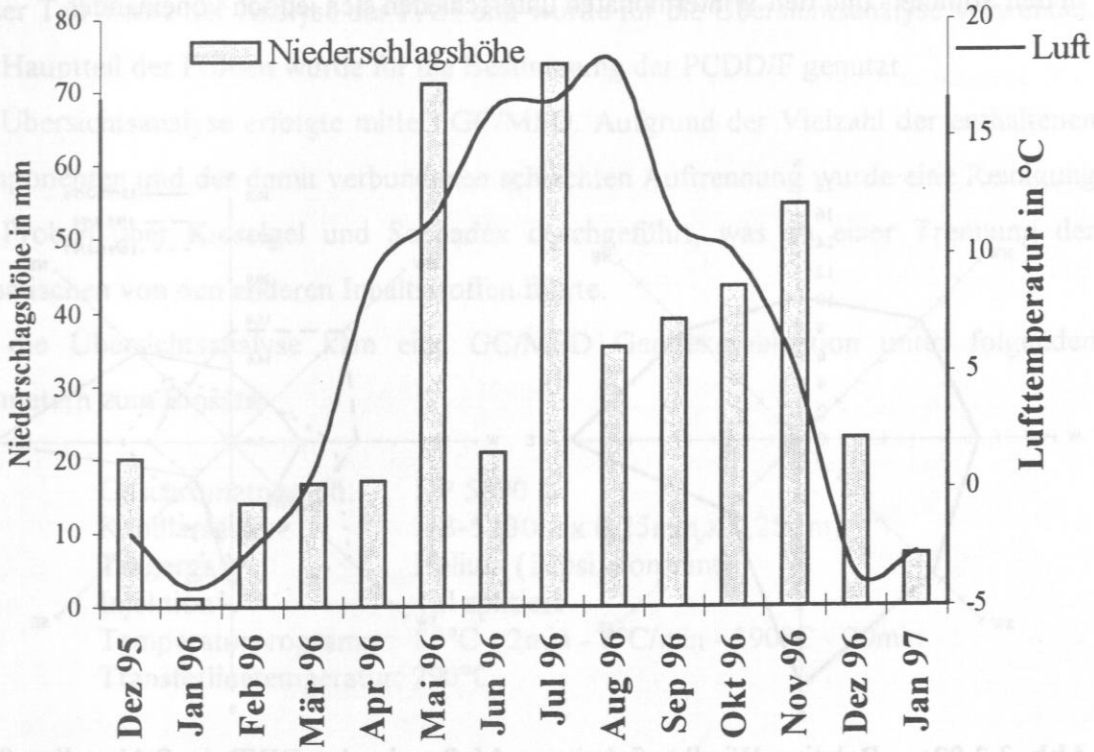


Abb. 3.2.01: Monatsmittel der Lufttemperatur und der Niederschlagshöhe am Meßpunkt des DWD in Schkeuditz

Für die Depositionsmessungen besitzen kurzzeitige meteorologische Episoden einen geringeren Einfluß, da die Deposition als integraler Eintrag über einen vergleichsweise langen Zeitraum bestimmt wird. Somit sind zur Charakterisierung der meteorologischen Verhältnisse Mittelwerte über größere Zeiträume geeigneter. Die verwendeten

Monatsmittelwerte für Wind, Niederschlag und Temperatur stammen von der Meßstelle des Deutschen Wetterdienstes in Schkeuditz. Die Werte für die mittlere Tagestemperatur und die Niederschlagshöhe sind in der Abbildung 3.2.01 dargestellt. Bei den Niederschlägen fallen der Jan.96 durch sehr geringe und die Monate Mai96 und Juli96 durch sehr hohe Werte auf, die alle deutlich von dem langjährigen Mittel an dieser Station abweichen. Die Herbstmonate sind durchweg durch hohe Niederschläge gekennzeichnet, die Wintermonate liegen alle unter dem langjährigen Mittel.

Eine Darstellung der Windverhältnisse ist in der Abbildung 3.2.02 zu sehen. Die Windgeschwindigkeiten waren während des Untersuchungszeitraumes relativ gering, Perioden absoluter Windstille traten jedoch nur sehr selten auf. Die bevorzugten Windrichtungen in den Sommer- und den Wintermonaten unterschieden sich jedoch voneinander.

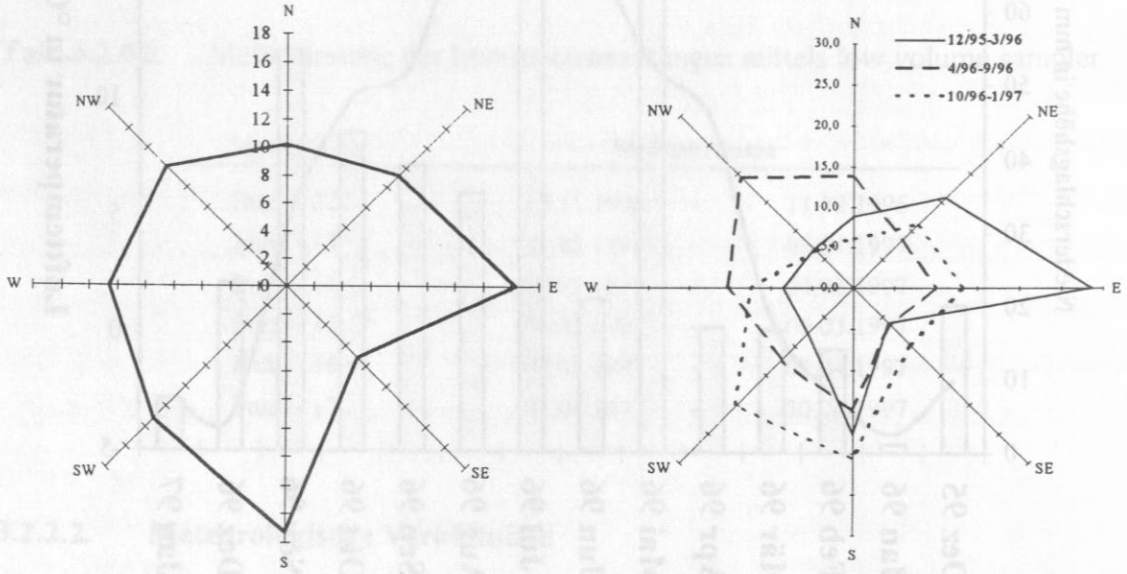


Abb. 3.2.02: Relative Windhäufigkeit am Meßpunkt des DWD in Schkeuditz (links für den Zeitraum 12.96-01.97, rechts jahreszeitliche Unterschiede)

3.2.2.3. Probenaufarbeitung und Analytik

3.2.2.3.1. Übersichtsanalyse

Die Extraktion der Probemedien der Immissionsproben, Glasfaserfilter und PU-Filter erfolgte im Soxhlet mit Toluol. Die Depositionsproben wurden filtriert, der Staub getrocknet und ebenfalls mit Toluol soxhletextrahiert. Die wässrige Phase der Depositionsproben wurde mittels Festphasenextraktion angereichert. Dieser Teil geht auf ein von HORSTMANN et al. (1993) angewendetes Verfahren für die PCDD/F-Bestimmung in Abwasserproben zurück. Von den so gewonnenen Extrakten wurden 10% abgenommen. Dieser Teil diente der Analyse der PAH und wurde für die Übersichtsanalyse verwendet. Der Hauptteil der Proben wurde für die Bestimmung der PCDD/F genutzt.

Die Übersichtsanalyse erfolgte mittels GC/MSD. Aufgrund der Vielzahl der enthaltenen Komponenten und der damit verbundenen schlechten Auftrennung wurde eine Reinigung der Proben über Kieselgel und Sephadex durchgeführt, was zu einer Trennung der aliphatischen von den anderen Inhaltsstoffen führte.

Für die Übersichtsanalyse kam eine GC/MSD Gerätekombination unter folgenden Parametern zum Einsatz:

Gaschromatograph:	HP 5890 II
Kapillarsäule:	DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25µm)
Trägergas:	Helium (14psi, konstant)
Injektion:	1µl splitless
Temperaturprogramm:	80°C - 2min - 8°C/min - 290°C - 20min
Transferlinetemperatur:	290°C

3.2.2.3.2. Bestimmung der PCDD/PCDF

Die Bestimmung der PCDD/F erfolgte in Anlehnung an die von FEIST et al. (1995) beschriebenen Verfahren der Probenvorbereitung und analytischen Bestimmungsmethode und soll deshalb nur in geraffter Form dargestellt werden.

Probenvorbereitung

Der Hauptteil der Probenextrakte wurde für die Quantifizierung der Gehalte an PCDD/F verwendet. Der für die PCDD/F-Analyse übliche interne Standard wurde den Proben vor der Extraktion zugegeben.

Die Extrakte wurden einem modifiziertem Clean-up unterzogen, das auf einer von HÖCKEL et al. (1995) publizierten Methode beruht. Die wesentlichen Unterschiede zu der früher von uns verwendeten Methode bestehen in einer Miniaturisierung der Aluminiumoxid- und der gemischten Kieselgelsäule, sowie dem Ersatz der toxikologisch bedenklichen Lösungsmittel Methylenchlorid durch Ethylacetat und n-Hexan durch n-Heptan. Gleichzeitig wird durch die geringeren Lösungsmittelmengen eine Verkürzung der Probenvorbereitungszeit erreicht. Den beiden Clean-up-Schritten, Aluminiumoxid- und gemischte Kieselgelsäule, geht eine Schwefelsäurebehandlung bei höheren Temperaturen voraus. Ein weiterer Trennschritt im Clean-up ist der über eine spezielle Kohle-Säule, die vor allem die ortho-substituierten PCB's, Schwefel, Fett und Fettsäuren und andere Störkomponenten abtrennen soll.

GC/HRMS

Die Quantifizierung erfolgte mittels Kopplung von Gaschromatographie und hochauflösender Massenspektrometrie. Eine RTX-2230 Trennphase wurde für die genauere Bestimmung der 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere eingesetzt. Die verwendeten Trennphasen DB-XLB und DB-5 dienten der Bestimmung der Homologengruppen. Die Bedingungen der gaschromatographischen Trennung und die wichtigsten massenspektrometrischen Parameter sind im folgenden zusammengestellt:

Gaschromatograph:	HP 5890 II
Trägergas:	Helium (konstant flow)
Injektion:	0,5µl cool on column
Transferlinetemperatur:	290°C
Kapillarsäulen:	DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25µm) 90°C - 0,5min - 15°C/min - 200°C - 4°C/min - 250°C - 2min

	DB-XLB (60m x 0,25mm x 0,25µm) 100°C - 0,5min - 5,4°C/min - 280°C - 1,6°C/min - 320°Cmin
	RTX-2330 (60m x 0,25mm x 0,25µm) 100°C - 0,5min - 17°C/min - 150°C - 8°C/min - 230°Cmin - 19min - 21°C/min - 255°C - 23min
Massenspektrometer:	Finnigan MAT 95 EI, 70eV 8.000-10.000 Auflösung Multiple Ion Detection

3.2.2.3.3. Bestimmung der PAH

Die Bestimmung der PAH gestaltete sich gegenüber der der PCDD/F wesentlich unkomplizierter. Aufgrund ihrer hohen Konzentrationen, sie gehörten zu den Hauptkomponenten in den Probenextrakten, konnte zum Teil auf eine Probenvorbereitung verzichtet werden. Von den Probenextrakten wurde ein Aliquot abgenommen und nach einem Lösungsmittelwechsel und einer Verdünnung analysiert. Für einige wenige Proben war eine eindeutige Auswertung aufgrund von Matrixeffekten nicht möglich. Dies betraf vor allem einige Proben der PU-Filter. Bei diesen Proben wurde ein weiteres Aliquot des Extraktes über eine Kieselgelsäule gereinigt und anschließend die PAH quantifiziert. Die zweiten Messungen führten zu deutlich verbesserten Ergebnissen.

Die analytische Bestimmung der PAH erfolgte mittels HPLC unter Verwendung eines wellenlängenprogrammierbaren Fluoreszenzdetektors. Somit ist die Zahl der meßbaren PAH auf die durch Fluoreszenzanregung bestimmbaren Vertreter beschränkt. Bei Naphthalin und Acenaphthen traten durch den Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zu Acetonitril zum Teil nicht reproduzierbare Verluste auf, so daß diese beiden Verbindungen in der Auswertung nicht berücksichtigt werden konnten.

Die Messungen wurden unter den nachfolgend aufgelisteten Bedingungen durchgeführt:

Gerätekombination:	HP 1050
Säule:	Vydac 201TP54

Temperatur:	23°C	
Fluß:	1,0ml/min	
Gradient:	0 - 3 min	60:40 H2O : ACN isokratisch
	3 - 27 min	60:40 - 100% ACN linear
	27 - 40 min	100% ACN isokratisch

3.2.2.4. Messung der BTEX

Zur Messung der BTEX-Komponenten an den Standorten Paulusschule und Burgstr./Gr. Brunnenstr. wurde ein mobiler Gaschromatograph HZ 1000 (Airmotec-GmbH) eingesetzt. Dieses Gerät ermöglicht es, im quasi-kontinuierlichen Betrieb unter Verwendung des im Meßwagen stationierten Batteriesatzes maximal 12h lang ununterbrochen zu messen und dabei beliebige Standorte anzufahren. Die in das Gerät integrierten Anreicherungsröhrchen werden mit der Luftmenge beaufschlagt, die notwendig ist, um die angereicherten Komponenten sicher nachweisen zu können. In der Regel werden 10min-Mittelwerte gebildet und die erforderlichen 0,5h-Mittelwerte durch drei aufeinanderfolgende Messungen gewonnen. Das Gerät enthält sechs auf einer Trommel angebrachte Anreicherungsröhrchen. Immer dann, wenn ein Röhrchen schnell aufgeheizt und die Komponenten über die Kapillarsäule geleitet werden, wird durch die eingebaute Pumpe die Luft über das nächste Röhrchen gesaugt, so daß zeitlich parallel zum Ausheizen eines Röhrchens und der nachfolgenden Analyse der BTEX-Komponenten die Anreicherung der organischen Komponenten auf einem zweiten Röhrchen vor sich geht. Die Adsorption wird mit Carbotrap vorgenommen, die Thermodesorption erfolgt innerhalb von 120-180s. Nach der Fokussierung auf einer gepackten Quarzglaskapillare erfolgt die Probeninjektion durch Aufheizen der Kapillare auf 350°C innerhalb weniger als 1s und die schnelle gaschromatographische Trennung mit einer DB-5-Kapillare (9,4m x 0,25mm i.D., Filmdicke 1,0µm). Dabei ist es möglich, die BTEX-Komponenten vom Spektrum der übrigen Verbindungen zu trennen. Es wird folgendes Temperaturprogramm gewählt: 40°C (1,5min)⇒20°C/min⇒120°C (1min).

3.2.3. Ergebnisse und Bewertung

3.2.3.1. Kurzzeitmessungen der Immission

3.2.3.1.1. Ergebnisse der Übersichtsanalyse

Von den beiden Proben des dritten Meßzyklusses (07.-09. Febr. 1996) wurde mittels GC/MS eine Übersichtsanalyse der Probenextrakte der Glasfaserfilter durchgeführt. Die Proben wurden ausgewählt, da während der Probenahme eine besonders stabile austauscharme Wetterlage herrschte und somit hohe Konzentrationen in der Atmosphäre zu erwarten waren. Die Ergebnisse der PCDD/F- und der PAH-Analyse bestätigten diese Erwartung.

Die Auswertung der Chromatogramme zeigte zwischen den beiden Standorten keine größeren qualitativen Unterschiede. Den Hauptteil der organischen Komponenten in den Extrakten bildeten aliphatische Verbindungen, überwiegend Alkane. Alkane in der Atmosphäre können biogenen oder anthropogenen Ursprungs sein. Entstanden sie infolge der Biogenese durch rezente Organismen, zeichnen sie sich durch eine starke Bevorzugung der Komponenten mit ungeradzahliger Kohlenstoffzahl aus. Eine ausgeglichene Kettenlängenverteilung, wie sie in den beiden Proben gefunden wurde, weist dagegen auf diagenetisch veränderte organische Materialien hin, wie sie in Kohlen und Ölen vorliegen. Das bedeutet, daß die in den beiden Proben gefundenen Alkane überwiegend aus Verbrennungsprozessen wie dem Hausbrand oder dem Kraftfahrzeugverkehr stammen.

Mit deutlich geringeren Konzentrationen, aber in ihrer Summe noch zu den Hauptkomponenten zu zählen, sind eine große Anzahl von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in beiden Proben nachzuweisen. Die dabei identifizierten Vertreter reichen von C3-Ring Aromaten, wie Anthracen, Phenanthren und Fluoren bis zu C6-Ring Aromaten, wie Indenopyren oder Benzoperylen. Die Zusammenstellung der Ergebnisse der Übersichtsanalyse ist in der Tabelle 3.2.03 erfolgt. Die Identifizierung allein anhand der Massenspektren ist innerhalb einer Gruppe von Verbindungen mit

gleicher Molmasse nicht möglich, so daß einige in der Übersicht nur als Gruppen aufgeführt sind.

Die Identifizierung der Verbindungen im Bereich der Neben- und Spurenkomponenten wurde durch die sehr hohe Anzahl an Verbindungen in den Proben und die damit verbundene schlechte Trennung sehr erschwert. Zu den identifizierten Verbindungen in diesem Bereich zählen vor allem alkylierte Verbindungen, wie die alkylierten Benzole, Naphthaline und alkylierte PAH. Auch Vertreter von partiell hydrierten PAH und Sauerstoff- und Schwefelheterocyclen konnten im Spurenbereich gefunden werden.

Eine Reinigung der Probenextrakte über Kieselgel und eine anschließende Trennung über Sephadex führten zu einer detaillierteren Bestimmung der aromatischen Verbindungen in den Proben.

Tab. 3.2.03: Ergebnisse der Übersichtsanalyse

polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe:		
3-Ring Aromaten:	Fluoren, Phenanthren, Anthracen	
4-Ring Aromaten:	Pyren, Fluoranthen, Chrysen	
	weitere 4-Ring Aromaten	
5-Ring Aromaten:	Benzo[ghi]fluoranthen	
	Benzofluoren, Benzo[e]pyren	
	weitere Verbindungen (MW 278 und 252)	
6-Ring Aromaten	Benzo[ghi]perylen, Indenopyren, u.a.	
alkylierte Aromaten:		
	Methylphenanthren/Anthracen	C_1- und C_2-Biphenyl
	methylierte 4-Ring Aromaten	
	C_1- bis C_4-Benzol	
	C_1- bis C_4-Naphthalen	
weitere Verbindungen:		
	Biphenyl	Dibenzofuran
	Binaphthalen	Benzidin
	Benz[de]anthracenon	Dibenzothiophen
	Benzonaphthofuran	
	Benzonaphthothiophen	
	Phenylnaphthalen	

3.2.3.1.2. Ergebnisse der PCDD/F-Messungen

Einen Schwerpunkt der Arbeiten zum zweiten Thema des Förderprojektes bildete die Quantifizierung der PCDD/F-Gehalte der Immissionsproben. Die Summenwerte der PCDD/F der gemessenen Proben sind in der Tabelle 3.2.04 zusammengestellt. Der komplette Datensatz der Meßwerte ist im Anhang in den Tabellen 6.2.01 und 6.2.02 enthalten.

Die Konzentrationen an PCDD/F zeigen mit Werten von unter 600fg/Nm^3 bis über 20.000fg/Nm^3 eine große Variabilität. Dies entspricht Konzentrationen zwischen 8fgiTE/Nm^3 und 380fgiTE/Nm^3. Die genauere Betrachtung der Ergebnisse läßt zwei Trends erkennen. Zum einen sind die Werte der Wintermonate um bis zu einer Größenordnung höher als die Werte der Sommermonate und zum anderen sind die Konzentrationen des Standortes Burgstr./Gr.Brunnenstr. immer höher als die des Standortes Paulusschule.

Da die Probenahme auf den worst-case ausgerichtet war, sind die hohen Werte der Wintermonate nicht repräsentativ für die Jahreszeit. Sie liegen deutlich über Monatsmittelwerten, die im Abschnitt 3.2.3.4.1 vorgestellt werden, oder Werten wie sie zum Beispiel bei Immissionsmessungen in Hessen (HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 1991, KÖNIG et al. 1993) gefunden wurden. Da die Immissionsmessungen in Halle nur kurzzeitige, meist nicht lang anhaltende Perioden austauscharmer Wetterlagen betreffen, können sie nicht für eine allgemeine Charakterisierung der Immissionssituation herangezogen werden. Da es bei diesen Wetterlagen aufgrund stabiler Luftschichtungen zu einer verringerten Verdünnung von Luftschadstoffen kommt, führt dies dazu, daß in Abhängigkeit von der lokalen Emissionssituation eine Erhöhung der Immissonskonzentrationen erfolgt. Die Immissionskonzentrationen in Halle liegen während der austauscharmen Wetterlagen jedoch in demselben Bereich, wie sie von THANNER und MOCHE (1995) bei Inversionswetterlagen in Graz gemessen wurden. Sie fanden im Stadtzentrum von Graz Konzentrationen zwischen 140fgiTE/m^3 und 420fgiTE/m^3, Werte, die - wie die Autoren meinen - auch in Ballungsgebieten in Deutschland zu erwarten sind. Als Hauptquelle wird von ihnen nach einer Detailauswertung der Hausbrand angesehen.

Tab. 3.2.04: PCDD/F-Konzentrationen in den Immissionsproben der Kurzzeitmessungen an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr., Paulusschule und Dübener Heide

Messung	Standort Paulusschule		Standort Burgstraße	
	Summe PCDD/F	iTE-Wert	Summe PCDD/F	iTE-Wert
1	9241 fg/Nm³	147 fg iTE/Nm³	11388 fg/Nm³	185 fg iTE/Nm³
2	18183 fg/Nm³	321 fg iTE/Nm³	keine Probenahme	
3	18856 fg/Nm³	289 fg iTE/Nm³	21143 fg/Nm³	380 fg iTE/Nm³
4	8501 fg/Nm³	147 fg iTE/Nm³	9886 fg/Nm³	183 fg iTE/Nm³
5	keine Probenahme		4716 fg/Nm³	77 fg iTE/Nm³
6	-	-	8893 fg/Nm³	148 fg iTE/Nm³
7	-	-	1274 fg/Nm³	28 fg iTE/Nm³
9	-	-	1057 fg/Nm³	24 fg iTE/Nm³
10	675 fg/Nm³	18 fg iTE/Nm³	1230 fg/Nm³	23 fg iTE/Nm³
11	-	-	8243 fg/Nm³	226 fg iTE/Nm³
12	5379 fg/Nm³	121 fg iTE/Nm³	7304 fg/Nm³	220 fg iTE/Nm³
13	5504 fg/Nm³	138 fg iTE/Nm³	6278 fg/Nm³	162 fg iTE/Nm³
	Standort Dübener Heide			
11	1383 fg/Nm³	33 fg iTE/Nm³		
13	2170 fg/Nm³	42 fg iTE/Nm³		

Die beiden Vergleichswerte vom Standort in der Dübener Heide, zwei Wintermessungen weisen im Vergleich zu den Hallenser Werten sehr niedrige Konzentrationen auf. Mit 33fgiTE/Nm³ und 42fgiTE/Nm³ liegen sie deutlich unter den Immissionskonzentrationen in Halle und verdeutlichen so den Einfluß lokaler winteraktiver Quellen bei Inversionswetterlagen auf die Immissionssituation in einem Stadtgebiet.

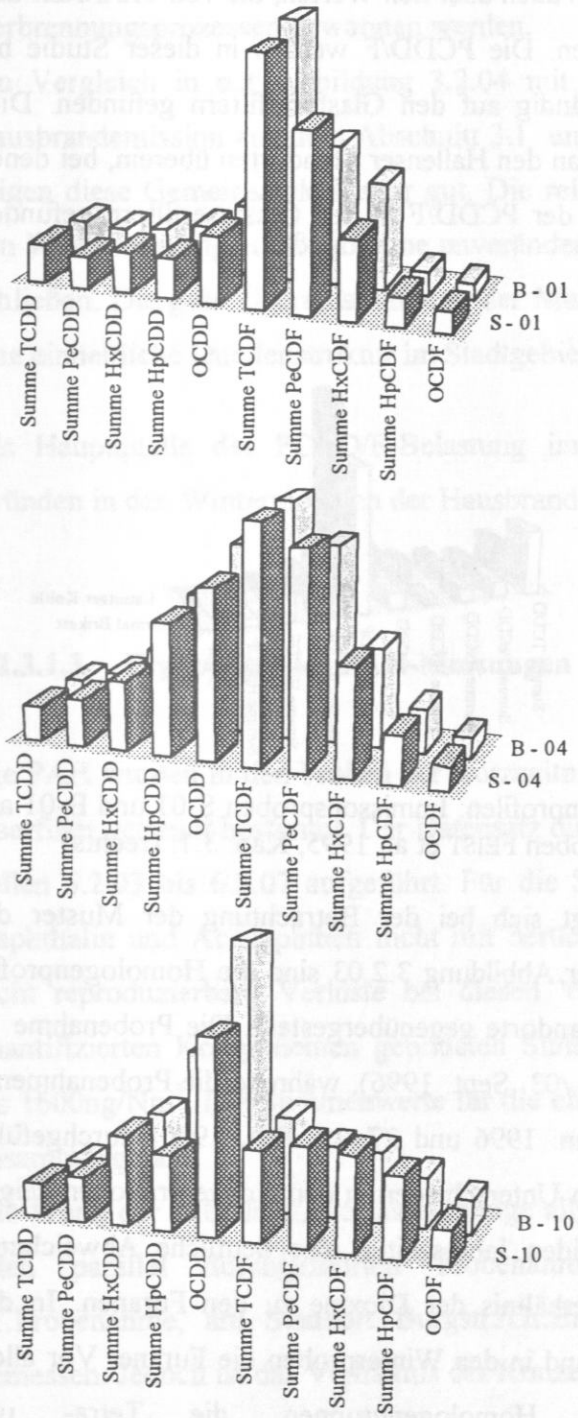


Abb. 3.2.03: Homologenprofile der Messungen 1,3 und 10 von beiden Standorten in Halle

Verschiedene Autoren wie z.B. KAUPP et al. (1994) und KUROKAWA et al. (1996) untersuchten die Verteilung der PCDD/F auf die Gas- und Partikelphase in der Atmosphäre, bzw. die Verteilung in Abhängigkeit von der Partikelgröße. So fanden KAUPP et al. (1994) 90% der PCDD/F an Partikeln kleiner 1,35µm, wobei die Homologenprofile aller Größenfraktionen gleiche Merkmale aufwiesen. KUROKAWA et al. (1996) untersuchten die Verteilung zwischen Glasfaserfilter und PU-Filter und fanden im Winter über 95% und im Sommer bis zu 75% der PCDD/F im Glasfaserfilter. Diese Verteilungen sind nicht konstant, sondern sind von einer Reihe von Parametern abhängig, wie zum Beispiel den meteorologischen Verhältnissen oder dem Staubgehalt der Atmosphäre. Die Staubgehalte lagen bei den Untersuchungen von KAUPP et al. (1994) zwischen 30µg/Nm^3 und 47µg/Nm^3, bei den Immissionsmessungen in Halle lagen die Werte deutlich darüber. Sie betrugen an beiden Standorten im Sommer 50µg/Nm^3 bis 200µg/Nm^3 und im

Winter bis 330µg/Nm³. Diese Werte liegen auch über den Werten, die von THANNER und MOCHE (1995) in Graz gemessen wurden. Die PCDD/F werden in dieser Studie bei hohen Immissionsbelastungen fast vollständig auf den Glasfaserfiltern gefunden. Dies stimmt mit den gemessenen Verteilungen an den Hallenser Standorten überein, bei denen in den Wintermessungen weit über 90% der PCDD/F in den Glasfaserfiltern gefunden wurden.

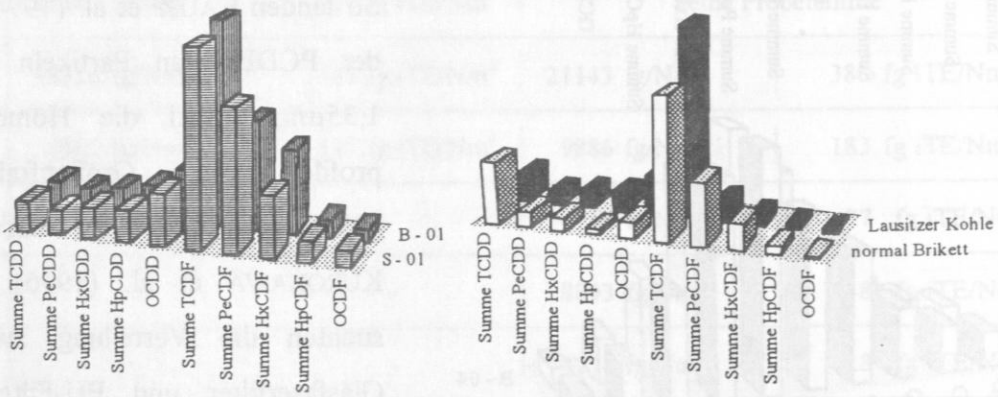


Abb. 3.2.04: Vergleich von Homologenprofilen: Immissonsproben S-01 und B-01 aus Halle (links), Emissionproben FEIST et al. 1995, Kap. 3.1. (rechts)

Ein weiteres interessantes Resultat zeigt sich bei der Betrachtung der Muster der PCDD/F in den Immissionsproben. In der Abbildung 3.2.03 sind die Homologenprofile der 1., 4. und 10. Probenahme beider Standorte gegenübergestellt. Die Probenahme 10 erfolgte im Sommer (29./30.Aug. und 02./03. Sept. 1996), während die Probenahmen 1 und 4 in den Wintermonaten (22.-24. Jan. 1996 und 27.-29. Feb. 1996) durchgeführt wurden. Neben den bereits beschriebenen Unterschieden in den Konzentrationen zeigen die Homologenprofile zwischen den beiden Jahreszeiten eine deutliche Abweichung. Diese äußert sich vor allem in dem Verhältnis der Dioxine zu den Furanen. In den Sommerproben dominieren die Dioxine und in den Winterproben die Furane. Vor allem die Anteile der niederchlorierten Homologengruppen, die Tetra- und Pentachlordibenzofurane, nehmen in den Profilen der Winterproben stark zu, während in den Profilen der Sommerproben die höherchlorierten Dioxine (OCDD und HpCDD) dominieren. Das Homologenprofil der 1. Probenahme, als Vertreter der Winterproben,

besitzt eine sehr gute Übereinstimmung mit Profilen, die in Emissionsproben von Verbrennungsprozessen gewonnen werden.

Ein Vergleich in der Abbildung 3.2.04 mit Beispielen von Homologenprofilen der Hausbrandemission aus dem Abschnitt 3.1. und früheren Untersuchungen (FEIST et al.) zeigen diese Gemeinsamkeit sehr gut. Die relative Konstanz der Homologenprofile in den Wintermessungen läßt auf eine unveränderte Emissionssituation in dieser Jahreszeit schließen. Die gute Übereinstimmung der Muster an den beiden Standorten deutet auf eine einheitliche Quellenstruktur im Stadtgebiet hin.

Als Hauptquelle der PCDD/F-Belastung im Stadtgebiet von Halle ist aus diesen Gründen in den Wintermonaten der Hausbrand (Kleinfeuerungsanlagen) anzunehmen.

3.2.3.1.3. Ergebnisse der PAH-Messungen

Die PAH wurden in den Proben der Kurzzeitmessungen für die PU-Filter und die Glasfaserfilter getrennt bestimmt. Der Datensatz dieser Messungen ist im Anhang in den Tabellen 6.2.03 bis 6.2.07 aufgeführt. Für die Summenwerte wurden die Komponenten Naphthalin und Acenaphthen nicht mit berücksichtigt, da bei der Probenvorbereitung nicht reproduzierbare Verluste bei diesen Verbindungen auftraten. Die aus den 13 quantifizierten Komponenten gebildeten Summenwerte variieren zwischen 40ng/Nm^3 bis 1600ng/Nm^3. Die Summenwerte für die einzelnen Proben sind in der Tabelle 3.2.05 zusammengefaßt.

Die Werte der Tabelle 3.2.05 lassen einige allgemeine Trends erkennen. So wurden bei allen parallel durchgeführten Probenahmen, mit einer Ausnahme bei der 11.Probenahme, am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. die höheren Konzentrationen gemessen. Jedoch ist das Verhältnis der Konzentrationen an den beiden Standorten nicht konstant. In den Messungen der Sommermonate lagen die Konzentrationen am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. ca. 4 bis 5 mal über denen des Standortes Paulusschule, in den Wintermonaten waren sie dagegen maximal doppelt so hoch. Da die Messungen immer zeitgleich durchgeführt wurden, kann dieser Effekt nur durch die Einflüsse einer sich

Tab. 3.2.05: PAH-Konzentrationen der Kurzzeitmessungen an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule (Angaben in ng/Nm^3)

Messung Nr.		Standort Paulusschule	Standort Burgst./Gr. Brunnenstr.	Verhältnis Burgstraße-Paulusschule
1	Glasfaserfilter	175	466	2,7
	PU-Filter	keine Messung		
	Summe			
3	Glasfaserfilter	366	593	1,6
	PU-Filter	173	358	2,1
	Summe	539	951	1,8
4	Glasfaserfilter			
	PU-Filter	115	225	2,0
	Summe			
5	Glasfaserfilter	keine	455	-
	PU-Filter	Probe	2230	-
	Summe		2685	-
6	Glasfaserfilter	113	77	0,7
	PU-Filter	120	180	1,5
	Summe	232	257	1,1
7	Glasfaserfilter	3	77	25,2
	PU-Filter	82	300	3,7
	Summe	85	377	4,5
8	Glasfaserfilter	keine	17	-
	PU-Filter	Probe	339	-
	Summe		356	-
9	Glasfaserfilter	4	36	8,9
	PU-Filter	135	660	4,9
	Summe	139	696	5,0
10	Glasfaserfilter	5	51	9,9
	PU-Filter	166	512	3,1
	Summe	171	562	3,3
11	Glasfaserfilter	40	65	1,6
	PU-Filter	372	299	0,8
	Summe	413	364	0,9
12	Glasfaserfilter	742	1451	2,0
	PU-Filter	212	446	2,1
	Summe	954	1897	2,0
13	Glasfaserfilter	124	229	1,8
	PU-Filter	213	555	2,6
	Summe	337	784	2,3

verändernden Quellenstruktur an den beiden Standorten erklärt werden. Gemeinsam ist an beiden Standorten eine Zunahme der Immissionskonzentrationen in den Wintermonaten zu beobachten. Beide Effekte lassen sich recht gut mit den zwei Quellen interpretieren, die für die Immissonssituation die größte Bedeutung besitzen. Zum einen sind da die Emissionen des Kraftfahrzeugverkehrs, die an dem Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. sich deutlicher in den Immissionswerten widerspiegeln und somit die höheren Werte an diesem Meßpunkt erklären. Die Emissionen des Hausbrandes, als einer winteraktiven Quelle, die großen Einfluß auf die Luftbelastung besitzt, kann den Anstieg der Konzentrationen in den Wintermonaten erklären. Der Einfluß dieser Quelle sollte an beiden Standorten in etwa gleich sein, was die Veränderung in dem Verhältnis der gemessenen Konzentrationen an den beiden Standorten im Winter gegenüber den Sommermessungen erklären kann.

Die PAH's verteilen sich aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Eigenschaften, bedingt durch die große Variationsbreite im Molekulargewicht und somit auch im Dampfdruck, auf Glasfaser- und PU-Filter sehr unterschiedlich. Während die höher kondensierten PAH quantitativ auf dem Glasfaserfilter gefunden werden, befinden die nieder kondensierten sich bevorzugt im PU-Filter. Dies zeigen auch die hier vorgestellten Ergebnisse. Von Fluoren bis Pyren werden die Komponenten in den Sommermonaten bevorzugt in den PU-Filtern gefunden, in den Wintermonaten nimmt der Anteil, vor allem bei Anthracen, Fluoranthen und Pyren ab. Die Komponenten Benzo[a]anthracen bis Benzo(g,h,i)perylen liegen dagegen ausschließlich im Glasfaserfilter vor. Die gefundene Verteilung für die einzelnen Komponenten ist für zwei Proben, bei denen die beiden PU-Filter getrennt extrahiert wurden, in der Tabelle 3.2.06 zusammengestellt. Dabei handelt es sich um eine Sommer- und eine Winterprobe.

Die Ergebnisse in der Tabelle 3.2.06 zeigen jedoch, daß das Verhältnis der PAH im Glasfaserfilter zu den PAH im PU-Filter in den Sommer- und Wintermonaten nicht gleich ist. Eine Abhängigkeit dieser Verteilung von der Umgebungstemperatur und dem Staubgehalt der Atmosphäre wird unter anderem von SUBRAMANYAM et al. (1994) berichtet. Auch eine Zunahme der partikelgebunden vorliegenden PAH in Nähe der

Tab. 3.2.06: Verteilung der PAH auf Glasfaserfilter und PU-Filter am Beispiel der Immissionsmessungen 2-Paulusschule und 8-Burgstr./Gr.Brunnenstr.

2. Probe vom Standort Paulusschule

Angaben in ng/Nm³	Glasfaser-filter	oberer PU-Filter	unterer PU-Filter	im Glasfaser-filter gefundener Anteil	im unteren PU-Filter gefundener Anteil
Fluoren	0,7	16,0	n.d.	4,2 %	0,0 %
Phenanthren	28,7	81,6	1,2	25,8 %	1,1 %
Anthracen	30,2	12,0	0,2	71,3 %	0,4 %
Fluoranthen	73,5	12,7	0,0	85,2 %	0,0 %
Pyren	69,4	8,1	0,3	89,3 %	0,4 %
Benzo(a)anthracen	14,8	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %
Chrysen	34,7	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %
Benzo(b)fl.anthen	24,6	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %
Benzo(k)fl.anthen	10,6	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %
Benzo(a)pyren	22,7	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %
Dibenz(a,h)anthracen	1,8	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %
Benzo(g,h,i)perylen	17,1	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %
Indeno(1,2,3)pyren	19,2	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %

8. Probe vom Standort Burgstraße

Angaben in ng/Nm³	Glasfaser-filter	oberer PU-Filter	unterer PU-Filter	im Glasfaser-filter gefundener Anteil	im unteren PU-Filter gefundener Anteil
Fluoren	0,0	110,1	62,1	0,0 %	28,2 %
Phenanthren	2,0	535,8	91,5	0,3 %	8,5 %
Anthracen	0,2	42,5	n.d.	0,6 %	0,0 %
Fluoranthen	2,8	121,0	n.d.	2,3 %	0,0 %
Pyren	3,5	115,8	n.d.	2,9 %	0,0 %
Benzo(a)anthracen	1,4	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %
Chrysen	1,4	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %
Benzo(b)fl.anthen	1,2	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %
Benzo(k)fl.anthen	0,6	4,7	n.d.	10,5 %	0,0 %
Benzo(a)pyren	1,1	25,7	29,1	1,9 %	55,3 %
Dibenz(a,h)anthracen	1,3	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %
Benzo(g,h,i)perylen	1,5	n.d.	n.d.	100,0 %	0,0 %

Emittenten wurde beobachtet. Zum anderen lassen die Werte erkennen, daß die im Glasfaserfilter gemessenen PAH am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. in den Sommermonaten im Verhältnis zu den Werten des Standort Paulusschule deutlich mehr zunehmen als die PAH im PU-Filter. Gemeinsam mit den Konzentrationsunterschieden

an den beiden Standorten lassen die Werte so deutlich den Einfluß des Kraftfahrzeugverkehrs am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. erkennen.

Diese Unterschiede der Verteilung der Summe der gemessenen PAH zeigen sich auch in einer Betrachtung der einzelnen Komponenten. In der Abbildung 3.2.05 sind die Verteilungen der Komponenten an beiden Standorten für eine Sommer- und eine Wintermessung dargestellt. Die Profile der PAH der PU-Filter stimmen von beiden Standorten recht gut überein, auch bestehen zwischen den PAH-Profilen beider Probenahmen keine größeren Unterschiede. Ganz anders ist dagegen das Bild der PAH-Profile der Glasfaserfilter. Die Profile der Winterproben zeigen ein recht hohes Maß an Übereinstimmung, in den Sommerproben dagegen treten gravierende Unterschiede auf. Da die Probenahme immer zeitlich parallel erfolgte, können größere Unterschiede nicht auf äußere Einflüsse zurückgeführt werden, sondern spiegeln Einflüsse unterschiedlicher lokaler Emittenten wider. Dieser unterschiedliche Einfluß an den beiden Standorten in den Sommermonaten ist der des Kraftfahrzeugverkehrs.

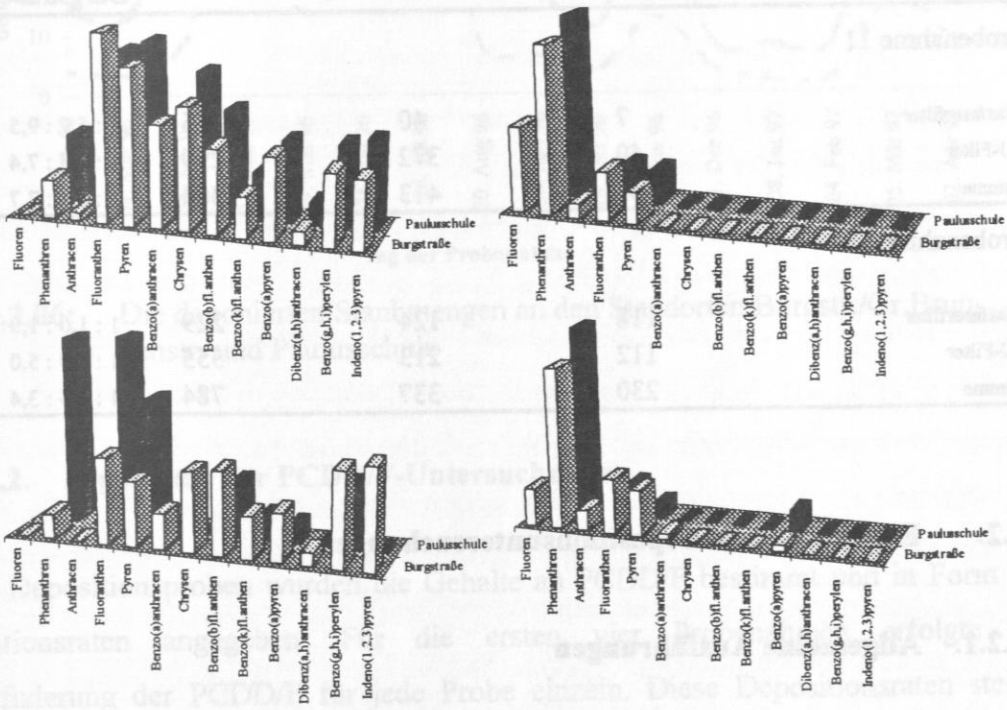


Abb. 3.2.05: Verteilung der PAH auf Glasfaser- und PU-Filter einer Winter- (oben) und einer Sommermessung (unten)

Ein Vergleich der Immissionswerte aus dem Stadtgebiet von Halle mit dem Standort in der Dübener Heide ist für die Probenahmen 11 (14. - 16.Okt.1996) und 13 (08. - 10.Jan.1997) möglich. Die Ergebnisse dieser beiden Probenahmen sind in der Tabelle 3.2.07 zusammengefaßt. Der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang in der Tabelle 6.2.07. Die Konzentrationen sind mit 47ng/Nm^3 und 230ng/Nm^3 recht unterschiedlich. Die parallel im Stadtgebiet gemessenen Konzentrationen liegen 8 bzw. 3 mal über diesen Werten. Der relativ hohe Wert des Meßpunktes in der Dübener Heide vom Januar ist sicher auf die herrschenden meteorologischen Bedingungen zurückzuführen, während der Wert im Oktober in einer Größenordnung liegt, wie sie am Standort Paulusschule in den Sommermonaten gemessen wurden.

Tab. 3.2.07: PAH-Konzentrationen der Kurzzeitmessungen am Standort in der Dübener Heide (Angaben in ng/Nm^3)

	Standort Dübener Heide	Standort Paulusschule	Standort Burgst./Gr. Brunnenstr.	Verhältnis Dübener Heide-Paulusschule-Burgstraße
Probenahme 11				
Glasfaserfilter	7	40	65	1 : 5,9 : 9,5
PU-Filter	40	372	299	1 : 9,3 : 7,4
Summe	47	413	364	1 : 8,8 : 7,7
Probenahme 13				
Glasfaserfilter	118	124	229	1 : 1,0 : 1,9
PU-Filter	112	213	555	1 : 1,9 : 5,0
Summe	230	337	784	1 : 1,5 : 3,4

3.2.3.2. Ergebnisse der Depositionsuntersuchungen

3.2.3.2.1. Allgemeine Ausführungen

Der in den Depositionssammlern aufgefangene Staub wurde nach dem Abfiltrieren der wässrigen Phase ausgewogen und so die deponierte Staubmenge an den Standorten bestimmt. Diese schwankten zwischen 0,1g und 2,7g pro Probe, was einer Depositionsrate

von 33mg/m²d bis über 600mg/m²d entspricht. Allgemein kann festgestellt werden, daß mit zwei Ausnahmen immer am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. die höheren Staubmengen deponiert wurden. Der zeitliche Verlauf der Depositionsrate ist in der Abbildung 3.2.06 dargestellt. Sie zeigt, daß die höchsten Depositionen im Frühjahr und Sommer festgestellt wurden. Dabei fallen die Proben mit den hohen Depositionsraten in die Zeiträume mit den größten Niederschlagsereignissen. Die sehr hohen Werte im Frühjahr 97 am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. stehen sicher in Zusammenhang mit Abrißarbeiten in der Nähe des Standortes.

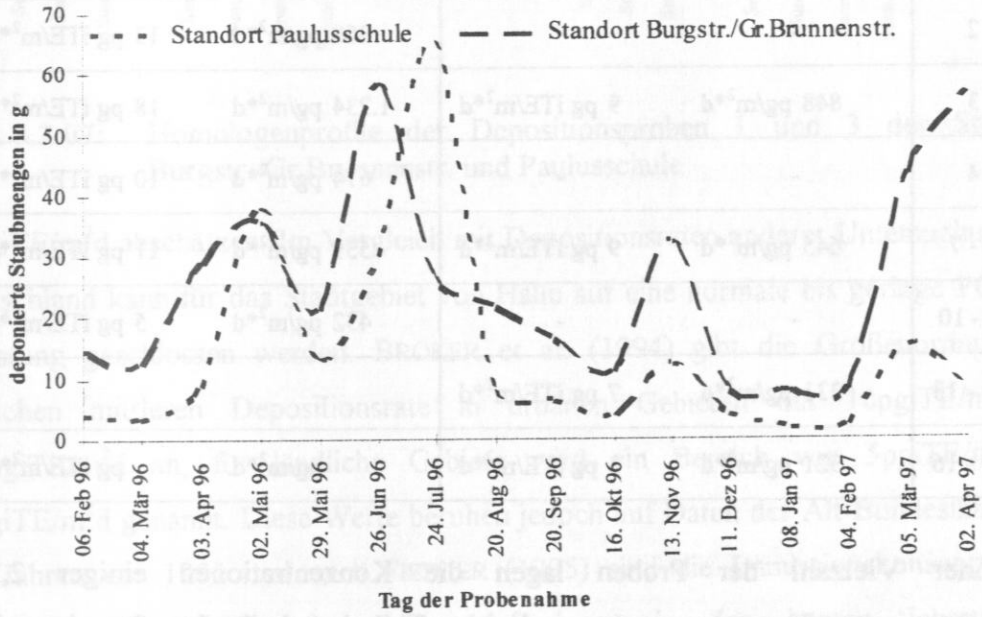


Abb. 3.2.06: Die deponierten Staubmengen an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule

3.2.3.2.2. Ergebnisse der PCDD/F-Untersuchungen

In den Depositionsproben wurden die Gehalte an PCDD/F bestimmt und in Form der Depositionsraten angegeben. Für die ersten vier Probenahmen erfolgte die Quantifizierung der PCDD/F für jede Probe einzeln. Diese Depositionsraten stellen somit Mittelwerte über je vier Wochen dar. Für alle weiteren Proben wurden die Probenextrakte dreier aufeinanderfolgener Probenahmen vereinigt und gemeinsam auf PCDD/F analysiert. Diese Werte repräsentieren somit Mittelwerte über 16 Wochen.

Eine Zusammenstellung der Depositionsraten für die beiden Standorte ist in der Tabelle 3.2.08 zu sehen.

Tab. 3.2.08: PCDD/F-Depositionsraten an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule

Proben Nr.	Standort Paulusschule		Standort Burgstraße	
	Summe PCDD/F	iTE-Wert	Summe PCDD/F	iTE-Wert
1	612 pg/m²*d	7 pg iTE/m²*d	831 pg/m²*d	9 pg iTE/m²*d
2	-	-	868 pg/m²*d	13 pg iTE/m²*d
3	848 pg/m²*d	9 pg iTE/m²*d	1.234 pg/m²*d	18 pg iTE/m²*d
4	-	-	674 pg/m²*d	10 pg iTE/m²*d
5 - 7	645 pg/m²*d	9 pg iTE/m²*d	559 pg/m²*d	11 pg iTE/m²*d
8 - 10	-	-	432 pg/m²*d	5 pg iTE/m²*d
11 - 13	331 pg/m²*d	7 pg iTE/m²*d	-	-
14 - 16	321 pg/m²*d	3 pg iTE/m²*d	pg/m²*d	pg iTE/m²*d

Bei einer Vielzahl der Proben lagen die Konzentrationen einiger 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere nahe und zum Teil unterhalb des für eine sichere Quantifizierung notwendigen Signal/Rausch-Verhältnisses von 3:1. Zur Abschätzung des iTE-Wertes, als Maß für das Gefährdungspotential, wurden diese Kongenere dennoch berücksichtigt. Somit stellen die iTE-Werte in der Tabelle 3.2.08, vor allem für die Sommermessungen, eher eine Obergrenze der Belastung dar. In den Tabellen 6.2.08a und 6.2.08b im Anhang sind die Meßwerte im einzelnen zusammengestellt.

Die Depositionsraten unterscheiden sich an den beiden Standorten nur geringfügig, wobei am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. leicht höhere Werte gemessen wurden. Mit Werten von 3pgiTE/m²d bis 9pgiTE/m²d am Standort Paulusschule und Werten von 5pgiTE/m²d bis 11pgiTE/m²d am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. sind die Depositionsraten relativ gering. Am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr., für den der größere Datensatz vorliegt, läßt sich eine mittlere jährliche Depositionsrate von

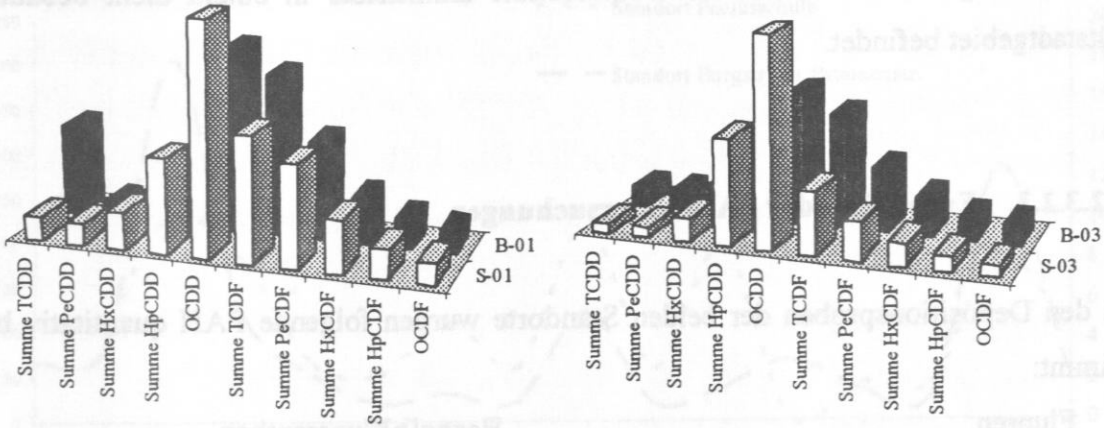


Abb. 3.2.07: Homologenprofile der Depositionsproben 1 und 3 der Standorte Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule

10pgiTE/m^{2}d abschätzen. Im Vergleich mit Depositionsraten anderer Untersuchungen in Deutschland kann für das Stadtgebiet von Halle auf eine normale bis geringe PCDD/F-Belastung geschlossen werden. BRÖKER et al. (1994) gibt die Größenordnung der jährlichen mittleren Depositionsrate in urbanen Gebieten mit 10pgiTE/m^{2}d bis 100pgiTE/m^{2}d an, für ländliche Gebiete wird ein Bereich von 5pgiTE/m^{2}d bis 20pgiTE/m^{2}d genannt. Diese Werte beruhen jedoch auf Daten der Alt-Bundesländer aus den Jahren vor 1992 und nach FIEDLER (1995) sind die Immissionskonzentrationen aufgrund von emissionsmindernden Maßnahmen in den letzten Jahren stark zurückgegangen, so daß heute auch die Depositionsraten in urbanen Gebieten geringer ausfallen werden. Die Depositionswerte für zwei Luftmeßstationen in Hessen (FIEDLER 1995) weisen für einen ländlichen Standort mit wenig Industrie einen Jahresmittelwert von 6pgiTE/m^{2}d und für einen die Hintergrundbelastung repräsentierenden Meßpunkt einen Jahresmittelwert von 2,4pgiTE/m^{2}d auf. Verglichen mit diesen Zahlen weisen die Hallenser Werte immer noch auf eine geringe Luftbelastung mit PCDD/F hin.

Die Homologenprofile der PCDD/F in den Depositionsproben besitzen an beiden Standorten das gleiche Aussehen. In der Abbildung 3.2.07 sind für zwei Proben (1. und 3. Probenahme) die entsprechenden Homologenprofile dargestellt. Eine leichte Verschiebung des PCDD/PCDF-Verhältnisses zugunsten der PCDF ist am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. in den Proben der Wintermonate zu erkennen. Dies kann auf

den direkteren Einfluß der lokalen Emittenden zurückgeführt werden, da dieser Standort sich im Gegensatz zum Standort Paulusschule unmittelbar in einem dicht bebauten Altstadtgebiet befindet.

3.2.3.2.3. Ergebnisse der PAH-Untersuchungen

In den Depositionsproben der beiden Standorte wurden folgende PAH quantitativ bestimmt:

Fluoren	Benzo[b]fluoaranthen
Phenanthren	Benzo[k]fluoaranthen
Anthracen	Benzo[a]pyren
Fluoranthen	Dibenzo[a,h]anthracen
Pyren	Benzo[g,h,i]perylen
Benzo[a]anthracen	Indeno[1,2,3]pyren
Chrysen	

Tab. 3.2.09: PAH-Depositionsraten an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule (Angaben in ng/m^{2}d)

Probe Nr.	Standort Paulusschule	Standort Burgstraße	Verhältnis Paulusschule-Burgstraße
1	5,0	66,1	13,3
2	5,0	76,3	15,3
3	10,3	4046,5	394,5
4	8,1	120,0	14,9
5	2,9	52,5	18,1
6	2,2	17,1	7,6
7	5,0	28,6	5,8
8	2,6	19,9	7,7
9	9,6	120,0	12,5
10	2,5	17,4	6,9
11	8,6	34,9	4,0
12	-	66,6	-
13	1,8	33,5	18,9
14	1,7	23,4	13,7
15	8,0	282,8	35,4
16	4,4	54,3	12,4

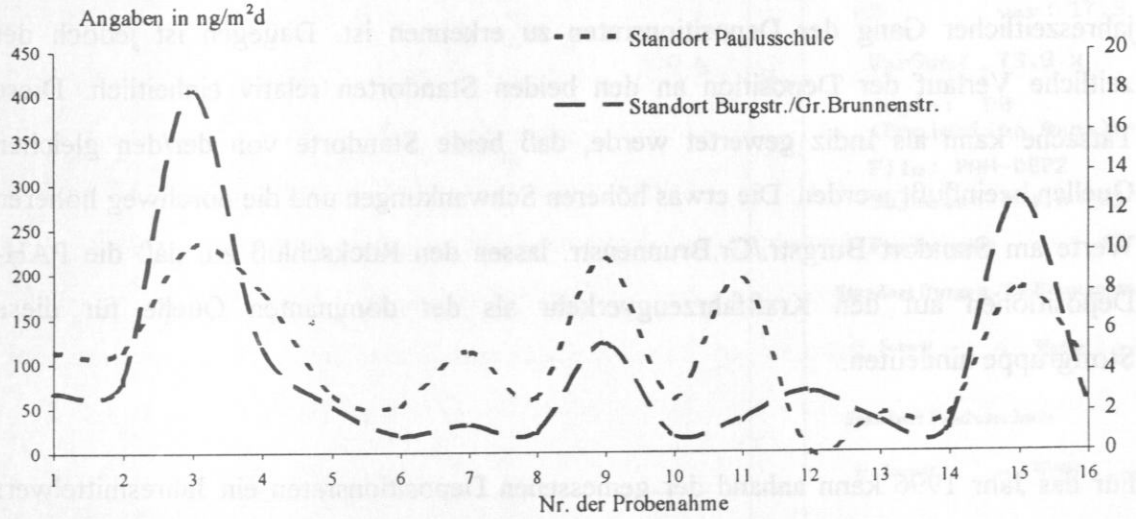


Abb. 3.2.08: PAH-Depositionsraten an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule (Wert der Probe Burgstr./Gr.Brunnenstr.-3 mit 1/10 dargestellt)

Die Summen dieser PAH sind in Form der Depositionsrate für die beiden untersuchten Standorte in der Tabelle 3.2.09 aufgeführt. Die Werte für die einzelnen Komponenten können den Tabellen 6.2.09 bis 6.2.12 im Anhang entnommen werden.

Die Depositionsraten unterscheiden sich an den beiden Standorten deutlich voneinander. Der Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. zeigt bei allen Messungen stets die höheren Werte. Während am Standort Paulusschule Depositionsraten zwischen ca. 2 ng/m²d bis 10ng/m²d gemessen wurden, lagen die Werte am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. zwischen 17 ng/m²d und 282 ng/m²d. Der Wert vom Febr.96 (Messung B-03) fällt mit über 400 ng/m²d deutlich aus diesem Rahmen heraus. Trotz der großen Schwankung der Depositionsraten an den einzelnen Standorten ist der Unterschied zwischen den beiden Standorten relativ konstant. Am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. wurde in den Monaten Jan.96 bis Mai96 mehr als das 10fache (13 bis 18, mit Ausnahme der 3.Probenahme) der Werte vom Standort Paulusschule gemessen. In den Monaten Juni96 bis Oktober96 ging das Verhältnis auf Werte unter 10 (4 bis 8) zurück und lag in den Monaten Jan.97 bis März97 wieder über 10 (12 bis 35). Die grafische Darstellung des jahreszeitlichen Verlaufes der Depositionsraten ist in der Abbildung 3.2.08 zu sehen, wobei die Werte des Standortes Paulusschule der besseren Anschaulichkeit wegen in einem anderem

Maßstab dargestellt sind. Die Abbildung zeigt recht gut, daß an beiden Standorten kein jahreszeitlicher Gang der Depositionsraten zu erkennen ist. Dagegen ist jedoch der zeitliche Verlauf der Deposition an den beiden Standorten relativ einheitlich. Diese Tatsache kann als Indiz gewertet werde, daß beide Standorte von der/den gleichen Quellen beeinflußt werden. Die etwas höheren Schwankungen und die durchweg höheren Werte am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. lassen den Rückschluß zu, daß die PAH-Depositionen auf den Kraftfahrzeugverkehr als der dominanten Quelle für diese Stoffgruppe hindeuten.

Für das Jahr 1996 kann anhand der gemessenen Depositionsraten ein Jahresmittelwert für die deponierte PAH-Menge bestimmt werden. Für die Berechnung wurden die Werte der Probenahmen 01 bis 13 herangezogen, unter Auslassung des extrem hohen Wertes am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. bei der 3.Probenahme. Aus diesen Werten ergibt sich eine mittlere Depositionsrate am Standort Paulusschule von 5.300pg/m^{2}d und am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. von 54.400 pg/m^{2}d. Das entspricht einer deponierten Menge an PAH von 2µg/m^2 bzw. 20µg/m^2 im Jahr.

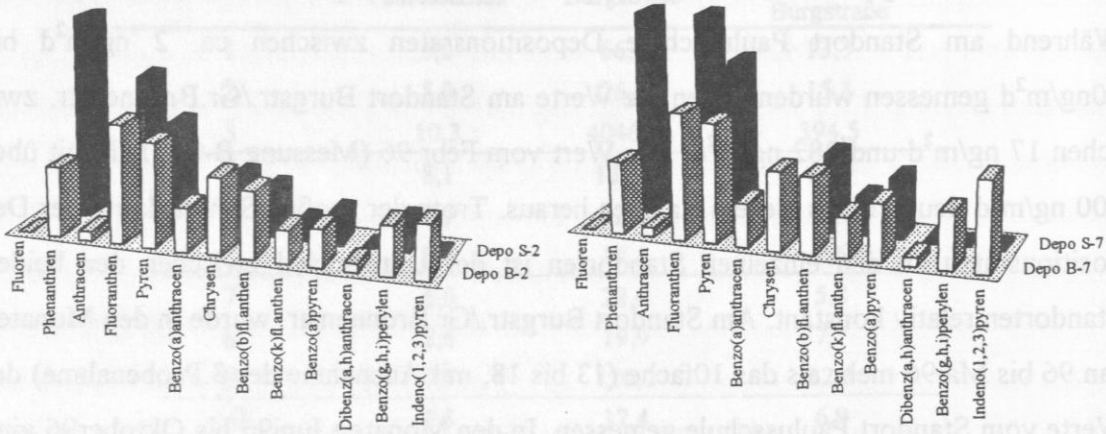


Abb. 3.2.09: PAH-Profile von je zwei Depositionsproben Winter (links) und Sommer (rechts)

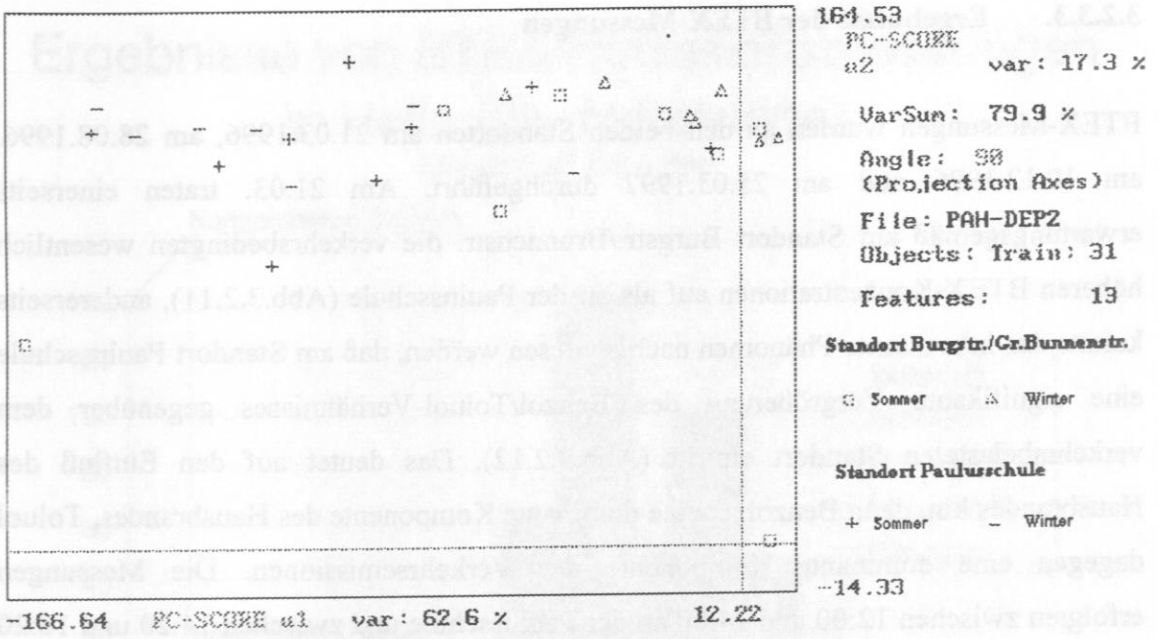


Abb. 3.2.10: Ergebniss einer PCA der Werte der PAH-Depositionsraten

Die Verteilung der PAH, bzw. der Anteil der einzelnen Verbindung am Summenwert ist in allen Proben recht einheitlich. In der Abbildung 3.2.09 sind die Muster der Proben 2, als Beispiel für die Sommerproben und die Muster der Proben 7, beispielhaft für die Winterproben dargestellt. Zwischen den beiden Probenahmezeiträumen besteht eine gute Übereinstimmung. Geringfügige Unterschiede sind deutlich kleiner als die zwischen den Mustern der beiden Standorte. Zur Überprüfung, ob dies ein genereller Trend ist wurden die Werte der PAH-Depositionsraten einer PCA unterzogen. Das Ergebnis ist in grafischer Form in der Abbildung 3.2.10 zu sehen. Die Abbildung zeigt deutlich, daß keine zeitliche Trennung der Muster möglich ist. Eine örtliche Differenzierung ist jedoch zu erkennen. Mit einigen wenigen Ausnahmen (die Proben S-04, S-11, B-03 und B-04) teilen sich die Muster in zwei Gruppen, die durch die Zugehörigkeit zu einen der beiden Standorte gekennzeichnet sind.

3.2.3.3. Ergebnisse der BTEX-Messungen

BTEX-Messungen wurden an den beiden Standorten am 21.03.1996, am 28.08.1996, am 10.12.1996 und am 25.03.1997 durchgeführt. Am 21.03. traten einerseits erwartungsgemäß am Standort Burgstr./Brunnenstr. die verkehrsbedingten wesentlich höheren BTEX-Konzentrationen auf als an der Paulusschule (Abb.3.2.11), andererseits konnte das interessante Phänomen nachgewiesen werden, daß am Standort Paulusschule eine signifikante Vergrößerung des Benzol/Toluol-Verhältnisses gegenüber dem verkehrsbelasteten Standort eintritt (Abb.3.2.12). Das deutet auf den Einfluß des Hausbrandes hin, denn Benzol ist eine dominante Komponente des Hausbrandes, Toluol dagegen eine dominante Komponente der Verkehrsemissionen. Die Messungen erfolgten zwischen 12:00 und 14:00 an der Paulusschule und zwischen 14:20 und 16:20 an der Kreuzung. Am 28.08. wurden bei mäßig warmem Wetter (17,8°C -21,2°C) und Windstärken zwischen 4 und 5 von 10:45 - 12:15 an der Paulusschule und von 12:20 - 14:00 an der Kreuzung Burgstr./Brunnenstr. Messungen vorgenommen. Dabei handelt es sich um verkehrsarme Zeiten, und die Ergebnisse an der Paulusschule (Abb. 3.2.13) spiegeln die „Hintergrundbelastung" der Stadt an Sommertagen wieder, die durchaus vergleichbar ist mit Werten, die von uns im Leipziger Raum an vergleichbaren Standorten gemessen wurden.
Am 10.12.1996 wurde bei ruhigem Wetter und bei Temperaturen um -1°C von 12:20 - 13:20 an der Paulusschule und von 13:50 - 14:40 an der Kreuzung gemessen (Abb. 3.2.14). Auch hier zeigt sich der Trend der Veränderung des Benzol-Toluol-Verhältnisses zugunsten des Benzols am wenig verkehrsbelasteten Standort.
Diese Messungen wurden durch einen Tagesgang der BTEX-Konzentrationen am 25.03.1997 abgerundet, wobei in 1/2-Stunden-Intervallen alternierend an der Paulusschule und an der Kreuzung gemessen wurde. Die Ergebnisse (Abb. 3.2.15) zeigen wiederum die erheblichen Unterschiede zwischen den Konzentrationen an beiden Standorten, den Anstieg mit der Verkehrsdichte in den Nachmittagsstunden, der sich sogar an der verkehrsunbelasteten Paulusschule bemerkbar macht, und die unterschiedlichen Benzol-Toluol-Verhältnisse an beiden Standorten.

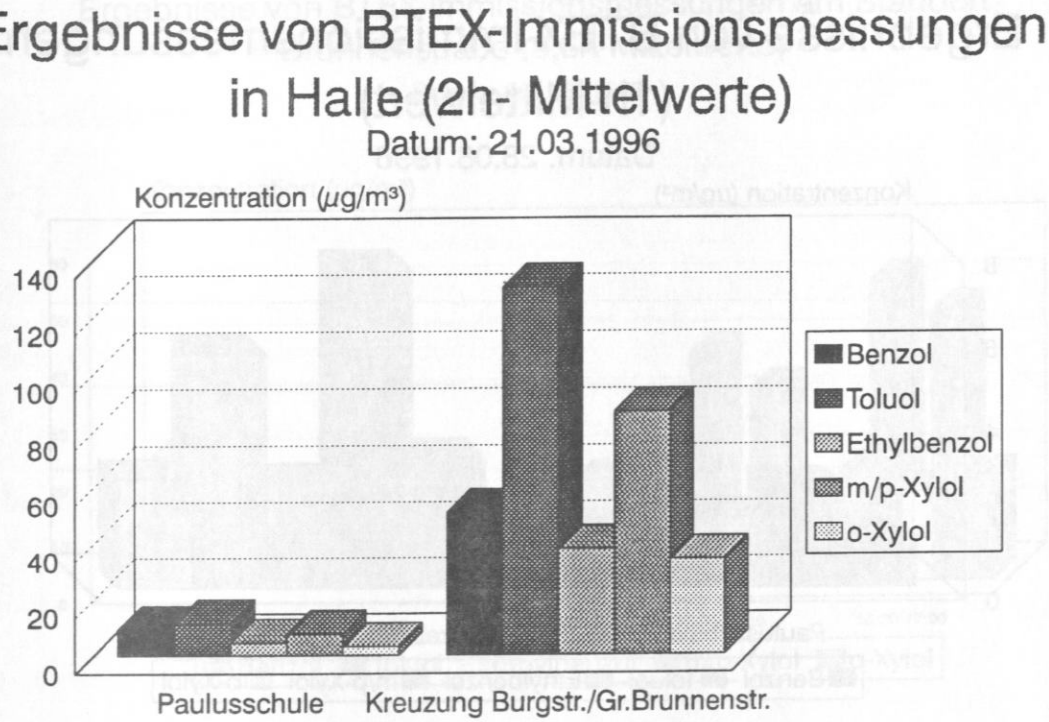


Abb. 3.2.11: Ergebnisse von BTEX-Messungen an den Standorten Burgstr.-Gr.Brunnenstr. und Paulusschule vom 21.03.1996

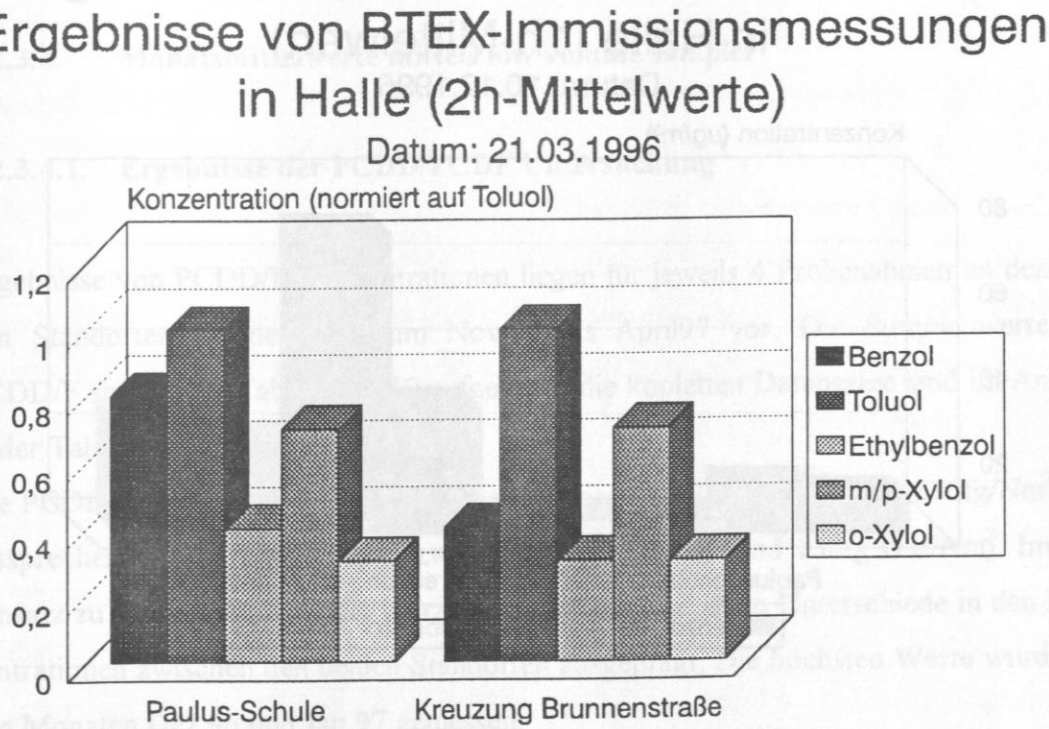


Abb. 3.2.12: BTEX-Messungen vom 21.03.1996, Darstellung normiert auf Toluol

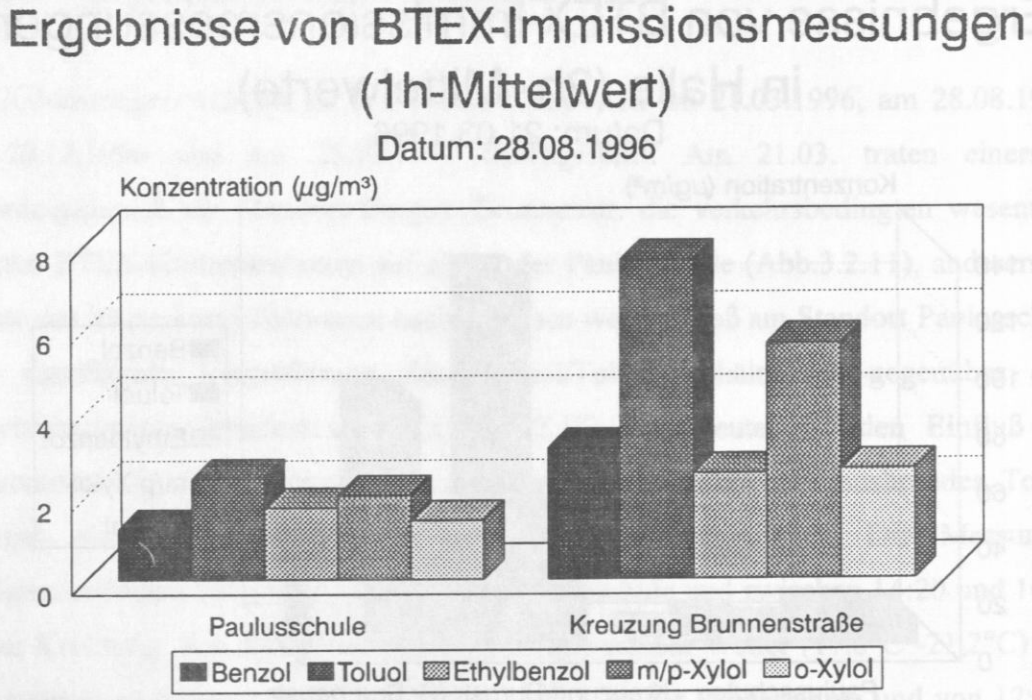


Abb. 3.2.13: BTEX-Messungen vom 28.08.1996 an den Standorten Burgstr.-Gr.Brunnenstr. und Paulusschule

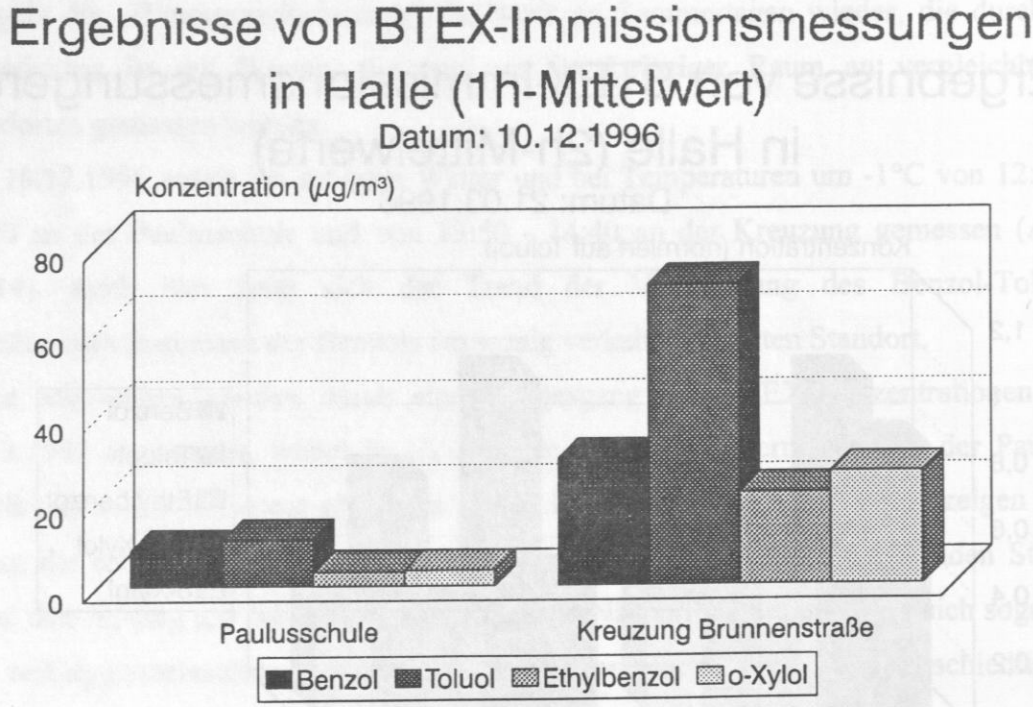


Abb. 3.2.14: BTEX-Messungen vom 10.12.1996 an den Standorten Burgstr.-Gr.Brunnenstr. und Paulusschule

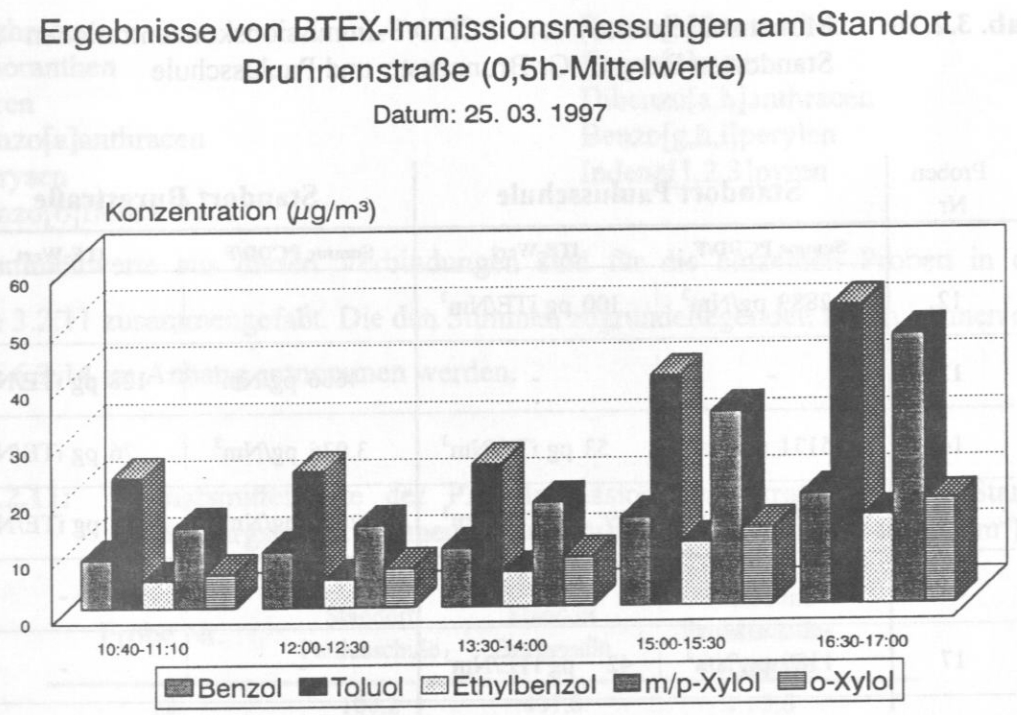


Abb. 3.2.15: BTEX-Messungen an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule vom 25.03.1997

3.2.3.4. Monatsmittelwerte mittels low volume sampler

3.2.3.4.1. Ergebnisse der PCDD/PCDF Untersuchung

Ergebnisse von PCDD/F-Konzentrationen liegen für jeweils 4 Probenahmen an den beiden Standorten für den Zeitraum Nov.96 bis April97 vor. Die Summenwerte der PCDD/F sind in der Tabelle 3.2.10 aufgeführt, die kopletten Datensätze sind im Anhang in der Tabelle 6.2.13 enthalten.

Die PCDD/F-Konzentrationen bewegen sich zwischen 1380fg/Nm^3 und 4670fg/Nm^3, die entsprechenden iTE-Werte liegen zwischen 40fg iTE/Nm^3 und 130fg iTE/Nm^3. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Kurzzeitmessungen sind keine Unterschiede in den Konzentrationen zwischen den beiden Standorten ausgeprägt. Die höchsten Werte wurden in den Monaten Dez.96 und Jan.97 gemessen.

Tab. 3.2.10: Monatsmittelwerte von PCDD/F-Immissionskonzentrationen an den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule

Proben Nr.	Standort Paulusschule		Standort Burgstraße	
	Summe PCDD/F	iTE-Wert	Summe PCDD/F	iTE-Wert
12	2889 pg/Nm^3	100 pg iTE/Nm^3	-	-
13	-	-	4666 pg/Nm^3	128 pg iTE/Nm^3
14	5131 pg/Nm^3	53 pg iTE/Nm^3	3.926 pg/Nm^3	76 pg iTE/Nm^3
15	2425 pg/Nm^3	89 pg iTE/Nm^3	2686 pg/Nm^3	70 pg iTE/Nm^3
16	-	-	-	-
17	1380 pg/Nm^3	42 pg iTE/Nm^3	-	-

Im Vergleich mit Werten aus anderen Studien in Deutschland sind die Konzentrationen in Halle als normal bis gering einzustufen. So wurden von FIEDLER (1995) Ergebnisse aus dem Winter 92/93 von den Meßstationen Crumstadt und Kirberg (ländliche Gebiete) veröffentlicht, wo Werte zwischen 30fg iTE/m^3 und 50fg iTE/m^3, mit Spitzen von über 150fg iTE/m^3 gemessen wurden. BGA/UBA (1993) geben für städtische Umgebungen in Deutschland noch Jahresmittelwerte zwischen 70fg iTE/m^3 und 350fg iTE/m^3 an. Die Monatsmittelwerte liegen in dem gleichen Bereich der bei orientierenden Immissionsmessungen durch das Landesamt für Umweltschutz in Halle ermittelt wurde. Diese im DIOXINBERICHT DES LANDES SACHSEN-ANHALT (1996) vorgestellten Ergebnisse lagen zwischen 40fg iTE/m^3 (Sep. 1994) und 95fg iTE/m^3 (Febr. 1995).

3.2.3.4.2. Ergebnisse der PAH Untersuchungen

Die Ergebnisse der mittels HPLC bestimmten PAH-Werte liegen für die Monate November 1996 bis April 1997 vor. Quantitativ erfaßt wurden folgende Verbindungen:

Fluoren Phenanthren

Anthracen
Fluoranthen
Pyren
Benzo[a]anthracen
Chrysen
Benzo[b]fluoranthen
Benzo[k]fluoranthen
Benzo[a]pyren
Dibenzo[a,h]anthracen
Benzo[g,h,i]perylen
Indeno[1,2,3]pyren

Die Summenwerte aus diesen Verbindungen sind für die einzelnen Proben in der Tabelle 3.2.11 zusammengefaßt. Die den Summen zugrundeliegenden Daten können der Tabelle 6.2.14 im Anhang entnommen werden.

Tab. 3.2.11: Monatsmittelwerte der PAH-Immissionskonzentrationen den Standorten Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule (Angaben in ng/Nm^3)

Probe Nr.	Standort Paulusschule	Standort Burgstraße	Verhältnis Paulusschule-Burgstraße
12	108,2	407,8	1 : 3,8
13	288,7	423,2	1 : 1,5
14	175,3	187,2	1 : 1,1
15	113,7	206,8	1 : 1,8
16	114,3	126,5	1 : 1,1
17	31,7	61,0	1 : 1,9

Die Summenwerte variieren mit 32ng/Nm^3 bis 446ng/Nm^3 über einen relativ großen Bereich. Auffallend ist, daß die Schwankungen zwischen den beiden Standorten dagegen relativ gering sind. Am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. wurde im Mittel das 1,6-fache der Werte von dem Standort Paulusschule gemessen.

Der Anteil der einzelnen Verbindung am Summenwert einer Probe, das PAH-Muster der Probe, ist bei allen Proben relativ einheitlich. In der Abbildung 3.2.16 sind beispielhaft die PAH-Muster der Proben 13 (Dez.96) und 16 (März97) dargestellt, die eine gute Übereinstimmung zeigen. Phenanthren weist in allen Proben den höchsten Anteil an der Summe der PAH auf, Fluoranthen und Pyren sind die am zweithäufigsten auftretenden Komponenten.

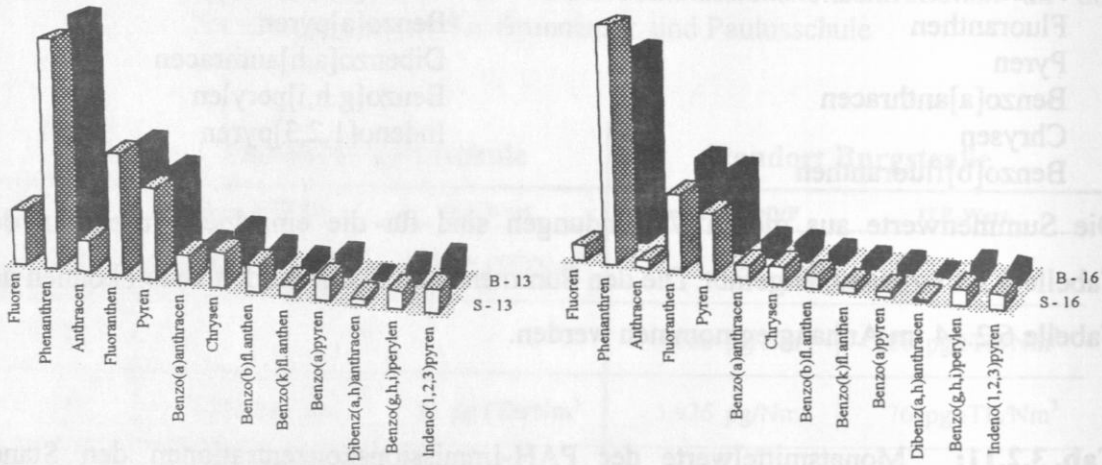


Abb. 3.2.16: PAH-Profile von Immissionsmessungen (Proben 13 und 16, Monatsmittelwerte)

Eine Unterscheidung der Muster in Abhängigkeit der gemessenen Konzentrationen und somit eine Zeitabhängigkeit der PAH-Muster in den Proben konnte nicht festgestellt werden. Es muß jedoch angemerkt werden, daß es sich hier um relativ wenig Werte handelt, die alle aus einer Witterungsperiode, Winter 96/97, stammen und somit keine weiterreichenden Rückschlüsse getroffen werden können.

3.2.4. Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse zeigen für die untersuchten Stoffklassen deutlich den Einfluß saisonaler Quellen und die Auswirkungen ungünstiger meteorologischer Bedingungen auf die Immissionssituation am Beispiel des Stadtgebietes von Halle. Die Ausrichtung des Meßprogramms der Immissionsuntersuchungen auf austauscharme Wetterlage führte zu Werten, die die kurzzeitig erreichte Maximalbelastung der Atmosphäre darstellen. Für die PCDD/F liegen die so gemessenen Immissionskonzentrationen in einer Größenordnung, wie sie auch in anderen urbanen Regionen bei vergleichbaren Wetterlagen vorkommen. Jedoch gibt es zu solchen Untersuchungen wenig Vergleichmaterial und die Werte sind sehr von der Intensität der Inversionswetterlage abhängig. Die Monatsmittelwerte, die in den Wintermonaten

gemessen wurden und die Depositionsraten an beiden Standorten in Halle zeigen Werte, die im normalen bis unteren Bereich der in urbanen Räumen gefundenen Konzentrationen liegen.

Im Vergleich zu den PCDD/F wurden die PAH in Konzentrationen gefunden, die die der PCDD/F um einige Größenordnungen übertreffen. Dies trifft sowohl für die Depositionsraten, aber vor allem auf die Immissionskonzentrationen zu. Für beide Stoffgruppen ist zu erkennen, daß der Hausbrand als winteraktive Quelle in Stadtgebieten einen deutlichen Einfluß auf die Immissionssituation ausübt. Für die PAH ist der Kraftfahrzeugverkehr eine weitere dominante Quelle, die ganzjährig von Bedeutung ist. Der Einfluß der Emittenten auf die Immissionssituation in quellnahen Bereichen wird auch durch die BTEX-Messungen unterstrichen, die in gleichen Größenordnungen gemessen wurden, wie sie in anderen Großstädten vorkommen.

3.3. Transfer ausgewählter anorganischer Stoffe in Wild- und Nutzpflanzen in Abhängigkeit von den Eintragspfaden Luft - Pflanze und Boden - Pflanze

3.3.1. Material und Methoden

3.3.1.1. Lage der Meßpunkte

In Abstimmung mit dem Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt (LAU) Halle erfolgte unter Berücksichtigung der Luftbelastung und der Bodenkontamination im UG 6 (Raum Bitterfeld - Dessau - Wittenberg) die Auswahl von sieben Meßpunkten, deren Lage der Abbildung 3.3.1.1 zu entnehmen ist.

Aken (A)
Gauß-Krüger-Koordinaten: H 5746800, R 4504000
Der Standort befindet sich in der Elbaue nordöstlich der Stadt Aken im Biospärenreservat Mittlere Elbe. Die Belastung der Landschaft rührt hier in erster Linie von der Bodenkontamination durch schadstoffbelastetes Flußwasser her.

Greppin (G)
Gauß-Krüger-Koordinaten: H 5725000, R 4522000
Der Standort befindet sich in der Muldeaue ca. 1 km NE der Ortslage Greppin. Hier werden Bodenkontamination durch Überschwemmungen der Mulde und der Abwassergräben des ehemaligen CKB und Immissionseinflüsse durch Neuansiedlungen im Bereich des ChemieParks Bitterfeld-Wolfen gemeinsam wirksam.

Jeßnitz (J)
Gauß-Krüger-Koordinaten: H 5725000, R 4522000
Der Standort befindet sich NW der Ortslage von Jeßnitz, im Überschwemmungsbereich des Spittelwassers. Zusätzlich zur Bodenkontamination durch die Gewässerbelastung (Ferntransport Mulde, ehemalige Einleitungen des CKB und der Filmfabrik Wolfen) spielen Immissionseinflüsse durch die Industrieansiedlungen im Bereich des ChemieParks Bitterfeld-Wolfen und des Industrieparks Wolfen-Thalheim eine Rolle.

Vockerode (V)
Gauß-Krüger-Koordinaten: H 5750250, R 4527750
Der Standort befindet sich südöstlich der Autobahnabfahrt Coswig (A9), am Rand der Ortslage Buro ca. 5 km NE des ehemaligen Kraftwerkes Vockerode und wird bzw. wurde im wesentlichen durch Immissionen beeinflußt.

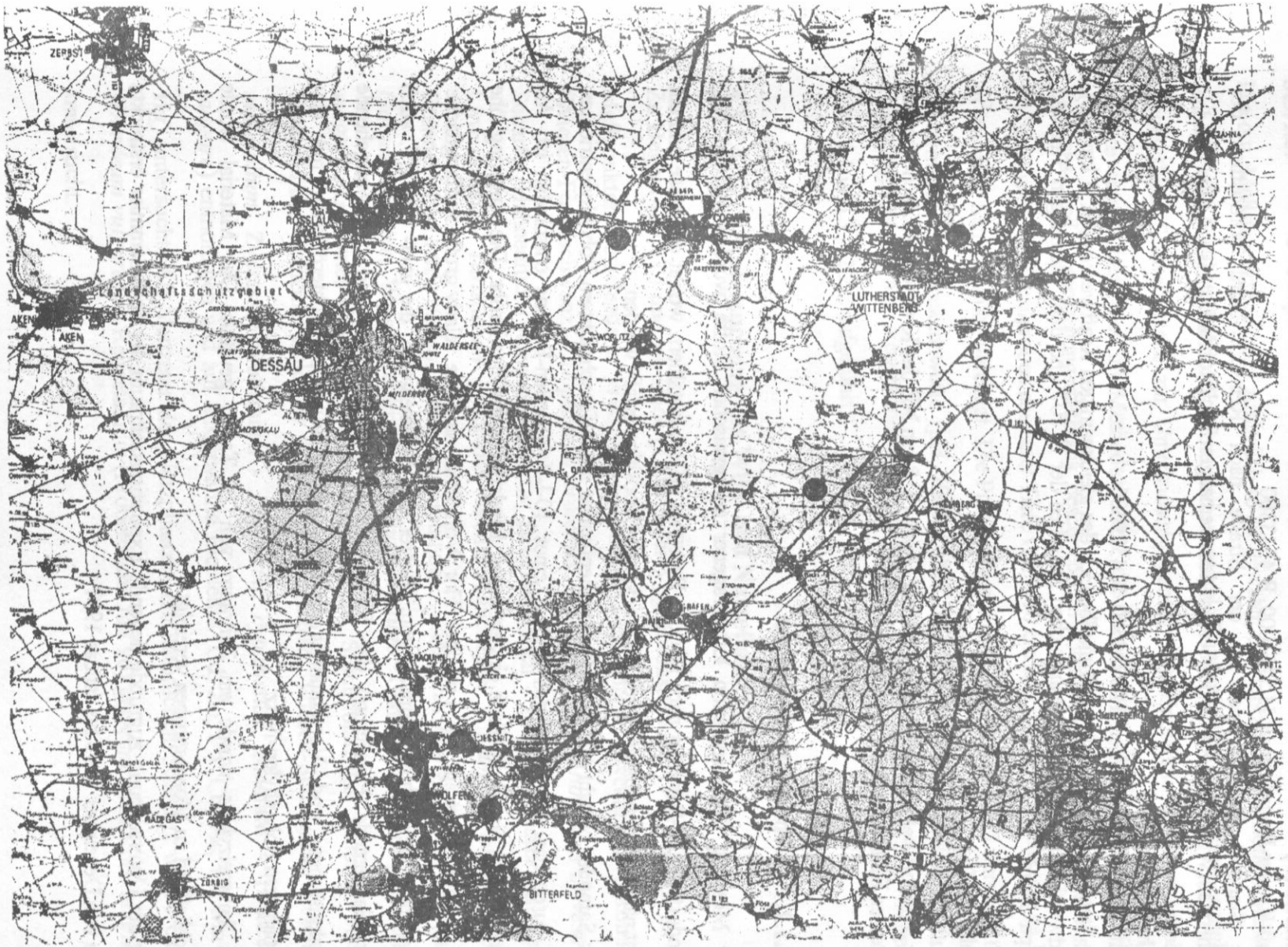


Abb. 3.3.1.1.1: Lage der Meßstandorte

Piesteritz (P)
Gauß-Krüger-Koordinaten: H 5751000, R 4543300
Der Standort befindet sich an der Straße nach Reinsdorf-Nord nordöstlich der LutherstadtWittenberg im Einflußbereich des ehemaligen Stickstoffwerkes (ca. 4 km NE).

Zschornewitz (Z)
Gauß-Krüger-Koordinaten: H 5734500, R 4529600
Der Standort befindet sich im Einflußbereich des gleichnamigen Kraftwerkes (ca. 3 km NE), nordwestlich der Stadt Gräfenhainichen zwischen der B 107 und dem ehemaligen Tagebau Golpa- Nord.

Schleesen (S)
Gauß-Krüger-Koordinaten: H 5739000, R 4536000
Der Standort befindet sich in der Dübener Heide ca. 8 km NE des Kraftwerkes Zschornewitz in dessen Einflußbereich.

3.3.1.2. Depositionsmessungen

Zur Messung der Deposition luftgetragener anorganischer Stoffe wurden an den o.g. Standorten bulk-Sammler nach BLOCK, BARTELS (1985) installiert, womit die nasse und ein nicht näher bestimmbarer Anteil der trockenen Deposition erfaßt werden.

Der Sammler besteht aus einer Polyethylenflasche mit aufgeschraubtem Polyethylentrichter, der durch das Abtrennen des Bodens eines 10-l-Polyethylen-Ballons entstanden ist. Als Ständer dient ein in die Erde eingelassenes, handelsübliches Plastikrohr. Die Ausbringhöhe des Sammlers beträgt ca. 1 m über Flur. Vorteilhaft sind die relativ große Auffangfläche (314 cm^2), 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 Polyethylen-Netz.

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 von Dezember 1995 bis Januar 1997.

3.3.1.3. Bodenprobenahme

Die o.g. Meßstandorte wurden zusätzlich so ausgewählt, daß repräsentative Böden Sachsen-Anhalts mit unterschiedlichem Substrat und unterschiedlichem Belastungszustand bezüglich ausgewählter Schwermetalle zur Untersuchung kamen. Die Entnahme der 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 ca.100 m^2 zu einer Sammelprobe vereinigt. Die Probenahme wurde im Oktober 1995 durchgeführt. Die ermittelten Bodenkennwerte (pH, Korngrößen, C_t, N_t und Humusgehalt) sowie der Belastungszustand mit ausgewählten Schwermetallen sind in Kapitel 3.3.2.2., Tabellen 3.3.2.2.1 und 3.3.2.2.2 aufgeführt.

3.3.1.4. Untersuchung von Wild- und Nutzpflanzen

Zu Beginn (29.05.) und am Ende (18.09.) der Vegetationsperiode 1996 wurden an den Meßpunkten verschiedene Wildpflanzen entsprechend ihrem jeweiligen Vorkommen (Wiesen-Fuchsschwanz - *Alopecurus pratensis*, Wiesen-Kerbel -*Anthriscus sylvestris* , Scharfer Hahnenfuß - *Ranunculus acris*, Breit-Wegerich - *Plantago major*, Gemeiner Löwenzahn - *Taraxacum officinale*, Weiße Taubnessel - *Lamium album*, Große Brennessel - *Urtica dioica*, Schwarzer Holunder - *Sambucus nigra*, Kletten-Labkraut - *Galium aparine*, Wiesen-Labkraut - *Galium mollugo*, Gemeiner Beifuß - *Artemisia vulgaris*, Gemeines Knaulgras - *Dactylis glomerata*, Stumpfblättriger Ampfer - *Rumex obtusifolius*, Gemeine Goldrute - *Solidago virgaurea*, Wiesen-Schafgarbe - *Achilea millefolium*, Zypressen-Wolfsmilch - *Euphorbia cyparissias*, Rainfarn - *Tanacetum vulgare*) entnommen und auf ausgewählte Elemente (Cd, Zn, Pb, Cu, As, Ni, Mn und Hg) untersucht. Als Vertreter der Nutzpflanzen am natürlichen Standort wurde Gerste (*Hordeum vulgare*) im Reifestadium (Probenahme Juli 96) getrennt nach Korn und Stroh untersucht.

3.3.1.5. Modellversuch

Für einen Modellversuch zur Änderung des Mobilitätsverhaltens von Schwermetallen durch saure Depositionen wurde an den o.g. Untersuchungsstandorten Bodenmaterial entnommen und im Gewächshaus in Kick-Brauckmann-Gefäße gefüllt. Anschließend erfolgte über einen Zeitraum von fünf Monaten eine 14-tägige Beregnung mit jeweils 300 ml angesäuertem Regenwasser. Dies entspricht in etwa der langjährigen durchschnittlichen Niederschlagsmenge für diesen Zeitraum. Die Ansäuerung erfolgte mit definierten Mengen H_2SO_4 und HNO_3, die einer 10- und einer 30jährigen sauren Deposition im Untersuchungsgebiet entsprechen. Zur Berechnung der entsprechenden Säuremengen wurde durch die BVV Chemie GmbH Bitterfeld 12/95 eine Prognose der SO_4-S- und NO_3-N -Depositionen im Raum Bitterfeld - Dessau - Wittenberg erstellt, die die Entwicklung der aus den SO_2- und NO_x- Emissionen resultierenden Depositionen rechnerisch abschätzt (ROSIG 1995). Die Berechnungen bzw. Abschätzungen erfolgten für die Prognosezeiträume 1995 - 2005 und 2005 - 2025 (Tab. 3.3.1.1).

Tab. 3.3.1.1: Abschätzung von SO_4-S- und NO_3-N- Depositionsraten [g/m^2*Zeitraum]

	1995 - 2005		1995 - 2025	
Meßstelle	**SO4-S**	**NO3-N**	**SO4-S**	**NO3-N**
Aken	18,7	6,60	45,7	15,6
Greppin	28,0	7,70	59,0	18,7
Jeßnitz	25,1	6,60	53,1	15,6
Vockerode	25,3	8,75	52,3	17,8
Piesteritz	25,1	7,70	55,1	18,7
Zschornewitz	18,3	6,60	46,3	13,6
Schleesen	15,4	5,50	39,4	12,5

Die Böden der Standorte Aken und Greppin wurden wegen ihrer insgesamt sehr hohen Schwermetallgehalte zusätzlich mit Lösungen beregnet, die einer 50- und einer 100jährigen sauren Deposition entsprechen.

Nach der Beregnung wurden auf den Böden zunächst Mais- und später Senfpflanzen kultiviert.

3.3.1.6. Analytik

Probenaufarbeitung

Die 14-tägig gesammelten **bulk-Proben** wurden über Celluloseacetatfilter (Porenweite 0.8 µm) druckfiltriert und die Filtrate anschließend zu Monatsproben vereinigt. Für alle weiteren Untersuchungen wurden i.a. diese Filtrate herangezogen. Zur Bestimmung der Kationen (außer NH_4) wurde ein aliquoter Teil der Proben mit 1 ml 1%iger HNO_3 auf 100 ml Filtrat angesäuert. Die Bestimmung der Anionen erfolgte aus der unstabilisierten Probe.

Das zu Beginn der Untersuchungen gewonnene **Bodenmaterial** wurde bei 60 °C im Umlufttrockenschrank getrocknet und staubfein gemörsert. 0.5 g Boden wurden mit 5 ml konzentrierter HNO_3 und 0,5 ml Wasserstoffperoxid in der Mikrowelle aufgeschlossen.

Zur Bestimmung der für die Pflanzenaufnahme wichtigen bioverfügbaren und potentiell verfügbaren Schwermetallanteile wurde ein von ZEIEN UND BRÜMMER (1991) optimiertes Verfahren, geringfügig modifiziert, in dessen Ergebnis chemische und physikalische Interferenzen bei der Extraktion und analytischen Bestimmung der Schwermetalle minimiert werden konnten, eingesetzt.

Mit den ersten beiden Extraktionssequenzen - <u>verfügbar</u> (Frakt. 1: NH_4NO_3) und <u>leicht nachlieferbar</u> (Frakt. 2: NH_4OAc; pH 6,0) - wird die Mobilität der Schwermetalle charakterisiert, während die folgenden Sequenzen an bestimmte Bodenkomponenten geknüpfte Bindungsformen kennzeichnen: <u>in Manganoxiden okkludiert</u> (Frakt.3: NH_2OH-HCl, NH_4OAc; pH 6,0), <u>organisch gebunden</u> (Frakt. 4: NH_4-EDTA; pH 4,6), <u>in Eisenoxiden okkludiert</u> (Frakt. 5: Ascorbinsäure, NH_4-Oxalat; pH 3,25), und <u>residual gebunden</u> (Frakt. 6: anstelle konz. $HClO_4/HNO_3$ oder konz. HF/ $HClO_4$ konz. HNO_3 verwandt). Die Fraktionen 2 - 4 kennzeichnen die potentiell verfügbaren Elementgehalte im Boden, während die Fraktionen 5 und 6 ökotoxikologisch kaum noch relevant sind.

Das **Pflanzenmaterial** wurde bei 60 °C im Umluftrockenschrank getrocknet und anschließend mit einer Ultrazentrifugalmühle (titanbeschichtete Messer !) zerkleinert. Für den Mikrowellenaufschluß wurden 0.5 g Substanz mit 5 ml konz. HNO_3 und 0.5 ml H_2O_2 eingesetzt.

Analysenmethoden

Sowohl die Filtrate als auch die Pflanzen- und Bodenaufschlüsse sowei die Bodenextrakte wurden auf die in Tabelle 3.3.1.2 aufgeführten Parameter mit den ebenfalls aufgeführten Methoden untersucht.

Tab. 3.3.1.2: Parameterspektrum und Analysenmethoden

Medium	Parameter	Einheit	Methode
Filtrate der Depositions-proben	pH-Wert		Einstabmeßkette mit Glaselektrode
	Leitfähigkeit	µS/cm	Konduktometrie
	Cl, SO_4, NO_3	mg/l	Ionenchromatographie DIN 38405 - D 19
	NH4	mg/l	Photometrie DIN 38406 - E5 - 1
	Ca, K, Mg, Fe, Al, Zn, Cu, Mn, Ni, Cr	mg/l	ICP-AES
	Pb, Cd	µg/l	ETA-AAS
Pflanzen-aufschlüsse	Zn, Cu, Mn, Ni	mg/kg TS	ICP-AES
	Pb, Cd		ETA-AAS
	As, Hg		AAS (Hydrid-Technik)
Boden, -aufschlüsse, -extrakte	pH		Potentiometrie ($CaCl_2$)
	Korngrößen	%	Schlämmanalyse
	C_t	%	trockene Verbrennung nach Ströhlein
	N_t	%	Kjeldahl-Aufschluß
	Ca, K, Mg, Fe, Al, Zn, Cu, Mn, Ni, Cr	mg/kg TS	ICP-AES
	Pb, Cd		ETA-AAS
	As, Hg		AAS (Hydrid-Technik)

3.3.2. Ergebnisse und Diskussion

3.3.2.1. Charakterisierung der Deposition anorganischer Stoffe im UG 6

Zur Charakterisierung der Immissionssituation eines Gebietes dienen neben der Messung der Konzentrationen von Schadstoffen in der Luft auch Depositionsmessungen dieser Stoffe. Dabei wird unter Deposition die Ablagerung von Luftschadstoffen auf der Erdoberfläche verstanden. Nach ULLRICH, PANKRATH (1983) unterscheidet man vier Wege der Deposition, die sich je nach Betrachtungsweise folgenden Depositionstypen zuordnen lassen:

Depositionsweg	Depositionstyp	
	stoff-/ phasenbezogen	rezeptorbezogen
Niederschlag von in Regen, Schnee usw. gelösten und ungelösten Stoffen	nasse Deposition	Niederschlags-deposition (> 2 µm)
Sedimentation von Partikeln (weder Regentropfen noch Schneeflocken) im Gravitationsfeld	trockene Deposition (einschließlich "feuchte" Deposition)	Interzeptions-deposition (< 2 µm)
Impaktion von Aerosolteilchen bzw. Nebel- und Wolkentröpfchen		
Anlagerung von Gasen an Oberflächen (Lösen in Oberflächenfilmen) einschließlich Aufnahme in Pflanzen		

Bei der atmosphärischen Deposition von Stoffen auf eine vegetationsbedeckte Oberfläche laufen verschiedene Depositionsvorgänge gleichzeitig ab. Dabei ist insbesondere die trockene bzw. Interzeptionsdeposition sehr stark von der Akzeptoroberfläche abhängig - auf rauhen, feuchten Oberflächen ist die Deposition größer als auf glatten, trockenen. Darüber hinaus können die adsorbierten Stoffe - vor oder nach möglichen chemischen oder physikalischen

Umwandlungen - zusammen mit Stoffwechselprodukten von Pflanzen mit dem Niederschlag ab- oder ausgewaschen werden und zum Boden gelangen (SÄUREHALTIGE NIEDERSCHLÄGE 1983).

Zur Charakterisierung der Luftbelastung mit anorganischen Stoffen wurden im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes an den ausgewählten Standorten im UG 6 (vgl. Kap. 3.3.1.) Depositionsuntersuchungen mit bulk-Sammlern durchgeführt. Mit diesen Sammlern wird die Niederschlagsdeposition, d.h. die nasse und ein nicht näher bestimmbarer Anteil der trockenen Deposition erfaßt. Da für die Wirkungsbeurteilung bezüglich Mensch und Pflanze vor allem die gelösten Anteile der Depositionen von Bedeutung sind und mit einer relativ hohen Löslichkeit der meisten Metalle in den Sedimentationsstäuben zu rechnen ist (FEIST et al. 1995, NEUMEISTER et al. 1991, LAHMANN 1990), konzentrieren sich die Auswertungen vor allem auf die Filtrate der bulk-Deposition.

3.3.2.1.1. 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 (12/1995 - 01/1997) kurz eingegangen werden.

Herangezogen wurden meteorologische Daten der Stationen Wittenberg und Leipzig-Schkeuditz des Deutschen Wetterdienstes.

Die Monatsmittel der Lufttemperatur der genannten Stationen unterschieden sich im Untersuchungszeitraum kaum voneinander. Gegenüber dem langjährigen Mittel (1961-1990) waren die Wintermonate deutlich kälter (1,7 - 4,6 K). Während der Sommermonate bewegten sich die Lufttemperaturen an beiden Stationen im wesentlichen im Bereich des langjährigen Mittels. Im September 1996 wurden, wiederum an beiden Stationen, gegenüber dem langjährigen Mittel um ca. 2,9 K niedrigere Monatsmitteltemperaturen registriert (Abb. 3.3.2.1.1).

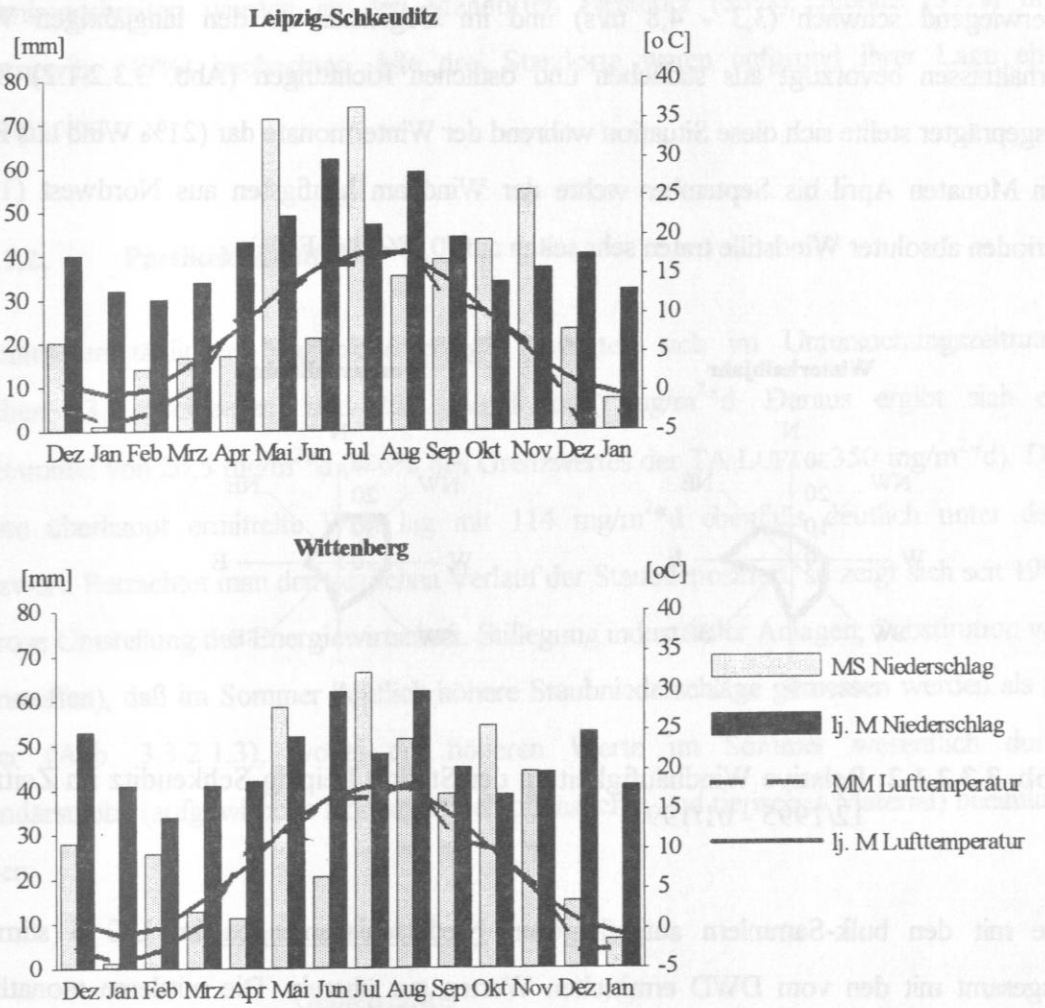


Abb. 3.3.2.1.1: Vergleich der Monatsmittel der Niederschläge und der Lufttemperaturen im Zeitraum 12/1995 - 01/1997 mit den langjährigen Mitteln an den Stationen Leipzig-Schkeuditz und Wittenberg des DWD

Während die vertikale Schadstoffverteilung neben den Quellbedingungen hauptsächlich von Temperaturschichtungen bestimmt wird, sind für die horizontale Verbreitung vor allem die Windverhältnisse maßgebend, wobei die Windrichtung in Abhängigkeit von der Emissionsquelle in erster Linie die Lage und Größe der Immissionsgebiete und die Windstärke vor allem den Verdünnungsfaktor der Schadstoffe in der Luft bestimmen. Für die Situation im UG 6 wurden Werte der Station Leipzig-Schkeuditz herangezogen.

Über den gesamten Untersuchungszeitraum (12/1995 - 01/1997) wehte der Wind überwiegend schwach (3,3 - 4,8 m/s) und im Gegensatz zu den langjährigen Windverhältnissen bevorzugt aus südlichen und östlichen Richtungen (Abb. 3.3.2.1.2). Noch ausgeprägter stellte sich diese Situation während der Wintermonate dar (21% Wind aus E). In den Monaten April bis September wehte der Wind am häufigsten aus Nordwest (19%). Perioden absoluter Windstille traten sehr selten auf (0,3% aller Fälle).

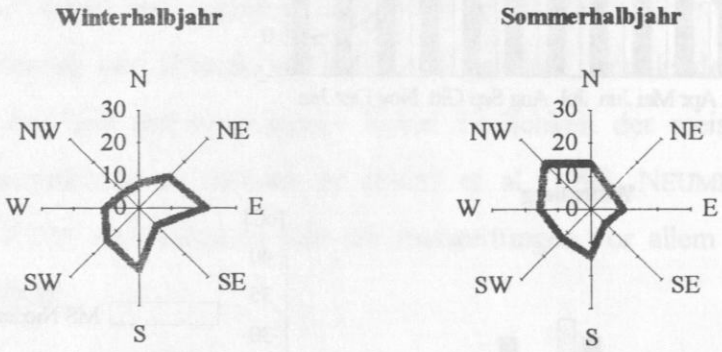


Abb. 3.3.2.1.2: Relative Windhäufigkeit an der Station Leipzig-Schkeuditz im Zeitraum 12/1995 - 01/1997

Die mit den bulk-Sammlern aufgefangenen Niederschlagsmengen im UG 6 stimmten insgesamt mit den vom DWD ermittelten Werten gut überein. Die mittleren monatlichen Niederschlagssummen bewegten sich während des Untersuchungszeitraumes an den sieben Standorten zwischen 32 und 43 mm (Gebietsmittel: 37 mm, Leipzig-Schkeuditz: 36 mm, Wittenberg: 31 mm), dabei wurden die niedrigsten Werte in Piesteritz und die höchsten am Standort Vockerode gemessen. Das zeitliche Verhalten der Niederschläge im UG 6 ähnelte dem der Station Wittenberg des DWD mit den höchsten Niederschlägen im Mai und Juli 1996. Abweichend davon wurde in Aken die höchste Niederschlagsmenge (122 mm) im August 1996 gemessen. Betrachtet man die Schwankungsbreiten der je drei Parallelen an den einzelnen Standorten, so zeigten sich in Abhängigkeit von der Niederschlagshöhe, den Windverhältnissen und lokalen Gegebenheiten durchschnittliche mittlere Schwankungsbreiten von 29%. Die insgesamt geringsten Schwankungsbreiten traten in der Dübener Heide auf (Schleesen: 8%). Dieser Standort befand sich auf einer Waldlichtung und war deshalb

gegenüber wechselnden Windverhältnissen gut geschützt. Überdurchschnittliche Schwankungsbreiten wurden an den Standorten Piesteritz (36%), Jeßnitz (39%) und Zschornewitz (47%) beobachtet. Alle drei Standorte waren aufgrund ihrer Lage eher windexponiert.

3.3.2.1.2. Partikeldeposition

Die mittleren täglichen Staubniederschläge bewegten sich im Untersuchungszeitraum zwischen 13,8 (Schleesen) und 26,2 (Vockerode) mg/m^2*d. Daraus ergibt sich ein Gebietsmittel von 20,5 mg/m^2*d (≈ 6% des Grenzwertes der TA LUFT - 350 mg/m^2*d). Der höchste überhaupt ermittelte Wert lag mit 114 mg/m^2*d ebenfalls deutlich unter dem Grenzwert. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Staubdeposition, so zeigt sich seit 1990 (rigorose Umstellung der Energiewirtschaft, Stillegung industrieller Anlagen, Substitution von Brennstoffen), daß im Sommer deutlich höhere Staubniederschläge gemessen werden als im Winter (Abb. 3.3.2.1.3), wobei die höheren Werte im Sommer wesentlich durch Sekundärstäube (aufgewirbelte Bodenpartikel, pflanzliches und tierisches Material) beeinflußt werden.

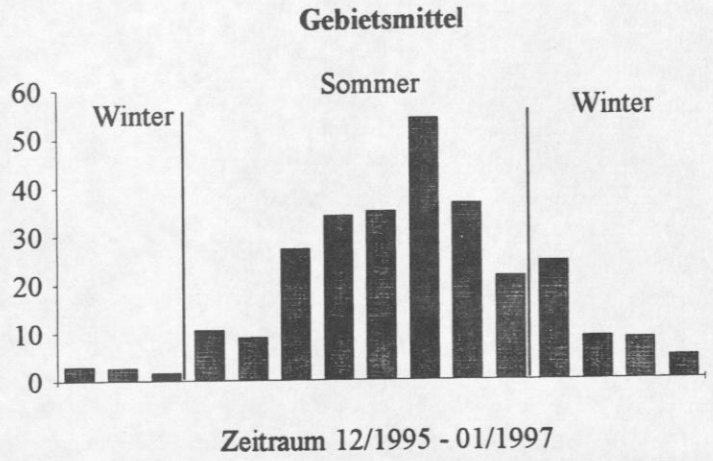


Abb. 3.3.2.1.3: Mittlere tägliche Staubniederschläge im UG 6 [mg/m^2*d]

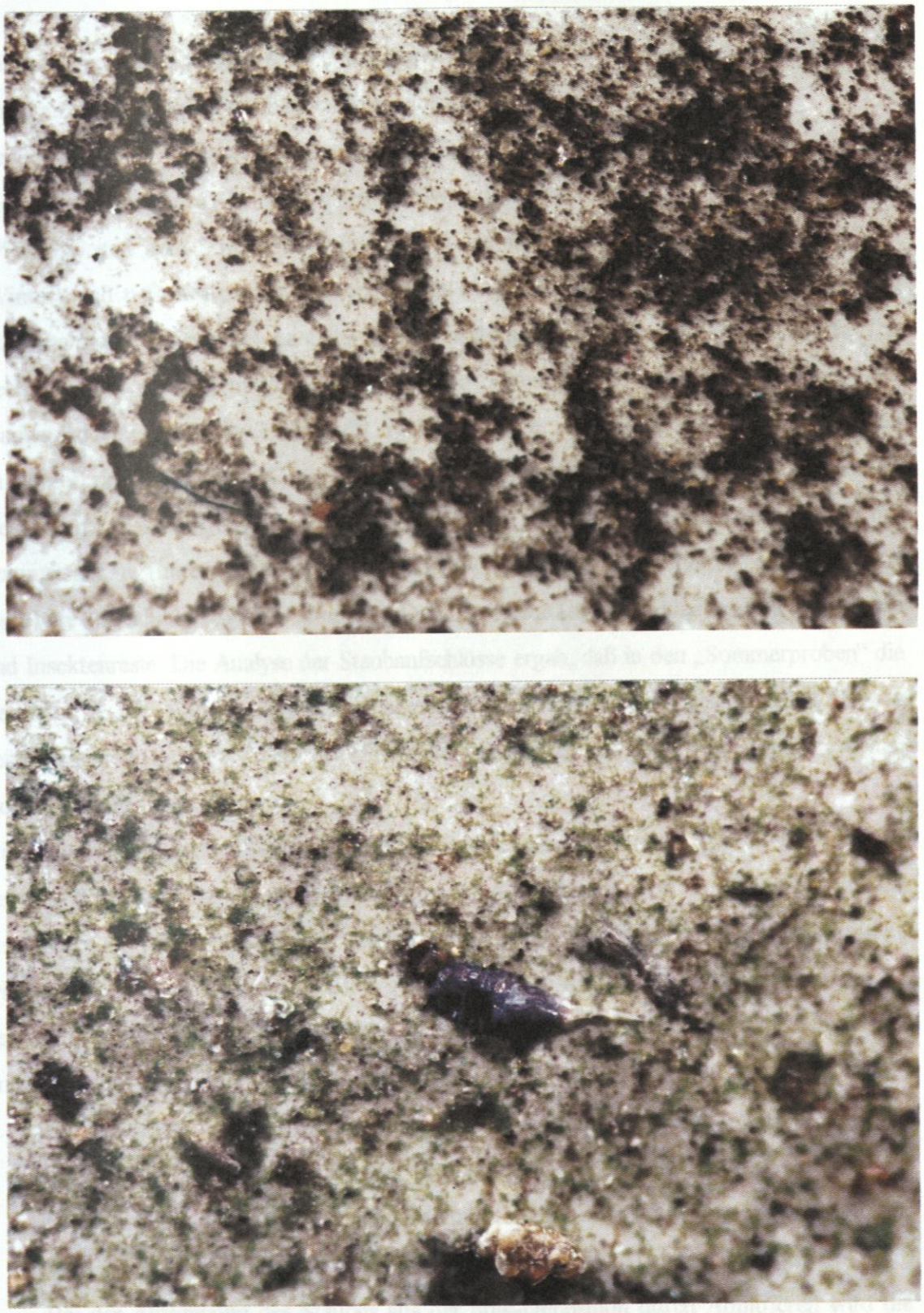


Abb. 3.3.2.1.4: Sedimentationsstaub - 100fache Vergößerung:
oben: Winterhalbjahr 1995/96, unten: Sommerhalbjahr 1996

Darüber hinaus tritt bei höheren Temperaturen trotz kürzerer Standzeiten der bulk-Sammler eine deutliche Veralgung der Niederschlagsproben ein.

Abbildung 3.3.2.1.4 illustriert den genannten Sachverhalt nochmals. Sie zeigt stellvertretend mit Sedimentationstaub belegte Filter vom Standort Vockerode aus dem Winterhalbjahr 1995/1996 und dem Sommerhalbjahr 1996 in 100-facher Vergrößerung. Im oberen Foto (Winter) sind tiefschwarze Teilchen mit relativ glatter Oberfläche gut zu erkennen, welche möglicherweise Rußpartikel darstellen. Eine Bestätigung dieser Annahme mit Hilfe der IR-Spekroskopie war aufgrund der Matrix des Filters nicht möglich. Messungen der Staubaufschlüsse mit Hilfe der ICP-MS ergaben, trotz der insgesamt geringeren Staubmengen im Winter, prozentual und z.T. sogar absolut höhere Na-, Al-, Fe-, Cr-, Cu-, Ni-, Ti- und V-Gehalte in diesen Proben. Ganz anders stellen sich die Verhältnisse während der Sommermonate (unteres Foto) dar: Auf den Filtern ist trotz der kürzerer Standzeiten (14 Tage) die Algenbildung gut zu erkennen. Darüber hinaus sieht man kleinste Pflanzenteilchen und Insektenreste. Die Analyse der Staubaufschlüsse ergab, daß in den „Sommerproben" die Ca-, Mg-, K-, Zn- und Pb-Gehalte auch absolut dominierten, wobei insbesondere die Gehalte der Erdalkalien (Ca, Mg, K) auf den Einfluß von Sekundärstaub in Form von aufgewirbelten Bodenpartikeln hinweisen.

Die im IMMISSIONSSCHUTZBERICHT 1995 des Landes Sachsen-Anhalt ausgewiesenen Werte der Staubniederschläge lagen über den im UG 6 ermittelten Werten. Sie erreichten an vergleichbaren Meßstellen Beträge zwischen 50 und 200 mg/m^2*d. Die relativ großen Differenzen sind zum einem vermutlich auf den weiteren Rückgang der Staubemissionen im betreffenden Territorium zurückzuführen und zum anderen sehr wahrscheinlich in der unterschiedlichen Bestimmung des Staubniederschlages begründet:

Bei der Erfassung des Staubniederschlages mit dem BERGERHOFF-Verfahren, wobei die im Sammelgefäß befindlichen Depositionen eingedampft werden, können die Ergebnisse gegenüber dem "tatsächlichen" Staubniederschlag z.T. sogar etwas erhöht sein, da 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.

3.3.2.1.3. Beziehungen zwischen Menge, Leitfähigkeit und pH-Wert der Niederschläge

Der Vergleich der monatlichen Niederschlagsmengen mit den Summenparametern Leitfähigkeit und pH-Wert der Niederschläge (Abb. 3.3.2.1.5) zeigt, daß sich die Niederschlagshöhen und die Leitfähigkeit der Niederschläge indirekt proportional verhielten. Geringe Niederschlagsmengen bedingten eine hohe Leitfähigkeit, während große Niederschlagsmengen niedrigere Leitfähigkeiten zur Folge hatten.

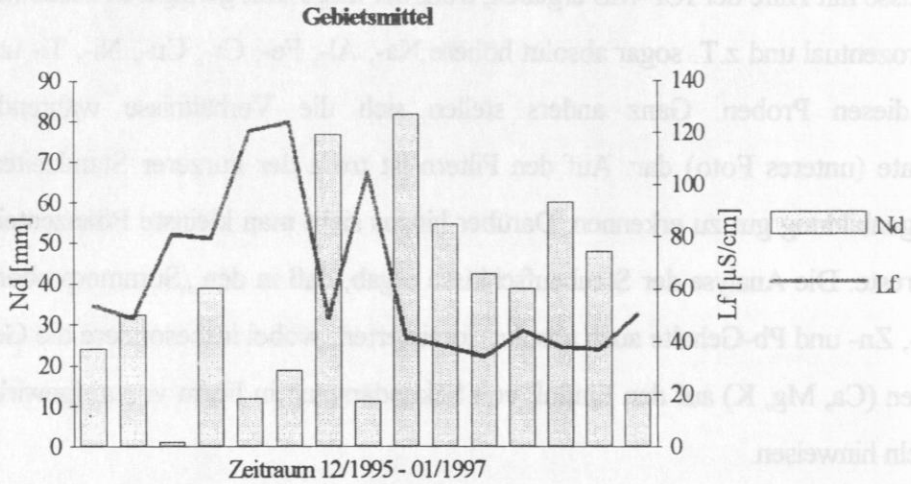


Abb. 3.3.2.1.5: Vergleich der mittleren monatlichen Niederschlagssummen mit der Leitfähigkeit der Niederschläge im UG 6

Die mittleren Leitfähigkeiten bewegten sich an den Standorten des UG 6 im Zeitraum 12/1995 - 01/1997 zwischen 39,8 (Schleesen) und 86,3 (Jeßnitz) µS/cm. Damit liegen sie über denen, die 1995 in Halle und Weißenfels ermittelt wurden (IMMISSIONSSCHUTZ-BERICHT 1995), was darauf zurückzuführen ist, daß bei unseren Untersuchungen gegenüber der Erfassung des Niederschlages mit wet-only-Sammlern die Auswirkungen der trockenen Deposition (insbesondere Staubbeeinflussung) ebenfalls einen Beitrag zur Leitfähigkeit der Proben leisten, was sich auch durch die signifikante Korrelation zwischen den Parametern Leitfähigkeit und Staub belegen läßt ($r = 0{,}223$, Irrtumswahrscheinlichkeit $\leq 5\%$).

Die mittleren monatlichen pH-Werte der Niederschläge bewegten sich im Untersuchungsgebiet zwischen 3,9 (Schleesen) und 5,2 (Piesteritz). Die Schwankungsbreiten der ermittelten pH-Werte der einzelnen Standorte betrugen zwischen 2,8 und 4,1 pH-Einheiten. Der insgesamt niedrigste pH-Wert wurde mit 2,9 und der höchste mit 7,4 gemessen. Die pH-Werte lagen an den Standorten im Winter im Durchschnitt um ca. 0,6 pH-Einheiten niedriger als im Sommer, was möglicherweise der höheren Staubbeaufschlagung während der Sommermonate geschuldet ist, da zwischen den Parametern Staub und pH-Wert ein signifikanter Zusammenhang besteht ($r = 0{,}427$, Irrtumswahrscheinlichkeit $\leq 1\%$; s. Anhang Tab. 6.3.2). Verglichen mit dem IMMISSIONSSCHUTZBERICHT 1995 des Landes Sachsen-Anhalt zeigte sich, daß sich die mittleren pH-Werte der mit wet-only-Sammlern ermittelten Niederschläge in Halle und Weißenfels mit 4,8 und 4,6 im gleichen Rahmen bewegten wie die im Zeitraum 12/1995 - 01/1997 im UG 6 mit bulk-Sammlern ermittelten Werte. Im Gegensatz zu den Erhebungen mit bulk-Sammlern sind die Schwankungsbreiten der pH-Werte der mit wet-only-Sammlern aufgefangenen Niederschläge geringer und die Werte sind im Winter gegenüber dem Sommer etwas erhöht (0,2 - 0,5 pH-Einheiten), was in diesem Falle möglicherweise auf die generell nicht erfaßte Staubbelastung zurückzuführen ist.

Wegen der Komplexität der Vorgänge im Niederschlag - als Staub, Sea-spray oder Gase emittierte Stoffe werden durch Kondensation, Impaktion und Diffusion in die wäßrige Phase überführt und gelangen dann als komplexes Elektrolytgemisch zur Erdoberfläche - läßt sich die Wirkung des Niederschlages jedoch nicht mit Hilfe einzelner Summenparameter, wie z.B. dem pH-Wert, bestimmen. Vielmehr ist es notwendig, Niederschläge bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung zu analysieren (SÄURE-HALTIGE NIEDERSCHLÄGE 1983).

3.3.2.1.4. Chemische Zusammensetzung der bulk-Deposition

Das Parameterspektrum der untersuchten Filtrate der bulk-Depositionen beinhaltete neben der Leitfähigkeit und dem pH-Wert der Niederschläge die Anionen Cl, SO_4 und NO_3, sowie die Kationen NH_4, Ca, K, Mg, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn.

Bei Betrachtung der Elementrelationen der untersuchten Parameter (Abb. 3.3.2.1.6) zeigte sich, daß die Belastung im Untersuchungsgebiet zu 72% (Aken) bis 82% (Vockerode) aus der Beaufschlagung mit SO_4, NO_3 und NH_4 resultierte, während die übrigen Kationen einschließlich der Metalle nur ca. 10% ausmachten. Auffällig waren die hohen Ammoniumgehalte in Greppin (23%), Jeßnitz (23%), Piesteritz (22%) und eingeschränkt auch Zschornewitz (14%). An den beiden erstgenannten Standorten sind diese vermutlich durch die zusätzliche Kontamination mit Vogelkot verursacht, während die Standorte Zschornewitz und insbesondere Piesteritz benachbart zu landwirtschaftlichen Nutzflächen lagen und somit eine Beeinflussung durch Düngung möglich erscheint, da speziell im Frühjahr 1996 die NH_4-Depositionsraten an diesem Standort deutlich über dem Gebietsmittel lagen. Auffällig war auch der sehr hohe Nitratanteil in Vockerode (34%), welcher durch die absolut größte Depositionsrate im Mai 1996 und überdurchschnittlich hohe Einträge im Zeitraum Juli 1996 bis Januar 1997 begründet ist. Da die bulk-Sammler an diesem Standort auf dem Gelände eines Autohauses installiert waren, können die hohen Nitrateinträge sehr wahrscheinlich auf diese lokale Quelle zurückgeführt werden (vgl auch Anhang Abb. 6.3.1). Verglichen mit den Messungen des LAU Halle (IMMISSIONSSCHUTZBERICHT 1995) zeigte sich, daß die mit wet-only-Sammlern 1995 ermittelten Depositionsraten der Parameter Cl, SO_4, NO_3, NH_4, Ca, K, Mg an den Standorten Halle (Ost) und Weißenfels im wesentlichen zwar die gleichen prozentualen Gehalte der genannten Inhaltsstoffe aufwiesen, absolut jedoch sehr deutlich unterhalb der 1996 im UG 6 ermittelten Werte lagen. Dies läßt sich zum einen dadurch erklären, daß mit bulk-Sammlerm auch Teile der trockenen Deposition erfaßt werden und zum anderen mit wet-only-Sammlern konstruktionsbedingt (Zeitdauer bis zur vollständigen Öffnung des Deckels!) kurze, heftige Niederschläge, die nach längeren Trockenperioden erhebliche Frachten beinhalten können, nicht restlos aufgefangen werden (vgl. BRÜGGEMANN 1993).

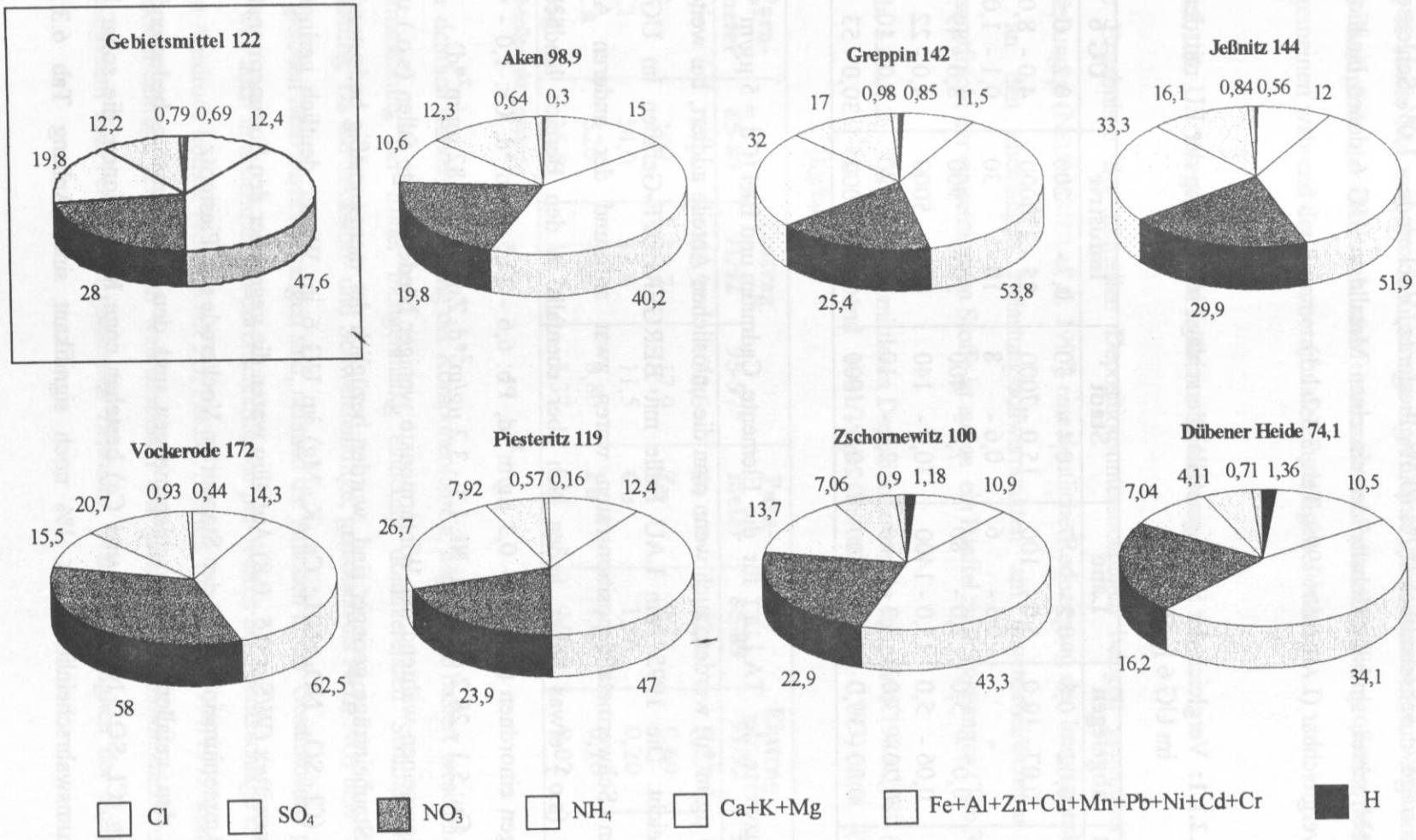


Abb.3.3.2.1.6: Mittlere Elementrelationen der bulk-Depositionen im UG 6 im Zeitraum 12/95 - 01/97 [kg/ha*a]

Die Summe der Metalle (Fe, Al, Zn, Cu, Mn, Pb, Ni, Cd, Cr) betrug, bezogen auf die Gesamteinträge, durchschnittlich 0,7% (0,5% Piesteritz, Vockerode - 1,0% Schleesen). Absolut betrachtet, sind die Gehalte der einzelnen Metalle im UG 6 denen ländlicher Gebiete vergleichbar (LAHMANN 1990; Tab. 3.3.2.1.1)

Tab. 3.3.2.1.1: Vergleich der Schwermetallniederschläge in Gebieten der EU mit denen im UG 6 [$\mu g/m^2*d$]

Element	abgelegen	Land	Stadt	Industrie	UG 6
Cd	0,02 - 0,8	0,2 - 7	0,4 - 30	0,7 - 200	0,2 - 0,5
Pb	0,07 - 10,0	5,0 - 100	15,0 - 7000	25 - 270000	4,0 - 8,0
Cr	-	0,5 - 6	0,6 - 8	10 - 30	0,1 - 1,0
Cu	0,07 - 5,0	2,0 - 80	7,0 - 400	30 - 900	8,0 - 49
Mn	0,06 - 5,0	15,0 - 1400	30,0 - 140	80 - 5000	4,0 - 22
Ni	0,20 - 3,0	1,0 - 40	2,0 - 10	7 - 70	3,0 - 10
Zn	0,50 - 30,0	10,0 - 800	20,0 - 600	100 - 10000	30,0 - 53

Die Grenzwerte der TA LUFT für die Elemente Cadmium und Blei (Cd = 5 $\mu g/m^2*d$, Pb = 250 $\mu g/m^2*d$) werden, auch wenn man die unlöslichen Anteile addiert, bei weitem nicht erreicht. Die 1995 vom LAU Halle mit BERGERHOFF-Gefäßen im UG 6 ermittelten Schwermetalldepositionsraten waren zwar aufgrund der anderen Aufarbeitung (s.o.) etwas höher, ließen sich aber ebenfalls in den Bereich ländlicher Belastungen einordnen (**Cd**: 0,2 - 0,3 $\mu g/m^2*d$, **Pb**: 6,6 - 22,5 $\mu g/m^2*d$, **Cr**: 1,0 - 4,1 $\mu g/m^2*d$, **Cu**: 5,1 - 28,2 $\mu g/m^2*d$, **Ni**: 1,1 - 3,2 $\mu g/m^2*d$, **Zn**: 89,2 - 182 $\mu g/m^2*d$).
Da im allgemeinen während der Wintermonate weniger Niederschläge fallen (s.o.) und auch die Staubeinträge geringer sind, wurden bezüglich der mengenmäßig bedeutenden Elemente (Cl, SO_4, NO_3, NH_4; Ca, K, Mg) im UG 6 im Winter deutlich geringere Frachten ermittelt (W/S ≅ 0,5...0,8) Auffällig waren die gegenüber den Sommermonaten höheren Ammoniumeinträge an den Standorten Vockerode und Piesteritz.
Zwischen den gefallenen Niederschlagsmengen und den mengenmäßig bedeutenden Parametern (Cl, SO_4, NO_3, NH_4 und Ca) bestehen enge Korrelationen, die sogar bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit ≤ 1% noch signifikant sind (Anhang Tab 6.3.2).

Gleichzeitig bestehen zwischen den Parametern Leitfähigkeit, pH-Wert, Cl, SO_4, NH_4, Ca, K sowie Mg und der Staubmenge signifikante Zusammenhänge, woraus resultiert, daß bezüglich der Mehrzahl der untersuchten Parameter die größeren Mengen im allgemeinen während der Sommermonate eingetragen werden.

3.3.2.1.5. Vergleiche mit früheren Erhebungen

Die Ergebnisse der aktuellen Depositionsuntersuchungen belegen gegenüber früheren Erhebungen (NEUMEISTER et al. 1997) eine deutliche Reduzierung der Immissionsbelastung, die an den ehemaligen Belastungsschwerpunkten am augenscheinlichsten ist. Die Gesamtfracht der eingetragenen Stoffe ist auf ca. ein Fünftel zurückgegangen (Tab.3.3.2.1.2).

Tab. 3.3.2.1.2: Vergleich der mittleren Depositionsraten in Bitterfeld 1985-1989 (MÖLLER, LUX 1992) und 1991/1992 (PEKLO, NIEHUS 1993) und 1995-1997 [kg/ha*a]

Parameter	Eintrag 85-89	Eintrag 91/92	Eintrag 95-97*	Parameter	Eintrag 85-89	Eintrag 91/92	Eintrag 95-97*
N	37,4	52,9	30,6	**Fe**	125	3,23	0,31
S	190	38,7	17,9	**Zn**	2,31	0,69	0,19
Cl	54,0	13,6	11,5	**Cu**	1,36	0,20	0,10
Ca	320	46,0	8,80	**Pb**	1,03	0,16	0,03
Mg	36,5	16,7	1,37	**Cd**	0,08	0,02	0,001

*) Meßpunkt Greppin

Der deutlich stärkere Rückgang der Komponenten Ca, Mg und Fe basiert wesentlich auf der Verminderung der früher mengenmäßig eindeutig dominierenden Sedimentationsstaubbelastung. Da die Stickstoff- und Schwefeleinträge, gemessen als NH_4, NO_3 bzw. SO_4, nicht im gleichen Maß zurückgegangen sind, nehmen die Anionen in der Gesamtbilanz prozentual zu, was auch in abnehmenden durchschnittlichen pH-Werten der Niederschläge in Bitterfeld zum Ausdruck kommt (von 5,8 auf 5,3; PEKLO, NIEHUS 1993). Die 1991/1992 sogar höheren Stickstoffeinträge erklären sich wahrscheinlich aus geringeren Emissionsminderungen und gestiegenem Kfz-Verkehr im genannten Zeitraum. Während bezüglich der Schwermetall-

depositionen in der Region Bitterfeld vor 1989 die Grenzwerte der TA LUFT z.T. beträchtlich überschritten wurden, liegen die aktuellen Depositionen deutlich unter den Grenzwerten (vgl. Anhang Tab. 6.3.1). Die rückläufige Tendenz der Stoffeinträge setzte sich auch im Zeitraum 12/1995 - 01/1997 fort.

Für die Dübener Heide sind aufgrund des Vorliegens längerer Datenreihen (NIEHUS, BRÜGGEMANN 1995, NIEHUS, SCHULZ 1997) zusätzlich Ausführungen zu zeitlichen Trends der Depositionen im Zeitraum 05/1993 - 01/1997 möglich. Anhand der Entwicklung der Bestandesdeposition, die sich unter der Annahme, daß während längerer Trockenperioden abgelagerte Gase/Aerosole mit dem nächsten Niederschlagsereignis mehr oder weniger vollständig wieder abgewaschen werden, für die mittel- bis langfristige Erfassung von Stoffeinträgen in Wälder etabliert hat (BRECHTEL 1989, IBROM 1993), läßt sich zeigen, daß die Depositionsraten nach der drastischen Reduzierung Anfang der 90er Jahre für die mengenmäßig bedeutenden Parameter weiterhin sinken. Die Clorideinträge in der Dübener Heide (MP Radis; nahe Schleesen) betrugen 1985-1989 durchschnittlich 34,8 kg/ha*a. 1993/94 waren sie auf etwas weniger als die Hälfte gesunken (15,5 kg/ha*a) und 1995/96 betrugen sie noch 8,93 kg/ha*a (≈ 60% des Wertes von 1993/94). Noch beeindruckender stellt sich dieser Trend für die Sulfat- und Kalziumeinträge dar (Abb. 3.3.2.1.7). So wurden am Standort Schleesen 1995/96 nur noch 35% = 20,5 kg/ha*a der Sulfat- und 31% = 11,5 kg/ha*a der Kalzium-Depositionen von 1993/94 ermittelt.

Für die beiden Stickstoffverbindungen Nitrat und Ammonium trifft dies nicht in gleicher Weise zu. Die NO_3-Depositionen stiegen 1993/94 gegenüber 1985-1989 (8,27 kg/ha*a) zunächst auf 12,6 kg/ha*a an. Anschließend ist auch hier eine abnehmende Tendenz zu verzeichnen (1995/96: 7,79 kg/ha*a). Die Ammoniumeinträge sind dagegen 1995/96 wieder auf das ursprüngliche Niveau angestiegen (1993/94: 12,2 kg/ha*a, 1994/95: 9,80 kg/ha*a, 1995/96: 11,7 kg/ha*a). Für empfindliche Ökosysteme, zu denen die Dübener Heide gerechnet werden kann, sind Stickstoffeinträge in dieser Größenordnung als durchaus problematisch zu betrachten.

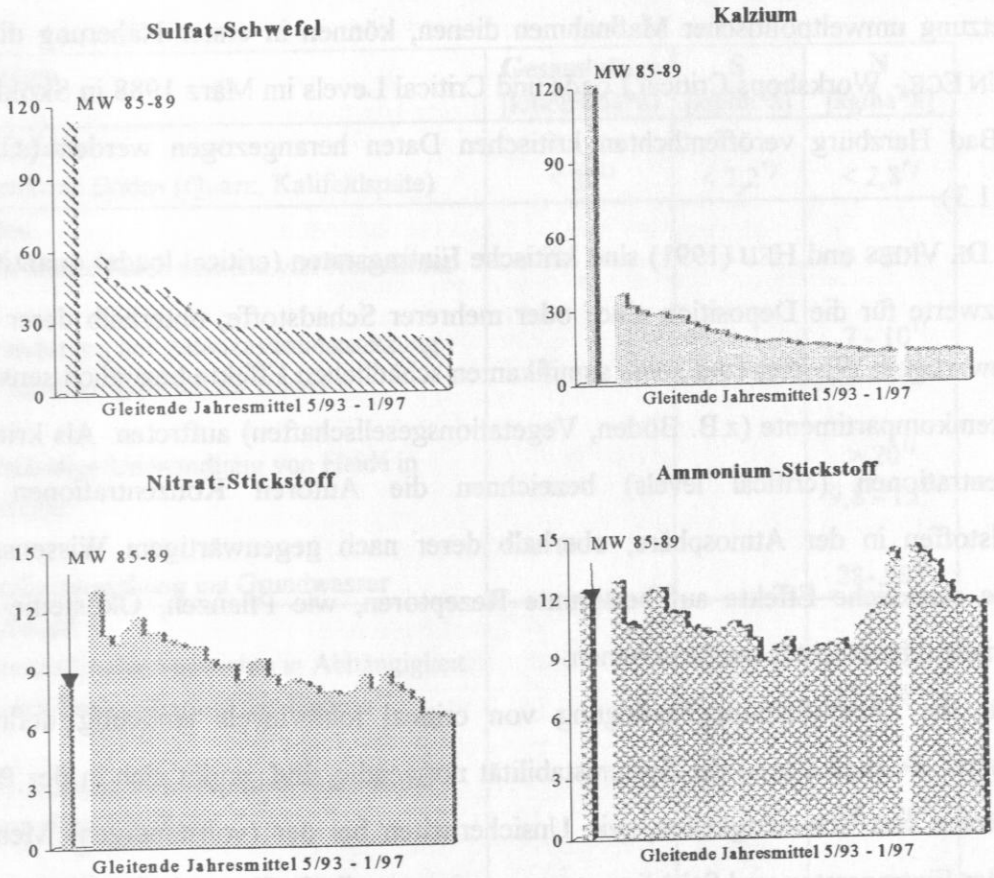


Abb. 3.3.2.1.7: Zeitliche Trends ausgewählter Parameter der Bestandesdeposition in der Dübener Heide im Vergleich zur Situation vor 1989 [kg/ha*a] (MW 85-89: SIMON, WESTENDORF 1991)

3.3.2.1.6. Kritische Bewertung von Schwefel- und Stickstoffeinträgen

Die schädigende Wirkung gasförmiger Schwefel- und Stickstoffverbindungen auf die Umwelt, insbesondere die Vegetation, ist schon seit langem bekannt und bereits seit Mitte der 60er Jahre ausführlich beschrieben (z.B. LUX 1965, GUDERIAN 1997). Neben den konzentrationsabhängigen direkten Wirkungen kann es aufgrund von Langzeit-Depositionen gas- und partikelförmiger Luftbeimengungen sowie von in Niederschlägen gelösten Stoffen zu kumulativen Inputraten in Ökosystemen kommen, die einzelne Ökosystemkompartimente und deren Stabilität nachteilig beeinflussen (SPRANGER 1992).

Zur ökologischen Beurteilung und Bewertung der Schwefel- und Stickstoffeinträge, die nach wie vor zu den bedeutendsten Depositionen gehören, und als Grundlage für die Umsetzung umweltpolitischer Maßnahmen dienen, können in erster Näherung die auf den UN ECE - Workshops Critical Loads und Critical Levels im März 1988 in Skokloster und Bad Harzburg veröffentlichten kritischen Daten herangezogen werden (s. Tab. 3.3.2.1.3).

Nach DE VRIES und HEIJ (1991) sind kritische Eintragsraten (critical loads) quantitative Schätzwerte für die Deposition eines oder mehrerer Schadstoffe, unterhalb derer nach gegenwärtigem Wissensstand keine signifikanten schädlichen Effekte bezüglich sensitiver Ökostemkompartimente (z.B. Böden, Vegetationsgesellschaften) auftreten. Als kritische Konzentrationen (critical levels) bezeichnen die Autoren Konzentrationen von Schadstoffen in der Atmosphäre, oberhalb derer nach gegenwärtigem Wissensstand direkte schädliche Effekte auf bestimmte Rezeptoren, wie Pflanzen, Ökosteme oder Materialien, beobachtet werden können.

Da für die Quantifizierung/Festlegung von critical loads/levels eindeutig definierte Parameter als Indikatoren der Systemstabilität notwendig sind, ergibt sich in der Praxis eine Reihe von Schwierigkeiten, wie Unsicherheiten bei der (vollständigen) Messung aktueller Eintragsraten und Schädigungsprozesse, mangelhafte Kenntnis der Struktur und Dynamik einzelner Ökosysteme und ihrer Beziehungen zu anderen Ökosystemen sowie ungenügende Kenntnis des Stabilitätsverhaltens von belasteten Ökosystemen.

Die ursprünglich im Gebiet der Dübener Heide angesiedelte natürliche Vegetation (Hainsimsen-Eichen-Buchenwald - KLOTZ et al. 1997) wurde im 16./17. Jhd. großflächig in Kiefernforste umgebaut. Seit dem 19. Jhd. unterlag das Gebiet nordöstlich von Bitterfeld aufgrund der Industrialisierung (Emission von ca. 12 Mio t Flugasche, ca. 18 Mio t SO_2) und der vorherrschenden Hauptwindrichtung WSW einer immensen Immissionsbelastung (NEUMEISTER et al. 1997). Die hohe Belastung mit Flugasche führte in Abhängigkeit von der Entfernung zu den Emittenten vor allem im westlichen Teil der Dübener Heide zu großflächigen Aufkalkungen, in deren Ergebnis Verschiebungen des Artenspektrums der Bodenvegetation in Richtung Laubwald auftraten. Gleichzeitig fand

Tab. 3.3.2.1.3: Gegenüberstellung kritischer und ermittelter Depositionsraten atmosphärischer Stoffeinträge

Kriterien	Gesamtsäure [kmolH/ha*a]	S [kg/ha*a]	N [kg/ha*a]
Waldböden			
basenarme Böden (Quarz, Kalifeldspäte)	< 20[1)]	< 3,2[*)]	< 2,8[*)]
Heiden			
verminderte Frostresistenz von Heidekraut			5 - 20[1)]
Veränderung der Artenzusammensetzung auf schwach gepufferten Böden			7 - 10[1)] 4,9 - 9,8[2)]
vollständige Umwandlung von Heide in Grasland			> 20[1)] 9,8 - 15[2)]
Nitratauswaschung ins Grundwasser			28- 50[2)]
Nadelwald			
Nährstoffungleichgewichte in Abhängigkeit von der Basensättigung des Bodens			10 - 12[1)] 11 - 18[2)]
Verschiebung zu nitrophilen Arten in der Kraut-/Strauchschicht			> 20[1)] 5,6 - 20[2)]
Wurzelschäden	1,1 -1,4[2)]		
Nitratauswaschung ins Grundwasser			13 - 21[2)]
Laubwald			
Verschiebung zu nitrophilen Arten in der Kraut-/Strauchschicht		12[2)]	< 15[1)] 8,4 - 20[2)]
Wurzelschäden	1,4 - 1,7[2)]		
Nitratauswaschung ins Grundwasser			24 - 41[2)]
Dübener Heide			
gemessene Bestandesdeposition (BD)	1,04[3)]	20,0	17,4

1) UN ECE - Critical Loads Workshop (1988)

*) Äquivalente Einträge

2) De Vries (1991) - mittlere kritische Depositionsraten für terrestrische Ökosysteme über gut drainierten sandigen Böden in den Niederlanden

3) berechnet aus: $BD_{SO4} + BD_{NO3} + BD_{NH4} - BD_{Ca+K+Mg}$

ein starker Rückgang der für Kiefernforste typischen Säure- und Armutszeiger sowie eine Häufung lichtliebender Arten (Kronenauflichtung infolge SO_2-Belastung) statt (AMARELL 1997). In jüngerer Vergangenheit führten die nicht unerheblichen Einträge von NO_x aus Verbrennungsprozessen und dem Kfz-Verkehr und NH_3/NH_4 aus der Landwirtschaft/Tierproduktion zu einer Eutrophierung, welche o.g. Immissionsbelastung überlagert, so daß der ursprüngliche Zustand (nährstoff- und basenarmen Substrate; auf eine geringe Zahl säuretoleranter Magerkeitszeiger beschränkte Bodenvegetation) aufgehoben wurde und Siedlungsmöglichkeiten für eine große Anzahl weiterer Arten entstanden. Nach AMARELL (1997) hat die Vegetationsdynamik der immissionsbelasteten Kiefernforste bisher kein stabiles Endstadium erreicht. Die ablaufenden Veränderungen lassen auf eine spontane, durch anthropogene Stoffeinträge geförderte Sukzession der Kiefernmonokulturen zu artenreichen Laubwaldbeständen schließen, die nicht als Regeneration sondern eher als Naturverjüngung verstanden werden und zur Förderung von Vitalität, Stabilität und Risikoverteilung der Bestände durch geeignete waldbauliche Maßnahmen unterstützt werden sollte.

Inwieweit sich die gemessenen Schwefel- und Stickstoffeinträge in der Dübener Heide entsprechend Tabelle 3.3.2.1.3 negativ auf die Entwicklung dieses Ökosystems auswirken könnten, läßt sich aufgrund des komlexen Geschehens zum gegenwärtigen Zeitpunkt demnach nicht sagen.

3.3.2.2. Beurteilung der Schwermetallbelastung von Böden im UG 6

3.3.2.2.1. Bodenkennwerte und Belastungszustand bezüglich ausgewählter Schwermetalle

Aufgrund der sinkenden Bedeutung von Schwermetallbelastungen aus der Luft muß zur Beurteilung des Schadstofftransfers in Pflanzen die Bodenkontamination infolge jahrzehntelanger Immissionsbeeinflussung und Überflutungen durch schadstoffbelastete Gewässer stärker betrachtet werden. Dazu wurden an den ausgewählten Meßpunkten (vgl. Kap. 3.3.1.) für das UG 6 repräsentative Böden bezüglich ihres Belastungszustandes mit ausgewählten Schwermetallen sowie der allgemeinen Bodenkennwerte untersucht. Letztere sind in Tabelle 3.3.2.2.1 aufgeführt.

Tab. 3.3.2.2.1: Charakteristik der untersuchten Böden

Standort	Boden-art*)	Korngrößen [%] Sand	Schluff	Ton	Nt	Ct [%]	Humus	pH
Aken	Sl	59,6	28,3	12,1	0,30	4,21	7,25	5,6
Greppin	Lu	26,2	56,4	17,5	0,45	7,00	12,0	6,1
Jeßnitz	S	97,7	1,36	0,90	0,04	0,89	1,53	4,8
Vockerode	S	96,5	3,10	0,44	0,03	0,72	1,24	5,4
Piesteritz	Su2	86,4	12,0	1,59	0,08	0,89	1,52	6,7
Zschornewitz	Sl2	80,5	13,4	6,14	0,23	2,76	4,74	6,4
Schleesen	S	94,5	3,33	2,22	0,26	2,80	4,81	4,5

***) Bodenarten des Feinbodens nach DIN 4220**

S - Sand
Sl - lehmiger Sand
Sl2 - schwach lehmiger Sand
Su2 - schwach schluffiger Sand
Lu - schluffiger Lehm

Bei den untersuchten Böden handelt es sich mit Ausnahme des Bodens von Greppin um sandige Substrate geringer Sorptionskapazität, wobei der Sandgehalt zwischen 59,6 und 97,7% variiert. Solche Böden repräsentieren ca. 37% der Fläche Sachsen-Anhalts (FELDHAUS et al. 1997) Die pH-Werte reichen vom neutralen bzw. schwach sauren (Piesteritz 6,7) bis in den stark sauren Bereich (Jeßnitz 4,8). Die Humusgehalte schwanken in einem sehr weiten Bereich von schwach humos (Vockerode, Piesteritz,

Jeßnitz) über stark humos (Zschornewitz, Schleesen, Aken) bis hin zu humusreich (Greppin).

Entsprechend der Belastung - die Standorte Aken, Greppin und Jeßnitz liegen in Flußauen und sind neben der Immissionsbelastung zusätzlichen Belastungen durch Überschwemmungen von Elbe und Mulde ausgesetzt - sind die einzelnen Böden unterschiedlich stark mit Schwermetallen angereichert (Tab. 3.3.2.2.2).

Tab. 3.3.2.2.2: Ausgewählte Schwermetallgehalte der untersuchten Böden im Vergleich mit Hintergrundwerten (HGW) sowie Orientierungs-, Richt- und Grenzwerten (ORG) [mg/kg TS]

Standort	Cd	Zn	Cu	Pb	As	Cr	Ni	Hg
Aken				132		124	53,7	4,10
Greppin				301			68,0	
Jeßnitz	0,74	88,5	20,7	22,6	4,19	29,2	6,84	4,22
Vockerode	0,11	10,4	5,66	5,59	3,20	5,22	4,55	0,02
Piesteritz	0,18	27,1	7,19	16,3	2,75	19,9	7,59	0,06
Zschornewitz	0,36	40,0	10,0	26,1	5,71	12,3	11,2	0,11
Schleesen	0,20	9,36	4,85	11,4	4,09	4,58	5,57	0,14
HGW 501)	0,15	52,0	12,0	20,0	k.A.	25,0	16,0	0,10
HGW 901)	**0,50**	**120**	**25,0**	**50,0**	**k.A.**	**50,0**	**35,0**	**0,15**
HGW 502)	0,10	25,0	6,00	15,0	k.A.	10,0	5,00	0,06
HGW 902)	**0,30**	**40,0**	**9,00**	**20,0**	**k.A.**	**18,0**	**10,0**	**0,10**
ORG3)	**2,00**	**300**	**50,0**	**500**	**40,0**	**200**	**100**	**10,0**
ORG4)	**5,00**	**600**	**200**	**1000**	**50,0**	**500**	**200**	**50,0**

1) Hintergrundwerte (50 bzw. 90% Perzentil) für sandige bis lehmige Substrate in Flußauen Sachsen-Anhalts
2) Hintergrundwerte (50 bzw. 90% Perzentil) für sandige bis lehmig-sandige Substrate aus Moränenmaterial in Sachsen-Anhalt - FELDHAUS et al. (unveröff.)
3) Prüfwert für landwirtsch. Nutzflächen, Nutzungs- und schutzbezogene Orientierungswerte für Schadstoffe in Böden als Empfehlung für Sachsen-Anhalt (BÖDEN 1992 nach EICKMANN KLOKE 1992)
4) Sanierungsschwellenwert für landwirtsch. Nutzflächen,

▒ > HGW 90 ■ > ORG

Erwartungsgemäß wurden in den Böden der Flußauen deutlich höhere Schwermetallgehalte ermittelt als in den übrigen Böden. Die Hintergrundbelastung (90% Perzentile) für Böden der Flußauen in Sachsen-Anhalt wurden mit Ausnahme des Standortes Jeßnitz bezüglich der betrachteten Schwermetalle durchweg überschritten. Die im Überschwemmungsbereich von Elbe (Aken) und Mulde (Greppin) gelegenen

Untersuchungsstandorte wiesen Cd-, Zn-, Cu-, As-, Hg- und Cr-Gehalte auf, die darüber hinaus erheblich über den Prüfwerten und teilweise sogar über den Sanierungsschwellenwerten für landwirtschaftlich genutzte Böden (EICKMANN, KLOKE 1992) lagen. Die Ausnahmestellung des Jeßnitzer Bodens ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung mit Ionenaustauschern zurückzuführen (vgl. UMWELTREPORT BITTERFELD 96).
Die Sandböden von Vockerode und Schleesen wiesen mit Ausnahme des Hg-Gehaltes in Schleesen Schwermetallgehalte im Bereich der für das Land Sachsen-Anhalt ermittelten Hintergrundwerte auf. Die Böden von Zschornewitz (schwach lehmiger Sand) und Piesteritz (schwach schluffiger Sand) zeigten teilweise gegenüber den Hintergrundwerten (90% Perzentile) leicht erhöhte Schwermetallgehalte. Die Orientierungs-, Richt- und Grenzwerte wurden für diese vier Böden jedoch in keinem Fall erreicht.

3.3.2.2.2. Aktuelle und potentielle Bioverfügbarkeit der untersuchten Schwermetalle

Die ökologische Wirksamkeit von Schwermetallen in Böden wird sowohl von der Toxizität der verschiedenen Elemente und ihrer Verbindungen als auch von deren Bindungsformen bestimmt. Wesentliche Einflußfaktoren sind die Bodenreaktion (pH-Wert), der Stoffbestand des Bodens (z.B. Korngrößenzusammensetzung, Humusgehalt) und die Schwermetallgesamtgehalte.
Die Charakterisierung der für die Pflanzenaufnahme wichtigen bioverfügbaren und potentiell verfügbaren Schwermetallanteile setzt die Bestimmung ihrer Bindungsformen im Boden voraus. Zur Kennzeichnung der mobilen, nachlieferbaren und fixierten Schwermetallanteile werden häufig Extraktionsverfahren eingesetzt, die auf dem Prinzip beruhen, einzelne Schwermetallbindungsformen mit einer Folge von Lösungsmitteln aufsteigender Aggressivität aus dem Boden zu extrahieren (z.B. DÜES 1989, TESSIER et al. 1979, FÖRSTNER, CALMANO 1982, HERMS, BRÜMMER 1980).
Auf der Basis von vier häufig angewandten sequentiellen Extraktionsfolgen entwickelten ZEIEN und BRÜMMER (1991) ein optimiertes Verfahren, in dessen Ergebnis chemische und physikalische Interferenzen bei der Extraktion und analytischen Bestimmung der Schwermetalle minimiert werden konnten.

Mit den ersten beiden Extraktionssequenzen - „bioverfügbar" und „leicht nachlieferbar" - wird die Mobilität der Schwermetalle beschrieben, während die folgenden Sequenzen an bestimmte Bodenkomponenten geknüpfte Bindungsformen charakterisieren: „in Manganoxiden okkludiert", „organisch gebunden", „in Eisenoxiden okkludiert" und „residual gebunden". Die Sequenzen 2 - 4 kennzeichnen die potentiell verfügbaren Elementgehalte im Boden, während die Fraktionen 5 und 6 ökotoxikologisch kaum noch relevant sind.

Die sequentielle Extraktion der Böden von Aken (A), Greppin (G), Jeßnitz (J), Vockerode (V), Piesteritz (P), Zschornewitz (Z) und Schleesen (S) zeigte erwartungsgemäß erhebliche Unterschiede hinsichtlich der ökologischen Relevanz der untersuchten Schwermetalle (Cd, Zn, Cu, Pb, As; Abb. 3.3.2.2.1).

Cadmium ist das insgesamt beweglichste Element, welches je nach Belastung und Bodenreaktion in den Fraktionen 1 - 4 besonders angereichert ist (HILLER, BRÜMMER 1991, ZEIEN, BRÜMMER 1991). Bezüglich der untersuchten Böden sind ca. 75% dieses Elementes potentiell verfügbar. Augenscheinlich sind die hohen bioverfügbaren Anteile der reinen Sandböden (J = 35%, V = 26%, S = 41%), welche gleichzeitig die niedrigsten pH-Werte aufweisen (4,8; 5,4; 4,5). Nach BLUME (1990) steigt die Mobilität des Cd unterhalb eines Boden-pH von 6,5 deutlich an (vgl. auch BRUGGER 1987). In stark bis sehr stark humosen Böden (A, G, Z) ist Cd darüber hinaus in größeren Mengen organisch gebunden.

Zink weist, analog zu Cd, ebenfalls die höchsten bioverfügbaren Anteile in den Sandböden auf. Außerdem kommt es in allen Böden zu beträchtlichen Anteilen residual gebunden vor, was nach HILLER und BRÜMMER (1991) auf einen geogenen Ursprung der Zn-Belastung hindeutet. Im Vergleich zu Cd sind größere Mengen Zn auch in den Eisenoxiden okkludiert.

Kupfer ist besonders in den Fraktionen 3 - 6 angereichert. In den Böden mit den höchsten Schluff- und Tonanteilen sowie den höchsten Humusgehalten (A, G) sind ca. 50% des Cu organisch gebunden. An den Standorten Piesteritz und Zschornewitz (mitt-

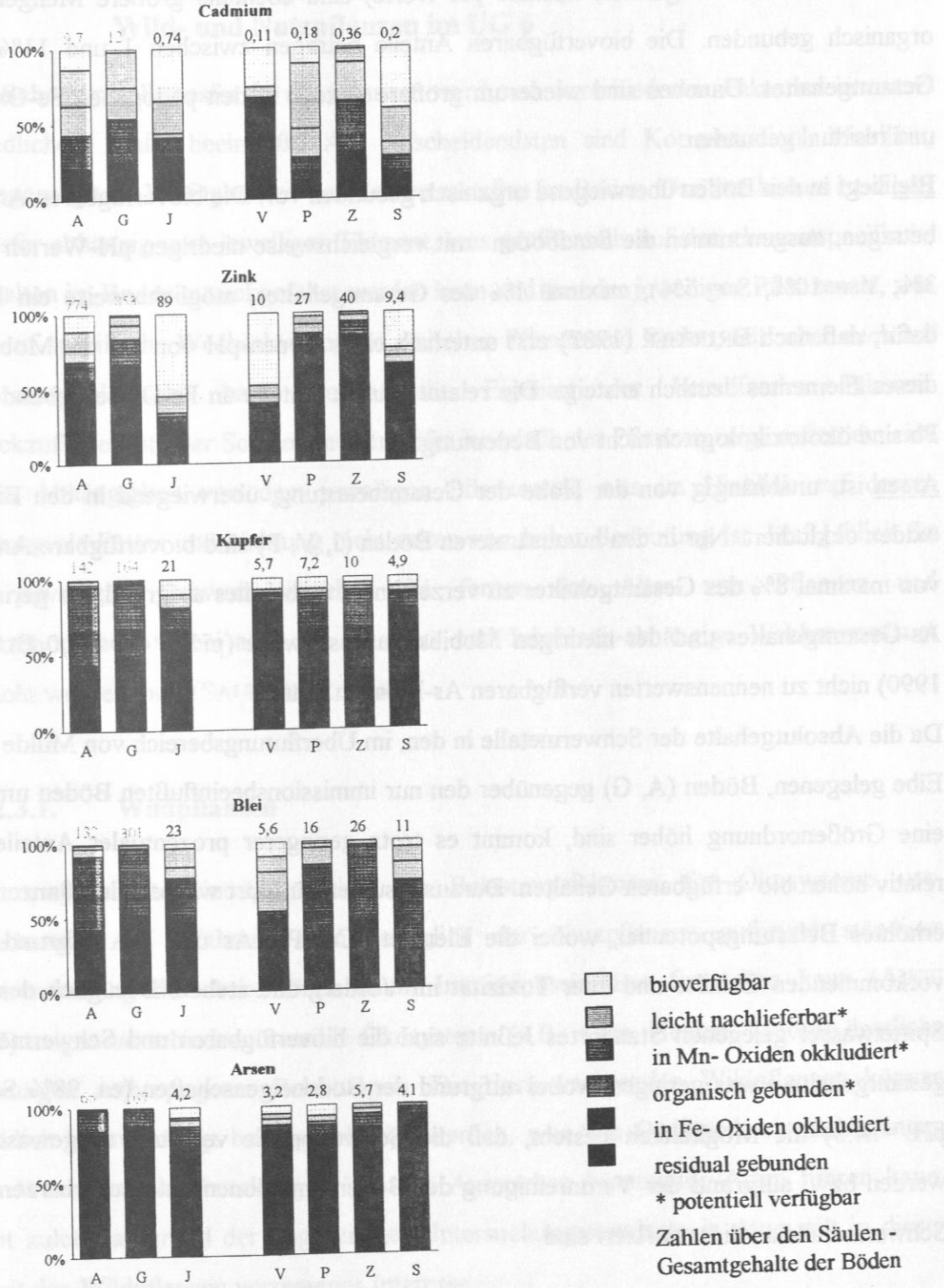


Abb. 3.3.2.2.1 Prozentuale Anteile einzelner Bindungsformen ausgewählter Schwermetalle bezogen auf den Gesamtgehalt im Boden

lere Schluff- und Tongehalte, höchste pH-Werte) sind ebenfalls größere Mengen Cu organisch gebunden. Die bioverfügbaren Anteile betragen zwischen 1 und 11% des Gesamtgehaltes. Daneben sind wiederum größere Anteile in den pedogenen Fe-Oxiden und residual gebunden.

Blei liegt in den Böden überwiegend organisch gebunden vor. Die bioverfügbaren Anteile betragen, ausgenommen die Sandböden mit vergleichsweise niedrigen pH-Werten (J = 3%, V = 10%, S = 5%), maximal 1% des Gesamtgehaltes, möglicherweise ein Indiz dafür, daß nach BRUGGER (1987) erst unterhalb eines Boden-pH von 5,0 die Mobilität dieses Elementes deutlich ansteigt. Die relativ großen Anteile an Fe-Oxide gebundenen Pb sind ökotoxikologisch nicht von Bedeutung.

Arsen ist, unabhängig von der Höhe der Gesamtbelastung, überwiegend in den Eisenoxiden okkludiert. Nur in den humusärmeren Böden (J, V, P) sind bioverfügbare Anteile von maximal 8% des Gesamtgehaltes zu verzeichnen, wobei dies aufgrund des geringen As-Gesamtgehaltes und der niedrigen Mobilisierungsschwelle (pH < 4,5 - 4,0 BLUME 1990) nicht zu nennenswerten verfügbaren As-Mengen führt.

Da die Absolutgehalte der Schwermetalle in den, im Überflutungsbereich von Mulde und Elbe gelegenen, Böden (A, G) gegenüber den nur immissionsbeeinflußten Böden um ca. eine Größenordnung höher sind, kommt es trotz geringerer prozentualer Anteile zu relativ hohen bioverfügbaren Gehalten. Daraus resultiert für dort wachsende Pflanzen ein erhöhtes Belastungspotential, wobei die Elemente Cd, Pb, As und Hg aufgrund der vorkommenden Gehalte und ihrer Toxizität im Vordergrund stehen. Bezüglich des am Spittelwasser gelegenen Standortes Jeßnitz sind die bioverfügbaren und Schwermetallgesamtgehalte etwas geringer, wobei aufgrund der Bodeneigenschaften (ca. 98% Sand, pH = 4.8) die Möglichkeit besteht, daß die Schwermetalle verstärkt ausgewaschen werden bzw. aufgrund der Verunreinigung des Bodens mit Ionenaustauscherharzen die Schwermetalle an diese sorbiert sind.

3.3.2.3. Untersuchungen zum Transfer ausgewählter Schwermetalle in Wild- und Nutzpflanzen im UG 6

Der Schwermetalltransfer in die Pflanzen wird von verschiedenen Faktoren in unterschiedlichem Maße beeinflußt. Am entscheidendsten sind Konzentration, Mobilität, Verlagerung und Verfügbarkeit von Schwermetallen im Boden. Darüber hinaus ist dieser Transfer abhängig vom jeweiligen Element, was größtenteils auf das elementspezifische Verhalten im Boden zurückgeführt werden kann und von der jeweiligen Pflanzenart, was teils auf spezifische Wechselwirkungen zwischen Pflanze und Boden, teils aber auch auf die morphologische bzw. biochemische Eigenart der betreffenden Pflanzen zurückzuführen ist. Der Schwermetalltransfer innerhalb der Pflanzen zeigt außerdem eine starke Abhängigkeit von dem jeweiligen Pflanzenteil, was im Hinblick auf dessen Nutzung als Futter und Nahrung nicht selten von hoher Bedeutung ist. Maßgeblich für den jeweiligen Schwermetallgehalt ist ferner das Alter von Pflanzen und Pflanzenorganen, wobei auch die Aussaat- und Jahreszeit-abhängige Wachstumsdauer bedacht werden muß (SAUERBECK 1980).

3.3.2.3.1. Wildpflanzen

Anthropogene Stoffeinträge wirken als Belastungsfaktoren für Ökosysteme verschiedenster Art. Während man bezüglich der Nutzpflanzen aufgrund ständiger Bewirtschaftung der Ackerböden kaum Immissionseinflüsse feststellen kann (AUGE 1997) zeigen verschiedene sensible Ökosysteme (z.B. Auen, Heiden, Moore) deutliche Wirkungen anthropogener Belastungen. Die dort wachsenden Wildpflanzen können erheblich beeinträchtigt bzw. geschädigt werden, was von Qualitätsbeeinträchtigungen über Wachstumseinschränkungen bis zum Aussterben bestimmter Arten führen kann. Nicht zuletzt aufgrund der Lage einiger Untersuchungsstandorte in Auen gilt in dieser Arbeit den Wildpflanzen vorrangiges Interesse.

3.3.2.3.1.1. Einfluß der unterschiedlichen Bodenbelastung auf den Schwermetallgehalt in Wildpflanzen

Zur Auswertung der im Untersuchungsgebiet entnommenen Wildpflanzen gelangten insbesondere die Schwermetalle Cd, Zn, Pb, Cu, As und Hg.

Da über den Luftpfad aufgrund nur geringer Belastung mit unter den Grenzwerten der TA-Luft liegenden Schwermetallgehalten kaum ein Transfer in die Pflanzen stattfindet (vgl. Kap. 3.3.2.1.4) ist für den Schwermetallgehalt in den Pflanzen der Eintragspfad Boden - Pflanze bestimmend. In diesem Zusammenhang wurden die Untersuchungsstandorte so ausgewählt, daß die Bodenbelastung zum einen lediglich von meist aus der Vergangenheit stammenden Industrieemissionen herrührte (Zschornewitz, Piesteritz, Vockerode, Schleesen) und zum andern der Wasserpfad (Überschwemmungen durch kontaminierte Flüsse, kommunale und industrielle Einleitungen) die dominierende Kontaminationsquelle für den Boden darstellt (Aken, Greppin, Jeßnitz).

Bei Betrachtung der Schwermetallgehalte in den Wildpflanzen der einzelnen Untersuchungsstandorte zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Schadstoffquelle dahingehend, daß an lediglich immissionsbeeinflußten Standorten weitaus geringere Schwermetallgehalte in den Pflanzen nachgewiesen werden konnten als an den Standorten, wo hauptsächlich ein Schadstoffeinfluß auf den Boden über den Wasserpfad gegeben ist. An den, im Überschwemmungsbereich von Elbe und Mulde gelegenen, Standorten Aken, Greppin und Jeßnitz wiesen die Pflanzen Werte auf, die teilweise den Normalgehalt bzw. den Futtermittelgrenzwert überschreiten, während an den Standorten Vockerode, Schleesen, Piesteritz und Zschornewitz von einzelnen Ausnahmen abgesehen (Hg Zschornewitz, Cd Schleesen) kaum Anreicherungen in den Pflanzen nachgewiesen werden konnten (Tab.3.3.2.3.1). Die Ursache dafür ist in den relativ hohen Schwermetallgehalten der Böden der Flußauen zu suchen (vgl. Kap.3.3.2.2.1).

Besonders gut ersichtlich ist diese Standortabhängigkeit bezüglich des Cd, wobei das Speicherungsvermögen für dieses Element bei den untersuchten Pflanzenarten sehr unterschiedlich ausgeprägt ist. Nur bezüglich dieses Elementes wurde bei einzelnen Arten

Tab. 3.3.2.3.1: Gehalte ausgewählter Schwermetalle in Wildpflanzen [mg/kg TS]

Sto.	SM	Fuchs-schwanz	Hahnen-fuß	Löwen-zahn	Taub-nessel	Brenn-nessel	Beifuß	Scharf-garbe	Gold-rute
A	Cd	0,70			0,04	0,22	0,96	0,60	n.b.
	Zn	79,8	141	74,2	26,9	57	31,7	19,9	n.b.
	Cu	9,20	18,6	11,2	8,59	8,59	13,7	10,3	n.b.
	Pb	0,43	0,90	0,83	1,36	1,38	0,91	1,47	n.b.
	As	0,78	0,34	0,49	0,72	<0,02	0,36	0,57	n.b.
	Hg	0,014	0,018	0,032	0,016	0,022	0,023	0,024	n.b.
G	Cd	0,48	0,87		0,23	0,06		n.b.	n.b.
	Zn	34,7	66,7	38,9	42,5	37,1	36,9	n.b.	n.b.
	Cu	8,25	25,7	15,4	14,3	10,3	13,2	n.b.	n.b.
	Pb	0,36	1,42	2,46	5,74	1,22	1,45	n.b.	n.b.
	As	0,47	0,68	0,39	1,83	0,60	0,60	n.b.	n.b.
	Hg	0,015	0,044	0,059	0,085	0,02	0,02	n.b.	n.b.
J	Cd	n.b.	n.b.		n.b.	0,09	0,98	n.b.	
	Zn	n.b.	n.b.	98.8	n.b.	68,1	63,0	n.b.	257
	Cu	n.b.	n.b.	11,9	n.b.	17,9	16,1	n.b.	20,0
	Pb	n.b.	n.b.	1,11	n.b.	0,94	0,77	n.b.	4,76
	As	n.b.	n.b.	0,01	n.b.	0,56	0,53	n.b.	0,36
	Hg	n.b.	n.b.	0,055	n.b.	0,047	0,027	n.b.	0,397
V	Cd	0,07	0,32	0,35	0,02	0,03	0,51	0,39	n.b.
	Zn	20,8	27,2	22,1	29,9	26,5	25,6	19,5	n.b.
	Cu	5,45	12,5	8,32	8,42	8,29	14,0	8,77	n.b.
	Pb	0,21	0,25	1,17	0,53	1,45	0,96	1,02	n.b.
	As	0,02	<0,02	0,51	0,53	0,53	<0,02	0,57	n.b.
	Hg	0,006	0,008	0,024	0,014	0,015	0,013	0,017	n.b.
P	Cd	n.b.	n.b.	0,02	0,06	0,06	0,29	0,48	n.b.
	Zn	n.b.	n.b.	26,1	31,0	33,5	29,1	23,7	n.b.
	Cu	n.b.	n.b.	9,21	6,42	9,91	14,0	10,9	n.b.
	Pb	n.b.	n.b.	1,21	0,73	0,79	0,61	0,76	n.b.
	As	n.b.	n.b.	0,12	0,36	0,46	<0,02	0,67	n.b.
	Hg	n.b.	n.b.	0,021	0,012	0,024	0,017	0,027	n.b.
Z	Cd	0,06	0,05	0,20	0,03	0,02	0,34	0,32	n.b.
	Zn	17,4	27,2	15,8	23,1	26,6	22,6	16,4	n.b.
	Cu	4,51	8,28	5,71	3,78	5,71	14,3	5,71	n.b.
	Pb	0,45	0,42	1,06	0,39	0,67	0,54	0,77	n.b.
	As	<0,02	0,45	0,45	0,49	0,57	0,64	0,48	n.b.
	Hg	0,044	0,042	0,055	0,071	0,077	0,04	0,035	n.b.
S	Cd	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.	0,62	n.b.
	Zn	n.b.	n.b.	63,1	n.b.	n.b.	n.b.	44,0	n.b.
	Cu	n.b.	n.b.	14,9	n.b.	n.b.	n.b.	13,7	n.b.
	Pb	n.b.	n.b.	1,67	n.b.	n.b.	n.b.	1,40	n.b.
	As	n.b.	n.b.	0,20	n.b.	n.b.	n.b.	0,87	n.b.
	Hg	n.b.	n.b.	0,03	n.b.	n.b.	n.b.	0,035	n.b.

> Futtermittelgrenzwert (Cd: 1,0)

> Normalgehalt (Cd: 0,4; Zn: 100; Cu: 15; Pb: 6; As: 1,1; Hg: 0,04)

mit bis zu 4,01 mg/kg TS sogar der Futtermittelgrenzwert von 1 mg/kg TS (ENTEL et al. 1987) überschritten. Wie Abb. 3.3.2.3.1 zeigt, waren die höchsten Cd-Gehalte in Löwenzahn (*Taraxacum officinale*), Beifuß (*Artemisia vulgaris*) Hahnenfuß (*Ranunculus acris*) und Wiesen-Fuchsschwanz (*Alopecurus pratensis*) zu finden. Die größte Cd-Belastung trat am Standort Aken auf, obwohl hier die Bodengehalte durchaus nicht die höchsten waren. Bezüglich Pb, Zn, Cu und As, sind an den drei Überschwemmungsstandorten vereinzelt ebenfalls Werte über dem Normalgehalt nachgewiesen worden.

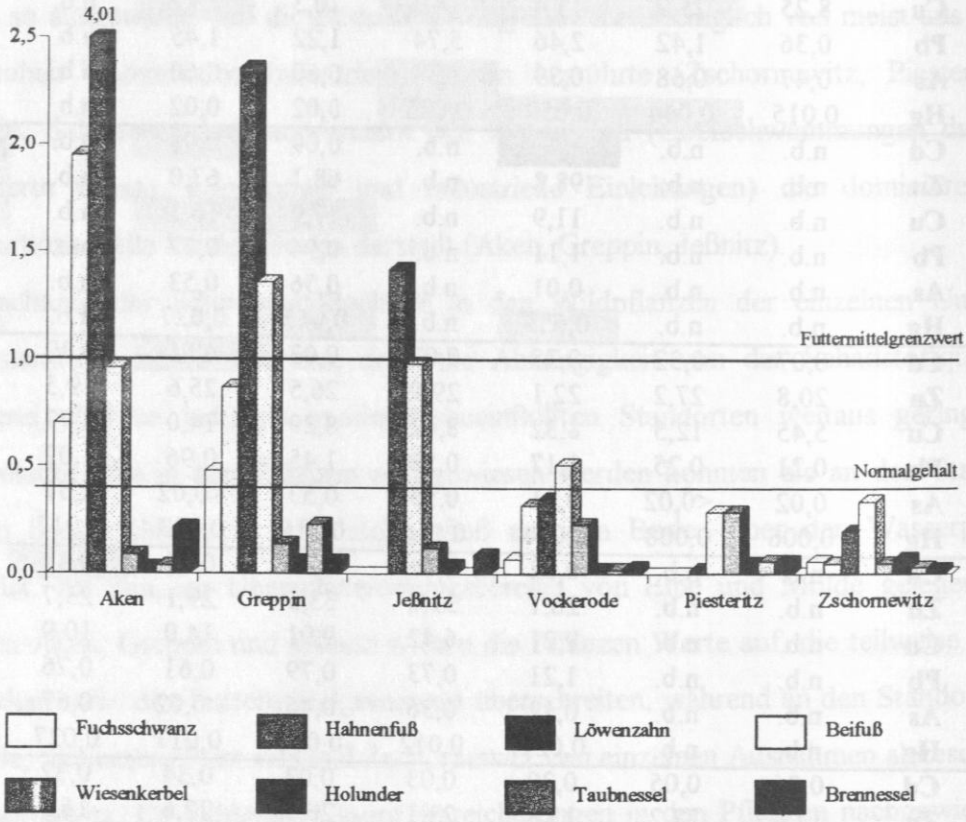


Abb.3.3.2.3.1: Cd-Gehalte ausgewählter Wildpflanzen im UG 6 [mg/kg TS]

Aufgrund der Besonderheiten des Standortes Schleesen (Waldstandort mit spezieller Bodenflora) konnten hier nahezu keine vergleichbaren Wildpflanzenproben entnommen werden.

3.3.2.3.1.2. Einfluß der Vegetationszeit

Neben dem Standorteinfluß hatte die Länge der Vegetationszeit einen entscheidenden Einfluß auf die Höhe der Schwermetallgehalte in den untersuchten Wildpflanzen. Im

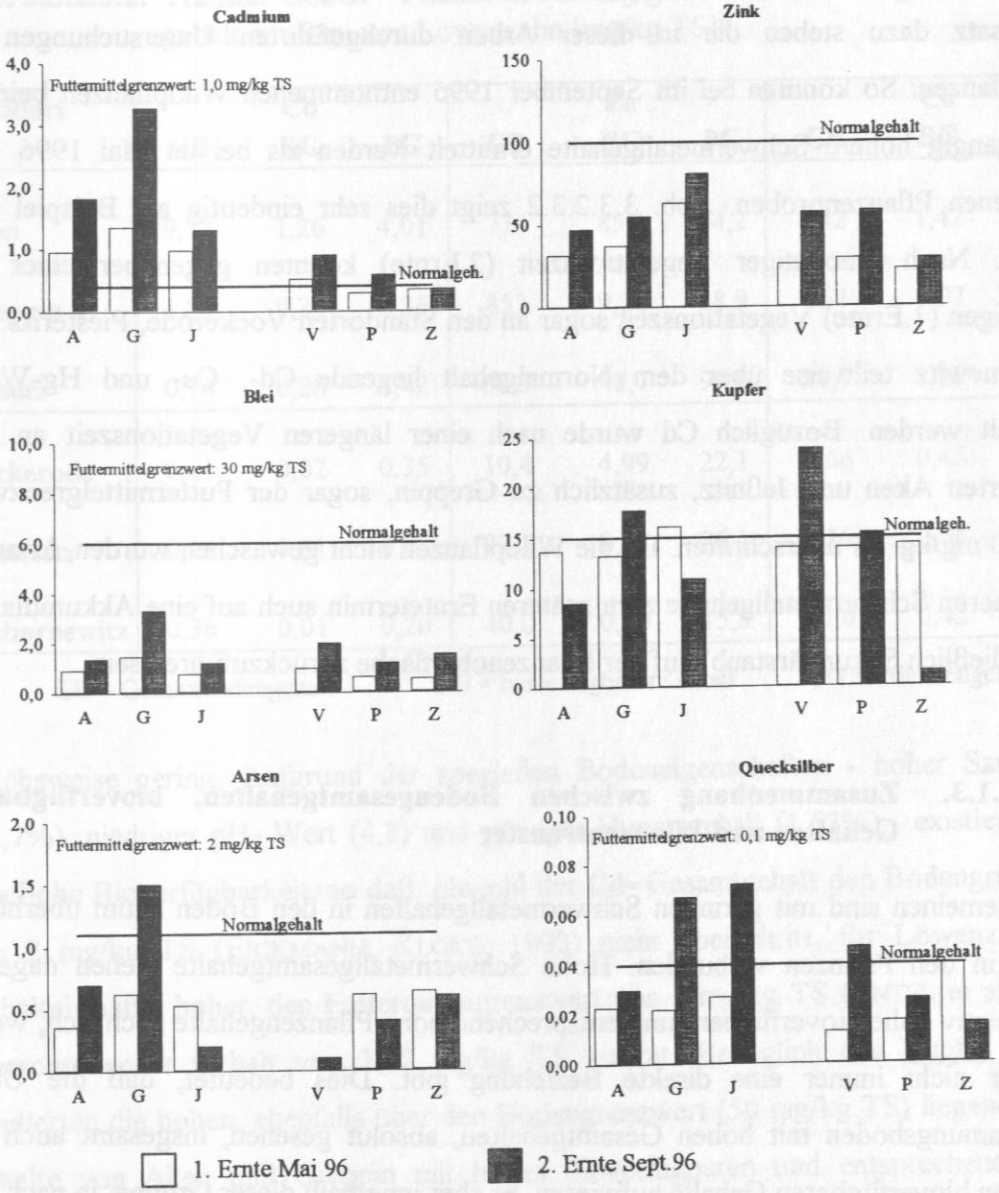


Abb.3.3.2.3.2: Schwermetallgehalte in Wildpflanzen am Bsp. von Beifuß in Abhängigkeit von der Vegetationszeit [mg/kg TS]

allgemeinen sinken mit zunehmendem Pflanzenalter die Gehalte an zahlreichen Mineralstoffen, einschließlich der Spurenelemente und nichtessentiellen Schwermetalle. Dies ist naturgemäß auf den Zuwachs an Pflanzenmasse im Laufe der Entwicklung bei gleichzeitig zurückgehender Mineralstoffaufnahme zurückzuführen und wurde vorwiegend für Nutzpflanzen untersucht (SAUERBECK 1989, KAHNT, PEKLO 1983). Im Gegensatz dazu stehen die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Wildpflanzen. So konnten bei im September 1996 entnommenen Wildpflanzen beinahe durchgängig höhere Schwermetallgehalte ermittelt werden als bei im Mai 1996 entnommenen Pflanzenproben. Abb. 3.3.2.3.2 zeigt dies sehr eindeutig am Beispiel von Beifuß. Nach 5monatiger Vegetationszeit (2.Ernte) konnten gegenüber einer ca. 5wöchigen (1.Ernte) Vegetationszeit sogar an den Standorten Vockerode, Piesteritz und Zschornewitz teilweise über dem Normalgehalt liegende Cd-, Cu- und Hg-Werte ermittelt werden. Bezüglich Cd wurde nach einer längeren Vegetationszeit an den Standorten Aken und Jeßnitz, zusätzlich zu Greppin, sogar der Futtermittelgrenzwert von 1,0 mg/kg TS überschritten. Da die Wildpflanzen nicht gewaschen wurden, könnten die höheren Schwermetallgehalte zum späteren Erntetermin auch auf eine Akkumulation (einschließlich Sekundärstaub) auf der Pflanzenoberfläche zurückzuführen sein.

3.3.2.3.1.3. Zusammenhang zwischen Bodengesamtgehalten, bioverfügbaren Gehalten und Pflanzentransfer

Im allgemeinen sind mit geringen Schwermetallgehalten in den Böden kaum überhöhte Werte in den Pflanzen verbunden. Hohe Schwermetallgesamtgehalte ziehen dagegen auch relativ hohe bioverfügbare und entsprechend hohe Pflanzengehalte nach sich, wobei es aber nicht immer eine direkte Beziehung gibt. Dies bedeutet, daß die Überschwemmungsböden mit hohen Gesamtgehalten, absolut gesehen, insgesamt auch die höchsten bioverfügbaren Gehalte aufwiesen, es aber innerhalb dieser Gruppe, je nach den bereits beschriebenen Bodeneigenschaften (vgl. Kap. 3.3.2.2.1.), Verschiebungen gab (Tab.3.3.2.3.2). Vergleicht man z.B. die Standorte Aken und Greppin bezüglich der Elemente Cadmium und Zink, so wurden am Standort Aken mit 9,73 mg Cd/kg TS bzw. 774 mg Zn/kg TS zwar nicht die höchsten Gesamtgehalte ermittelt, aber mit 1,26

mg Cd/kg TS bzw. 85,1 mg Zn/kg TS die höchsten bioverfügbaren Gehalte, was sehr gut mit den entsprechenden Pflanzengehalten, hier am Beispiel von Löwenzahn dargestellt, korrespondierte. Am Standort Jeßnitz waren die Gesamtgehalte dieser Elemente ver-

Tab. 3.3.2.3.2: Transfer Boden - Pflanze in Abhängigkeit vom bioverfügbaren Bodengehalt am Bsp. von Löwenzahn [mg/kg TS]

Standort	Cd			Zn			Cu		
	GB	BG	PG	GB	BG	PG	GB	BG	PG
Aken	9,73	1,26	4,01	774	85,1	74,2	142	1,42	11,0
Greppin	12,0	0,24	2,36	853	9,38	38,9	164	1,97	15,4
Jeßnitz	0,74	0,26	1,42	88,5	48,7	98,8	20,7	2,28	12,0
Vockerode	0,11	0,02	0,35	10,4	4,99	22,1	5,66	0,45	8,32
Piesteritz	0,18	0,01	0,02	27,1	0,68	26,1	7,19	0,56	9,21
Zschornewitz	0,36	0,01	0,20	40,0	0,20	15,8	10,0	0,42	5,71

GB = Gesamtbodengehalt BG = bioverfügbarer Gehalt PG = Pflanzengehalt

gleichsweise gering. Aufgrund der speziellen Bodeneigenschaften - hoher Sandanteil (97,7%), niedriger pH- Wert (4,8) und geringer Humusgehalt (1,53%) - existierte aber eine hohe Bioverfügbarkeit, so daß, obwohl der Cd- Gesamtgehalt den Bodengrenzwert von 2 mg/kg TS (EICKMANN, KLOKE, 1992) nicht überschritt, für Löwenzahn ein verhältnismäßig hoher, den Futtermittelgrenzwert von 1 mg/kg TS (ENTEL et al. 1987) überschreitender Gehalt von 1,42 mg/kg TS auftrat. Bezüglich des Kupfer korrespondierten die hohen, ebenfalls über den Bodengrenzwert (50 mg/kg TS) liegenden Cu-Gehalte von Aken und Greppin mit hohen bioverfügbaren und entsprechend hohen Pflanzengehalten. Im Gegensatz zu Cd und Zn zog hier der höchste Gesamtgehalt den höchsten bioverfügbaren Gehalt und entsprechend auch den höchsten Pflanzengehalt nach sich. Trotz des gegenüber Aken und Greppin erheblich geringeren und unter dem Bodengrenzwert liegenden Cu-Gesamtgehaltes von Jeßnitz (20,7 mg/kg TS) trat

aufgrund des mit den Bodenverhältnissen (s.o.) in Zusammenhang stehenden prozentual hohen bioverfügbaren Anteils ein hoher bioverfügbarer Absolutgehalt und damit ein hoher Pflanzenwert auf. Dies zeigt, daß auch geringe Schwermetallgesamtgehalte in den Böden zu überhöhten Pflanzenwerten führen können.

Insgesamt machen diese Untersuchungen deutlich, daß die bioverfügbaren Schwermetallanteile gegenüber den Gesamtgehalten für den Transfer Boden - Pflanze die größere Relevanz besitzen.

Die teilweise sehr geringen Cd-, Zn- und Cu-Gesamtgehalte von Vockerode, Piesteritz und Zschornewitz korrespondierten mit niedrigen bioverfügbaren Gehalten und entsprechend niedrigen Pflanzengehalten.

Bezüglich Blei und Arsen konnten keine deutlichen Beziehungen zwischen bioverfügbaren Bodengehalten und Pflanzengehalten ermittelt werden. Die Ursachen hierfür liegen möglicherweise darin, daß zum einen die Pb-Gehalte in den Pflanzen nicht vorwiegend von den bioverfügbaren Gehalten im Boden bestimmt werden, sondern hier ebenso Immissionen eine Rolle spielen (HERMS, BRÜMMER 1984), und zum anderen As aufgrund seiner Bindungsverhältnisse im Boden von den Pflanzen kaum bzw. nur in sehr geringem Maße aufgenommen wird (PEKLO, NIEHUS 1997).

3.3.2.3.2. Nutzpflanzen

Für diese Untersuchungen wurden an den ausgewählten Meßpunkten (vgl. Kap. 3.3.1.1.) vorhandene Nahrungs- bzw. Futterpflanzen entnommen und ihre Schwermetallgehalte ermittelt. Um reproduzierbare Vergleiche der Standorte untereinander zu gewährleisten mußte die Auswahl der beprobten Pflanzenkulturen an allen Standorten möglichst einheitlich gehalten werden. In diesem Zusammenhang bot sich die Untersuchung von Gerste (*Hordeum vulgare*) an, da diese im Gegensatz zu den meisten anderen Kulturen an allen Standorten vorhanden war. Den Betrachtungen vorangestellt werden muß, daß die Probenahme auf den Wildpflanzenprobenahmestellen benachbarten Ackerflächen erfolgte, die einer ständigen Bearbeitung unterlagen. Da diese darüber hinaus außerhalb der Überschwemmungsbereiche der entsprechenden Standorte (Aken, Greppin, Jeßnitz)

lagen, war die Schadstoffbelastung dieser Flächen gegenüber den Probenahmeplätzen für Wildpflanzen vergleichsweise gering.

Da Gerste vorwiegend zu Futterzwecken, aber auch als Nahrungsmittel (u.a. Braugerste) verwendet wird, wurden die Schwermetallgehalte getrennt nach Korn und Stroh sowohl in Bezug auf den Futtermittelgrenzwert als auch im Hinblick auf den Richtwert für Schadstoffe in Lebensmitteln (BGA 1990) beurteilt (Tab. 3.3.2.3.3). Für Zn und Cu wurden darüber hinaus die entsprechenden Normalgehalte in die Betrachtung einbe-

Tab. 3.3.2.3.3: Ausgewählte Schwermetallgehalte in Stroh und Korn von Gerste im Untersuchungsgebiet [mg/kg TS]

	Sto	Cd	Pb	Zn	Cu	As	Hg
Stroh	A	0,12	0,63	11,9	4,43	0,14	0,011
	G	0,10	0,53	4,4	2,59	0,03	0,018
	J	0,32	0,40	17,2	3,79	0,06	0,019
	V	0,11	0,43	8,2	6,88	0,04	0,009
	P	0,04	1,57	5,2	6,07	0,02	< 0,005
	Z	0,07	0,38	11,0	6,65	0,04	0,006
	S	0,01	0,27	20,3	6,41	0,07	0,005
Korn	A	0,03	0,24	27,2	3,51	0,08	< 0,005
	G	0,07	0,26	25,2	7,87	0,03	< 0,005
	J	0,14	0,09	30,8	8,25	0,04	< 0,005
	V	0,38	0,79	31,0	20,9	0,06	0,012
	P	0,02	0,15	23,9	6,65	0,20	< 0,005
	Z	0,04	0,08	23,6	7,70	0,03	< 0,005
	S	0,04	0,08	32,8	4,13	0,02	< 0,005
Grenzwert [1]		1,00	30/40	-	-	2	0,1
Richtwert [2]		0,12	0,35	-	-	-	0,03
Normalgeh.[3]		0,05 - 0,4	0,1 - 6	5 - 100	< 15	-	0,002 - 0,04

[1] Futtermittelverodnung (FMVO) in: RUSKE 1992
[2] Richtwerte für Lebensmittel (Getreidekörner) (BGA 1990); bei 86% TM-Gehalt für Getreidekörner
[3] RUSKE 1992

zogen. Grundsätzlich konnte festgestellt werden, daß die Futtermittelgrenzwerte sowohl im Stroh als auch im Korn bei weitem nicht erreicht wurden. Die Pflanzengehalte betrugen meist weniger als ein Zehntel der entsprechenden Grenzwerte. Auch bezüglich der Richtwerte für Lebensmittel (Getreidekörner) des Bundesgesundheitsamtes (BGA 1990) für Cd und Pb wurden im Korn, mit Ausnahme der auf dem Vockeroder Boden

gewachsenen Pflanzen, keine gravierenden Überschreitungen dieses Richtwertes festgestellt. Hier waren die Gehalte dieser Elemente allerdings um das 2- bis 3fache erhöht. Auch der Cu-Gehalt überschritt an diesem Standort mit 20,9 mg/kg TS etwas den Normalgehalt (< 15 mg/kg TS). Mit Ausnahme von Vockerode trat im allgemeinen auch keine deutliche räumliche Differenzierung bezüglich der Schwermetallgehalte in den Gerstenpflanzen auf (Abb. 3.3.2.3.3). Bezüglich der Repräsentativität der Gerste im Hinblick auf die Gesamtheit aller angebauten Nahrungs- und Futterpflanzen müssen sicher Einschränkungen hingenommen werden. Es ist aber aufgrund der verhältnismäßig geringen Gehalte in dieser Kultur in Zusammenhang mit den entsprechenden Immissions- und Bodenwerten im allgemeinen nicht mit erhöhten Schwermetallgehalten in Nutzpflanzen im Untersuchungsgebiet zu rechnen.

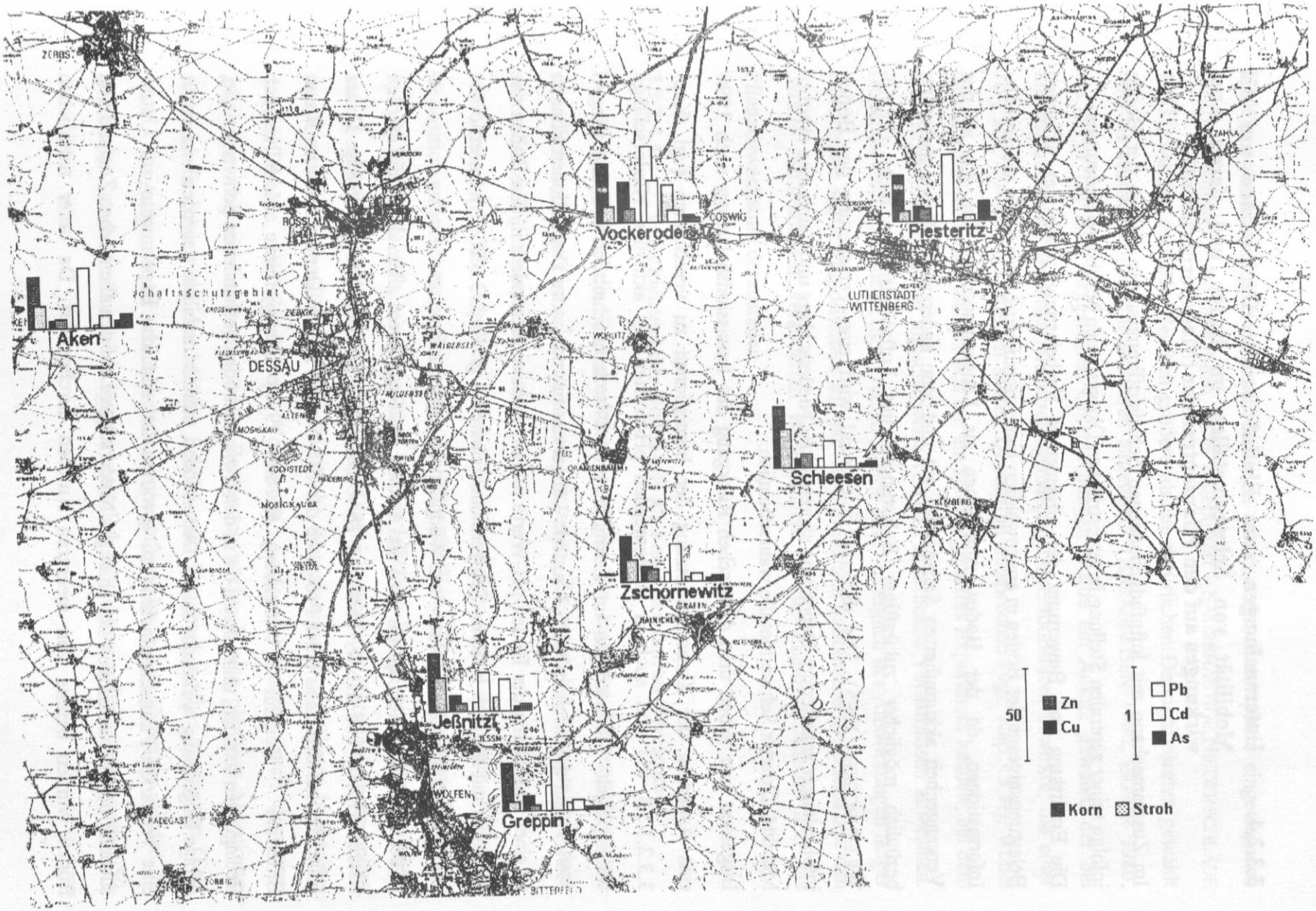


Abb. 3.3.2.3.3: Schwermetallgehalte in Sommergerste (Korn und Stroh) an ausgewählten Untersuchungsstandorten im UG 6 im Jahr 1996 [mg/kg TS]

3.3.2.4. Untersuchungen zum Einfluß saurer Depositionen auf die Mobilität von Schwermetallen im Boden und deren Auswirkungen auf den Pflanzentransfer (Modellexperiment)

Im Zusammenhang mit luftpfadgebundenen Schadstoffimmissionen erlangt der Boden infolge seiner zentralen Stellung in terrestrischen Ökosystemen besondere Bedeutung.
Die Ermittlung und Bewertung der allgemeinen Vorbelastung sowie des aktuellen Belastungsniveaus der Böden in ausgewählten Untersuchungsgebieten liefert wesentliche Informationen, da der Boden zum einen als Langzeitindikator für die in der Vergangenheit akkumulierten Schadstoffe gilt und zum anderen der Beweissicherung bezüglich möglicher zukünftiger Belastungen mit Luftschadstoffen dient (FILIUS WILLENBOCKEL 1995). Vor diesem Hintergrund wird eine Versauerung der Böden infolge länger anhaltender Deposition säurehaltiger Niederschläge und damit eine erhöhte Mobilität fixierter Schwermetalle wahrscheinlich.
Insgesamt war neben dem drastischen Rückgang der Immissionsbelastung nach 1990 eine Änderung der Zusammensetzung der Immissionen zu verzeichnen (vgl. Kap. 3.3.2.1.5.), die sich auch in abnehmenden pH-Werten der aktuellen Niederschläge widerspiegelt. Sie betrugen im Zeitraum 1985-89 durchschnittlich 5,8 und gingen 1991/92 auf durchschnittlich 5,3 zurück. Länger andauernde saure Depositionen können zu einer Absenkung der Boden-pH-Werte führen, wobei insbesondere in den Böden der Flußauen mit deutlich höheren Schwermetallgehalten (vgl. Kap. 3.3.2.2.1.) ein erhöhtes Gefährdungspotential für Nutz- und Wildpflanzen auftreten kann.
In der nördlichen Hemisphäre wird die Acidität des Regens vor allem durch die starken Säuren H_2SO_4 und HNO_3 bestimmt (SÄUREHALTIGE NIEDERSCHLÄGE 1983). Daher sollte der auf der Basis einer Prognose der SO_4-S- und NO_3-N-Depositionen im Raum Bitterfeld - Dessau - Wittenberg (ROSIG 1995) durchgeführte Modellversuch Bedingungen schaffen, unter denen die in den Versuchsböden vorhandenen Schwermetalle, infolge längerfristig wirkender saurer Depositionen, stärker mobilisiert werden und somit eine verstärkte Pflanzenaufnahme zu erwarten ist. Ähnliche Experimente zur Untersuchung der Auswirkungen säurehaltiger Niederschläge auf den chemischen Zustand von Böden wurden bereits von mehreren Autoren durchgeführt. Da unter natürlichen

Bedingungen keine Effekte feststellbar waren (die aus der Atmosphäre eingetragenen Protonen wurden zu 80 bis nahezu 100% abgepuffert - SÄUREHALTIGE NIEDERSCHLÄGE 1983), wurden entweder deutlich größere als die natürlichen Depositionsraten gewählt oder es wurden konzentrierte Säuren angewandt (ABRAHAMSEN 1980, OGNER 1980, u.a.). Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde ein Ansatz gewählt, der bei durchschnittlichen aktuellen Niederschlagsmengen Depositionsraten bewirkte, die einer 10-, 30-, 50- und 100jährigen sauren Deposition entsprechen (vgl. Kap.3.3.1.), wobei darauf verwiesen wird, daß es sich um ein zeitlich gerafftes Experiment handelt, bei dem die Versuchsbedingungen logischerweise von den natürlichen Verhältnissen abweichen. Dennoch erscheinen sie geeignet, einen „worst case" bezüglich der Auswirkungen länger anhaltender saurer Depositionen auf mit Schwermetallen kontaminierten Böden und den daraus resultierenden veränderten Bedingungen für die Pflanzenaufnahme und das Pflanzenwachstum darzustellen.

3.3.2.4.1. Verschiebung des Boden-pH als Folge der sauren Beregnung

Die Ausgangswerte der Bodenreaktion waren für die einzelnen Böden sehr unterschiedlich und lagen im schwach sauren (Piesteritz, Zschornewitz, Greppin) bis stark sauren Bereich (Jeßnitz, Schleesen).

Mit Ausnahme des Jeßnitzer Bodens wurden bereits nach der einer 10jährigen Deposition entsprechenden Beregnung deutliche pH-Wert-Absenkungen registriert (0,2 - 1,2 pH-Einheiten). Wie bereits erwähnt, ist der Jeßnitzer Boden mit Ionenaustauscherharzen aus der Produktion des ehemaligen Chemiekombinates Bitterfeld kontaminiert, weswegen hier wahrscheinlich keine deutliche Absenkung des pH-Wertes beobachtet werden konnte. Die Sandböden (Vockerode, Schleesen) zeigten nach der einer 30jährigen Deposition entsprechenden Beregnung nochmals eine pH-Wert-Absenkung, während die Böden mit den höheren Schluff- und Tongehalten eher stagnierten (Tab. 3.3.2.4.1). Aufgrund der sehr hohen Schwermetallgehalte in den Flußauen wurden die Böden der Standorte Aken und Greppin zusätzlich mit Lösungen beregnet, die einer 50-

und 100jährigen sauren Deposition entsprachen, was sich, insbesondere bezüglich der lezteren, in weiteren deutlichen pH-Wert-Absenkungen niederschlug.

Tab. 3.3.2.4.1: Veränderungen der Bodenreaktion ausgewählter Böden nach saurer Deposition

		pH-Wert				
Standort	**Bodenart**[1)]	**Start**	**nach 10 a**	**nach30 a**	**nach 50 a**	**nach 100 a**
A	Sl	5,6	5,0	5,0	4,8	4,0
G	Lu	6,1	5,5	5,6	5,4	4,8
J	S	4,8	5,2	4,7	-	-
V	S	5,4	4,8	4,3	-	-
P	Su2	6,7	5,8	5,8	-	-
Z	Sl2	6,4	5,2	5,4	-	-
S	S	4,5	4,3	3,9	-	-

1) S - Sand Sl - lehmiger Sand Sl2 - schwach lehmiger Sand Su2 - schwach schluffiger Sand Lu - lehmiger Schluff

3.3.2.4.2. Änderung der Mobilität der untersuchten Schwermetalle

Die durch die Beregnung mit Lösungen unterschiedlichen Säuregehaltes hervorgerufene Absenkung der pH-Werte in den Untersuchungsböden bewirkte in allen Böden Erhöhungen der bioverfügbaren Schwermetallgehalte. Diese waren in Abhängigkeit von den chemischen Eigenschaften und den Mobilitätsschwellen der betrachteten Schwermetalle sowie den allgemeinen Bodenkennwerten unterschiedlich ausgeprägt.

Das toxische Element Cadmium ist nach BRUGGER (1987) und BLUME (1990) bereits bei Boden-pH-Werten < 6,5 mobil, so daß schon vor der Beregnung relativ große Anteile des Bodengehaltes verfügbar waren (vgl. Kap. 3.3.2.2.2.). Nach der einer 30jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung wurden bezüglich dieses Elementes prozentual die deutlichsten Erhöhungen der bioverfügbaren Anteile in den Sandböden (J 33%, V 32%, S 21%) registriert, die auch die niedrigsten pH-Werte aufwiesen (s. Tab. 3.3.2.4.1). In den Böden der Flußauen wurden zwar prozentual geringere Erhöhungen des bioverfügbaren Cd-Gehaltes ermittelt (A 6%, G 5%), aufgrund der hohen Cd-Gesamtgehalte überstiegen die bioverfügbaren Absolutgehalte jedoch bereits zu

Versuchsbeginn den von BIRKE und WERNER (1991) aufgestellten Orientierungswert von 0,13 mg Cd/kg Boden um ein mehrfaches. Noch ausgeprägter stellt sich die Erhöhung der bioverfügbaren Gehalte nach der einer 50- bzw. 100jährigen sauren Deposition entprechenden Beregnung dar (Abb. 3.3.2.4.1).

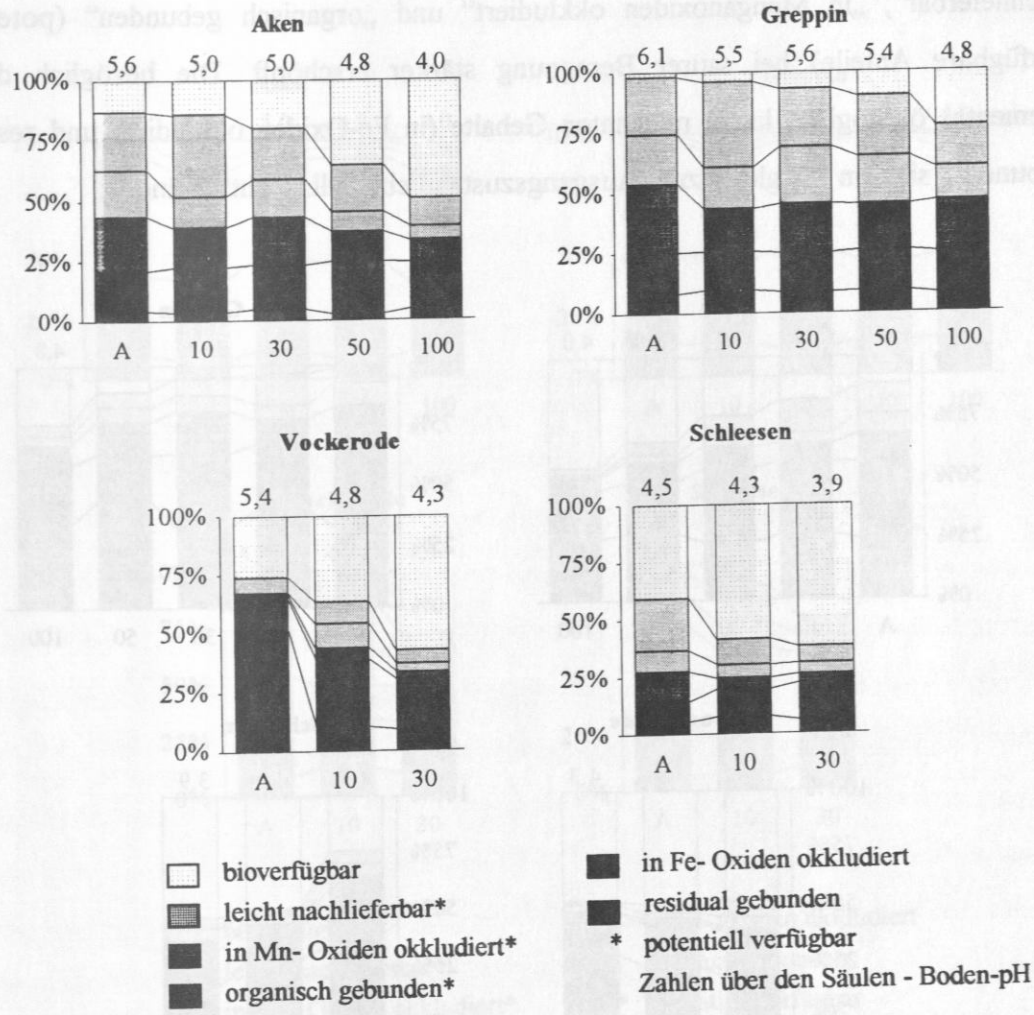


Abb.3.3.2.4.1: Prozentuale Änderung der bioverfügbaren Cd-Gehalte im Boden nach unterschiedlich starker saurer Deposition

Insbesondere in den Böden der Standorte Aken und Greppin zeigte sich, daß die höheren bioverfügbaren Anteile mit abnehmenden pH-Werten vor allem aus einer Verringerung der potentiell verfügbaren Anteile resultieren, während die Menge des in den Eisenoxiden

okkludierten und residual gebundenen Cadmiums konstant bleibt. Prinzipiell trifft dies auch für die sandigen Böden zu.

Das Element Zink verhält sich bei gestaffelten sauren Depositionen bezüglich seiner Bindungsverhältnisse ähnlich wie Cd (Abb. 3.3.2.4.2). Die Mobilitätssteigerung wird deutlich sichtbar. Im Unterschied zu Cd werden die Zn-Gehalte in den Fraktionen „leicht nachlieferbar", „in Manganoxiden okkludiert" und „organisch gebunden" (potentiell verfügbare Anteile) bei saurer Beregnung stärker erschöpft. Die bezüglich dieses Elementes ökologisch kaum relevanten Gehalte (in Fe-Oxiden okkludiert und residual gebunden) sind im Vergleich zum Ausgangszustand ebenfalls nicht verändert.

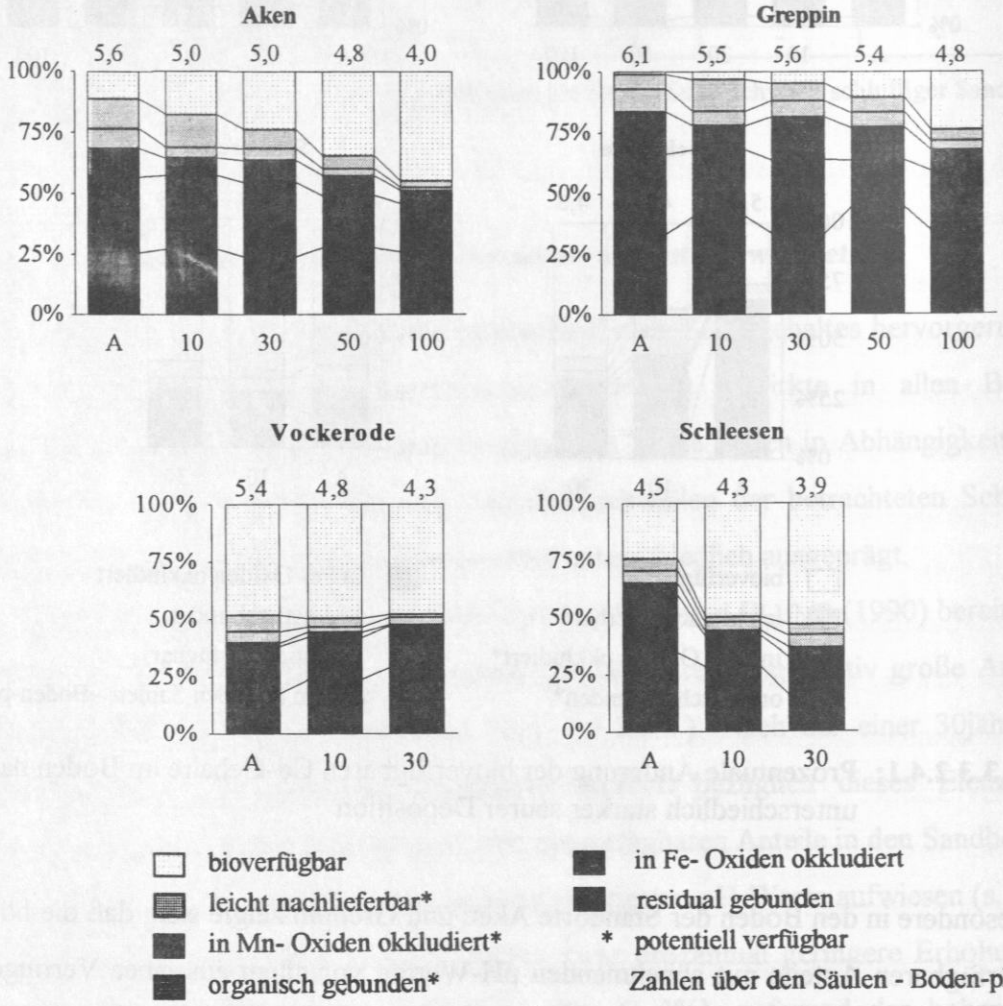


Abb.3.3.2.4.2: Prozentuale Änderung der bioverfügbaren Zn-Gehalte im Boden nach unterschiedlich starker saurer Deposition

Bei Absenkung der Boden-pH-Werte unter 5,0 (Mobilitätsschwelle für Pb) stieg auch der bioverfügbare Anteil des Elementes Blei in den entsprechenden Böden (V 18%, S 19% - Abb. 3.3.2.4.3). Ebenso wie bei Cd und Zn verändern sich die „in Eisenoxiden okkludierten" und „residual gebundenen" Anteile des Pb nach der sauren Beregnung nur unwesentlich.

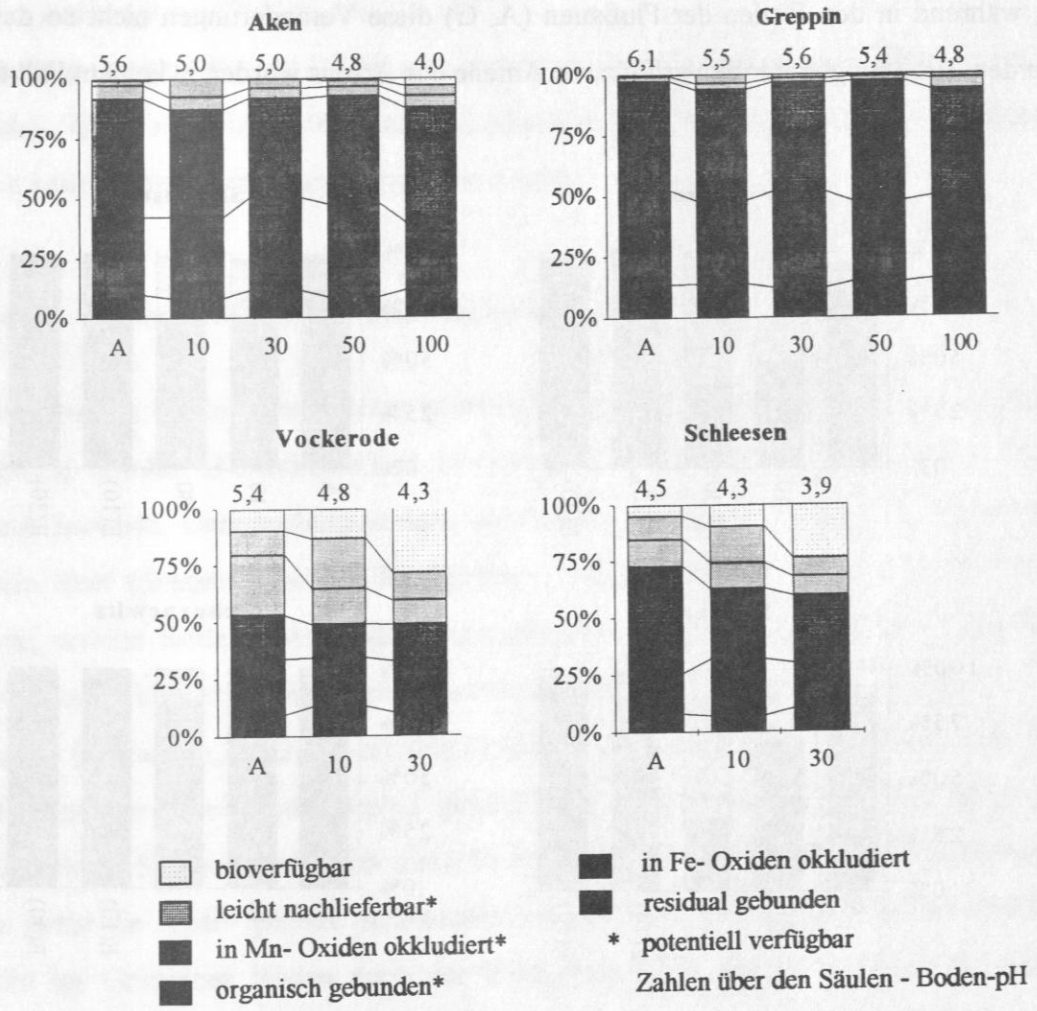


Abb. 3.3.2.4.3: Prozentuale Änderung der bioverfügbaren Pb-Gehalte im Boden nach unterschiedlich starker saurer Deposition

Das Element Kupfer weist aufgrund seiner niedrigen Mobilitätsschwelle (< 4,5 BLUME 1990) und der im allgemeinen relativ niedrigen Gesamtgehalte keine ökologisch bedeutsamen bioverfügbaren Anteile auf.

Arsen ist, wie bereits im Kap. 3.3.2.2.2. dargestellt, unabhängig von der Höhe des Gesamtgehaltes im Boden überwiegend in Eisenoxiden okkludiert. Durch die längeren Depositionszeiten entsprechenden sauren Beregnungen kommt es zu Verschiebungen der Bindungsverhältnisse. Ein Teil des an die Eisenoxide gebundenen As geht in potentiell verfügbare Formen („organisch gebunden" und „in Manganoxiden okkludiert") über. Augenscheinlich wird dies vor allem in den Böden mit größerem Sandanteil (V, S, P, Z, J), während in den Böden der Flußauen (A, G) diese Veränderungen nicht so deutlich werden. Erhöhungen der bioverfügbaren Anteile des Arsens wurden in keinem Fall fest-

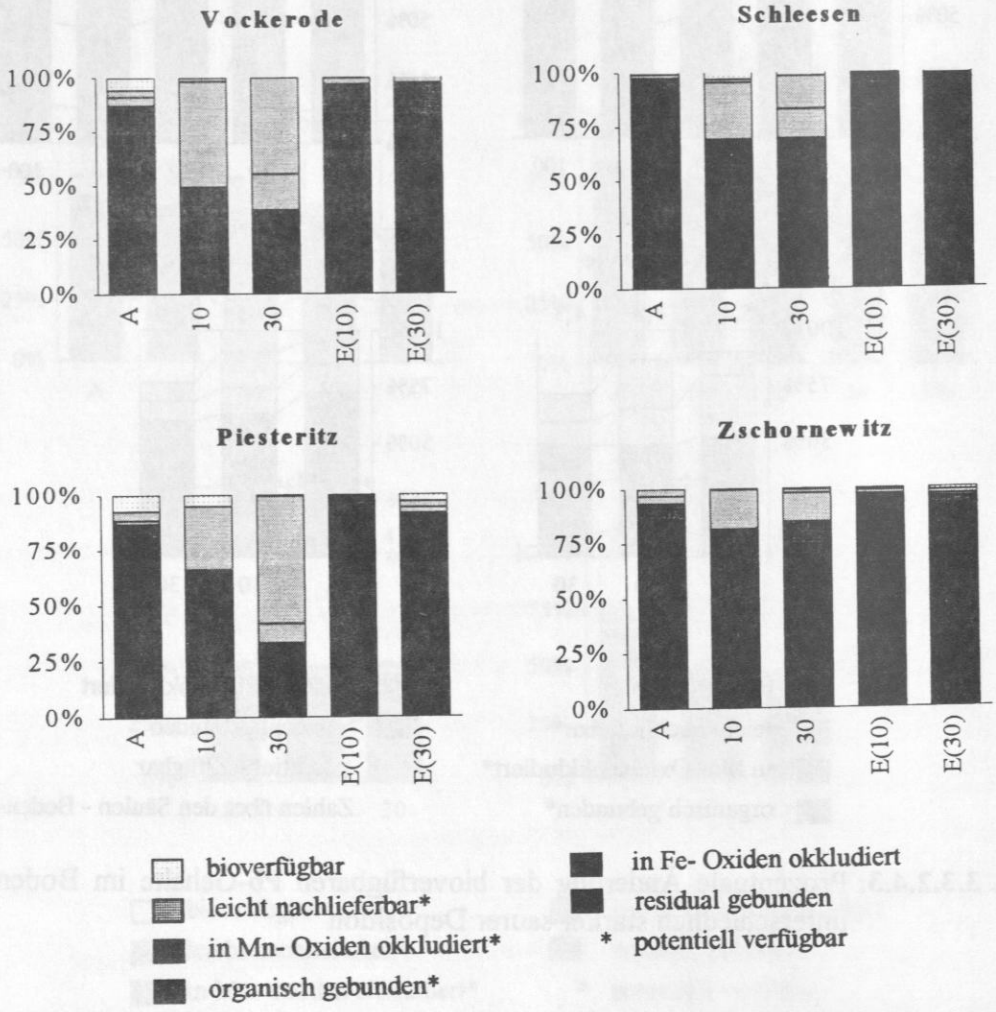


Abb.3.3.2.4.4: Änderung der Bindungsverhältnisse von As im Boden nach unterschiedlich starker saurer Deposition mit sich anschließender erneuter Fixierung

gestellt. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Elementen erfolgt darüber hinaus bei diesem Element nach dem Abklingen der sauren Deposition eine erneute Verschiebung der Bindungsverhältnisse, so daß ein Jahr nach der Beregnung (E(10), E(30)) annähernd die ursprünglichen Verhältnisse erreicht wurden und das As wiederum vor allem in den Eisenoxiden okkludiert vorkam (Abb. 3.3.2.4.4). Eine relativ rasche Fixierung bioverfügbaren Arsens in sandigen Böden konnte bereits in früheren Untersuchungen nachgewiesen werden (PEKLO, NIEHUS 1997).

Quecksilber ist nach BLUME (1990) erst bei relativ niedrigen Boden-pH-Werten (< 4,0) verfügbar. Es ist zu mehr als 90% residual gebunden und konnte durch saure Beregnung nicht in andere Bindungszustände überführt werden.

3.3.2.4.3. Bioverfügbarkeit und Pflanzentransfer

Im Rahmen des Modellexperimentes interessierte auch, inwieweit sich die durch saure Beregnung erhöhte Bioverfügbarkeit von Schwermetallen auf deren Transfer in die Pflanzen auswirkt. Untersuchungen dazu wurden am Beispiel von Mais (*Zea mays*) und Weißem Senf (*Sinapis alba L.*) durchgeführt. Tabelle 3.3.2.4.2 gibt einen Überblick darüber, welche Böden mit erhöhten bioverfügbaren Schwermetallgehalten reagierten und wo diese erhöhten Gehalte deutlich erhöhte Pflanzengehalte nach sich zogen.

Bezüglich Cd und Zn bewirkten erhöhte bioverfügbare Gehalte, insbesondere in den auf den Böden von Aken und Greppin gewachsenen Maispflanzen, eine Erhöhung der Gehalte dieser Schwermetalle. Da diese Böden relativ hohe Gesamtgehalte aufwiesen, führte selbst die relativ geringe prozentuale Erhöhung der bioverfügbaren Cd- und Zn-Gehalte im Greppiner Boden nach der Beregnung (vgl. Kap. 3.3.2.4.2.) zu einem nennenswerten Anstieg der absoluten bioverfügbaren Gehalte und der entsprechenden Pflanzengehalte. Abbildung 3.3.2.4.5 veranschaulicht diesen Sachverhalt für die Elemente Cd, Zn und Mn. Letzteres ist zwar toxikologisch unbedenklich, wurde aber aufgrund gleichen und sogar noch ausgeprägteren Verhaltens in die Betrachtung einbezogen. Es zeigte sich deutlich, daß die trotz geringerer Gesamtgehalte (vgl. Kap. 3.3.2.2.1.) insgesamt höheren bioverfügbaren Cd-, Zn- und Mn-Gehalte des Akener

Bodens gegenüber denen des Greppiner Bodens, auch zu entsprechend höheren Pflanzengehalten führten. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf die insgesamt günstigeren Bodeneigenschaften am Standort Greppin - höchster pH-Wert, sehr guter Humus-Status, hohe Schluff- und Tonanteile (vgl. Kap. 3.3.2.2.1) - zurückzuführen, da nach GRÜN et al. (1987) pH-Wert-Änderungen im Boden bei höheren Ausgangs-pH-Werten die Cd-Konzentration in der Pflanze in weit geringerem Umfang beeinflussen.

Tab.3.3.2..4.2: Zusammenhang zwischen erhöhter Bioverfügbarkeit und erhöhten Schwermetallgehalten in der Pflanze am Bsp. von Mais nach saurer Beregnung (30jähr. Dep.)

Standort	Cd		Zn		Pb		Cu		As	
	BG	PG	BG	PG	BG	PG	BG	PG	BG	PG
Aken	X	X	X	X	-	-	-	X	-	-
Greppin	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-
Jeßnitz	X	-	X	-	X	-	X	-	-	-
Vockerode	X	X	-	-	X	X	-	X	-	-
Piesteritz	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-
Zschornewitz	X	-	X	-	-	-	-	-	-	-
Schleesen	X	-	X	-	X	X	-	X	-	-

BG = erhöhter bioverfügbarer Gehalt im Boden
PG = deutlich erhöhter Pflanzengehalt im Mais

Die deutliche prozentuale Erhöhung der bioverfügbaren Cd-Gehalte in den Sandböden (J 33%, V 32%, S 21%) zog mit Ausnahme des Standortes Vockerode keine gleichermaßen erhöhten Pflanzengehalte in Mais nach sich. Zurückzuführen ist das möglicherweise darauf, daß sich auf Böden mit geringen Gesamtgehalten (J = 0,74 mg/kg TS, S = 0,20 mg/kg TS) erhöhte prozentuale bioverfügbare Anteile nach Bodenversauerung nur bedingt in erhöhter Pflanzenaufnahme äußern.

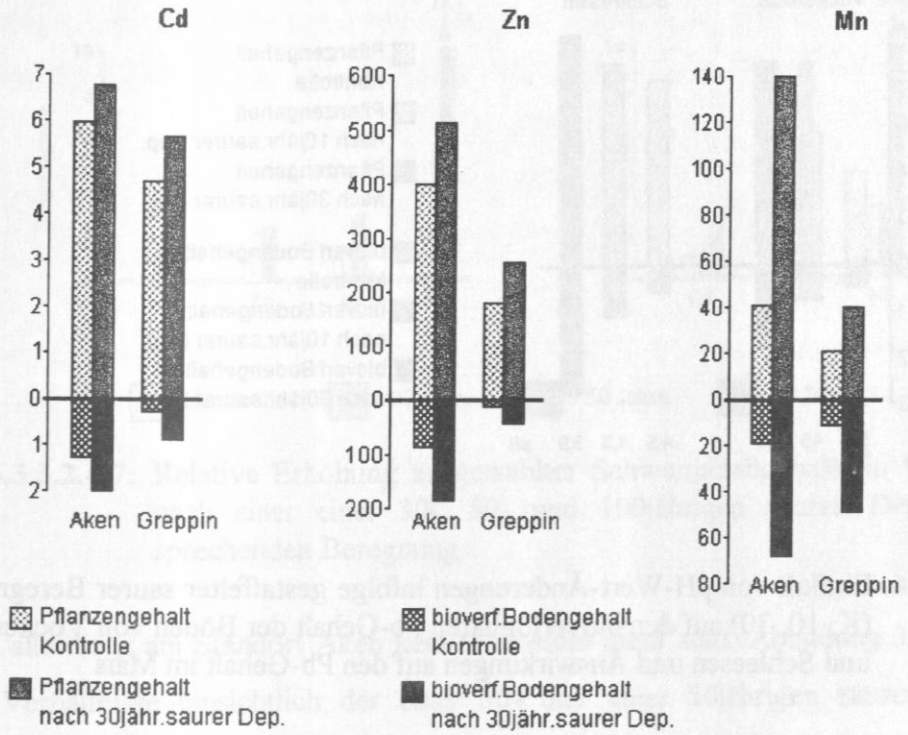


Abb. 3.3.2.4.5: Einfluß der einer 30jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung auf die bioverfügbaren Bodengehalte ausgewählter Schwermetalle sowie die entsprechenden Gehalte in Maispflanzen am Bsp. der Böden von Aken und Greppin

Wie aus Tab. 3.3.2.4.2 hervorgeht, waren die bioverfügbaren Pb-Gehalte speziell in den Böden von Vockerode und Schleesen erhöht, was wiederum erhöhte Gehalte in Mais nach sich zog, ohne daß dabei die Richt- und Grenzwerte (BGA, FMVO) überschritten wurden. Genauer dargestellt sind die entsprechenden Verhältnisse in Abb. 3.3.2.4.6. Wie bereits beschrieben, wiesen die Böden von Vockerode und Schleesen nach der einer 30jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung mit 4,3 und 3,9 die vergleichsweise niedrigsten pH-Werte aller Untersuchungsstandorte auf. Da nach BRUGGER (1987) die Mobilität dieses Elements erst bei Werten unterhalb pH 5,0 ansteigt (vgl. Kap. 3.3.2.2.2.), läßt sich o.g. Verhalten auf diesen Sachverhalt zurückführen.

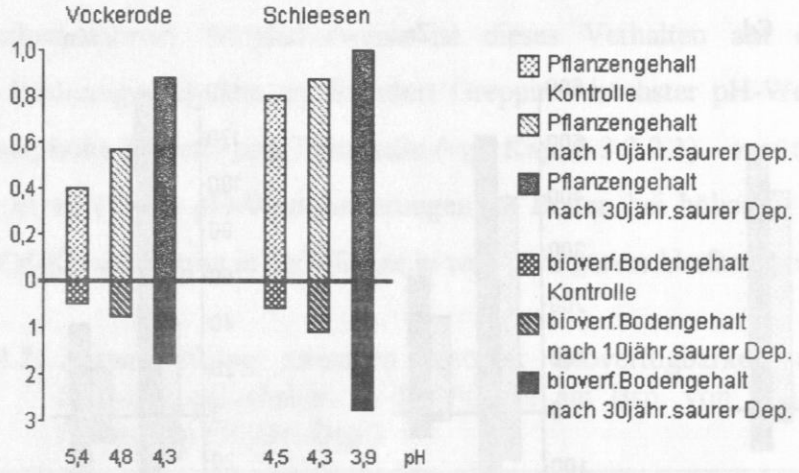


Abb. 3.3.2.4.6: Einfluß von pH-Wert-Änderungen infolge gestaffelter saurer Beregnung (K, 10, 30) auf den bioverfügbaren Pb-Gehalt der Böden von Vockerode und Schleesen und Auswirkungen auf den Pb-Gehalt im Mais

Mit Ausnahme von Jeßnitz führte die Bodenversauerung nicht zu erhöhten bioverfügbaren Cu-Gehalten (vgl. Kap. 3.3.2.4.2.). Trotzdem traten an fast allen Standorten gegenüber den Kontrollpflanzen erhöhte, jedoch im normalen Bereich befindliche, Gehalte auf.

Bezüglich As und Hg konnte nach saurer Beregnung im allgemeinen keine verstärkte Aufnahme durch Mais festgestellt werden. Die As-Gehalte im Boden wurden durch die Beregnung hinsichtlich ihrer Bioverfügbarkeit nicht beeinflußt (vgl. Kap.3.3.2.4.2.). Entsprechend traten auch keine erhöhten Pflanzengehalte auf. Hg ist, ebenso wie As, sehr schwer aufnehmbar und wird erst bei pH-Werten < 4,0 verfügbar (BLUME 1990, vgl. Kap. 3.3.2.4.2.).

Wegen der insgesamt sehr hohen Schwermetallgehalte in den Flußauen sollte an den Standorten Aken und Greppin zusätzlich geprüft werden, wie sich im Extremfall die einer 50- und einer 100jährigen sauren Deposition entsprechende Beregnung auf den Pflanzentransfer auswirkt. Aufgrund der noch zur Verfügung stehenden kürzeren Vegetationszeit wurden diese Untersuchungen mit der Kurztagspflanze Weißer Senf durchgeführt. Infolge der starken pH-Wert-Absenkung bei simulierter 100jähriger saurer Deposition

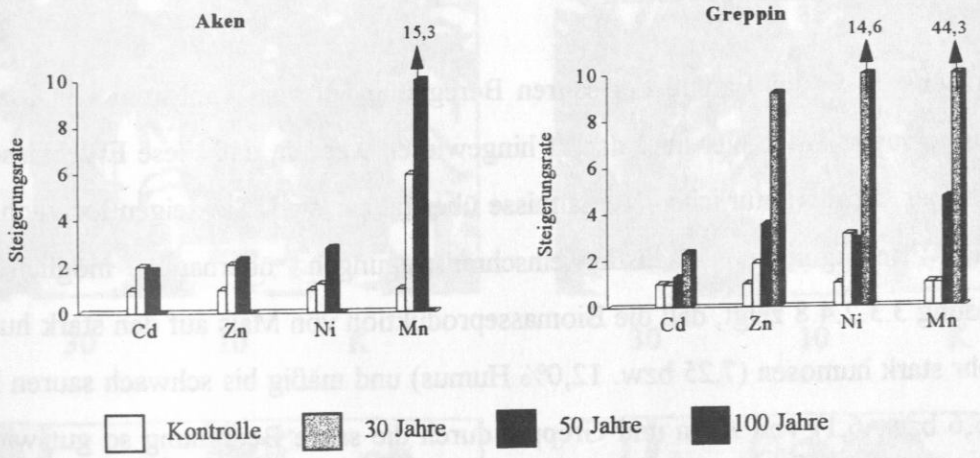


Abb.3.3.2.4.7: Relative Erhöhung ausgewählter Schwermetallgehalte in Weißem Senf nach einer einer 30-, 50- und 100jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung

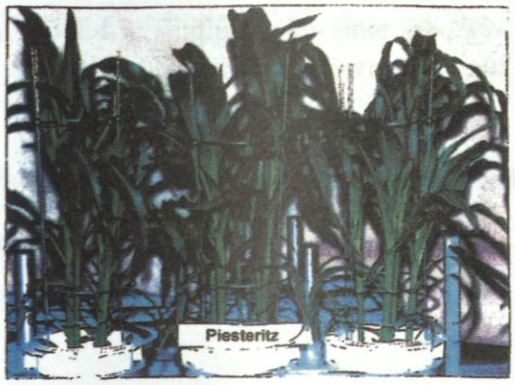
fand allerdings am Standort Aken kein Wachstum mehr statt. Abbildung 3.3.2.4.7 zeigt die Verhältnisse hinsichtlich der einer 30- und einer 50jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung des Akener und Greppiner Bodens und zusätzlich der einer 100jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung des Greppiner Bodens. Es wurde deutlich, daß die pH-Wert-Absenkung von 5,0 auf 4,8 (≡ 50jähr. Deposition) im Akener Boden bezüglich Cd und Zn (vgl. Kap.3.3.2.4.1.) zu keiner weiteren Aufnahme dieser Elemente durch die Senfpflanzen führte. Bezüglich Ni und Mn wurde bei der einer 50jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung, verglichen mit der einer 30jährigen sauren Deposition, eine Steigerung der Aufnahmerate auf ca. das Doppelte erreicht. Im Greppiner Boden zeigte sich dagegen eine Steigerung der Aufnahme von Zn bei einer 50jährigen gegenüber einer 30jährigen Einwirkung saurer Depositionen, während sich beim Element Ni diesbezüglich keine Veränderung durch die stärkere saure Beregnung zeigte. Wiederum sehr deutlich war die Steigerungsrate (30 auf 50 J. saure Deposition) bezüglich der Mn-Aufnahme. Die einer 100jährigen sauren Deposition entsprechende Beregnung zeigte, mit Ausnahme des Elementes Cd, bei allen untersuchten Elementen eine drastische Erhöhung der Aufnahmeraten um mehr als das Doppelte gegenüber der einer 50jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung.

3.3.2.4.4. Pflanzenwachstum

Zusätzlich wurde der Einfluß der sauren Beregnung auf das Wachstum von Mais und Senf untersucht. Auch hier muß darauf hingewiesen werden, daß diese Ergebnisse nicht unmittelbar auf die natürlichen Verhältnisse übertragbar sind. Sie zeigen lediglich, unter welchen Bedingungen Wachstumseinschränkungungen überhaupt möglich sind. Abbildung 3.3.2.4.8 zeigt, daß die Biomasseproduktion von Mais auf den stark humosen bis sehr stark humosen (7,25 bzw. 12,0% Humus) und mäßig bis schwach sauren Böden (pH 5,6 bzw. 6,1) von Aken und Greppin durch die saure Beregnung so gut wie nicht beeinflußt wurde. Auch hinsichtlich der Ackerböden von Piesteritz und Zschornewitz findet man kein eingeschränktes Wachstum der Maispflanzen. Lediglich auf den Böden von Vockerode und Schleesen mit sehr hohem Sandanteil (96,5 und 94,5% Sand) und vergleichsweise niedrigen pH-Werten kommt es durch die einer 30jährigen sauren Deposition entsprechende pH-Wert-Absenkung (4,3 und 3,9) zu einem stark verminderten Wachstum. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß in diesen pH-Wert-Bereichen im Boden zusätzlich toxisches Al^{3+} freigesetzt wird, welches das Wurzelwachstum der Pflanze beeintächtigt (SÄUREHALTIGE NIEDERSCHLÄGE 1983).
Bezüglich des Jeßnitzer Bodens konnte, wahrscheinlich aufgrund der Kontamination mit Ionenaustauscherharzen (vgl. Kap. 3.3.2.2.1.), keine deutliche pH-Wert-Absenkung und somit auch kein eingeschränktes Wachstum festgestellt werden.
Weißer Senf scheint in Abhängigkeit von der Bodenart empfindlicher auf eine Bodenversauerung zu reagieren (Abb. 3.3.2.4.9). Insbesondere beim Akener Boden wirken sich pH-Wert-Absenkungen auf das Wachstum der Senfpflanzen aus. Wachstumseinschränkungen wurden bereits bei der einer 10jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung beobachtet; bei der einer 100jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung fand kein Wachstum mehr statt. Beim Greppiner Boden trat aufgrund der besseren Bodeneigenschaften (vgl. Kap. 3.3.2.2.1.) ein insgesamt

30 10 K

30 10 K



30 10 K

30 10 K

30 10 K

30 10 K

Abb. 3.3.2.4.8: Auswirkung einer einer 10- und 30jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung auf das Wachstum von Mais

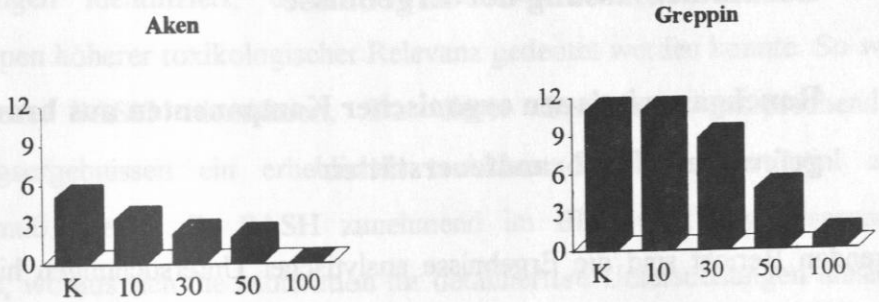


Abb. 3.3.2.4.9: Einfluß einer einer 10-, 30-, 50- und 100jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung auf das Wachstum von Weißem Senf [g TS]

geringeres Wachstumsdefizit auf, wobei selbst die einer 100jährigen sauren Deposition entsprechende, starke pH-Wert-Absenkung, auch aufgrund des höheren Ausgangs-pH-Wertes, noch ein geringes Wachstum erlaubte.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

4.1. Rauchgasemissionen organischer Komponenten aus braunkohlegefeuerten Hausbrandfeuerstätten

Im vorliegenden Bericht sind die Ergebnisse analytischer Untersuchungen hinsichtlich einer breiten Vielfalt organischer Schadstoffe dokumentiert, die bei der Verbrennung von Braunkohlebriketts in Hausbrandfeuerstätten in die Atmosphäre emittiert werden.

Bezüglich der Stoffklasse der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) stellen die Ergebnisse einen Beitrag zur Bewertung dar, ob und in welcher Größenordnung die diffuse Quelle Hausbrand für die Gesamtbelastung der Umwelt mit diesen Verbindungen von Bedeutung ist.

Hinsichtlich der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) wird verdeutlicht, daß der Hausbrand in den neuen Ländern einerseits als wesentlicher Emittent unumstritten ist, andererseits die Emission stark vom Brennstoff und von der Konstruktion des Ofens, speziell der Feuerführung und daraus resultierend den Verbrennungsbedingungen, abhängt. In diesem Sinne erweitern die durchgeführten Untersuchungen die bestehende Datenbasis um Werte der Rauchgasemission zweier Brikettsorten aus dem mitteldeutschen bzw. Lausitzer Braunkohlenrevier gemessen an einem Dauerbrandofen, einer Feuerungsanlage, wie sie für die Verhältnisse in Sachsen-Anhalt noch immer typisch ist.

Die Charakterisierung der Rauchgasemission wird durch die qualitative und quantitative Bestimmung von polykondensierten aromatischen Schwefelheterocyclen (PASH) sowie durch vertiefende Untersuchungen zu bisher nicht erfaßten PAH bzw. PAH-Derivaten vervollständigt.

Für den Berichtszeitraum können folgende Ergebnisse zusammengefaßt formuliert werden:

Es wurde eine qualitative Übersichtsanalyse des Rauchgasextraktes durchgeführt. Neben zahlreichen toxikologisch weniger relevanten aliphatischen Verbindungen wurden 70

Verbindungen identifiziert, deren Vorhandensein als Hinweis auf verschiedene Stoffgruppen höherer toxikologischer Relevanz gedeutet werden konnte. So wurden u.a. verschiedene PASH identifiziert. Da dieser Stoffklasse entsprechend neueren Forschungsergebnissen ein erhebliches toxisches Gefährdungspotential zugeordnet werden muß, stehen die PASH zunehmend im Blickpunkt des wissenschaftlichen Interesses, woraus sich die Motivation für detailliertere Untersuchungen hinsichtlich der Emission dieser Schadstoffe ergab.

Die Mittelwerte der PCDD/F-Emissionen der beiden untersuchten Kohlesorten liegen mit ca. 9 pg iTE/m^3 für die Mibrag-Kohle bzw. ca. 11 pg iTE/m^3 für die Lausitzer Kohle im gleichen Bereich und bewegen sich etwa in der Größenordnung, wie sie auch im Rahmen des zurückliegenden Forschungsauftrages vom LAU Halle/UFZ Leipzig für hausbrandbedingte PCDD/F-Emissionen ermittelt worden ist. Die Emissionskonzentrationen der einzelnen Probenahmen unterliegen dabei verhältnismäßig großen Schwankungen. Die Ursachen dafür sind darin zu suchen, daß die PCDD/F-Entstehung offensichtlich stark von den Verbrennungsbedingungen und dem Brennstoff abhängig ist. Die Probenahme erfolgt an einem komplexen, nicht oder nur schwer regelbaren technischen Prozeß, der selbst bei erheblichem probenahmetechnischen Aufwand nicht exakt reproduzierbar zu gestalten ist. Die erwähnten Schwankungen zwischen den einzelnen Probenahmen sind bei der Lausitzer Braunkohle deutlicher ausgeprägt als bei der Mibrag-Kohle. Desweiteren unterscheiden sich beide Brikettsorten in den Anteilen der einzelnen Chlorhomologen an der PCDD/F-Gesamtemission.

Die Rostaschen beider Kohlesorten weisen mit 93 pg iTE/kg (Lausitzer Kohle) bzw. 72 pg iTE/kg (Mibrag-Kohle) ähnliche PCDD/F-Gehalte auf, die als sehr gering eingeschätzt werden können. Die Ergebnisse bestätigen die These, die aus den bisherigen Untersuchungen abgeleitet worden ist, daß vom PCDD/F-Gehalt der Rostaschen der Braunkohlebrikettverbrennung keinerlei Gefährdung für Mensch und Umwelt ausgeht. Die Werte liegen weit unter dem in Deutschland gültigen Grenzwert für die uneingeschränkte Bodennutzung (5 ng iTE/kg).

Zur Identifizierung weiterer toxikologisch relevanter Schadstoffe wurde eine Aufarbeitungsprozedur entwickelt und getestet, mit der zunächst eine Probevortrennung

der Extrakte möglich ist. Durch kombinierte Auswertung umfangreicher Messungen mit einem schwefelselektiven Detektor (GC/AED) sowie einer Reihe massenspektrometrischer Untersuchungen (GC/MSD, GC/HRMS) und unter Zuhilfenahme von gaschromatographischen Retentionsdaten konnten eine Vielzahl polykondensierter aromatischer Schwefelheterocyclen (PASH) sowie polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) bzw. zahlreiche Derivate dieser Verbindungen identifiziert und quantifiziert werden. Die ausgeführten tiefergehenden Untersuchungen zur PAH-Problematik gehen qualitativ weit über das Maß der bisher mit der HPLC erfaßten Verbindungen dieser Substanzklasse hinaus. Die Ergebnisse der PAH-Analysen offenbaren ebenfalls relativ große Schwankungen von Probenahme zu Probenahme, eine Beobachtung, die bereits für die PCDD/F-Messungen beschrieben und diskutiert wurde. Die PAH-Emissionskonzentrationen sind jedoch im Vergleich zu den im Zuge des vorangegangenen Forschungsauftrages für Merseburger bzw. Profener Kohle gemessenen Werten deutlich niedriger, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Probenahme an einem anderen Ofentyp durchgeführt wurde. Der Summenwert der Emissionskonzentrationen beträgt für die Lausitzer Kohle etwa 4300 µg/m³ und für die Mibrag-Kohle ca. 7000 µg/m³.

Hinsichtlich der Stoffklasse der PASH konnte gezeigt werden, daß diese Verbindungen in erheblichen Konzentrationen im Rauchgas von Hausbrandfeuerstätten emittiert werden (Summenwert der Emissionskonzentration ca. 165 µg/m³ für die Lausitzer, ca. 1030 µg/m³ für die Mibrag-Kohle). Die Summe der PASH-Emissionen ist zwar deutlich geringer als die der PAH, jedoch ist diese Relation abhängig vom Schwefelgehalt der Braunkohlebriketts und sie ist für die stärker schwefelhaltige Mibrag-Kohle wesentlich schwächer ausgeprägt. So wurden für die Mibrag-Kohle, die etwa dreimal mehr Schwefel als die Lausitzer Kohle enthält, durchschnittlich 6-fach höhere PASH-Emissions-konzentrationen ermittelt, wobei sich der Anteil der PASH relativ zu den PAH im Vergleich zur Lausitzer Kohle von ca. 4% auf ca. 14% erhöhte. Selbst wenn berücksichtigt wird, daß auch die PAH-Emission der Mibrag-Kohle ungefähr doppelt so hoch ist, und die PAH als Grundkörper der PASH angesehen werden, so bleibt noch immer eine klare Beziehung zwischen dem Schwefelgehalt der Braunkohlebriketts und

der Emission von PASH bestehen. Bezüglich der PASH- sowie der PAH-Emissionsprofile als Ausdruck der Konzentrationsanteile der einzelnen Vertreter der jeweiligen Stoffklasse untereinander sind zwischen beiden Kohlesorten keine wesentlichen Unterschiede erkennbar, woraus geschlossen werden kann, daß eine Erhöhung der Emissionskonzentration der PASH mit steigendem Schwefelgehalt der Briketts für alle Vertreter dieser Stoffklasse gleichermaßen wirksam wird

4. 2. Organische Schadstoffimmissionen in dichtbesiedelten Stadtregionen

Die Untersuchungen zum zweiten Themenschwerpunkt des Förderprojektes wurden an zwei Standorten im Stadtgebiet von Halle durchgeführt. Die Planung war im Sinne einer worst-case Studie angelegt, so daß mit den gesammelten Luftproben sowohl örtlich als auch zeitlich die maximal auftretenden Konzentrationen erfaßt wurden. Die Auswahl der Meßpunkte erfolgte so, daß der Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. einen Ort der Stadt repräsentiert, der mit Sicherheit sehr hohe Immissionskonzentrationen aufweist. Er ist stark dem Einfluß des Kraftfahrzeugverkehrs und in den Monaten der Heizperiode zusätzlich dem Einfluß der Hausbrandemission ausgesetzt. Der Standort Paulusschule ist ein verkehrsferner, die allgemeine Grundbelastung des Stadtgebietes widerspiegelnder Meßpunkt. Die Probenahme erfolgte in den Wintermonaten während austauscharmer Wetterlagen und in den Sommermonaten während ausgeprägter Hochdruckwetterlagen. Die Proben wurden mittels high volume samplern genommen, die Luftdurchsätze zwischen 70 und 80 Nm^3/h ermöglichten, so daß die Probenahme innerhalb von 48h erfolgen konnte. Die Proben wurden auf PCDD/F und PAH untersucht. Parallel wurden zu ausgewählten Zeitpunkten die BTEX-Konzentrationen an den Standorten gemessen. Die Probenahmen erfolgten in den Wintermonaten 95/96 und 96/97, sowie im Sommer 96. Für weitere Betrachtungen wurden an den beiden Standorten Depositionsproben und in den Wintermonaten 96/97 Monatsproben der Umgebungsluft genommen.

Eine Übersichtsanalyse zeigte, daß der Hauptteil der organischen Komponenten aus Alkanen besteht. Weiterhin wurde ein große Zahl von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bis hin zu 6-Ring Aromaten gefunden. Alkylierte Aromaten sowie Sauerstoff- und Schwefelheterocyclen, die auch in den Rauchgasemissionsproben identifiziert wurden, konnten ebenfalls nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse wiesen bei allen untersuchten Stoffgruppen erwartungsgemäß hohe Schwankungen auf. Dabei wurden am Standort Burgstr./ Gr.Brunnenstr. bei allen Verbindungsklassen stets die höheren Konzentrationen in der Atmosphäre gefunden. Für die Betrachtung der jahreszeitlichen Unterschiede, für eine Diskussion der Verteilung bzw. Muster der Komponenten einer Stoffklasse und für eine mögliche Quellenzuordnung ist eine separate Betrachtung der Stoffklassen notwendig.

Die gemessenen Konzentrationen der PCDD/F in den Immissionsproben variieren über einen großen Bereich. Die niedrigsten Werte wurden immer im Sommer, die höchsten in den Wintermonaten gefunden, was dem üblichen Trend eines Jahresganges der PCDD/F-Konzentration in der Atmosphäre entspricht. Die Proben der Wintermonate wiesen bei Inversionswetterlagen relativ hohe Konzentrationswerte auf. Die höchsten gemessenen PCDD/F-Werte lagen bei über 15 pg/Nm^3 bzw. über 300 fg iTE/Nm^3. Die Werte, die während der austauscharmen Wetterlagen gemessen wurden, lagen - wie zu erwarten - zum Teil deutlich über den Monatsmittelwerten, die in den Wintermonaten 96/97 in Halle bestimmt wurden, liegen aber in der gleichen Größenordnung, wie sie aus Messungen während Inversionswetterlagen in Graz bekannt wurden. Die Schwankung der Werte zeigt deutlich den Einfluß der bei diesen Wetterlagen fehlenden Austausch- und Verteilungsprozesse in der Atmosphäre und somit auch, daß der Hausbrand mindestens lokal für die Immissionssituation bezüglich der PCDD/F von Bedeutung ist.

Ein anderer wichtiger Gesichtspunkt ergibt sich aus der Auswertung der Muster der PCDD/F. Zum einen bestehen zwischen den beiden Standorten keine signifikanten Unterschiede in den Mustern und zum anderen sind die Differenzen zwischen den Sommer- und den Winterwerten gravierend. Dies bedeutet, daß der Kraftfahrzeugverkehr keinen nennenswerten Einfluß auf die PCDD/F-Konzentration in der Atmosphäre besitzt. Zusammen mit den jahreszeitlichen Konzentrationsunterschieden

können die Musterunterschiede in erster Näherung dem direkten Einfluß winteraktiver Quellen zugeschrieben werden. Da die Anzahl solcher Quellen im Stadtgebiet von Halle relativ begrenzt ist, kann mit recht hoher Sicherheit dem Hausbrand der entscheidende Beitrag für die höheren Immissionskonzentrationen an PCDD/F in den Wintermonaten zugeschrieben werden.

Zu ähnlichen Aussagen, wie sie aus den Ergebnissen der Immissionsuntersuchungen abgeleitet wurden, kann man bei der Auswertung der PCDD/F-Depositionsraten kommen. Die Muster- und Konzentrationsunterschiede sind jedoch nicht so deutlich ausgeprägt, was mit den Mechanismen der Verteilung und des Austrages aus der Atmosphäre erklärt werden kann. Die Werte zeigen dennoch, daß die lokalen Emittenten direkt zu einer Belastung weiterer Umweltkompartimente beitragen können.

Bei den BTEX-Messungen wurden verkehrsbedingt die höheren Werte immer am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. bestimmt. Jedoch traten in den Verhältnissen der einzelnen Komponenten an den Standorten Unterschiede auf. Die Messungen zu verkehrsarmen Zeiten am Standort Paulusschule spiegeln die Hintergrundbelastung der Stadt wider, die vergleichbar ist mit Werten, die von uns im Leipziger Raum an vergleichbaren Standorten gemessen wurden (Benzolkonzentrationen zwischen 1 und 5 µg/m³). In den Wintermonaten konnte bei den ruhigen Wetterlagen anhand der Verschiebung des Toluol/Benzol-Verhältnisses ein deutlicher Einfluß des Hausbrandes am Standort Paulusschule nachgewiesen werden. Am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. dominiert der Einfluß des Kraftfahrzeugverkehrs.

Die Stoffgruppe der PAH, von der zwölf Vertreter quantitativ bestimmt wurden, ist sowohl als Folge der Hausbrandemission als auch der des Kraftfahrzeugverkehrs bekannt. Dies spiegelt sich in den Werten der Standorte wider. Die stets höheren Werte am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. sind dem stärkeren Einfluß des Kraftfahrzeugverkehrs zuzuschreiben. Die deutlich stärkere Abnahme der Immissionskonzentrationen im Sommer gegenüber dem Winter am Standort Paulusschule zeigt, daß auch der Hausbrand einen nachweisbaren Einfluß auf die Immissionskonzentrationen besitzt.

Die Ergebnisse der Messungen während austauscharmer Wetterlagen wiesen einen Anstieg der Immissionskonzentration bis auf das vierfache der Monatsmittel am selben

Standort auf. Der Einfluß der meteorologischen Bedingungen auf die gemessenen Konzentrationen äußert sich auch in der Höhe der gemessenen Depositionsraten der PAH recht deutlich. Die Deposition an PAH beläuft sich an dem belasteten Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. auf etwa 20 µg/m²a am Standort Paulusschule auf 2 µg/m²a. Die unterschiedliche Depositionsrate an den beiden Standorten resultiert aus dem unterschiedlichen Einfluß der Kraftfahrzeugverkehrs.

4.3. Transfer ausgewählter anorganischer Stoffe in Wild- und Nutzpflanzen in Abhängigkeit von den Eintragspfaden Luft - Pflanze, Boden - Pflanze sowie ihren bioverfügbaren Anteilen im Boden

An 7 repräsentativen, mit dem LAU Halle abgestimmten, Meßstandorten im UG 6 wurden im Zeitraum 12/1995 - 01/1997 in Depositionen und Böden ausgewählte Schwermetalle (Cd, Pb, Hg, As, Zn, Cu, Cr, Ni, Mn) untersucht und ihr Transfer in Wild- und Nutzpflanzen ermittelt. In den Depositionen wurden außerdem SO_4, NO_3, Cl, NH_4, Ca, K, Mg, Al und Fe bestimmt. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich zusammengefaßt folgendermaßen darstellen:

- Hauptbestandteile der Depositionen sind SO_4, NO_3 und NH_4 (zusammen ca. 80% ≡ durchschnittlich 15,9 kg/ha*a S und 21,7 kg/ha*a N). Der Anteil an Ca, Mg, K und der Metalle beträgt zusammen nur ca. 10% der eingetragenen Frachten.
- Die Grenzwerte der TA Luft bezüglich der Staubsedimentation (350 mg/m²*d) sowie der Cd- und Pb-Gehalte im Staub (5 bzw. 250 µg/m²*d) werden weder hinsichtlich der mittleren Gehalte noch hinsichtlich der Einzelwerte überschritten.
- Gegenüber Erhebungen aus den Jahren 1985-89 ist die Gesamtfracht der eingetragenen Stoffe im Raum Bitterfeld auf etwa ein Fünftel zurückgegangen.

- Inwieweit Schwefel- und Stickstoffeinträge in der aktuellen Größenordnung die Stabilität empfindlicher Ökosysteme (z.B. Dübener Heide) beeinflussen, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt und ohne gezielte Zusatzuntersuchungen nicht sicher beurteilt werden.

- Die Schwermetallgehalte der untersuchten Böden sind in Abhängigkeit von der Belastung (Immissionen, Überschwemmungen durch kontaminierte Flüsse) sehr unterschiedlich. In den Böden der Flußauen (Elbe, Mulde) werden die 90%-Perzentile der Hintergrundbelastung für das Land Sachsen Anhalt und größtenteils auch die Grenzwerte für landwirtschaftliche Nutzflächen zum Teil erheblich überschritten.

- Zur Charakterisierung der für die Pflanzenaufnahme wichtigen bioverfügbaren und potentiell verfügbaren Schwermetallanteile wurden die Böden sequentiell extrahiert. In Abhängigkeit von ihren chemischen Eigenschaften, ihrer Menge im Boden sowie den Bodenmerkmalen (pH-Wert, Korngrößenzusammensetzung, Humusgehalt) verhalten sich die einzelnen Schwermetalle unterschiedlich, wobei Cd mit bis zu 75% potentieller Verfügbarkeit das beweglichste Element ist. Bezüglich Cd, Zn und Pb wurden die prozentual höchsten bioverfügbaren Anteile in den Böden mit sehr hohem Sandanteil (> 90%) und relativ niedrigen pH-Werten ermittelt (< 5,4). As ist vorwiegend in den Fe-Oxiden okkludiert und damit generell stark festgelegt. Bei hohen Schwermetallgesamtgehalten im Boden kann es trotz geringer prozentualer Anteile zu relativ hohen bioverfügbaren Gehalten kommen.

- Die Untersuchungen zum Transfer der Schwermetalle in Wildpflanzen belegen, daß in Pflanzen an Standorten mit der höchsten Bodenbelastung (Überschwemmungsstandorte!) auch die häufigsten Überschreitungen der Normalgehalte bzw. sogar des Futtermittelgrenzwertes (Cd) auftreten.

- Die Schwermetallgehalte (Cd, Zn, Cu) in den Wildpflanzen werden nicht generell von den Bodengesamtgehalten bestimmt, vielmehr sind die bioverfügbaren Gehalte für den Transfer in die Pflanzen bestimmend. Dabei zeigte sich, daß auch unter den

Grenzwerten liegende Schwermetallgesamtgehalte in den Böden zu überhöhten Pflanzenwerten führen können, wenn entsprechende Bodenverhältnisse (z.B. hoher Sandanteil, niedriger pH-Wert) vorliegen. Bezüglich Pb und As konnten keine deutlichen Beziehungen zwischen bioverfügbaren Bodengehalten und Pflanzengehalten nachgewiesen werden.

- Die Untersuchungen an Nutzpflanzen wurden am Beispiel von Gerste durchgeführt, wobei die Probenahme von geringer belasteten Ackerflächen erfolgte. Im allgemeinen wurden die Grenz- und Richtwerte (FMVO, BGA) in Korn und Stroh bei weitem nicht erreicht (Ausnahme: Vockerode), was aufgrund der entsprechenden Immissions- und Bodenwerte auch nicht zu erwarten ist.

- Die im Rahmen eines Modellversuches zur Änderung des Mobilitätsverhaltens von Schwermetallen durch saure Depositionen durchgeführten Untersuchungen zeigen in Abhängigkeit vom Puffervermögen bereits nach der einer 10jährigen Deposition entsprechenden Beregnung eine pH-Wert-Absenkung (0,2 - 1,2 pH-Einheiten) in den Untersuchungsböden. Insbesondere in den Sandböden erfolgt nach der einer 30jährigen Deposition entsprechenden Beregnung eine weitere deutliche pH-Wert-Absenkung. In den vergleichsweise gut gepufferten Böden von Aken und Greppin schlägt sich erst die einer 50- und einer 100jährigen sauren Deposition entsprechende Beregnung in einer weiteren deutlichen pH-Wert-Absenkung nieder.

- Die durch die Beregnung mit Lösungen unterschiedlichen Säuregehaltes hervorgerufene Absenkung der pH-Werte in den Untersuchungsböden bewirkt in allen Böden Erhöhungen der bioverfügbaren Schwermetallgehalte (Cd, Zn, Pb). Prozentual ergeben sich bezüglich Cd und Zn die deutlichsten Erhöhungen in den Sandböden (Vockerode, Schleesen), während absolut gesehen die hochbelasteten Böden der Flußauen (Aken, Greppin) die höchsten bioverfügbaren Gehalte aufweisen. Die bioverfügbaren Pb-Anteile steigen grundsätzlich und unabhängig vom Gesamtgehalt erst bei einer Absenkung der Boden-pH-Werte unter 5,0. Die Erhöhungen der bioverfügbaren Anteile resultieren jeweils aus der Verringerung der potentiell

verfügbaren Anteile. As wird insbesondere in Böden mit höherem Sandanteil durch saure Beregnung lediglich in potentiell verfügbare Formen überführt, jedoch nach Ende der Beregnung relativ rasch wieder fixiert.

- Die Erhöhung der bioverfügbaren Schwermetallanteile im Boden durch saure Beregnung bewirkte insbesondere bezüglich der stark belasteten Auenböden (Aken, Greppin) eine Erhöhung der entsprechenden Gehalte in auf diesen Böden gewachsenen Maispflanzen (Cd, Zn, Mn), wobei die Schwermetallgehalte in den Pflanzen umso höher liegen, je mehr der bioverfügbare Anteil im Boden ansteigt. Erhöhte Pb-Gehalte können nur in auf den Sandböden mit pH-Wert-Absenkungen unter 5,0 (Vockerode, Schleesen) gewachsenen Maispflanzen ermittelt werden. Da As und Hg durch saure Beregnung bezüglich ihrer Bioverfügbarkeit nicht beeinflußt werden, treten auch keine erhöhten Pflanzengehalte auf.

- In Senfpflanzen bewirkten die einer 50- und einer 100jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnungen der stark belasteten Böden von Aken und Greppin eine differenzierte Steigerung der Aufnahme von Schwermetallen. Auf dem Akener Boden gewachsene Pflanzen zeigen nach der einer 50jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung ca. doppelt so hohe Ni- und Mn-Gehalte wie nach einer 30jährigen sauren Deposition; nach der einer 100jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung wachsen die Pflanzen nicht mehr. Die auf dem Greppiner Boden kultivierten Senfpflanzen zeigen nach der einer 50jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung ebenfalls deutlich erhöhte Mn-Gehalte und nach der einer 100jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung zusätzlich deutliche erhöhte Cd-, Zn- und Ni-Gehalte.

- Auf Böden mit sehr hohem Sandanteil (> 90%) und vergleichsweise niedrigen pH-Werten kommt es durch die einer 30jährigen sauren Deposition entsprechende pH-Wertabsenkung (4,3, 3,9) zu einem stark verminderten Wachstum von Mais (Vockerode, Schleesen). Weißer Senf reagiert in Abhängigkeit von der Bodenart empfindlicher auf die Bodenversauerung. Auf weniger humusen Böden mit höherem

Sandanteil wurden Wachstumseinschränkungen bereits nach der einer 10jährigen sauren Deposition entsprechenden Beregnung beobachtet.

5. LITERATUR

ABRAHAMSEN, G. (1980): Impact of atmospheric sulfur deposition on forest ecosystems. in: Shriner et al. (1980): 397-416

AMARELL, U. (1997): AnthropogeneVegetationsveränderungen in den Kieferforsten der Dübener Heide. in: Feldmann et al. (Hrsg.): Regeneration und nachhaltige Landnutzung, Springer-Verl. Bln., 110-117

AUGE, H. (1997): Anthropogene Belastungen und Regenerationspotentiale im Naturpark Dübener Heide. In: Feldmann et al. (Hrsg.) Regeneration und nachhaltige Landnutzung. Springer Verl. Bln. 149-151

BGA/UBA (1993): Dioxine und Furane - ihr Einfluß auf Umwelt und Gesundheit. Erste Auswertung des 2. Internationalen Dioxin-Symposiums und der fachöffentlichen Anhörung des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes in Berlin vom 9. bis 13.11.1992. Bundesgesundheitsbl. **36**, Sonderheft 93

BIRKE, CH., W. WERNER (1991): Eignung chemischer Bodenextraktionsverfahren zur Prognose der Schwermetallgehalte in Pflanzen. Berichte aus der ökologischen Forschung, Bd. 6, Forschungszentrum Jülich GmbH

BLOCK, J., U. BARTELS (1985): Ergebnisse der Schadstoffdepositionsmessungen in Waldökosystemen in den Meßjahren 1981/82 und 1982/83. Forschung und Beratung **39**, LÖLF Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen

BLUME, H.P. (1990): Handbuch des Bodenschutzes. Bodenökologie und Bodenbelastung: vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen. Landsberg/Lech

BÖDEN (1992): Handlungsempfehlungen für den Umgang mit kontaminierten Böden im Land Sachsen-Anhalt. Hrsg. Ministerium für Umwelt und Naturschutz des Landes Sachsen-Anhalt, 36 S.

BRECHTEL, H.M. (1989): Stoffeinträge in Waldökosysteme - Niederschlagsdeposition im Freiland und in Waldbeständen. DVWK-Mitteilungen **17**, 28-52

BRÖKER, G., P. BRUCKMANN, H. GLIWA (1994): Emissionen von chlorierten Dioxinen und Furanen. Staub - Reinhaltung der Luft **54**, 87-90

BRÖKER, G., K.-J. GEUEKE, E. HIESTER, H. NIESENHAUS (1994): Emissionen von PCDD/F aus Hausbrandfeuerungen. Staub - Reinhalt. Luft **54**, 283

BRÖKER, G., K.-J. GEUEKE, E. HIESTER, H. NIESENHAUS (1992): LIS-Bericht Nr.109, Herausgeber: Landesanstalt für Immissionsschutz NRW 1993

BRÜGGEMANN, E. (1993): Bestimmung des Schadstoffeintrags durch nasse Deposition. SANA - Wissenschaftliches Begleitprogramm zur Sanierung der Atmosphäre über den neuen Bundesländern, Tätigkeitsbericht

BRUGGER, V. (1987): Probleme der Schlammverwertung aus der Sicht des Bodenschutzes. in: Berichte der Abwassertechn. Vereinigung, St. Augustin, H. 38

BUNDESGESUNDHEITSAMT - BGA (1990): Richtwerte für Schadstoffe in Lebensmitteln. Bundesgesundheitsblatt **5**, 224-226

DE JONG, A.P.J.M. (1993): J. Chromatogr. **643**, 91

DE VRIES, W., G.J. HEIJ (1991): Critical loads and critical levels for the environmental effects of air pollunants. Stud. Environ. Sci. (Acidif. Res. Neth.), **46**, 205-214

DIOXINBERICHT DES LANDES SACHSEN-ANHALT (1996): Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Mai 1996

DÜES, G. (1989): Bindungsformen von Schwermetallen im Boden, dargestellt auf der Basis fraktionierter Extraktion. in: DECHEMA - Fachgespräche Umweltschutz **4**

EICKMANN, T., A. KLOCKE (1992): Nutzungs- und schutzbezogene Orientierungswerte für (Schad-)stoffe in Böden. in: Umgang mit kontaminierten Böden - eine Handlungsempfehlung für Sachsen- Anhalt, Hrsg. Minist. f. Umwelt und Natursch. Sachsen-Anhalt

EHRLICH, CHR., W.-D. KALKOFF (1993): Methodik und Ergebnisse der meßtechnischen Ermittlung von Emissionsfaktoren für ostdeutsche Braunkohlenfeuerungsanlagen. VDI-Berichte, Nr.1059, 183ff

ENTEL, HJ., N. FÖRSTER, E. HINCHERS (1987): Futtermittelrecht. Bd. 1, Anlage 5 - Schadstoffe. Verl. Paul Parey Bln.

FEIST, B., B. NIEHUS, G. PEKLO, P. POPP, U. THUSS (1995): Vorkommen und Transfer von Dioxinen und Schwermetallen im Raum Merseburg, Lützen, Naumburg, Zeitz. UFZ-Bericht 1/1995, UFZ - Umweltforschnugszentrum Leipzig-Halle GmbH

FELDHAUS, D., H. SCHRÖDTER, U. GUTTECK (1997): Hintergrundwerte für Schwermetalle in Böden des Landes Sachsen-Anhalt, (unveröff.)

FIEDLER, H.(1995): Quellen von PCDD/PCDF und Konzentrationen in der Umwelt. Organohalogen Compounds **22**, 7-29

FILIUS, A., I. WILLENBOCKEL (1995): Beurteilung der Umweltrelevanz luftpfadgebundener Schadstoffeinträge in Böden. Mitteilng. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., **76**, 249-252

FÖRSTNER, U., W. CALMANO (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. Vom Wasser **59**, 83-92

GRÜN, M., B. MACHELETT, W. PODLESAK, H. KRONEMANN (1987): Kontrolle der Schwermetallbelastung des Bodens. Proc. Schwermetalle in der Umwelt. Publ. Inst. Pflanzenern. Jena, 13-29

GUDERIAN, R. (1977): Air pollution - Phytotoxicity of acid gases and its significanca in air pollution control. Ecol. Studies **22**, Springer Verl. Bln., 125 S.

HERMS, U., G. BRÜMMER (1980): Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen. Landw. Forsch. **33**, 408-423

HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (1991): Dioxine und Furane in der Hessischen Umwelt - Meßergebnisse aus Hessen. Heft 126, Wiesbaden

HILLER, D.A., G. BRÜMMER (1991): Mikrosondenuntersuchungen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen im Boden. in: Berichte aus der ökologischen Forschung, Forschungszentrum Jülich GmbH **6**, 36-61

HÖCKEL, J., L. DÜSTERHÖFT, W. KÖRNER, H.-P. HAGENMAIER (1995): Modifiziertes Clean-up für PCDD/PCDF unter toxikologischen, ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten. Organohalogen Compounds **22**, 433

HORSTMANN, M., M.S. MCLACHLAN, M. REISSINGER (1993): Investigations of the Origin of PCDD/F in Municipal Sewage Sludge. Chemosphere **27**, 113

IBROM, A. (1993): Die Deposition und die Pflanzenauswaschung (leaching) von Pflanzennährstoffen in einem Fichtenbestand im Solling. Diss. Univ. Göttingen, 165 S.

IMMISSIONSSCHUTZBERICHT 1995 des Landes Sachsen-Anhalt (1996): Berichte des Landesamtes für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, H. 19

KAHNT, K., G. PEKLO (1983): Wachstum und Qualität der Futterpflanze Sinapis alba L. unter Immissionsbedingungen. F/E Bericht (G4) 0049.2-2, Inst. für Geographie und Geoökologie AdW, Leipzig

KAUPP, H., J. TOWARA, M.S. MCLACHLAN (1994): Distribution of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in atmospheric particulate matter with respect to particle size. Atmospheric Environment **28**, 585-593

KÖNIG, J., J. THEISEN, W.J. GÜNTHER, K.H. LIEBL, M. BÜCHEN (1993): Ambient Air Levels of Polychlorinated Dibenzofurans and Dibenzo(p)dioxins at different Sites in Hessen. Chemosphere **26**, 851-861

KUROKAWA, Y., T. MATSUEDA, M. NAKAMURA, S. TAKADA, K. FUKAMACHI (1996): Characterization of Non-ortho coplanar PCBs, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the atmosphere. Chemosphere **32**, 491-500

LAHMANN, E. (1990): Luftverunreinigung - Luftreinhaltung. Eine Einführung in ein interdisziplinäres Wissensgebiet. Verl. Paul Parey, Berlin und Hamburg, 201 S.

LEE, M.L., D.L. VASSILAROS, R.C. KONG, D.W. LATER (1982): Linear Retention Index System For Polycyclic Aromatic Compounds. Journal of Chromatography **252**, 1-20

LUX, H. (1965): Die großräumige Abgrenzung von Rauchschadenszonen im Einflußbereich des Industriegebietes um Bitterfeld. Wiss. Z. Univ. Dresden **14**, 433-442

MÖLLER, D., H. LUX (Hrsg.) (1992): Deposition atmosphärischer Spurenstoffe in der ehemaligen DDR bis 1990. Schriftenreihe der KdR im VDI, Düsseldorf **18**, 199-223

NEUMEISTER, H., CHR. FRANKE, CHR. NAGEL, G. PEKLO, R. ZIERATH, P. PEKLO (1991): Immissionsbedingte Stoffeinträge aus der Luft als geomorphologischer Faktor - 100 Jahre atmosphärische Deposition im Raum Bitterfeld. in: Geoökodynamik **XII**, Benzheim, 40 S.

NEUMEISTER, H., P. PEKLO, B. NIEHUS (1997): Immissionsbedingte Stoffeinträge. in: Feldmann et al. (Hrsg.): Regeneration und nachhaltige Landnutzung, Springer-Verl. Bln., 35-41

NIEHUS, B., L. BRÜGGEMANN (1995): Untersuchungen zur Deposition luftgetragener Stoffe in der Dübener Heide. Beitr. Forstwirtsch. u. Landschaftsökologie **29**, 160-162

NIEHUS, B., H. SCHULZ (1997): Eintrag von Fremd- und Nährstoffen in Vergangenheit und Gegenwart. in: Feldmann et al. (Hrsg.): Regeneration und nachhaltige Landnutzung, Springer-Verl. Bln., 91-95

ÖFFENTLICHE ANHÖRUNG DER EXPERTEN DURCH DAS BGA UND UBA zu PCDD/PCDF in Karlsruhe, 18/19. Januar 1990

OGNER, G. (1980): Effects of acid precipitation on soil and forest: 10. The effect of groth of Norway spruce on soil acidity by acid irrigation. in: Drablos D. Tollan A. (1980), 208-209

PEKLO, G., B. NIEHUS (1997): Transfer von Schwermetallen und Arsen in Nutz- und Wildpflanzen. in: Feldmann et al. (Hrsg.) Regeneration und nachhaltige Landnutzung, Springer-Verl. Bln., 79-82

PEKLO, G., B. NIEHUS (1993): Untersuchungen zur Belastungssituation der Vegetation in der Region Leipzig-Halle-Bitterfeld als Folge veränderter Lufteinträge. Mengen- und Spurenelemente, 13. Arbeitstagung, FSU Jena, 9-18

ROSIG, W. (1995): Prognose der SO_4-S- und NO_3-N- Depositionen im Raum Bitterfeld-Dessau- Wittenberg. unveröff. Studie

RUSKE, R. (1994): Ganzheitliche ökologische Untersuchung und Sanierung der Muldenaue von Bitterfeld bis zur Mündung in die Elbe mit dem Ziel der Erhaltung der Natur und Landschaftsnutzung sowie als Baustein zur Elbsanierung. Endbericht Modellprojekt „Sanierung Muldeaue", ARGE Sanierung Muldeaue GFE-ITUF-UVE Halle

SÄUREHALTIGE NIEDERSCHLÄGE (1983) - Entstehung und Wirkungen auf terrestrische Öko-systeme. VDI, Komm. Reinh. der Luft, Düsseldorf, 277 S.

SAUERBECK, D. (1989): Transfer von Schwermetallen in die Pflanze. in: Dechema - Fachgespräche Umweltschutz: Beurteilung von Schwermetallkontaminationen in Böden

SIMON, K.-H., K. WESTENDORFF (1991): Stoffeinträge mit dem Niederschlag in Kiefernbeständen des norddeutschen Tieflandes in den Jahren 1985-1989. Beitr. Forstwirtschaft **25**, 4, 177-180

SPRANGER, T. (1992): Erfassung und ökosystemare Bewertung der atmosphärischen Deposition und weiterer oberirdischer Stoffflüsse im Bereich der Borhöveder Seenkette. ECOSYS , **Suppl. Bd. 4**, 153 S., Anh.

SUBRAMANYAM, V., K.T. VALSARAJ, L.J. THIBODEAUX, . D.D. REIBLE (1994): Gas-to-particle partioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an urban atmosphere. Atmospheric Environment **19**, 3083-3091

SWEREV, M., W. SCHÄFER, K. BALLSCHMITER (1987): J. HRC & CC **12**, 41

TA LUFT (1986):Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft vom 27.02.1986

TESSIER, A., P.G. CAMPELL, M. BISON (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. **51**, 844-851

THANNER, G. W. MOCHE (1995): Dioxine in der Luft bei Inversionswetterlagen: Ergebnisse von vier Meßstellen in Graz. UBA 95-113, Wien

THUß, U., R. HERZSCHUH, P. POPP, CHR. EHRLICH, W.-D. KALKOFF (1997): PCDD/F in Flue Gas and in Bottom Ash of Lignite Domestic Combustion and the Role of the Salt Content of the Burned Briquettes. Chemosphere **34**, Nr. 5-7, 1091-1103

THUß, U. (1996): Der Braunkohlenhausbrand als Quelle polychlorierter Dibenzodioxine und -furane und polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Diss. Univ. Leipzig, 108 S., Anh.

ULLRICH, B., J. PANKRATH (1983): Effeccts of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. D. Reidel Publ. Comp. Dordrecht

UMWELTREPORT BITTERFELD 96 (1996): Hrsg. Landkreis Bitterfeld. Auswahl und Zusammenstellung der Texte: F. Walkow

UN ECE (1988): Critical loads for Sulfur and Nitrogen. Critical loads Workshop 19.-24.03. 1998, Skokloster (Schweden), 31 S.

VEREIN DEUTSCHER INGENEURE (1990): VDI-Richtlinie 3499, Blatt1, Entwurf

WINTERMEYER, D., W. ROTARD (1994): Dioxin-Emissionen und -Depositionen in der Bundesrepublik Deutschland - Versuch einer Bilanzierung. Staub - Reinhalt. Luft **54**, 81

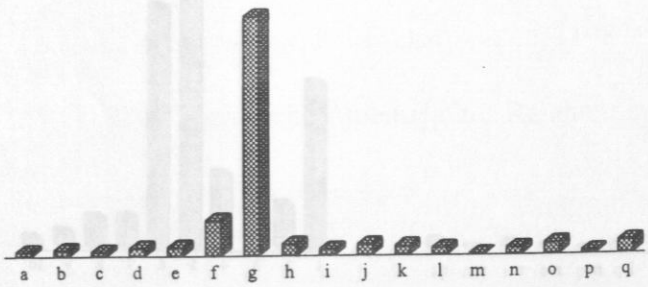
ZEIEN, H., G. BRÜMMER (1991): Ermittlung der Mobilität und Bindungsformen von Schwermetallen in Böden mittels sequentieller Extraktion. in: Berichte aus der ökologischen Forschung, Forschungszentrum Jülich GmbH **6**, 62-91

6. Anhang

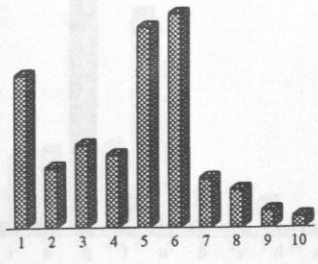
Anhang 6.1.1: Ergebnisse PCDD/F-Emission Mibrag-Braunkohlenbriketts Probe 1

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/Probe	pg TE /Probe (UBA,BGA)	pg TE /Probe (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	22	22	22
1,2,3,7,8-PeCDD	b	31.8	3.18	15.9
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	21	2.1	2.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	30.8	3.08	3.08
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	43.7	4.37	4.37
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	176	1.76	1.76
OCDD	g	1192	1.19	1.19
2,3,7,8-TCDF	h	57.6	5.76	5.76
1,2,3,7,8-PeCDF	i	31.8	3.18	1.59
2,3,4,7,8-PeCDF	j	54.6	5.46	27.32
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	45.7	4.57	4.57
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	32.8	3.28	3.28
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	4	0.4	0.4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	32.8	3.28	3.28
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	56.6	0.57	0.57
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	14.9	0.15	0.15
OCDF	q	63	0.063	0.063
andere TCDD		882	8.82	
andere PeCDD		316	3.16	
andere HxCDD		392	3.92	
andere HpCDD		251	0.251	
andere TCDF		1214	12.14	
andere PeCDF		202	2.02	
andere HxCDF		103	1.03	
andere HpCDF		27.8	0.0278	
Summe TCDD	1	904		
Summe PeCDD	2	348		
Summe HxCDD	3	487		
Summe HpCDD	4	427		
OCDD	5	1192		
Summe TCDF	6	1272		
Summe PeCDF	7	288		
Summe HxCDF	8	219		
Summe HpCDF	9	99		
OCDF	10	63		
Summe		5300	95.4	96.4

Kongenerenmuster

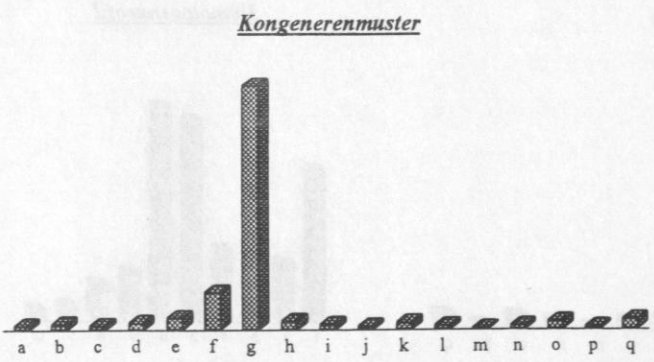


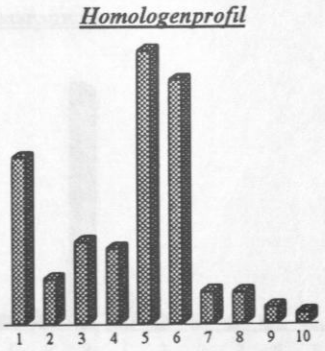
Homologenprofil



Anhang 6.1.2: Ergebnisse PCDD/F-Emission Mibrag-Braunkohlenbriketts Probe 2

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/Probe	pg TE /Probe (UBA,BGA)	pg TE /Probe (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	21.7	21.7	21.7
1,2,3,7,8-PeCDD	b	30.1	3.01	15.05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	20.9	2.09	2.09
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	37.6	3.76	3.76
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	65.2	6.52	6.52
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	206	2.06	2.06
OCDD	g	1363	1.36	1.36
2,3,7,8-TCDF	h	46	4.6	4.6
1,2,3,7,8-PeCDF	i	26.8	2.68	1.34
2,3,4,7,8-PeCDF	j	17.6	1.76	8.78
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	37.6	3.76	3.76
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	20.9	2.09	2.09
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	6.7	0.67	0.67
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	21.7	2.17	2.17
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	42.6	0.43	0.43
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	14.2	0.14	0.14
OCDF	q	54.3	0.05	0.05
andere TCDD		814	8.14	
andere PeCDD		196	1.96	
andere HxCDD		286	2.86	
andere HpCDD		170	0.17	
andere TCDF		1175	11.75	
andere PeCDF		117	1.17	
andere HxCDF		72	0.72	
andere HpCDF		28.4	0.03	
Summe TCDD	1	836		
Summe PeCDD	2	226		
Summe HxCDD	3	410		
Summe HpCDD	4	376		
OCDD	5	1363		
Summe TCDF	6	1220		
Summe PeCDF	7	161		
Summe HxCDF	8	159		
Summe HpCDF	9	85.3		
OCDF	10	54.3		
Summe		4890	85.3	76.1

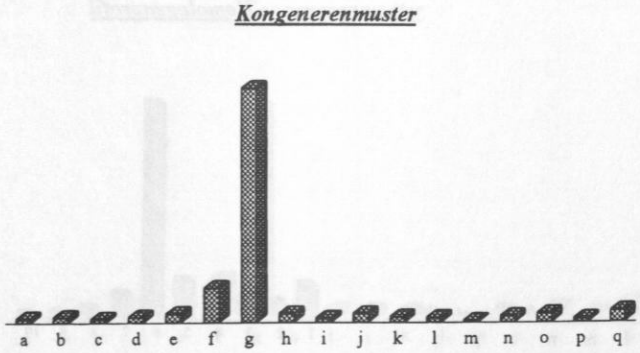


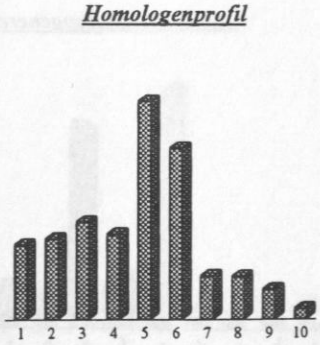


Anhang 6.1.3: Ergebnisse PCDD/F-Emission Mibrag-Braunkohlenbriketts Proben 3 und 4

Größenordnungsmäßige Abschätzung

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/Probe	pg TE /Probe (UBA,BGA)	pg TE /Probe (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	25	25	25
1,2,3,7,8-PeCDD	b	35	3.5	17.45
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	22.4	2.24	2.24
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	35.3	3.53	3.53
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	58.2	5.82	5.82
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	231	2.31	2.31
OCDD	g	1596	1.59	1.59
2,3,7,8-TCDF	h	58.2	5.82	5.82
1,2,3,7,8-PeCDF	i	26.6	2.66	1.33
2,3,4,7,8-PeCDF	j	58.2	5.82	29.09
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	37.4	3.74	3.74
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	30.8	3.08	3.08
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	8.3	0.83	0.83
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	39.9	3.99	3.99
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	58.2	0.58	0.58
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	23.3	0.23	0.23
OCDF	q	77.3	0.08	0.08
andere TCDD		515	5.15	
andere PeCDD		547	5.47	
andere HxCDD		590	5.9	
andere HpCDD		384	0.38	
andere TCDF		1188	11.88	
andere PeCDF		231	2.31	
andere HxCDF		191	1.91	
andere HpCDF		135	0.13	
Summe TCDD	1	540		
Summe PeCDD	2	582		
Summe HxCDD	3	706		
Summe HpCDD	4	615		
OCDD	5	1596		
Summe TCDF	6	1247		
Summe PeCDF	7	316		
Summe HxCDF	8	308		
Summe HpCDF	9	216		
OCDF	10	77.3		
Summe		6202	103	105.6

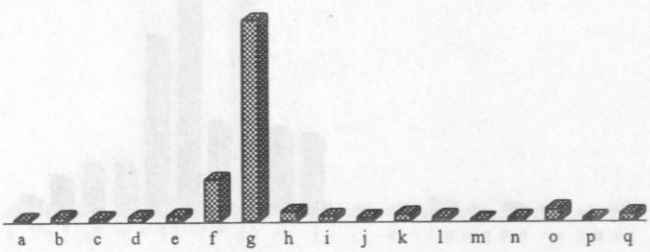




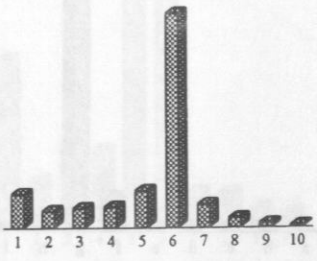
Anhang 6.1.4: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 1

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/Probe	pg TE /Probe (UBA,BGA)	pg TE /Probe (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	10.8	10.8	10.8
1,2,3,7,8-PeCDD	b	25.3	2.53	12.64
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	16.3	1.63	1.63
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	25.3	2.53	2.53
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	29.8	2.98	2.98
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	226	2.26	2.26
OCDD	g	1092	1.09	1.09
2,3,7,8-TCDF	h	52.4	5.24	5.24
1,2,3,7,8-PeCDF	i	28	2.8	1.4
2,3,4,7,8-PeCDF	j	21.7	2.17	10.83
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	38.8	3.88	3.88
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	22.6	2.26	2.26
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	5.8	0.58	0.58
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	17.2	1.72	1.72
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	65	0.65	0.65
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	12.6	0.13	0.13
OCDF	q	38.8	0.04	0.04
andere TCDD		982	9.82	
andere PeCDD		449	4.49	
andere HxCDD		497	4.97	
andere HpCDD		373	0.37	
andere TCDF		6430	64.3	
andere PeCDF		636	6.36	
andere HxCDF		187	1.87	
andere HpCDF		22	0.02	
Summe TCDD	1	993		
Summe PeCDD	2	474		
Summe HxCDD	3	569		
Summe HpCDD	4	599		
OCDD	5	1092		
Summe TCDF	6	6482		
Summe PeCDF	7	686		
Summe HxCDF	8	271		
Summe HpCDF	9	99		
OCDF	10	39		
Summe		11304	135	60

Kongenerenmuster



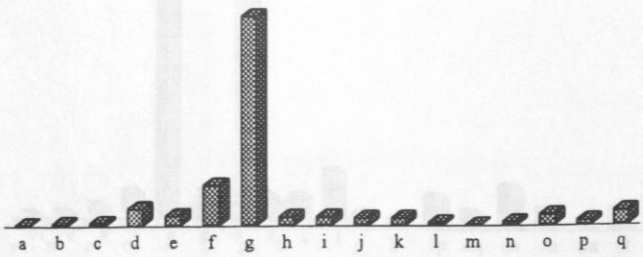
Homologenprofil



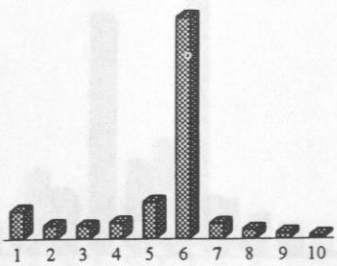
Anhang 6.1.5: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 3
Glasinsert + Spüllösung

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/Probe	pg TE /Probe (UBA,BGA)	pg TE /Probe (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	n.d.	n.d.	n.d.
1,2,3,7,8-PeCDD	b	1.6	0.16	0.82
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	0.8	0.08	0.08
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	2.5	0.25	0.25
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	1.4	0.14	0.14
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	16.5	0.16	0.16
OCDD	g	87.4	0.087	0.087
2,3,7,8-TCDF	h	5.8	0.58	0.58
1,2,3,7,8-PeCDF	i	4.1	0.41	0.21
2,3,4,7,8-PeCDF	j	3.3	0.33	1.65
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	5.1	0.51	0.51
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	2.4	0.24	0.24
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	2	0.2	0.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	6.7	0.067	0.067
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	2.4	0.024	0.024
OCDF	q	7.4	0.0074	0.0074
andere TCDD		66	0.66	0
andere PeCDD		28.5	0.28	0
andere HxCDD		25.6	0.256	0
andere HpCDD		26.4	0.0264	0
andere TCDF		537.9	5.38	0
andere PeCDF		30.5	0.305	0
andere HxCDF		14.8	0.148	0
andere HpCDF		7.4	0.0074	0
Summe TCDD	1	66	0	0
Summe PeCDD	2	29.7	0	0
Summe HxCDD	3	29	0	0
Summe HpCDD	4	38.3	0	0
OCDD	5	87.4	0	0
Summe TCDF	6	542	0	0
Summe PeCDF	7	36	0	0
Summe HxCDF	8	21.4	0	0
Summe HpCDF	9	13.7	0	0
OCDF	10	7.4	0	0
Summe		887	10.7	5

Kongenerenmuster



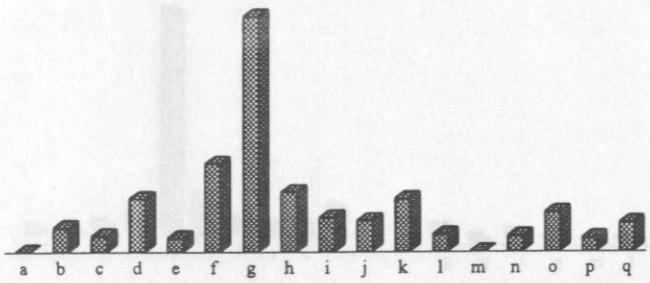
Homologenprofil



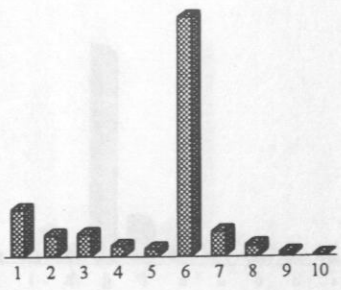
Anhang 6.1.6: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 3
Teilprobe: Quarzwatte

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/Probe	pg TE /Probe (UBA,BGA)	pg TE /Probe (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	n.d.	n.d.	n.d.
1,2,3,7,8-PeCDD	b	(1.2)	0.12	0.58
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	(0.7)	0.07	0.07
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	2.6	0.26	0.26
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	(0.7)	0.07	0.07
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	4.3	0.043	0.043
OCDD	g	11.5	0.012	0.012
2,3,7,8-TCDF	h	2.9	0.29	0.29
1,2,3,7,8-PeCDF	i	1.6	0.16	0.08
2,3,4,7,8-PeCDF	j	1.5	0.15	0.74
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	2.6	0.26	0.26
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	0.8	0.08	0.08
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	(0.7)	0.07	0.07
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	1.9	0.02	0.02
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	(0.7)	0.007	0.007
OCDF	q	1.4	0.0014	0.0014
andere TCDD		74.2	0.74	0
andere PeCDD		32.2	0.32	0
andere HxCDD		30.5	0.31	0
andere HpCDD		11.5	0.012	0
andere TCDF		376	3.76	0
andere PeCDF		36	0.36	0
andere HxCDF		13	0.13	0
andere HpCDF		2.5	0.0025	0
Summe TCDD	1	74	0	0
Summe PeCDD	2	33	0	0
Summe HxCDD	3	35	0	0
Summe HpCDD	4	16	0	0
OCDD	5	11.5	0	0
Summe TCDF	6	380	0	0
Summe PeCDF	7	39	0	0
Summe HxCDF	8	17.3	0	0
Summe HpCDF	9	5	0	0
OCDF	10	1.4	0	0
Summe		610	7.4	2.5

Kongenerenmuster



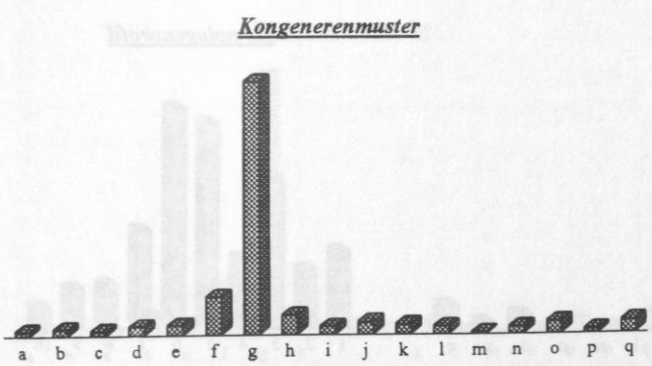
Homologenprofil

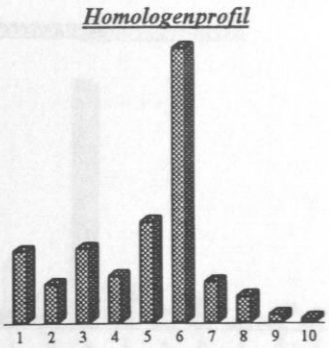


Anhang 6.1.7: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 3

1. XAD-Kartusche

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/Probe	pg TE /Probe (UBA,BGA)	pg TE /Probe (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	5.8	5.77	5.77
1,2,3,7,8-PeCDD	b	6.6	0.66	3.3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	8.2	0.82	0.82
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	48.7	4.87	4.87
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	28.9	2.89	2.89
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	124	1.24	1.24
OCDD	g	627	0.627	0.627
2,3,7,8-TCDF	h	21.4	2.14	2.14
1,2,3,7,8-PeCDF	i	24.7	2.47	1.24
2,3,4,7,8-PeCDF	j	17.3	1.73	8.66
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	13.2	1.32	1.32
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	7.4	0.74	0.74
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	11.5	1.15	1.15
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	25.6	0.256	0.256
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	13.2	0.132	0.132
OCDF	q	33	0.033	0.033
andere TCDD		439.7	4.397	0
andere PeCDD		233	2.33	0
andere HxCDD		376	3.76	0
andere HpCDD		165	0.165	0
andere TCDF		1686	16.86	0
andere PeCDF		214	2.14	0
andere HxCDF		133	1.33	0
andere HpCDF		12.4	0.0124	0
Summe TCDD	1	445.5	0	0
Summe PeCDD	2	239	0	0
Summe HxCDD	3	462	0	0
Summe HpCDD	4	288.7	0	0
OCDD	5	627	0	0
Summe TCDF	6	1708	0	0
Summe PeCDF	7	255.7	0	0
Summe HxCDF	8	165	0	0
Summe HpCDF	9	51.1	0	0
OCDF	10	25.6	0	0
Summe		4275	57.8	35.5



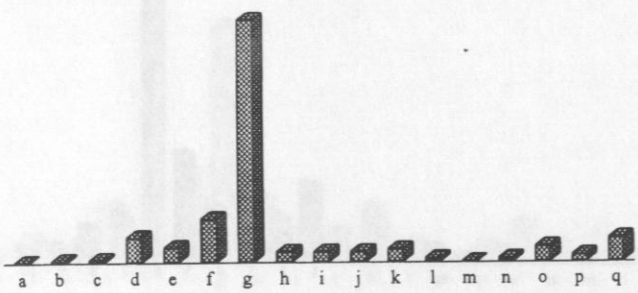


Anhang 6.1.8: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 3

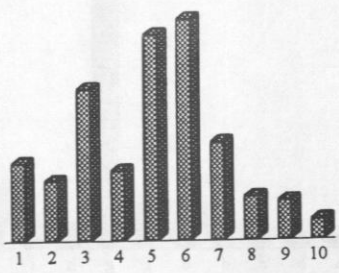
2. XAD-II-Kartusche

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/Probe	pg TE /Probe (UBA,BGA)	pg TE /Probe (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	n.d.	n.d.	n.d.
1,2,3,7,8-PeCDD	b	3.5	0.35	0.175
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	3.5	0.35	0.35
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	28.7	2.87	2.87
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	20.1	2.01	2.01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	57.1	0.571	0.571
OCDD	g	329	0.329	0.329
2,3,7,8-TCDF	h	14.4	1.44	1.44
1,2,3,7,8-PeCDF	i	14.9	1.49	0.745
2,3,4,7,8-PeCDF	j	14.2	1.42	7.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	17	1.7	1.7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	5.1	0.51	0.51
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	4.8	0.48	0.48
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	20.2	0.202	0.202
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	9.3	0.093	0.093
OCDF	q	31.6	0.032	0.032
andere TCDD		123	1.23	
andere PeCDD		90.7	0.907	
andere HxCDD		189	1.89	
andere HpCDD		53	0.053	
andere TCDF		340	3.4	
andere PeCDF		126	1.26	
andere HxCDF		41	0.41	
andere HpCDF		32	0.032	
Summe TCDD	1	123		
Summe PeCDD	2	94.3		
Summe HxCDD	3	241		
Summe HpCDD	4	110		
OCDD	5	329		
Summe TCDF	6	354		
Summe PeCDF	7	155		
Summe HxCDF	8	68		
Summe HpCDF	9	62		
OCDF	10	31.6		
Summe		1560	23	20

Kongenerenmuster



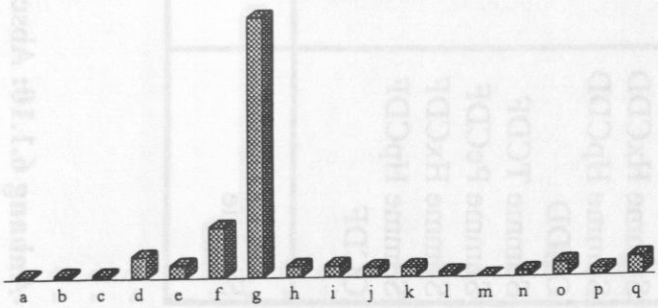
Homologenprofil



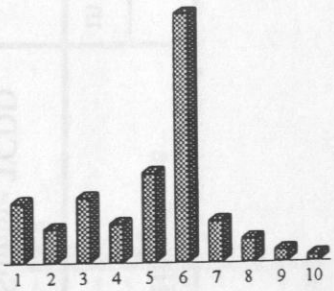
Anhang 6.1.9: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 3
Summe der einzelnen Teilproben

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/Probe	pg TE /Probe (UBA,BGA)	pg TE /Probe (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	5.8	5.77	5.77
1,2,3,7,8-PeCDD	b	11.5	1.15	5.77
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	13.2	1.32	1.32
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	86.5	8.65	8.65
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	51.1	5.11	5.11
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	201.9	2.02	2.06
OCDD	g	1055	1.06	1.07
2,3,7,8-TCDF	h	44.5	4.45	4.45
1,2,3,7,8-PeCDF	i	45.3	4.53	2.27
2,3,4,7,8-PeCDF	j	36.3	3.63	18.13
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	37.9	3.79	3.79
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	15.7	1.57	1.57
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	19	1.9	1.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	54.4	0.54	0.54
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	25.6	0.26	0.26
OCDF	q	73.4	0.073	0.073
andere TCDD		703	7.03	
andere PeCDD		384	3.84	
andere HxCDD		616	6.16	
andere HpCDD		251	0.25	
andere TCDF		2940	29.4	
andere PeCDF		405	4.05	
andere HxCDF		200	2	
andere HpCDF		52	0.052	
Summe TCDD	1	709		
Summe PeCDD	2	396		
Summe HxCDD	3	767		
Summe HpCDD	4	453		
OCDD	5	1055		
Summe TCDF	6	2984		
Summe PeCDF	7	486		
Summe HxCDF	8	272		
Summe HpCDF	9	132		
OCDF	10	66		
Summe		7330	99	63

Kongenerenmuster



Homologenprofil



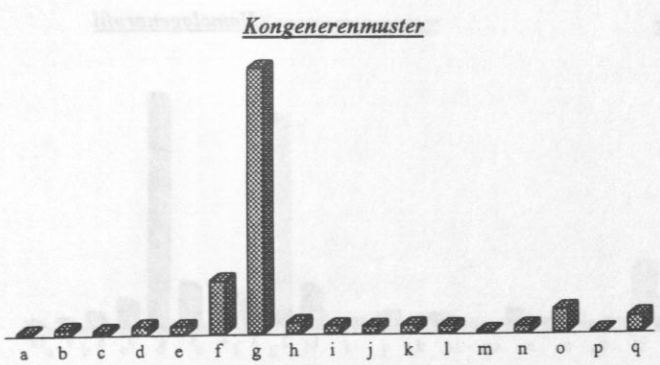
PCDD/F-Verteilung in der Probenahmeapparatur
Prozentualer Anteil der Teilproben

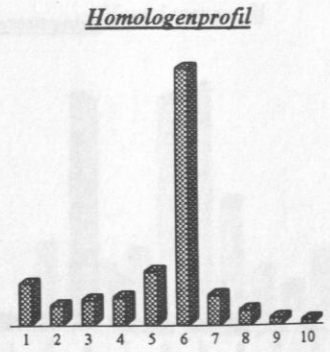
Homologe	Glasinsert/Spüllsg.		Quarzwatte		1. XAD-II-Kartusche		2. XAD-II-Kartusche		Summe der
	in pg/Probe	in %	in pg/Probe	in %	in pg/Probe	in %	in pg/Probe	in %	Teilproben
Summe TCDD	66	9.3	74	10.4	445.5	62.8	123	17.3	709
Summe PeCDD	29.7	7.5	33	8.3	239	60.4	94.3	23.8	396
Summe HxCDD	29	3.8	35	4.6	462	60.2	241	31.4	767
Summe HpCDD	38.3	8.5	16	3.5	288.7	63.7	110	24.3	453
OCDD	87.4	8.3	11.5	1.1	627	59.4	329	31.2	1055
Summe TCDF	542	18.2	380	12.7	1708	57.2	354	11.9	2984
Summe PeCDF	36	7.4	39	8	255.7	52.6	155	31.9	486
Summe HxCDF	21.4	7.9	17.3	6.4	165	60.7	68	25	272
Summe HpCDF	13.7	10.4	5	3.8	51.1	38.7	62	47	132
OCDF	7.4	11.2	1.4	2.1	25.6	38.8	31.6	47.9	66
Summe	887	***12.1***	610	***8.3***	4275	***58.3***	1560	***21.3***	7330

Anhang 6.1.10: Abscheidung der PCDD/F an den einzelnen Bestandteilen der Probenahmeapparatur - Probe 3 (Lausitzer Kohle)

Anhang 6.1.11: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 4

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/Probe	pg TE /Probe (UBA,BGA)	pg TE /Probe (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	18.1	18.1	18.1
1,2,3,7,8-PeCDD	b	49.5	4.9	24.7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	33.8	3.4	3.4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	74.2	7.4	7.4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	71.7	7.2	7.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	507.8	5.1	5.1
OCDD	g	2547	2.5	2.5
2,3,7,8-TCDF	h	109	10.9	10.9
1,2,3,7,8-PeCDF	i	71	7.1	3.5
2,3,4,7,8-PeCDF	j	64.3	6.43	32.15
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	76	7.6	7.6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	65	6.5	6.5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	16	1.6	1.6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	66	6.6	6.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	228	2.28	2.28
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	11.5	0.12	0.12
OCDF	q	160	0.16	0.16
andere TCDD		1933	19.3	
andere PeCDD		852	8.52	
andere HxCDD		991	9.91	
andere HpCDD		795	0.795	
andere TCDF		12177	121.8	
andere PeCDF		1275	12.75	
andere HxCDF		462	4.62	
andere HpCDF		47.8	0.478	
Summe TCDD	1	1951		
Summe PeCDD	2	902		
Summe HxCDD	3	1170		
Summe HpCDD	4	1302		
OCDD	5	2547		
Summe TCDF	6	12286		
Summe PeCDF	7	1410		
Summe HxCDF	8	685		
Summe HpCDF	9	287		
OCDF	10	160		
Summe		22700	275	140

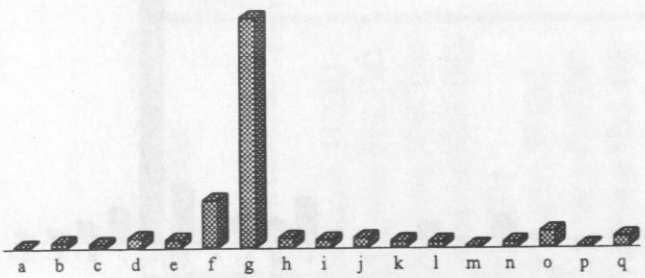




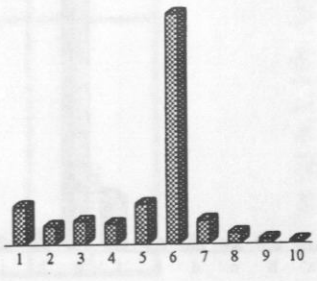
Anhang 6.1.12: Ergebnisse PCDD/F-Emission Lausitzer Braunkohlenbriketts Probe 5

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/Probe	pg TE /Probe (UBA,BGA)	pg TE /Probe (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	10.7	10.7	10.7
1,2,3,7,8-PeCDD	b	34.6	3.46	17.31
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	25.6	2.56	2.56
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	69.2	6.92	6.92
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	56.1	5.61	5.61
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	338	3.38	3.38
OCDD	g	1623.8	1.62	1.62
2,3,7,8-TCDF	h	70.1	7.01	7.01
1,2,3,7,8-PeCDF	i	54.4	5.44	2.72
2,3,4,7,8-PeCDF	j	68.4	6.84	34.21
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	47.8	4.78	4.78
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	38.7	3.87	3.87
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	7.1	0.71	0.71
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	35.4	3.54	3.54
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	115.4	1.15	1.15
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	10.7	0.11	0.11
OCDF	q	75	0.08	0.08
andere TCDD		1531	15.31	
andere PeCDD		695	6.95	
andere HxCDD		776	7.76	
andere HpCDD		486	0.49	
andere TCDF		9195	91.95	
andere PeCDF		817	8.17	
andere HxCDF		300	3	
andere HpCDF		38	0.04	
Summe TCDD	1	1541		
Summe PeCDD	2	730		
Summe HxCDD	3	927		
Summe HpCDD	4	824		
OCDD	5	1624		
Summe TCDF	6	9265		
Summe PeCDF	7	940		
Summe HxCDF	8	429		
Summe HpCDF	9	164		
OCDF	10	75		
Summe		16520	201	106

Kongenerenmuster



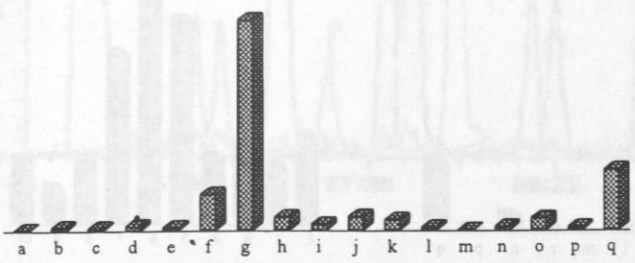
Homologenprofil



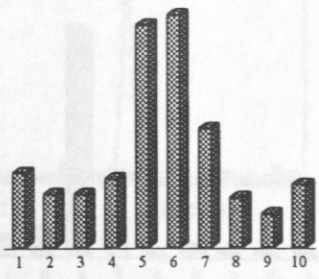
Anhang 6.1.13: Ergebnisse PCDD/F-Rostaschegehalt Lausitzer Braunkohlenbriketts

Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/kg	pg TE /kg (UBA,BGA)	pg TE /kg (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	n.d.	n.d.	n.d.
1,2,3,7,8-PeCDD	b	16	1.6	8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	13	1.3	1.3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	33	3.3	3.3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	19	1.9	1.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	300	3	3
OCDD	g	1780	1.78	1.78
2,3,7,8-TCDF	h	110	11	11
1,2,3,7,8-PeCDF	i	46	4.6	2.3
2,3,4,7,8-PeCDF	j	91	9.1	45.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	84	8.4	8.4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	20	2	2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	24	2.4	2.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	100	1	1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	18	0.18	0.18
OCDF	q	508	0.508	0.508
andere TCDD		600	6	
andere PeCDD		414	4.14	
andere HxCDD		361	3.61	
andere HpCDD		252	0.252	
andere TCDF		1750	17.5	
andere PeCDF		816	8.16	
andere HxCDF		276	2.76	
andere HpCDF		157	0.157	
Summe TCDD	1	600		
Summe PeCDD	2	430		
Summe HxCDD	3	426		
Summe HpCDD	4	552		
OCDD	5	1780		
Summe TCDF	6	1860		
Summe PeCDF	7	953		
Summe HxCDF	8	404		
Summe HpCDF	9	275		
OCDF	10	508		
Summe		7788	94.6	92.6

Kongenerenmuster

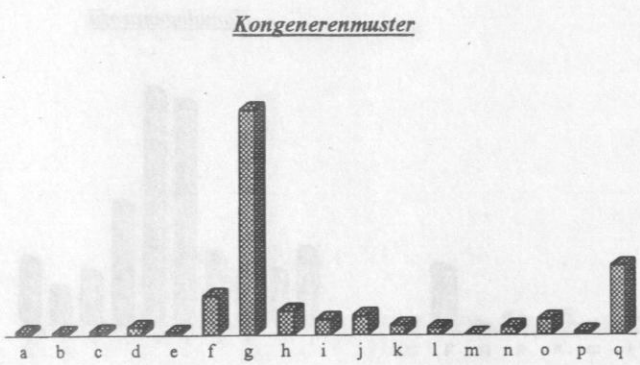


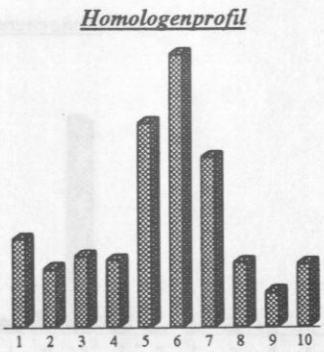
Homologenprofil



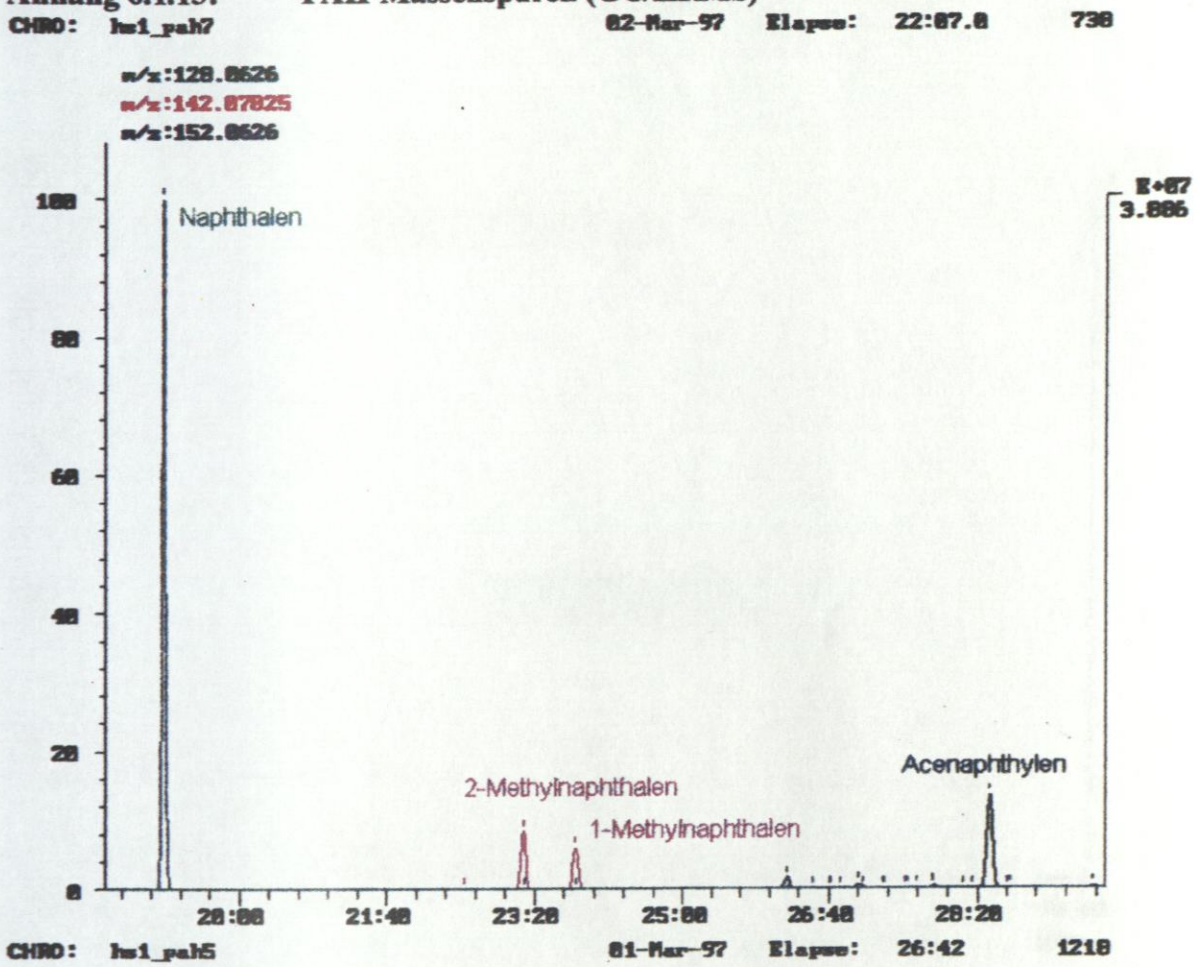
Anhang 6.1.14: Ergebnisse PCDD/F-Rostaschegehalt MIBRAG-Braunkohlenbriketts

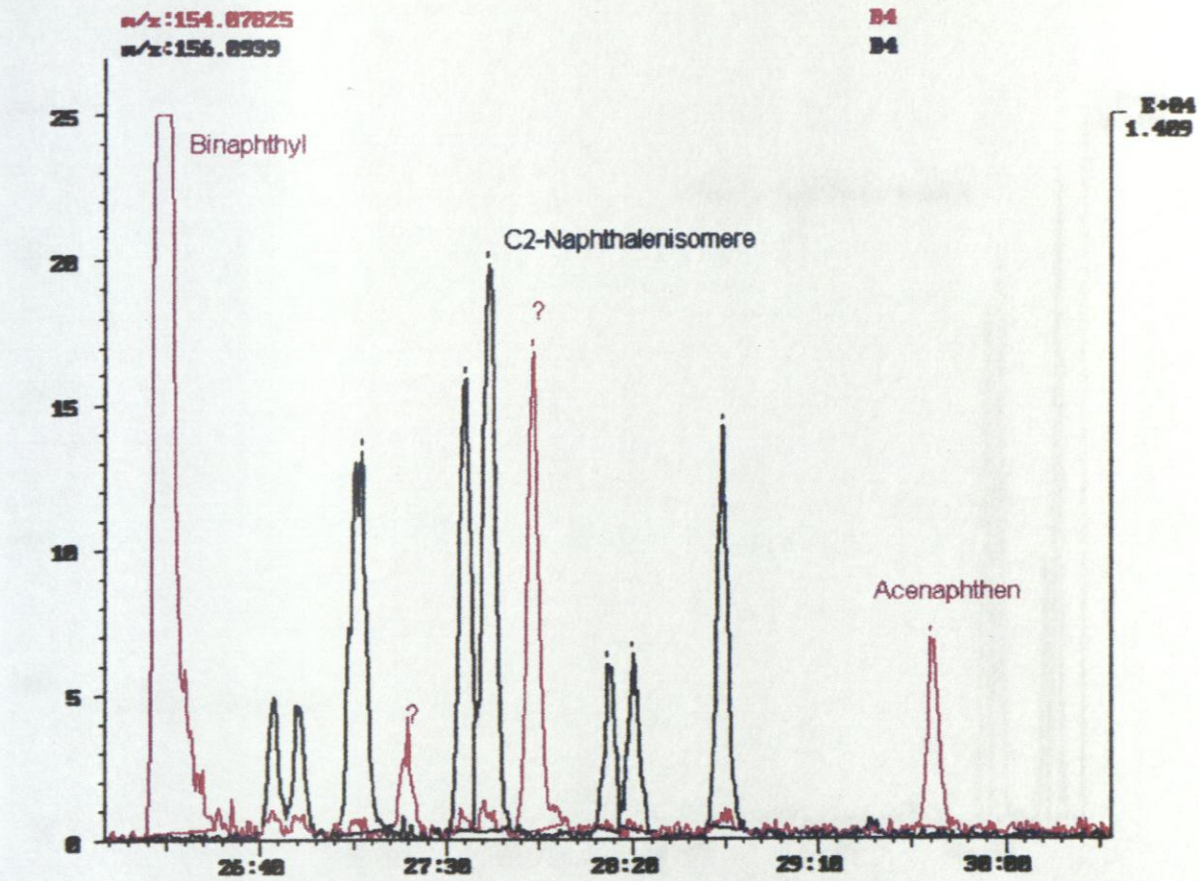
Kongenere	Bezeichnung	Emissionskonzentration in pg/kg	pg TE /kg (UBA,BGA)	pg TE /kg (NATO-CCMS)
2,3,7,8-TCDD	a	14	n.d.	n.d.
1,2,3,7,8-PeCDD	b	8.5	0.85	4.25
1,2,3,4,7,8-HxCDD	c	15	1.5	1.5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	d	34	3.4	3.4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	e	12	1.2	1.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	f	160	1.6	1.6
OCDD	g	920	0.92	0.92
2,3,7,8-TCDF	h	100	10	10
1,2,3,7,8-PeCDF	i	64	6.4	3.2
2,3,4,7,8-PeCDF	j	70	7	35
1,2,3,4,7,8-HxCDF	k	39	3.9	3.9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	l	29	2.9	2.9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	m	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n	32	3.2	3.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	o	65	0.65	0.65
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	p	13	0.13	0.13
OCDF	q	285	0.285	0.285
andere TCDD		383	3.83	
andere PeCDD		255.5	2.555	
andere HxCDD		259	2.59	
andere HpCDD		142	0.142	
andere TCDF		1130	11.3	
andere PeCDF		633	6.33	
andere HxCDF		191	1.91	
andere HpCDF		81	0.081	
Summe TCDD	1	397		
Summe PeCDD	2	264		
Summe HxCDD	3	320		
Summe HpCDD	4	302		
OCDD	5	920		
Summe TCDF	6	1230		
Summe PeCDF	7	767		
Summe HxCDF	8	291		
Summe HpCDF	9	159		
OCDF	10	285		
Summe		4935	72.7	72.1



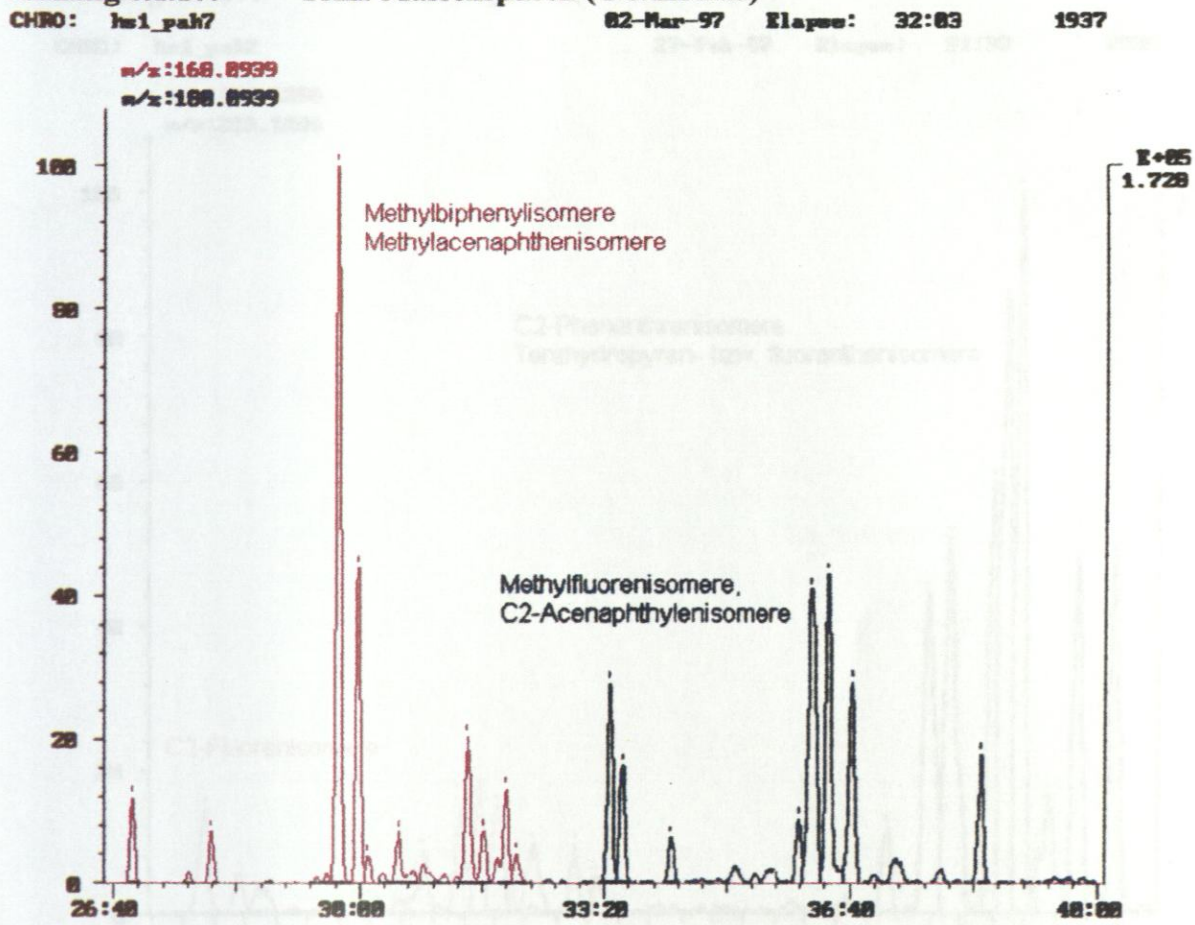


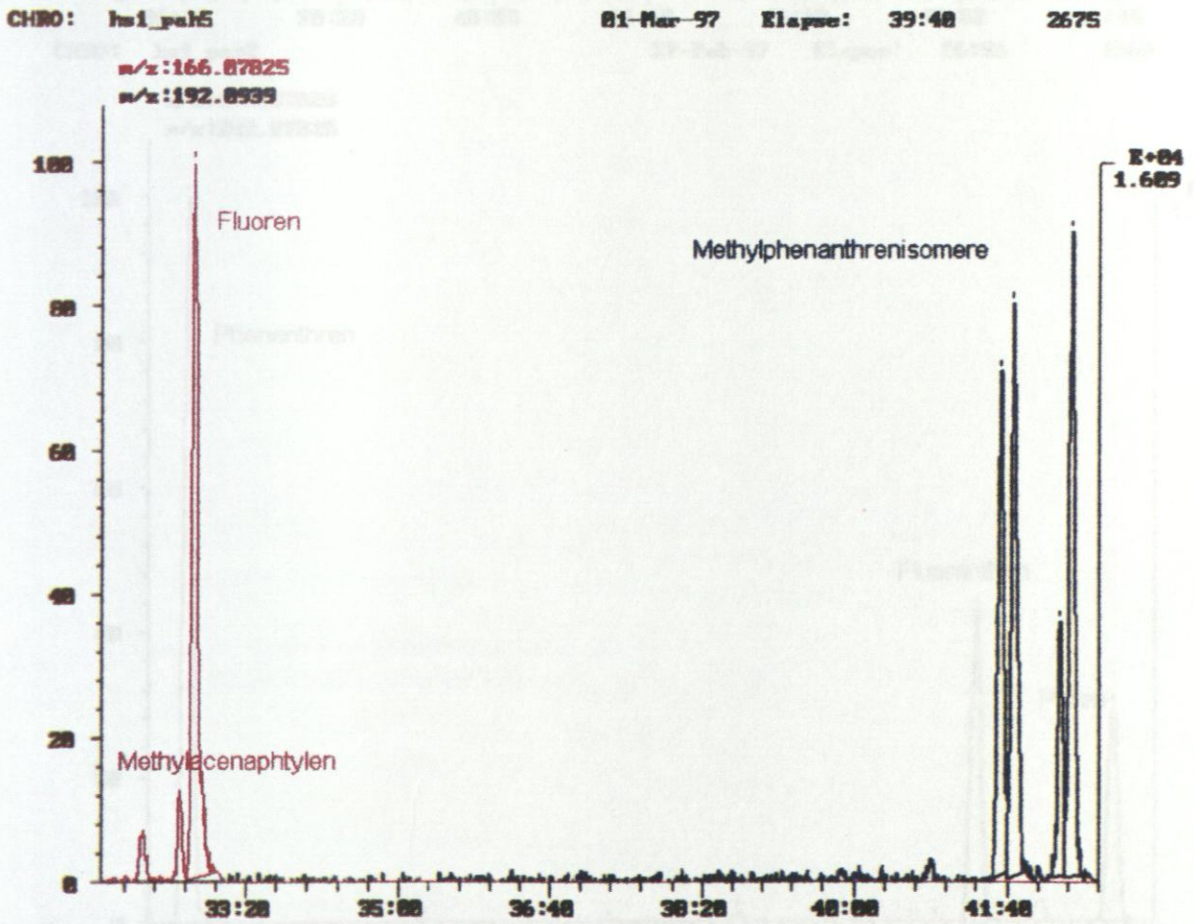
Anhang 6.1.15: PAH-Massenspuren (GC/HRMS)



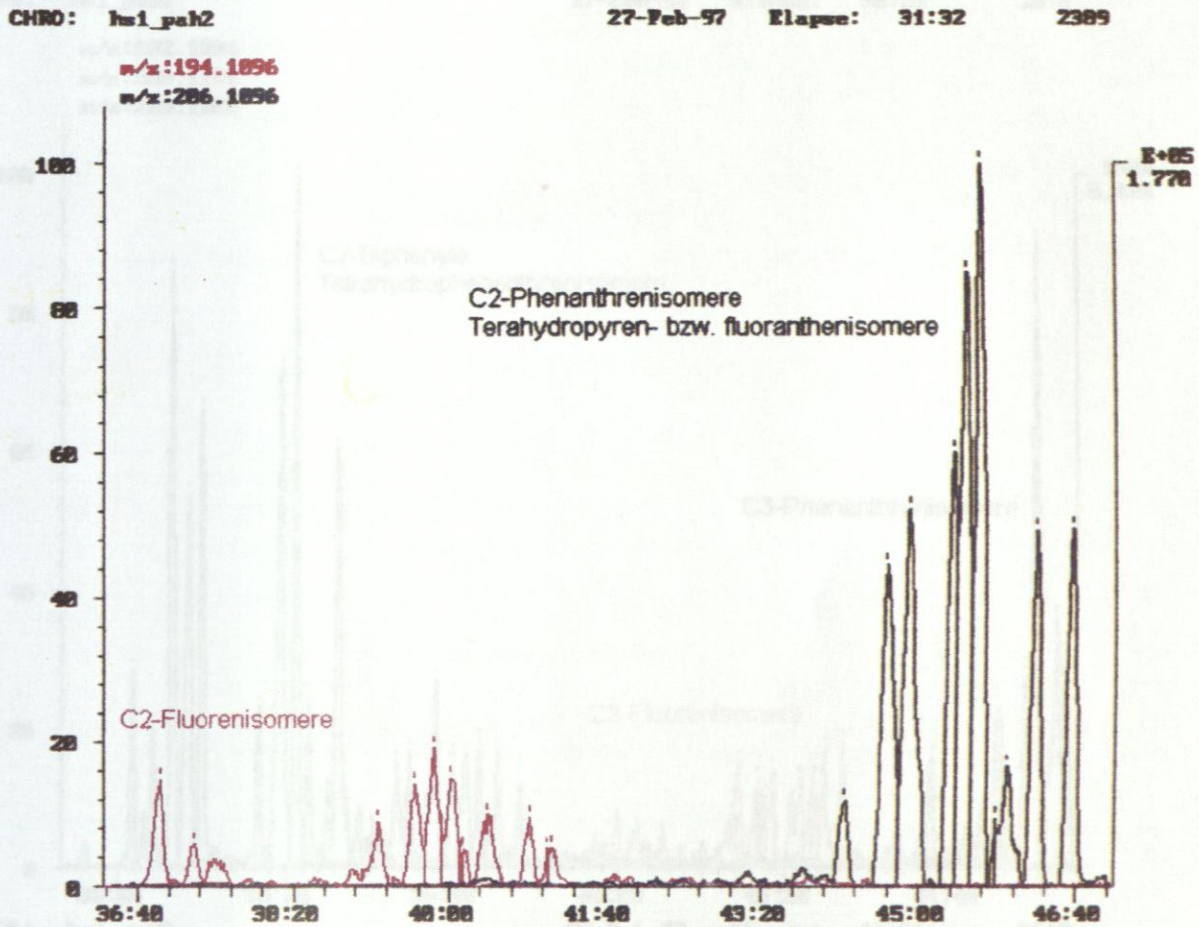


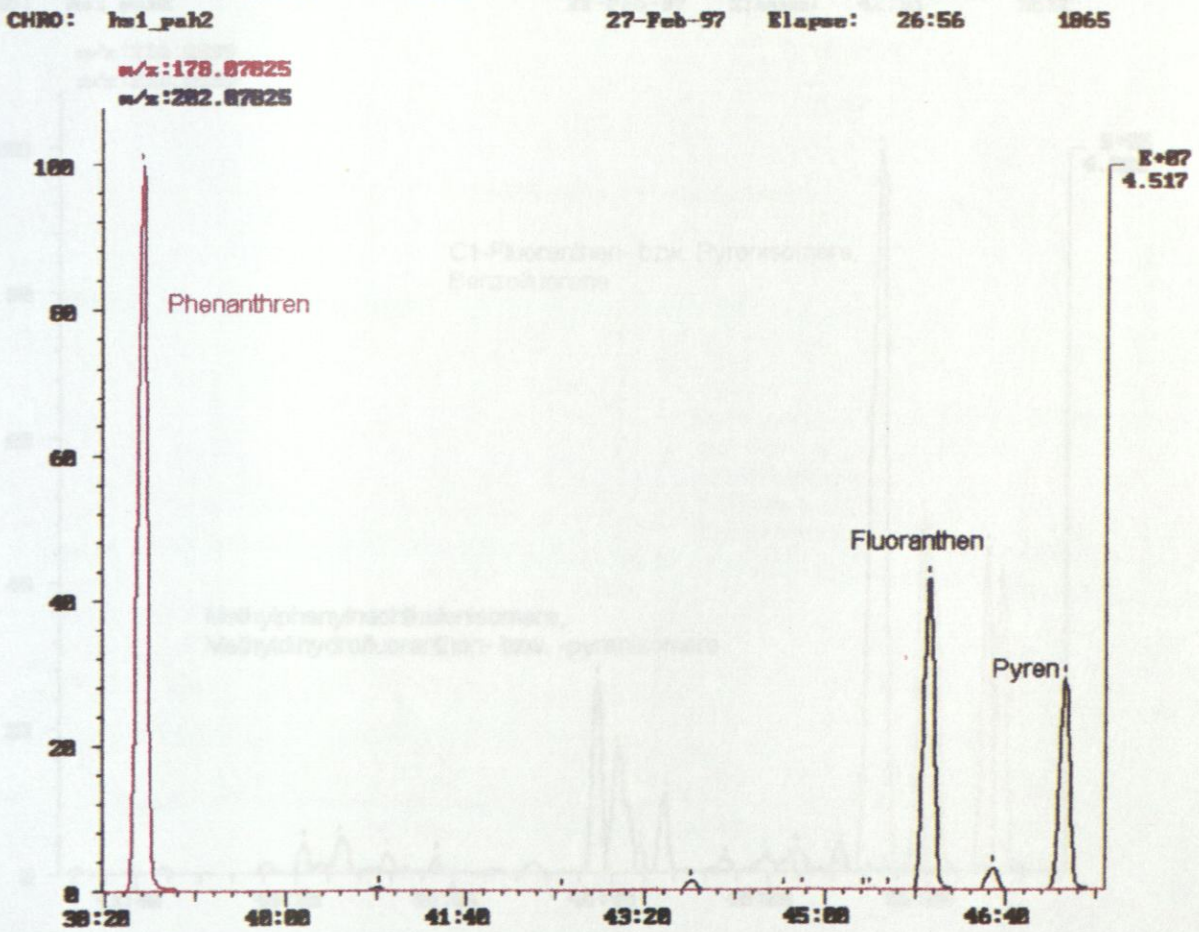
Anhang 6.1.16: PAH-Massenspuren (GC/HRMS)



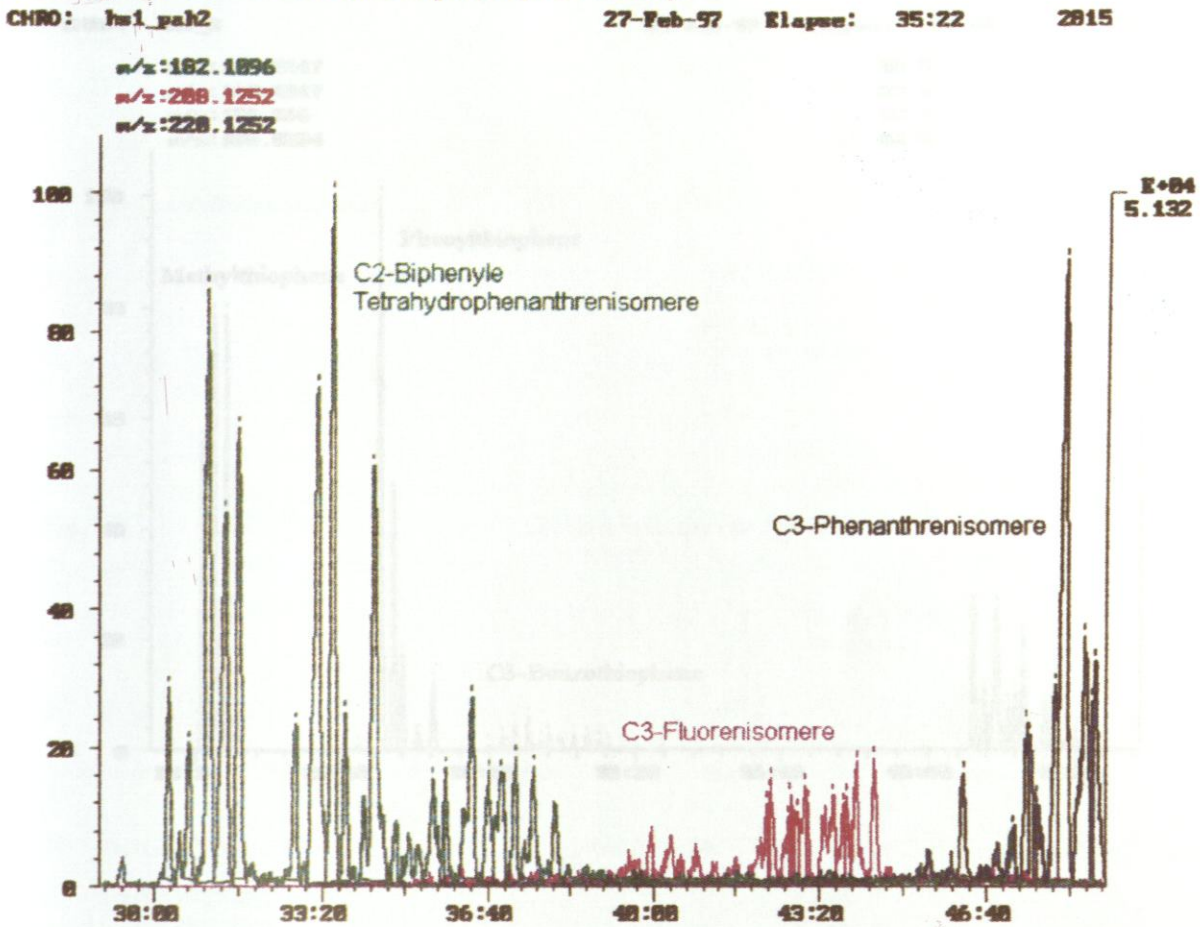


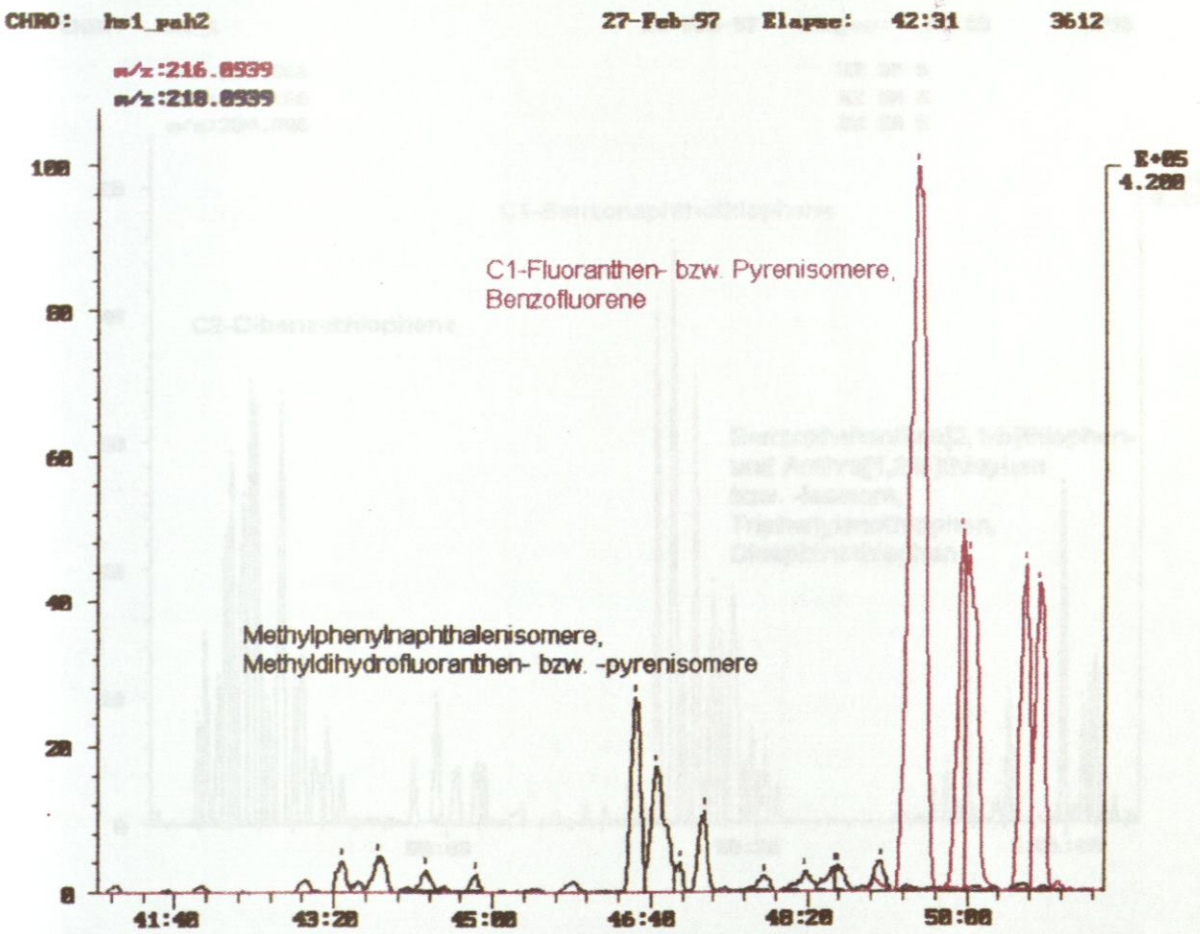
Anhang 6.1.17: PAH-Massenspuren (GC/HRMS)



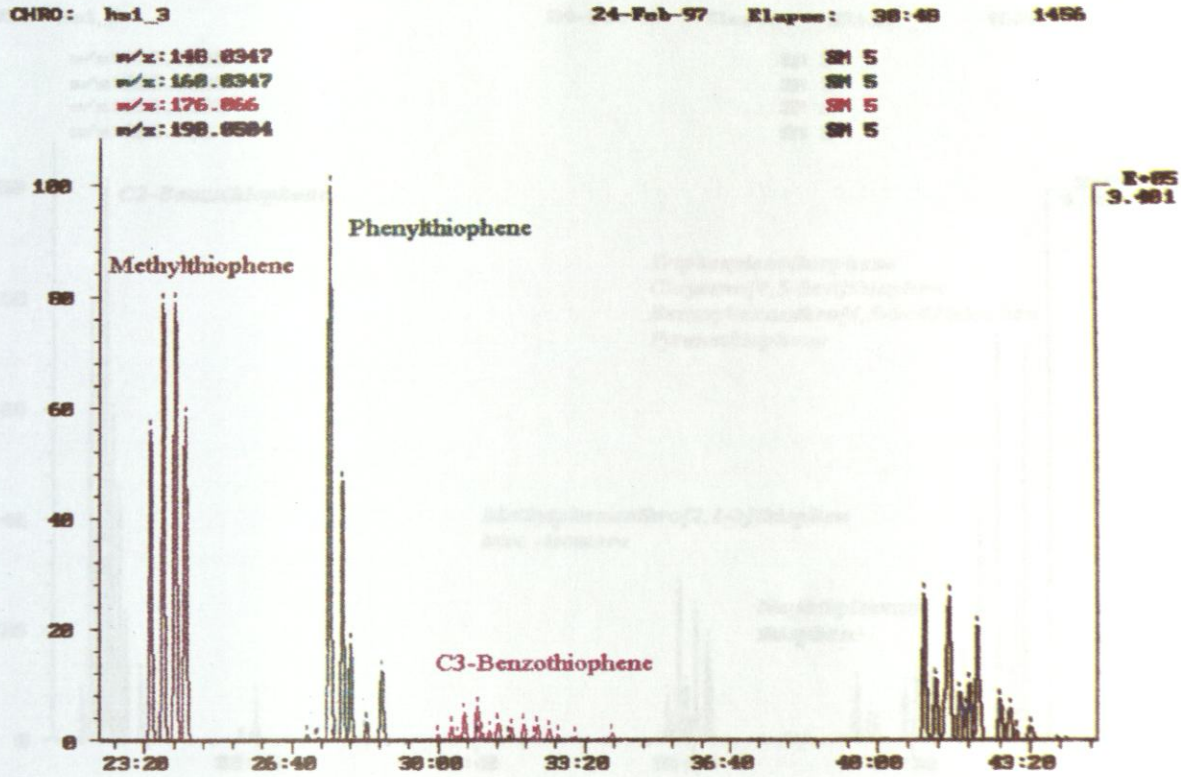


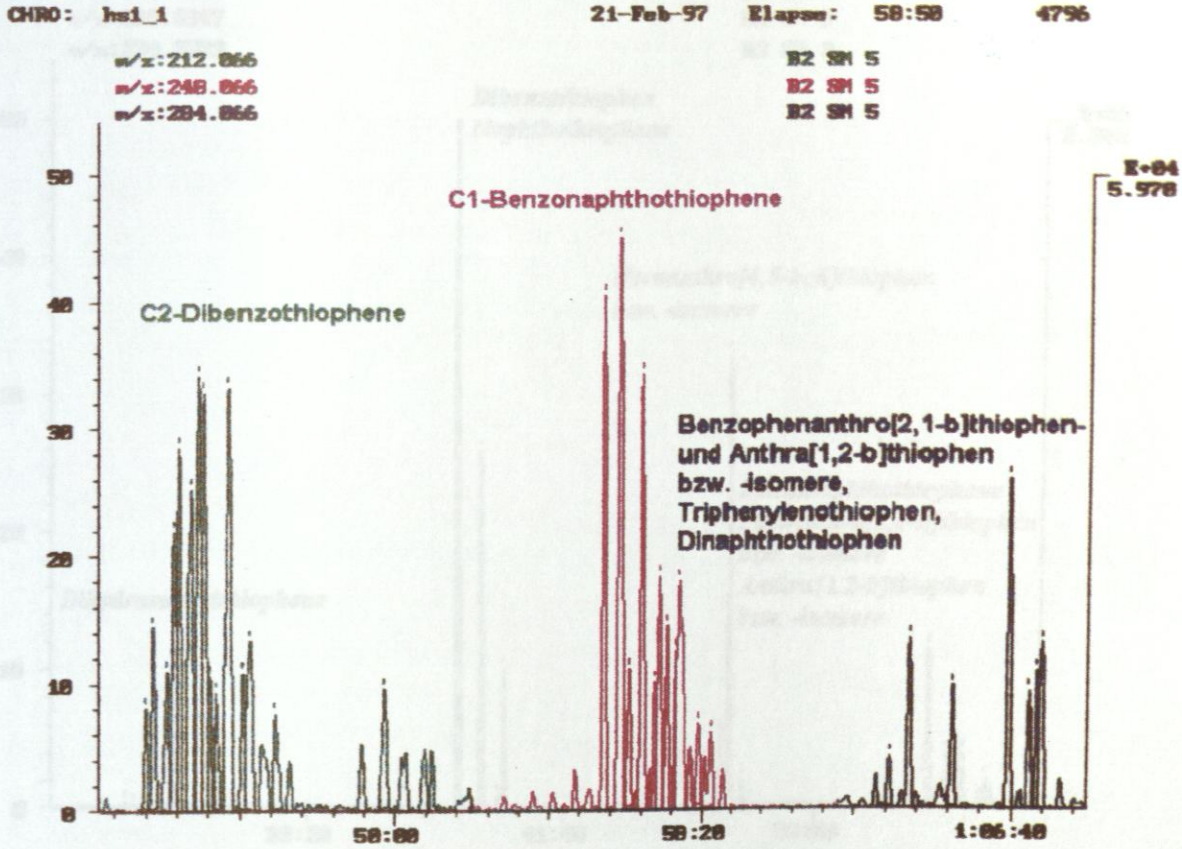
Anhang 6.1.18: PAH-Massenspuren (GC/HRMS)



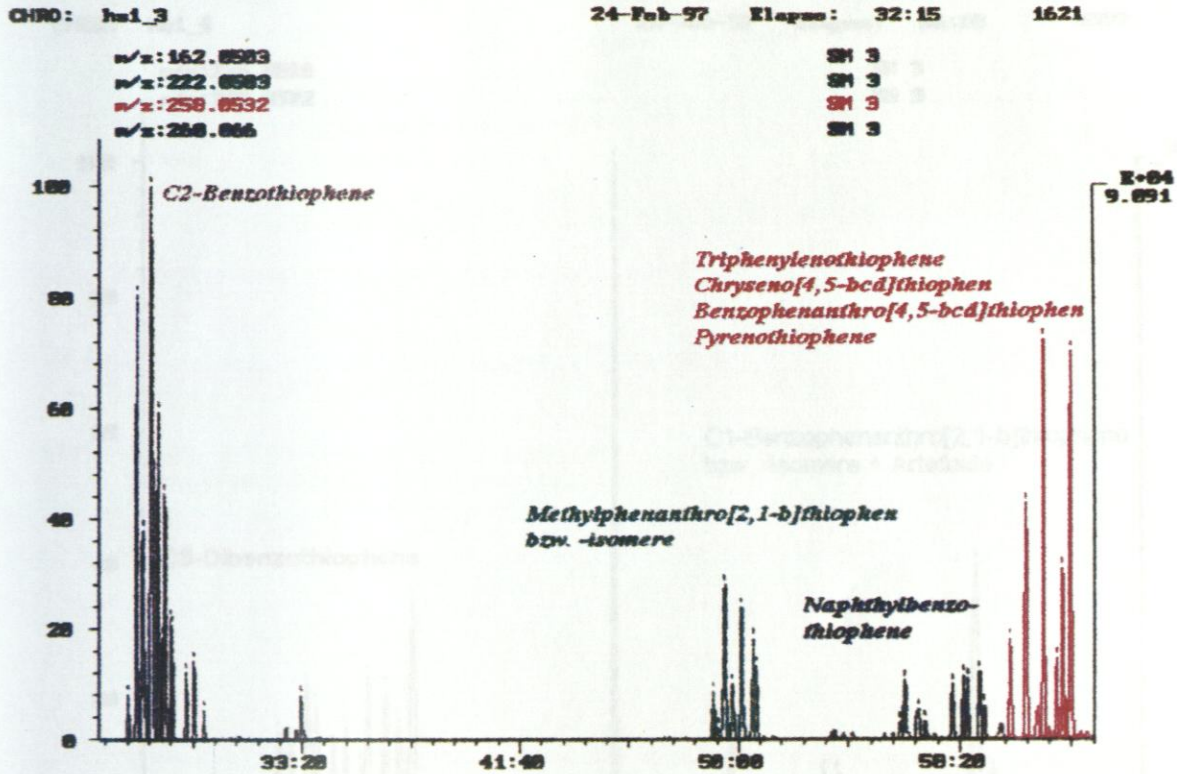


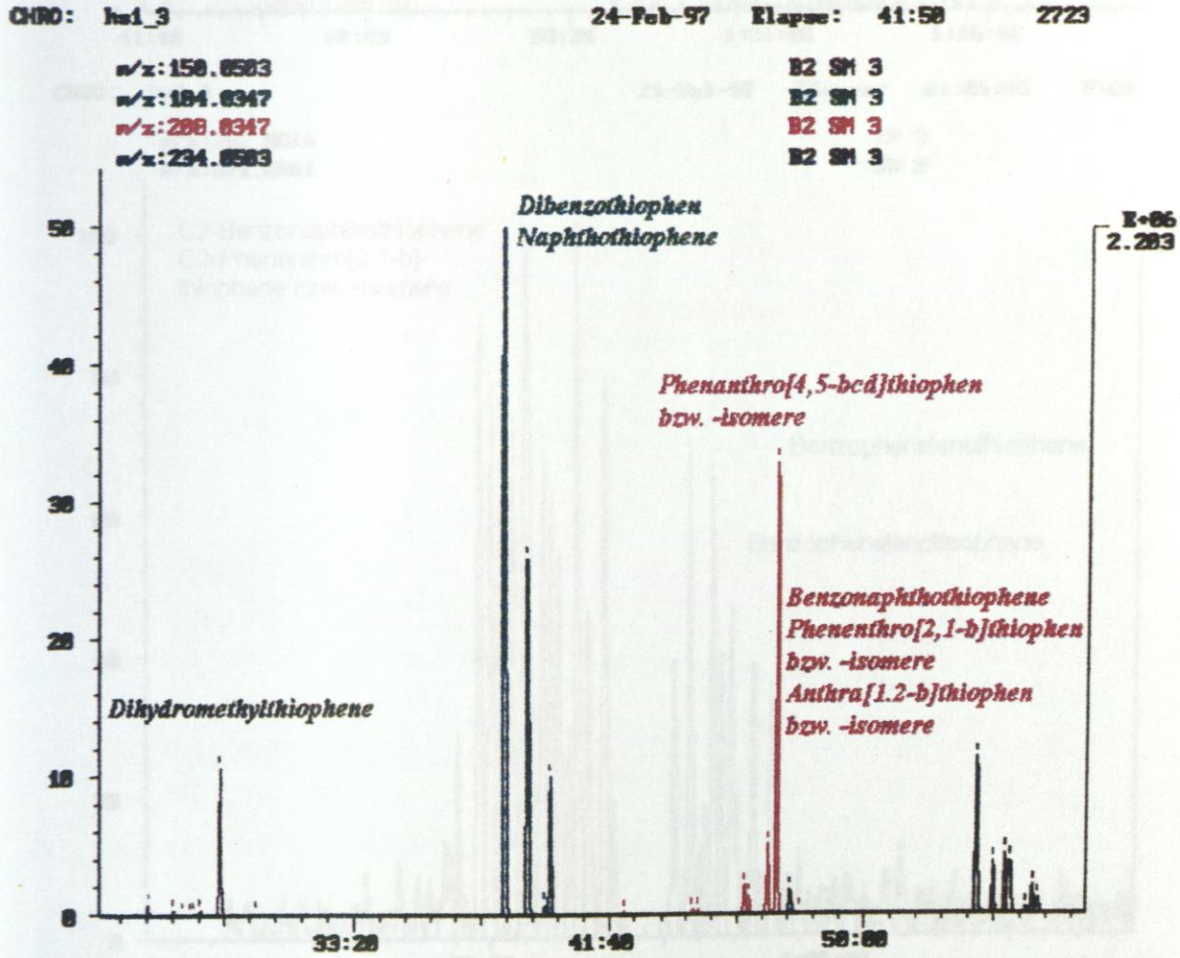
Anhang 6.1.19: PASH-Massenspuren (GC/HRMS)



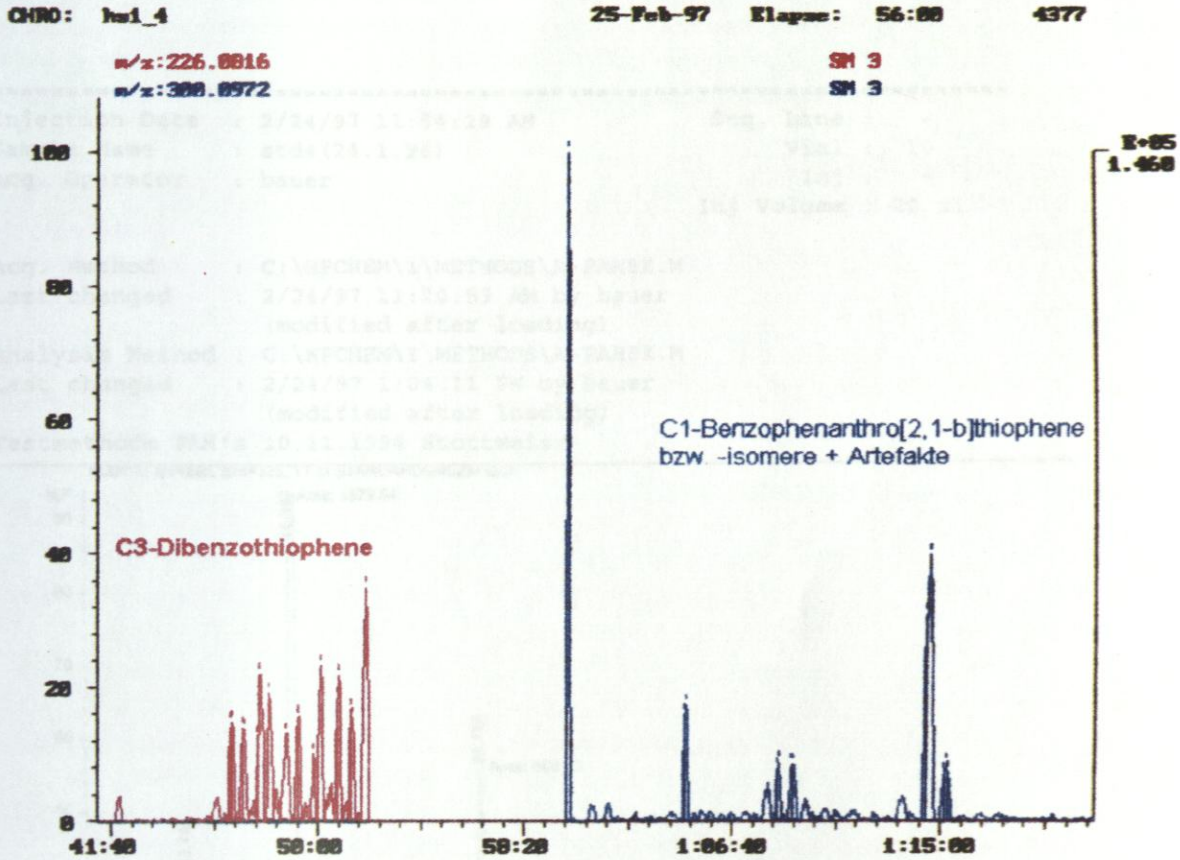


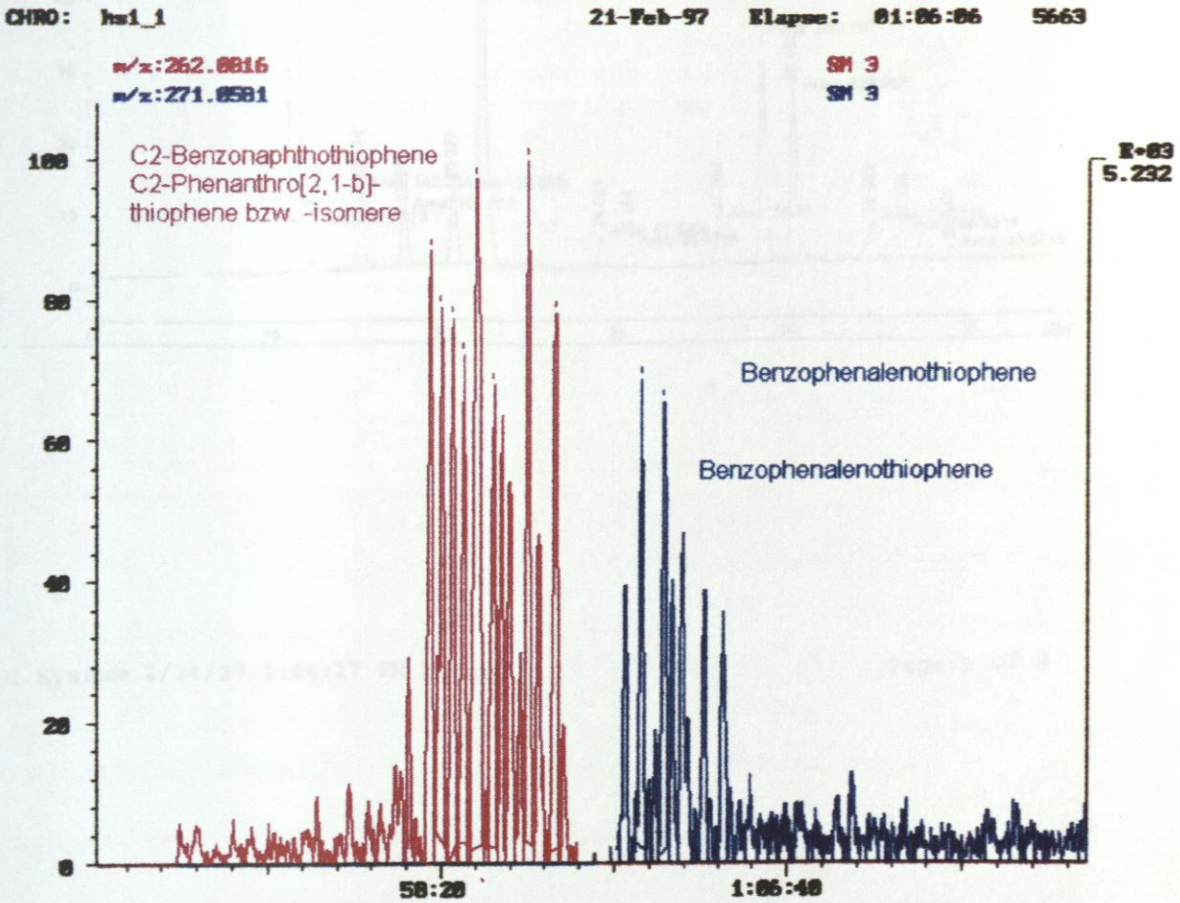
Anhang 6.1.20: PASH-Massenspuren (GC/HRMS)





Anhang 6.1.21: PASH-Massenspuren (GC/HRMS)

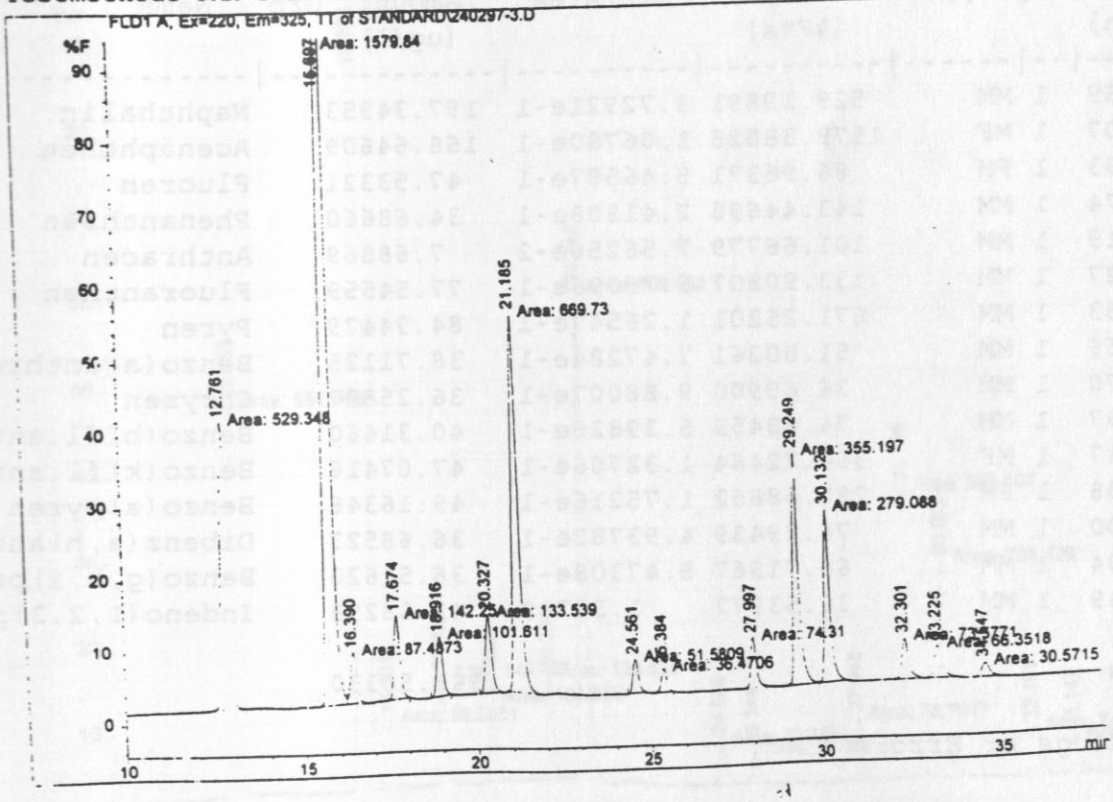




Anhang 6.1.22: Analysenreport „A“ zum Lagerungsverhalten der PAH-Proben

```
==================================================================
Injection Date   : 2/24/97 11:54:29 AM          Seq. Line :   -
Sample Name      : std4(24.1.96)                     Vial :  10
Acq. Operator    : bauer                             Inj  :   -
                                                Inj Volume : 20 µl

Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\A-PAH8X.M
Last changed     : 2/24/97 11:20:59 AM by bauer
                   (modified after loading)
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\A-PAH8X.M
Last changed     : 2/24/97 1:04:11 PM by bauer
                   (modified after loading)
Testmethode PAH's 10.11.1994 Stottmeier
```



Forts. Anhang 6.1.22: Analysenreport „A" zum Lagerungsverhalten der PAH-Proben

External Standard Report

Sorted by Retention Time
Calib. Data Modified : Friday, March 07, 1997 10:02:30 AM
Multiplier : 1.000000
Dilution : 1.000000
Uncalibrated Peaks : compound name not specified

Signal 1: FLD1 A, Ex=220, Em=325, TT

RT [min]	Sig	Type	Area [%F*s]	Amt/Area	Amount [ug/l]	Grp	Name
12.759	1	MM	529.19891	3.72921e-1	197.34953		Naphthalin
15.707	1	MF	1579.38025	1.06780e-1	168.64609		Acenaphthen
16.393	1	FM	86.96371	5.46587e-1	47.53321		Fluoren
17.674	1	MM	143.44698	2.41808e-1	34.68660		Phenanthren
18.919	1	MM	101.66779	7.56256e-2	7.68869		Anthracen
20.327	1	MM	133.90807	5.79096e-1	77.54559		Fluoranthen
21.183	1	MM	671.25201	1.26547e-1	84.94479		Pyren
24.559	1	MM	51.80261	7.47284e-1	38.71125		Benzo(a)anthrac
25.370	1	MM	36.69900	9.88007e-1	36.25887		Chrysen
27.997	1	MM	74.68459	5.39825e-1	40.31660		Benzo(b)fl.anth
29.247	1	MF	354.72464	1.32706e-1	47.07416		Benzo(k)fl.anth
30.138	1	FM	280.58862	1.75216e-1	49.16348		Benzo(a)pyren
32.300	1	MM	74.29439	4.93782e-1	36.68523		Dibenz(a,h)anth
33.204	1	MM	66.71967	5.47308e-1	36.51620		Benzo(g,h,i)per
34.549	1	MM	30.53977	1.38780	42.38298		Indeno(1,2,3)py
Totals :					945.50330		

1 Warnings or Errors :

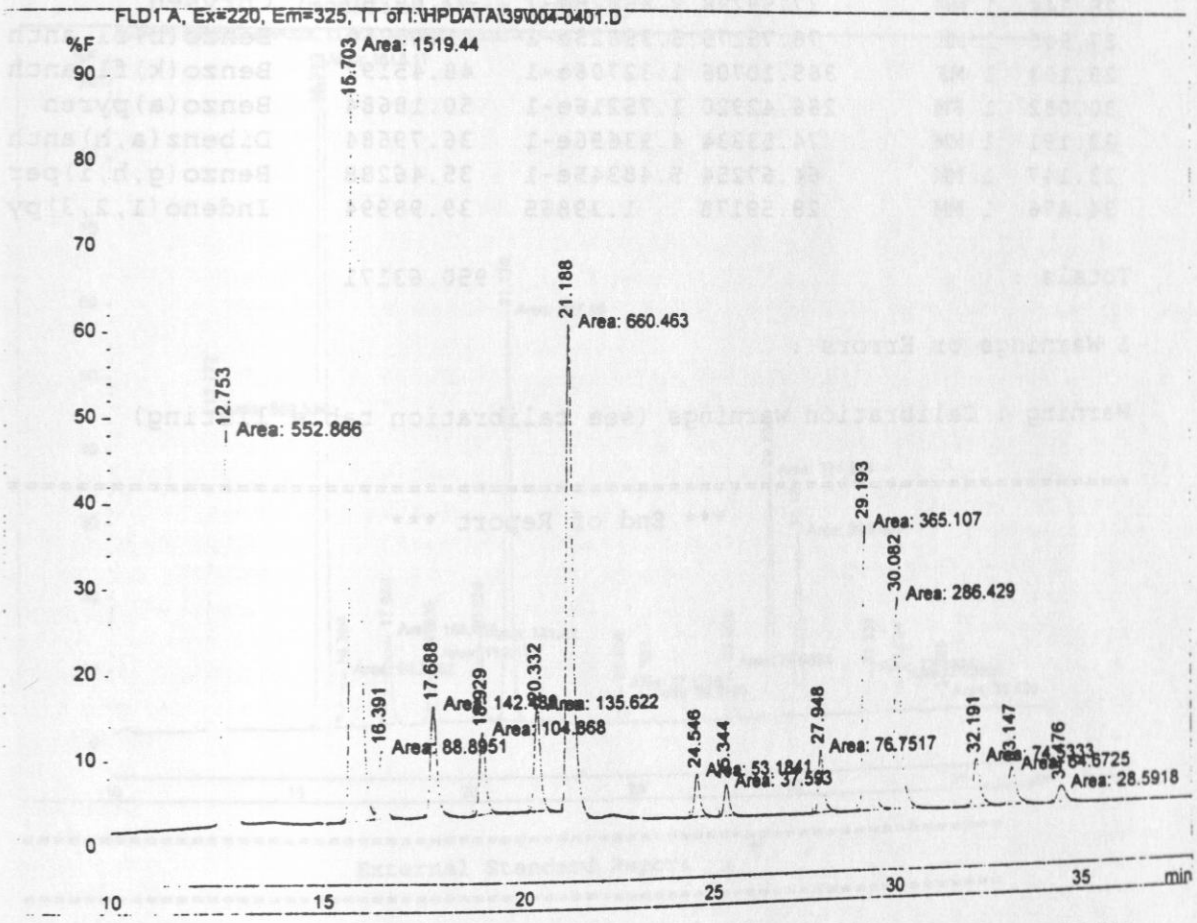
Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Anhang 6.1.23: Analysenreport „B" zum Lagerungsverhalten der PAH-Proben

```
==================================================================
Injection Date   : 12/11/96 4:19:48 PM          Seq. Line :   4
Sample Name      : std4                            Vial :   4
Acq. Operator    : bauer                            Inj :   1
                                               Inj Volume : 20 µl

Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\A-PAH4.M
Last changed     : 12/11/96 1:12:30 PM by bauer
Analysis Method  : H:\HPMETH\A-PAH8X.M
Last changed     : 11/27/97 8:21:11 AM by bauer
                   (modified after loading)
Testmethode PAH's 10.11.1994 Stottmeier
```




```
==================================================================
                    External Standard Report
==================================================================

Sorted by Retention Time
Calib. Data Modified  :      Friday, March 07, 1997 10:02:30 AM
Multiplier            :      1.000000
Dilution              :      1.000000
Uncalibrated Peaks    :      compound name not specified

Signal 1: FLD1 A, Ex=220, Em=325, TT
```

Forts. Anhang 6.1.23: Analysenreport „B" zum Lagerungsverhalten der PAH-Proben

RT [min]	Sig	Type	Area [%F*s]	Amt/Area	Amount [ug/l]	Grp	Name
12.753	1	MM	552.86560	3.72921e-1	206.17534		Naphthalin
15.703	1	MF	1519.43640	1.06780e-1	162.24529		Acenaphthen
16.391	1	FM	88.89515	5.46101e-1	48.54573		Fluoren
17.688	1	MM	142.48871	2.41808e-1	34.45488		Phenanthren
18.929	1	MM	104.86754	7.56256e-2	7.93067		Anthracen
20.332	1	MM	135.62172	5.79096e-1	78.53795		Fluoranthen
21.188	1	MM	660.46338	1.26547e-1	83.57952		Pyren
24.546	1	MM	53.18407	7.47284e-1	39.74360		Benzo(a)anthrac
25.344	1	MM	37.59298	9.86828e-1	37.09780		Chrysen
27.948	1	MM	76.75175	5.39825e-1	41.43250		Benzo(b)fl.anth
29.193	1	MF	365.10706	1.32706e-1	48.45197		Benzo(k)fl.anth
30.082	1	FM	286.42920	1.75216e-1	50.18684		Benzo(a)pyren
32.191	1	MM	74.53334	4.93696e-1	36.79684		Dibenz(a,h)anth
33.147	1	MM	64.67254	5.48345e-1	35.46288		Benzo(g,h,i)per
34.476	1	MM	28.59178	1.39865	39.98994		Indeno(1,2,3)py
Totals :					950.63171		

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

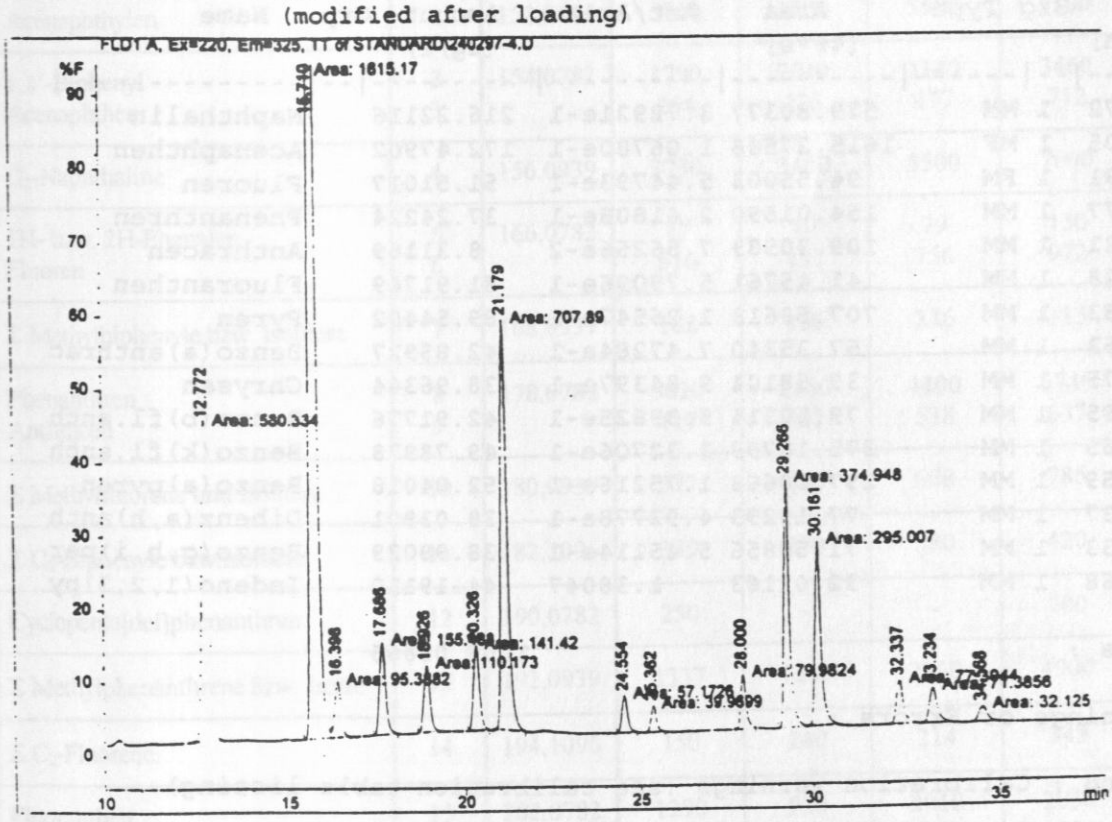
==========

*** End of Report ***

Anhang 6.1.24: Analysenreport „C“ zum Lagerungsverhalten der PAH-Proben

```
Injection Date   : 2/24/97 12:56:32 PM          Seq. Line :  -
Sample Name      : std4(3.9.96)                    Vial :  10
Acq. Operator    : bauer                            Inj :  -
                                              Inj Volume : 20 µl

Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\A-PAH8X.M
Last changed     : 2/24/97 1:06:06 PM by bauer
                   (modified after loading)
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\A-PAH8X.M
Last changed     : 2/24/97 2:10:58 PM by bauer
                   (modified after loading)
```




```
External Standard Report

Sorted by Retention Time
Calib. Data Modified   :    Friday, February 14, 1997 8:45:01 AM
Multiplier             :    1.000000
Dilution               :    1.000000
Uncalibrated Peaks     :    compound name not specified

HP LC System 2/24/97 2:11:04 PM bauer                    Page 1 of 2
```

Forts. Anhang 6.1.24: Analysenreport „C" zum Lagerungsverhalten der PAH-Proben

External Standard Report

Sorted by Retention Time
Calib. Data Modified : Friday, March 07, 1997 10:02:30 AM
Multiplier : 1.000000
Dilution : 1.000000
Uncalibrated Peaks : compound name not specified

Signal 1: FLD1 A, Ex=220, Em=325, TT

RT [min]	Sig	Type	Area [%F*s]	Amt/Area	Amount [ug/l]	Grp	Name
12.772	1	MM	579.80377	3.72921e-1	216.22116		Naphthalin
15.705	1	MF	1615.27588	1.06780e-1	172.47902		Acenaphthen
16.391	1	FM	94.55003	5.44793e-1	51.51017		Fluoren
17.677	1	MM	154.01590	2.41808e-1	37.24224		Phenanthren
18.921	1	MM	109.90583	7.56256e-2	8.31169		Anthracen
20.328	1	MM	141.45761	5.79096e-1	81.91749		Fluoranthen
21.183	1	MM	707.59613	1.26547e-1	89.54402		Pyren
24.553	1	MM	57.35340	7.47284e-1	42.85927		Benzo(a)anthrac
25.375	1	MM	39.58104	9.84397e-1	38.96344		Chrysen
27.995	1	MM	79.50314	5.39825e-1	42.91776		Benzo(b)fl.anth
29.265	1	MM	375.18799	1.32706e-1	49.78978		Benzo(k)fl.anth
30.159	1	MM	297.00668	1.75216e-1	52.04018		Benzo(a)pyren
32.337	1	MM	77.19293	4.92778e-1	38.03901		Dibenz(a,h)anth
33.233	1	MM	71.50856	5.45114e-1	38.98029		Benzo(g,h,i)per
34.568	1	MM	32.01163	1.38047	44.19110		Indeno(1,2,3)py
Totals :					1005.00665		

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Anhang 6.1.25: Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH-Analyse

Name der Verbindung	Nr. im Profil	m/z	Emissionskonzentration in µg/Probe*			
			Lausitzer BB		Mibrag-BB „Phönix"	
			Probe 1	Probe 5	Probe 1	Probe 3+4
Naphthalin*	-**	128,0782	12000	-	17000	18300
Σ Dihydronaphthalin*	-**	130,0782	88	178	342	-
2-Methylnaphthalin* 1-Methylnaphthalin*	-** -**	142,0782	3980 3250	4660 3970	7120 6090	1450 1650
Acenaphthylen	1	152,0626	5700	3500	5500	9300
1,1'-Biphenyl Acenaphthen	2 3	154,0782	1790 254	2010 236	3140 477	3460 712
C_2-Naphthaline	4	156.0939	3730	3440	5500	7000
1H- bzw. 2H-Phenalen Fluoren	5 6	166,0782	77 616	40 497	79 756	150 972
Σ Methylbiphenyle bzw. Isomere	7	168,0939	182	156	236	115
Phenanthren Anthracen	8 9	178,0782	3020 417	2480 382	4400 538	5740 637
Σ Methylfluorene und Isomere	10	180,0939	377	366	608	785
Σ C_2-Biphenyle bzw.Isomere	11	182,1096	339	330	380	420
Cyclopenta[def]phenanthren	12	190,0782	250	-	-	700
Σ Methylphenanthrene bzw. Isom.	13	192,0939	1337	1240	2860	4900
Σ C_2-Fluorene	14	194,1096	150	140	214	345
Fluoranthen Acephenanthrylen Pyren	15 16 17	202,0782	1290 313 1130	930 290 872	2010 623 1980	2030 1120 1885
1-Phenylnaphthalin 2-Phenylnaphthalin	18 19	204,0939	45 200	57 240	97 420	136 690
Σ C_2-Phenanthrene bzw.Isomere	20	206,1096	380	360	630	1120
Σ C_3- Fluorene	21	208,1252	81	66	107	200
Σ Methylpyrene bzw. Isomere	22	216,0939	402	335	852	1290

Fortsetzung Anhang 6.1.25: Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH-Analyse

Name der Verbindung	Nr. im Profil	m/z	Emissionskonzentration in µg/Probe*			
			Lausitzer BB		Mibrag-BB „Phönix"	
			Probe 1	Probe 5	Probe 1	Probe 3+4
Σ Methylphenylnaphthaline	23	218,1096	70	46	92	102
Σ C_3- Phenanthrene bzw. Isomere	24	220,1252	198	119	198	220
Benzo[ghi]fluoranthen	25	226,0782	207	143	469	316
Cyclopenta[cd]pyren	26		40	14	26	25
Benzo[c]phenanthren	27	228,0939	52	42	131	90
Benzo[a]anthracen	28		263	185	570	446
Chrysen	29		380	320	850	700
Σ C_2- Pyrene bzw. Isomere	30	230,1096	212	182	370	310
Σ Methylchrysene bzw. -isomere	31	242,1096	176	142	365	433
Benzo[b+j]fluoranthen	32	252,0939	173	148	333	276
Benzo[k]fluoranthen	33		137	95	289	232
Benzo[a]fluoranthen	34		36	26	65	42
Benzo[e]pyren	35		103	76	200	150
Benzo[a]pyren	36		113	71	207	182
Perylen	37		10	7,8	17	5
M=252.0939 Isomeres	38		76	45	81	147
1,1'-Binaphthyl	39	254,1096	1,1	0,5	1,8	1,5
1,2'-Binaphthyl	40		10,4	4,8	18,4	15
M=254,1096 Isomeres	41		7,6	3,5	11,4	9,5
9-Phenylphenanthren	42		5,5	2,5	9	8
1-Phenylphenanthren	43		27	12,2	39	37
M=254,1096 Isomeres	44		19	8,7	39	32
2,2'-Binaphthyl	45		30	14	59	51
M=254,1096 Isomeres	46		5,6	2,3	7	5
Σ C_4-Pyrene bzw. Isomere	47	258,1405	58	43	63	55
M=276,0939 - Isomeres	48	276,0939	16,3	13	40	25
Indeno[1,2,3-cd]fluoranthen	49		48	37	106	62
Benzo[ghi]perylen	50		128	105	286	166
Indeno[1,2,3-cd]pyren	51		147	116	321	194

Fortsetzung Anhang 6.1.25: Numerische Ergebnisse der erweiterten PAH-Analyse

Name der Verbindung	Nr. im Profil	m/z	Emissionskonzentration in µg/Probe*			
			Lausitzer BB		Mibrag-BB „Phönix"	
			Probe 1	Probe 5	Probe 1	Probe 3+4
PAH M=278,1096 - Isomeres	52	278,1096	3	2,7	7,5	4
PAH M=278,1096 - Isomeres	53		6	4,3	13,7	9
PAH M=278,1096 - Isomeres	54		7,3	5,3	22	17
PAH M=278,1096 - Isomeres	55		18,6	18	44	32
Dibenz[a,h]anthracen	56		33	28	67	52
Dibenz[a,c]anthracen	57		7	7,5	13	9,2
Benzo[b]chrysen	58		15,5	14	40	26
Picen	59		96	93	215	217
PAH M=278,1096 - Isomeres	60		9,2	7,3	8	6,5
Σ C_4-Chrysene bzw. Isomere	61	284,1565	18	18,2	31	27
PAH M=300,0939 - Isomeres	62	300,0939	2,7	1,6	7	4
PAH M=300,0939 - Isomeres	63		5,5	4,1	15,4	8
PAH M=300,0939 - Isomeres	64		22	14,6	67	33
PAH M=300,0939 - Isomeres	65		11	6,5	35	-
Coronen	66		38	25,6	141	-
Dibenzopyren und Isomere	67	302,1096	107	68	297	-

* Einen überschlagsmäßigen Wert für die Emissionskonzentration in µg/m³ erhält man, wenn die gegebenen Werte durch 10 dividiert werden, da das Probenahmevolumen ungefähr 10 m³ beträgt.

** Aufgrund der hohen Flüchtigkeit sind Verluste während der Probenahme und der Probeaufarbeitung nicht auszuschließen, infolgedessen sind die Konzentrationsangaben dieser Verbindungen nur als Richtwerte zu berücksichtigen.

Anhang 6.1.26: Numerische Ergebnisse der PASH-Analyse

Name der Verbindung	Nr. im Profil	m/z	Emissionskonzentration in µg/Probe*			
			Lausitzer BB		Mibrag-BB „Phönix“	
			Probe 1	Probe 5	Probe 1	Probe 3+4
Benzothiophen*	-**	134,0190	380	903	4630	-
Dihydrobenzothiophen*	-**	136,0347	8,9	7,5	14	-
Σ Methylbenzothiophene*	-**	148,0347	138	190	1030	214
Σ Phenylthiophene	1	160,0347	95	78	330	440
Σ C_2-Benzothiophene	2	162,0503	203	202	1022	1240
Σ C_2-Dihydrobenzothiophene	3	164,0660	-	4,7	5,4	-
Σ C_3-Benzothiophene	4	176,0660	70	55	290	780
Dibenzo-/Naphtho[1,2-b]thiophen	5	184,0347	187	210	1410	1400
Naphtho[2,1-b]thiophen	6		24	23	113	146
Naphtho[2,3-b]thiophen	7		23	27	170	176
Σ Methyldibenzothiophene bzw.Isom.	8	198,0504	75	55	336	440
Phenanthro[4,5-bcd]thiophen	9	208,0347	30	26	243	272
Acenaphthothiophen?	10		5,5	5	36	44
Σ C_2-Dibenzothiophen bzw. Isomere	11	212,0660	49	22	112	158
Σ Methylphenanthro[4,5-bcd]thiophene bzw. Isomere	12	222,0503	11	6,5	59	47
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	13	234,0503	11	8	55	51
Benzo[b]naphtho[1,2-d]thiophen	14		3,7	2,8	19	20
Phenanthro[9,10-b]thiophen + Phenanthro[3,4-b]thiophen + Anthra [1,2-b]thiophen	15		5,4	4,6	29	33
Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen + Phenanthro[1,2-b]thiophen	16		9	14	46	37
Phenanthro[3,4-b]thiophen	17		0,9	0,7	4,8	3,9
Anthra[2,1-b]thiophen	18		0,8	0,7	4,7	4,6
Phenanthro[2,1-b]thiophen	19		2,1	1,7	11,6	12,2
Phenanthro[3,2-b]thiophen	20		1,6	1,3	8,8	7,5
Phenanthro[2,3-b]thiophen	21		1,4	1,2	8,2	7,5
Σ Acenaphthobenzothiophene + Σ Benzophenanthro[4,5-bcd]thiophene + weitere Isomere	22	258,0503	24	17	147	94

Fortsetzung Anhang 6.1.26: Numerische Ergebnisse der PASH-Analyse

Σ Dihydro-M=258 (s. Zeile darüber) + Naphthylbenzothiophene	23	260,0660	8,8	9,5	47	40
Σ C_2-Phenanthrothiophene	24	262,0816	7	6,6	47	39
Dinaphtho[2,1-b:1',2'-b]thiophen	25	284,0660	0,22	0,3	1,4	1,2
Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen	26		0,55	0,5	4,1	3
Benzo[b]phenanthro[2,1-d]thiophen	27		2,2	2,2	15,4	13,5
Benzo[b]phenanthro[3,2-d]thiophen	28		0,8	1,1	4,3	3,6
Triphenyleno[2,3-b]thiophen	29		0,3	0,5	2	0,9

* Einen überschlagsmäßigen Wert für die Emissionskonzentration in µg/m³ erhält man, wenn die gegebenen Werte durch 10 dividiert werden, da das Probenahmevolumen ungefähr 10 m³ beträgt.

** Aufgrund der hohen Flüchtigkeit sind Verluste während der Probenahme und der Probeaufarbeitung nicht auszuschließen, infolgedessen sind die Konzentrationsangaben dieser Verbindungen nur als Richtwerte zu berücksichtigen.

Anhang 6.2.01: Kurzzeitmessungen am Standort Burgstr./Gr. Brunnenstr. - PCDD/F-Konzentrationen in fg/Nm³

B - 01	B -03	B - 04	B - 05	B - 06	B - 07		B - 09	B - 10	B - 11	B - 12	B - 13
in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3		in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3
11	19	10	5	6	1	2378-TCDD	7	2	11	23	12
29	58	49	22	36	4	12378-PeCDD	5	4	44	65	32
18	49	36	16	27	3	123478-HxCDD	3	7	71	40	30
34	102	54	34	43	6	123678-HxCDD	6	10	126	52	55
25	76	46	23	35	3	123789-HxCDD	2	5	207	39	84
313	814	552	303	436	62	1234678-HpCDD	58	96	625	601	437
1.103	2.778	1.753	1.155	1.693	392	OCDD	330	365	2.400	2.059	1.787
153	404	129	41	129	15	2378-TCDF	12	25	256	219	99
167	331	121	19	73	6	12378-PeCDF	8	9	89	98	55
175	337	156	37	114	16	23478-PeCDF	17	15	116	165	11
145	258	104	31	120	108	123478-HxCDF	10	14	135	102	152
99	211	95	25	105	10	123678-HxCDF	10	10	178	79	102
11	16	6	2	9	2	123789-HxCDF	1	2	41	25	15
92	174	82	25	74	8	234678-HxCDF	7	13	158	103	134
247	489	257	101	226	34	1234678-HpCDF	26	45	367	172	206
17	72	35	9	24	2	1234789-HpCDF	2	4	89	23	35
247	390	189	76	161	34	OCDF	40	45	251	139	117
560	958	328	117	304	42	Summe TCDD	20	39	67	306	132
480	800	430	186	391	60	Summe PeCDD	36	58	220	254	311
565	1.149	677	329	607	72	Summe HxCDD	64	119	1.075	608	616
685	1.584	1.241	641	979	160	Summe HpCDD	120	209	1.086	1.160	793
1.106	2.766	1.753	1.155	1.693	392	OCDD	330	365	2.399	2.059	1.787
4.200	6.925	2.163	631	2.060	170	Summe TCDF	164	132	569	1.310	836
2.073	4.006	1.799	496	1.383	197	Summe PeCDF	159	98	921	595	665
1.575	1.807	899	313	1.030	96	Summe HxCDF	84	97	1.040	576	677
355	758	407	149	285	51	Summe HpCDF	42	70	617	298	345
347	390	189	76	161	34	OCDF	40	45	251	139	117

Anhang 6.2.02: Kurzzeitmessungen am Standort Paulusschule uns Dübener Heide - PCDD/F-Konzentrationen in fg/Nm³

S -01	S -02	S - 03	S - 04	S - 10	S - 12	S -13		H -11	H - 13
in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3		in fg /Nm3	in fg /Nm3
28	7	18	5	4	1	2	2378-TCDD	3	3
59	52	53	29	0	3	12	12378-PeCDD	5	21
58	54	50	22	10	2	18	123478-HxCDD	13	23
84	89	93	41	12	2	35	123678-HxCDD	13	21
70	78	69	27	19	2	29	123789-HxCDD	20	32
655	833	820	414	31	9	295	1234678-HpCDD	136	171
2.504	2.367	2.512	1.200	145	90	784	OCDD	459	449
1.294	224	241	84	10	12	148	2378-TCDF	12	75
297	157	168	99	8	4	85	12378-PeCDF	10	59
459	248	214	140	8	5	113	23478-PeCDF	15	6
265	189	222	77	11	4	246	123478-HxCDF	30	10
250	181	167	80	5	4	115	123678-HxCDF	29	9
14	22	10	8	2	4	58	123789-HxCDF	7	6
227	141	133	71	18	4	968	234678-HxCDF	39	27
785	450	553	228	29	9	201	1234678-HpCDF	90	14
77	45	61	25	5	1	104	1234789-HpCDF	25	14
719	257	491	168	26	19	121	OCDF	95	139
1.388	759	824	256	31	0	70	Summe TCDD	0	39
1.286	762	787	327	39	0	127	Summe PeCDD	26	78
1.564	1.038	1.050	494	66	7	299	Summe HxCDD	126	192
1.459	1.575	1.651	934	57	20	554	Summe HpCDD	222	338
2.504	2.367	2.512	1.200	145	90	784	OCDD	459	449
9.167	5.081	5.723	1.668	67	58	588	Summe TCDF	58	372
6.763	3.376	3.162	1.518	74	11	387	Summe PeCDF	70	259
2.926	1.723	1.661	763	71	19	2.085	Summe HxCDF	177	256
1.125	652	806	340	60	15	488	Summe HpCDF	151	47
719	257	491	168	26	19	121	OCDF	95	139

Anhang 6.2.03: Kurzzeitmessungen am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr.
PAH-Konzentration der Glasfaserfilter in ng/Nm³

Probenbezeichnung	B 01	B 03	B 05	B 06	B 07	B 08
Naphthalin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,9	n.d.
Acenaphthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoren	1,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Phenanthren	34,4	78,5	15,9	5,0	1,6	2,0
Anthracen	27,5	49,7	3,3	0,5	0,3	0,2
Fluoranthen	98,4	127,5	42,9	12,8	3,8	2,8
Pyren	97,5	119,4	47,9	12,4	6,9	3,5
Benzo(a)anthracen	23,9	23,2	17,7	5,8	5,9	1,4
Chrysen	45,5	50,4	22,4	9,6	9,8	1,4
Benzo(b)fl.anthen	32,6	34,7	16,5	9,3	11,4	1,2
Benzo(k)fl.anthen	15,0	14,9	8,3	3,6	5,5	0,6
Benzo(a)pyren	34,2	33,8	16,6	5,5	7,0	1,1
Dibenz(a,h)anthracen	2,3	2,8	3,3	1,3	1,8	1,3
Benzo(g,h,i)perylen	27,7	29,3	13,0	5,8	8,0	1,5
Indeno(1,2,3)pyren	25,8	28,8	11,0	5,9	14,7	n.d.
Summe:*	466,3	592,9	218,7	77,5	76,9	17,0

Probenbezeichnung	B 09	B 10	B 11	B 12	B 13
Naphthalin	n.d.	1,8	1,5	n.d.	n.d.
Acenaphthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoren	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Phenanthren	2,1	1,9	1,7	58,2	15,6
Anthracen	n.d.	n.d.	0,5	12,7	1,4
Fluoranthen	3,7	6,5	3,9	280,3	47,7
Pyren	4,1	4,8	5,3	232,4	41,9
Benzo(a)anthracen	n.d.	2,7	5,7	152,3	16,1
Chrysen	4,8	6,0	8,5	181,8	26,7
Benzo(b)fl.anthen	4,4	6,3	8,2	125,7	19,8
Benzo(k)fl.anthen	2,2	3,2	3,6	60,7	9,2
Benzo(a)pyren	1,9	3,7	7,7	121,4	16,3
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.	1,0	1,9	18,9	n.d.
Benzo(g,h,i)perylen	3,4	7,0	9,3	106,7	15,6
Indeno(1,2,3)pyren	9,6	7,5	8,6	100,3	18,7
Summe:*	36,2	50,6	64,9	1.451,5	229,1

* Summe der PAH ohne Naphthalin und Acenaphthen

Anhang 6.2.04: Kurzzeitmessungen am Standort Paulusschule
PAH-Konzentration der Glasfaserfilter in ng/Nm³

Probenbezeichnung	S 01	S 02	S 03	S 06	S 07
Naphthalin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,1
Acenaphthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoren	1,1	0,7	1,9	n.d.	n.d.
Phenanthren	19,7	28,7	50,4	7,2	0,7
Anthracen	14,3	30,2	28,2	0,8	n.d.
Fluoranthen	34,0	73,5	79,3	18,3	0,8
Pyren	26,6	69,4	70,2	20,8	0,6
Benzo(a)anthracen	8,1	14,8	14,1	9,1	n.d.
Chrysen	15,8	34,7	30,8	14,4	n.d.
Benzo(b)fl.anthen	15,2	24,6	22,9	11,8	0,4
Benzo(k)fl.anthen	8,0	10,6	9,7	5,2	0,2
Benzo(a)pyren	10,2	22,7	20,5	9,1	0,1
Dibenz(a,h)anthracen	1,5	1,8	2,1	2,0	n.d.
Benzo(g,h,i)perylen	10,6	17,1	17,6	8,3	0,3
Indeno(1,2,3)pyren	10,3	19,2	18,0	5,8	n.d.
Summe:*	175,5	347,9	365,7	112,8	3,1

Probenbezeichnung	S 10	S 11	S 12	S 13
Naphthalin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenaphthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoren	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Phenanthren	1,4	0,9	52,2	12,4
Anthracen	n.d.	0,1	5,7	1,9
Fluoranthen	1,5	2,8	120,9	25,9
Pyren	1,0	2,9	129,2	18,9
Benzo(a)anthracen	n.d.	3,6	n.d.	8,6
Chrysen	n.d.	6,3	108,9	15,6
Benzo(b)fl.anthen	0,4	6,0	81,5	11,4
Benzo(k)fl.anthen	0,2	2,6	35,5	5,0
Benzo(a)pyren	0,1	5,1	61,7	7,8
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.	n.d.	16,8	0,0
Benzo(g,h,i)perylen	0,5	5,2	62,2	6,5
Indeno(1,2,3)pyren	n.d.	5,0	67,6	9,9
Summe:*	5,1	40,3	742,3	124,0

* Summe der PAH ohne Naphthalin und Acenaphthen

Anhang 6.2.05: Kurzzeitmessungen am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr.
PAH-Konzentration der PU - Filter in ng/Nm³

Probenbezeichnung	B 03	B 04	B 06	B 07	B 08**
Naphthalin	37,3	7,5	12,1	7,4	42,2
Acenaphthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoren	76,2	32,3	32,2	29,6	44,9
Phenanthren	192,9	113,2	90,9	139,0	163,6
Anthracen	25,1	14,7	9,3	19,4	11,1
Fluoranthen	14,6	27,7	22,2	50,5	31,5
Pyren	12,1	29,1	13,2	51,5	30,2
Benzo(a)anthracen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Chrysen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fl.anthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fl.anthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,2
Benzo(a)pyren	n.d.	n.d.	n.d.	2,7	14,3
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(g,h,i)perylen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3)pyren	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Summe:*	358,1	224,6	179,9	300,0	339,0

Probenbezeichnung	B 09	B 10	B 11	B 12	B 13
Naphthalin	23,7	32,6	45,0	89,7	108,2
Acenaphthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	90,1
Fluoren	47,2	54,2	53,1	67,6	80,3
Phenanthren	373,6	232,0	115,5	188,2	167,5
Anthracen	32,1	29,4	16,3	21,8	30,8
Fluoranthen	95,3	78,2	28,4	38,3	43,6
Pyren	77,5	66,7	32,4	34,4	29,5
Benzo(a)anthracen	n.d.	9,0	n.d.	n.d.	n.d.
Chrysen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fl.anthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fl.anthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(a)pyren	11,0	9,7	8,2	5,6	4,6
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(g,h,i)perylen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3)pyren	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Summe:*	660,3	511,8	298,9	445,5	554,6

* Summe der PAH ohne Naphthalin und Acenaphthen
* *B 08: Summe der beiden getrennt aufgearbeiteten PU - Filter

Anhang 6.2.06: Kurzzeitmessungen am Standort Paulusschule
PAH-Konzentration der PU - Filter in ng/Nm³

Probenbezeichnung	S 02**	S 03	S 04	S 06	S 07
Naphthalin	7,7	23,5	2,8	7,3	7,8
Acenaphthen	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	13,9
Fluoren	32,1	36,2	18,9	39,3	17,0
Phenanthren	165,5	89,6	60,5	0,0	20,3
Anthracen	24,3	9,1	5,5	17,4	0,3
Fluoranthen	25,5	9,3	15,6	30,7	5,4
Pyren	16,7	5,6	11,8	24,9	2,1
Benzo(a)anthracen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,4
Chrysen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,4
Benzo(b)fl.anthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fl.anthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,4
Benzo(a)pyren	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,6
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(g,h,i)perylen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3)pyren	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Summe:*	272,5	173,3	115,0	119,6	81,6

Probenbezeichnung	S 09	S 10	S 11	S 12	S 13
Naphthalin	6,0	14,4	28,3	39,6	42,7
Acenaphthen	7,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoren	20,9	30,9	64,6	42,1	43,8
Phenanthren	73,0	86,8	164,6	82,9	86,1
Anthracen	3,0	3,0	19,4	7,5	9,5
Fluoranthen	14,6	14,8	42,5	24,2	17,2
Pyren	7,1	6,7	39,4	15,5	10,1
Benzo(a)anthracen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Chrysen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fl.anthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fl.anthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(a)pyren	3,0	9,2	13,6	n.d.	3,8
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(g,h,i)perylen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3)pyren	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Summe:*	135,4	165,7	372,5	211,9	213,2

* Summe der PAH ohne Naphthalin und Acenaphthen
** S 02: Summe der beiden getrennt aufgearbeiteten PU -Filter

Anhang 6.2.07: Kurzzeitmessungen am Standort Dübener Heide
PAH-Konzentration der PU - Filter und Glasfaserfilter in ng/Nm³

Glasfaserfilter			PU - Filter	
H 11	**H 13**	**Probenbezeichnung**	**H 11**	**H 13**
n.d.	n.d.	**Naphthalin**	15,6	21,9
n.d.	n.d.	**Acenaphthen**	n.d.	n.d.
n.d.	1,0	**Fluoren**	n.d.	32,5
0,6	15,0	**Phenanthren**	13,8	44,7
n.d.	2,0	**Anthracen**	n.d.	n.d.
1,1	25,7	**Fluoranthen**	2,6	6,7
0,7	16,7	**Pyren**	1,5	2,8
0,6	7,3	**Benzo(a)anthracen**	n.d.	n.d.
0,9	12,1	**Chrysen**	n.d.	n.d.
1,1	11,3	**Benzo(b)fl.anthen**	n.d.	n.d.
0,3	4,8	**Benzo(k)fl.anthen**	n.d.	n.d.
0,7	6,7	**Benzo(a)pyren**	6,7	3,0
n.d.	n.d.	**Dibenz(a,h)anthracen**	n.d.	n.d.
0,8	5,5	**Benzo(g,h,i)perylen**	n.d.	n.d.
n.d.	9,9	**Indeno(1,2,3)pyren**	n.d.	n.d.
6,8	**118,2**	**Summe:***	**40,2**	**111,5**

* Summe der PAH ohne Naphthalin und Acenaphthen

Anhang 6.2.08a: PCDD/F-Depositionsraten am Standort Paulusschule

Proben - bezeichnung	Deposition Schule PN 01 in pg /m²*d	Deposition Schule PN 03 in pg /m²*d	Deposition Schule PN 05-07 in pg /m²*d	Deposition Schule PN 11-13 in pg /m²*d	Deposition Schule PN 14-16 in pg /m²*d
2378-TCDD	0,5	1	1	n.d.	n.d.
12378-PeCDD	1	2	1	n.d.	n.d.
123478-HxCDD	2	2	3	1	1
123678-HxCDD	2	3	5	1	2
123789-HxCDD	2	2	5	2	2
1234678-HpCDD	34	69	57	29	15
OCDD	191	344	318	112	74
2378-TCDF	6	8	5	8	6
12378-PeCDF	3	5	1	6	n.d.
23478-PeCDF	5	6	3	5	1
123478-HxCDF	5	7	12	4	4
123678-HxCDF	3	5	9	3	2
123789-HxCDF	n.d.	1	2	1	n.d.
234678-HxCDF	3	4	8	9	2
1234678-HpCDF	19	17	20	19	12
1234789-HpCDF	1	2	2	10	1
OCDF	18	19	19	18	19
Summe TCDD	20	18	2	3	17
Summe PeCDD	18	18	9	5	16
Summe HxCDD	31	39	30	22	22
Summe HpCDD	78	176	110	62	34
OCDD	191	344	318	112	74
Summe TCDF	103	105	52	32	55
Summe PeCDF	84	64	41	27	46
Summe HxCDF	44	38	35	29	21
Summe HpCDF	25	26	27	20	17
OCDF	18	19	19	18	19

Anhang 6.2.08b: PCDD/F-Depositionsraten am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr.

Proben - bezeichnung	Deposition Burgstr. PN 01	Deposition Burgstr. PN 02	Deposition Burgstr. PN 03	Deposition Burgstr. PN 04	Deposition Burgstr. PN 05-07	Deposition Burgstr. PN 08-10	Deposition Burgstr. PN 14-16
	in pg /m²*d	in pg /m²*d	in pg /m²*d	in pg /m²*d	in pg /m²*d	in pg /m²*d	in pg /m²*d
2378-TCDD	1	2	2	1	1	1	3
12378-PeCDD	1	2	6	1	2	n.d.	3
123478-HxCDD	2	3	3	4	5	n.d.	3
123678-HxCDD	4	3	5	4	5	n.d.	4
123789-HxCDD	3	2	5	5	5	n.d.	4
1234678-HpCDD	35	46	58	46	47	23	5
OCDD	207	277	319	323	306	115	2
2378-TCDF	8	9	15	7	4	5	8
12378-PeCDF	9	7	9	5	3	n.d.	1
23478-PeCDF	6	10	12	1	3	n.d.	14
123478-HxCDF	9	8	13	13	13	n.d.	12
123678-HxCDF	6	7	11	7	10	n.d.	10
123789-HxCDF	n.d.	1	1	10	5	n.d.	1
234678-HxCDF	5	5	8	14	15	n.d.	9
1234678-HpCDF	23	20	32	31	18	293	3
1234789-HpCDF	1	2	3	10	3	51	n.d.
OCDF	25	19	47	20	17	12	n.d.
Summe TCDD	104	28	48	4	2	1	23
Summe PeCDD	18	27	50	6	4	n.d.	24
Summe HxCDD	35	43	71	28	31	90	44
Summe HpCDD	69	120	126	107	90	36	72
OCDD	207	277	319	323	306	115	151
Summe TCDF	180	165	274	33	27	13	110
Summe PeCDF	109	105	154	24	14	n.d.	90
Summe HxCDF	52	55	90	71	38	n.d.	52
Summe HpCDF	32	31	54	56	31	165	34
OCDF	25	19	47	22	17	12	22

Anhang 6.2.09: PAH-Depositionsraten am Standort Paulusschule in pg/m²d

Probenbezeichnung	S - 01	S - 02	S - 03	S - 04	S - 05	S - 06	S - 07	S - 08
Naphthalin	n.d.	1.054,4	1.104,3	247,5	n.d.	478,6	n.d.	n.d.
Acenaphthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoren	n.d.	n.d.	n.d.	209,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Phenanthren	762,4	1.538,2	2.452,4	2.050,2	961,2	714,3	1.322,9	709,5
Anthracen	211,1	147,4	291,4	138,4	47,9	47,4	105,7	39,3
Fluoranthen	1.266,7	1.114,9	2.281,2	1.782,8	856,6	527,2	1.336,2	635,7
Pyren	586,4	791,1	1.650,8	1.262,0	525,3	455,5	1.052,0	454,0
Benzo(a)anthracen	304,9	n.d.	561,2	397,6	n.d.	n.d.	n.d.	135,9
Chrysen	469,2	434,6	928,6	613,4	n.d.	n.d.	n.d.	271,4
Benzo(b)fl.anthen	445,7	372,9	733,6	581,7	230,5	243,0	502,9	169,8
Benzo(k)fl.anthen	293,2	132,3	316,3	219,3	114,8	96,0	245,4	74,8
Benzo(a)pyren	469,2	230,5	477,3	387,1	160,0	156,7	389,9	113,8
Dibenz(a,h)anthracen	152,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(g,h,i)perylen	n.d.	231,8	563,5	408,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3)pyren	457,4	n.d.	735,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Summe:*	4.961	4.994	10.256	8.051	2.896	2.240	4.955	2.604

* Summe der PAH ohne Naphthalin und Acenaphthen

Anhang 6.2.10: PAH-Depositionsraten am Standort Paulusschule in pg/m²d

Probenbezeichnung	S - 09	S - 10	S - 11	S - 13	S - 14	S - 15	S - 16
Naphthalin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenaphthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	54,8
Fluoren	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	79,9
Phenanthren	2.119,3	701,9	1.399,3	n.d.	512,7	1.382,3	999,8
Anthracen	170,1	83,1	79,1	n.d.	29,3	163,0	82,2
Fluoranthen	2.198,8	639,1	1.491,6	229,6	546,3	1.726,5	929,5
Pyren	1.645,8	386,6	1.288,6	174,9	339,1	1.467,0	685,7
Benzo(a)anthracen	626,0	n.d.	n.d.	106,5	n.d.	552,6	240,3
Chrysen	836,6	280,6	n.d.	416,9	n.d.	844,8	433,9
Benzo(b)fl.anthen	686,9	270,8	n.d.	303,9	125,6	562,8	228,1
Benzo(k)fl.anthen	291,9	68,0	220,5	132,8	67,2	257,4	142,2
Benzo(a)pyren	522,8	101,4	240,6	187,4	85,3	454,2	219,7
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.	n.d.	3.904,6	n.d.	n.d.	84,5	n.d.
Benzo(g,h,i)perylen	512,4	n.d.	n.d.	216,2	n.d.	484,0	282,6
Indeno(1,2,3)pyren	n.d.	n.d.	n.d.	382,4	n.d.	658,5	464,5
Summe:*	9.610	2.531	8.624	1.768	1.706	7.979	4.379

* Summe der PAH ohne Naphthalin und Acenaphthen

Anhang 6.2.11: PAH-Depositionsraten am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. in pg/m²d

Probenbezeichnung	B - 01	B - 02	B - 03	B - 04	B - 05	B - 06	B - 07	B - 08
Naphthalin	n.d.	1.572,2	95.764,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenaphthen	n.d.	n.d.	99.840,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoren	258,0	n.d.	65.244,9	1.006,3	351,5	924,4	n.d.	n.d.
Phenanthren	7.307,1	8.579,0	1.165.294,8	26.096,6	6.128,7	4.896,7	2.975,0	2.323,0
Anthracen	2.709,4	1.172,8	50.350,3	1.454,4	681,5	n.d.	385,1	337,6
Fluoranthen	14.414,7	14.724,1	845.608,8	24.615,3	9.899,2	2.740,5	5.270,9	2.998,2
Pyren	10.368,3	12.777,8	635.955,8	19.597,7	8.327,0	2.146,5	4.956,3	3.012,1
Benzo(a)anthracen	2.861,8	5.385,5	163.311,8	7.894,7	3.670,9	919,6	1.834,3	1.387,0
Chrysen	7.600,3	9.570,4	339.292,5	11.414,5	5.700,4	1.545,2	3.275,0	2.050,9
Benzo(b)fl.anthen	6.063,8	8.383,7	254.241,5	9.932,0	6.088,4	1.550,0	3.154,8	2.431,3
Benzo(k)fl.anthen	3.436,5	4.101,8	115.532,9	4.622,3	2.771,5	658,4	1.706,8	1.140,1
Benzo(a)pyren	4.949,6	4.644,7	212.341,3	7.114,7	4.193,8	754,4	2.381,0	1.826,7
Dibenz(a,h)anthracen	727,2	982,6	n.d.	1.338,3	743,3	n.d.	353,5	400,6
Benzo(g,h,i)perylen	5.371,8	6.015,4	99.497,7	4.874,5	3.926,7	979,1	2.329,9	2.015,6
Indeno(1,2,3)pyren	4.914,4	6.645,3	n.d.	6.924,7	6.108,6	2.337,2	3.733,0	3.319,5
Summe:*	66.068	76.338	4.046.512	119.961	52.483	17.115	28.622	19.923

* Summe der PAH ohne Naphthalin und Acenaphthen

Anhang 6.2.12: PAH-Depositionsraten am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. in pg/m²d

Probenbezeichnung	B - 09	B - 10	B - 11	B - 12	B - 13	B - 14	B - 15	B - 16
Naphthalin	626,0	1.248,7	n.d.	280,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenaphthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.603,7	93,4
Fluoren	661,6	n.d.	n.d.	n.d.	112,8	n.d.	1.949,2	n.d.
Phenanthren	9.221,0	1.569,2	5.505,9	n.d.	2.937,6	2.213,4	38.393,8	9.234,6
Anthracen	1.775,3	354,5	793,8	1.565,5	657,4	373,0	6.193,9	703,3
Fluoranthen	25.020,8	3.143,6	6.342,2	15.880,7	6.516,5	3.943,7	59.052,2	11.281,8
Pyren	21.833,4	2.562,8	5.500,0	13.072,8	4.860,2	3.280,6	53.995,1	8.814,8
Benzo(a)anthracen	10.791,6	1.151,9	2.592,2	6.588,2	2.504,0	1.315,2	19.338,5	3.014,4
Chrysen	13.355,8	1.997,0	3.619,5	8.580,3	3.437,8	2.409,1	27.202,0	5.574,4
Benzo(b)fl.anthen	11.324,3	1.946,6	3.511,3	6.859,5	3.516,6	2.616,2	23.596,3	4.262,9
Benzo(k)fl.anthen	6.220,6	986,4	1.606,0	3.497,7	1.777,0	1.361,1	11.037,0	2.406,2
Benzo(a)pyren	8.907,2	1.587,5	3.134,9	5.372,3	3.410,3	2.192,5	18.560,2	3.715,2
Dibenz(a,h)anthracen	1.372,6	n.d.	n.d.	n.d.	229,1	475,5	2.521,4	473,4
Benzo(g,h,i)perylen	9.499,7	2.072,2	2.302,7	5.165,0	3.517,4	3.209,2	18.357,0	4.721,4
Indeno(1,2,3)pyren	10.622,7	2.391,4	2.636,8	5.091,1	3.942,6	3.382,5	18.497,1	4.408,6
Summe:*	**119.984**	**17.372**	**34.908**	**66.582**	**33.477**	**23.389**	**282.800**	**54.296**

* Summe der PAH ohne Naphthalin und Acenaphthen

Anhang 6.2.13: PCDD/F - Monatsmittelwerte an den Standorten Burgstr./Gr. Brunnenstr. und Paulusschule

Standort Burgstraße				Standort Paulusschule			
13	**14**	**15**	**Nummer der PN**	**12**	**14**	**15**	**17**
in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3		in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3	in fg /Nm3
25	5	9	2378-TCDD	25	8	10	8
32	13	7	12378-PeCDD	23	17	11	12
33	13	31	123478-HxCDD	24	16	10	11
31	29	32	123678-HxCDD	39	20	13	8
37	26	38	123789-HxCDD	43	26	16	8
361	228	190	1234678-HpCDD	189	185	162	114
970	751	688	OCDD	582	542	527	354
205	98	52	2378-TCDF	64	113	85	31
17	36	35	12378-PeCDF	81	40	24	15
17	63	47	23478-PeCDF	35	6	99	28
113	39	52	123478-HxCDF	87	56	28	16
109	35	41	123678-HxCDF	72	28	20	11
46	4	14	123789-HxCDF	14	4	4	4
144	25	25	234678-HxCDF	38	22	29	19
136	84	64	1234678-HpCDF	76	88	85	37
18	9	7	1234789-HpCDF	12	6	5	5
119	82	82	OCDF	101	79	82	37
162	167	110	Summe TCDD	94	485	98	58
162	209	78	Summe PeCDD	86	288	95	42
268	273	197	Summe HxCDD	155	262	212	98
652	416	364	Summe HpCDD	326	371	350	208
970	751	688	OCDD	582	542	527	354
727	950	470	Summe TCDF	603	1.627	476	234
870	655	387	Summe PeCDF	448	1.012	281	167
542	301	219	Summe HxCDF	381	338	185	113
194	122	91	Summe HpCDF	114	127	118	70
119	82	82	OCDF	101	79	82	37

Anhang 6.2.14: PAH - Monatsmittelwerte am Standort Burgstr./Gr.Brunnenstr. und Paulusschule in ng/Nm³

Probenbezeichnung	Imm - 12		Imm - 13		Imm - 14	
Standort	S	B	S	B	S	B
Fluoren	13,4	35,1	23,3	38,2	16,3	12,7
Phenanthren	6,6	134,5	94,3	144,3	65,0	69,7
Anthracen	8,8	29,4	13,3	24,7	8,7	10,1
Fluoranthen	23,1	59,3	50,4	70,1	28,3	32,1
Pyren	23,7	54,9	37,7	56,4	23,3	28,4
Benzo(a)anthracen	6,4	22,8	12,0	10,6	6,4	6,4
Chrysen	7,7	19,2	14,4	21,1	7,3	7,1
Benzo(b)fl.anthen	5,1	13,1	10,7	11,6	4,1	3,9
Benzo(k)fl.anthen	2,6	7,1	4,9	6,3	2,6	2,6
Benzo(a)pyren	4,3	12,6	8,8	12,4	4,0	4,3
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.	n.d.	2,2	n.d.	n.d.	0,5
Benzo(g,h,i)perylen	3,4	8,9	7,3	10,2	4,8	4,9
Indeno(1,2,3)pyren	3,0	11,0	9,3	17,2	4,5	4,6
Summe:	108,2	407,8	288,7	423,2	175,3	187,2

Probenbezeichnung	Imm - 15		Imm - 16		Imm - 17	
Standort	S	B	S	B	S	B
Fluoren	4,8	9,9	3,6	n.d.	n.d.	n.d.
Phenanthren	52,1	86,1	55,2	51,7	16,8	30,5
Anthracen	2,6	8,4	1,9	4,2	0,7	1,7
Fluoranthen	19,5	37,1	18,2	24,4	5,8	10,4
Pyren	15,4	30,6	14,6	22,2	4,2	9,2
Benzo(a)anthracen	n.d.	6,4	3,4	4,3	0,7	1,3
Chrysen	4,8	7,6	4,0	4,7	1,0	1,9
Benzo(b)fl.anthen	3,4	5,4	2,9	3,2	0,7	1,4
Benzo(k)fl.anthen	1,6	2,6	1,7	1,9	0,4	0,8
Benzo(a)pyren	2,0	3,2	1,3	2,0	0,3	0,4
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.	n.d.	0,4	0,3	n.d.	n.d.
Benzo(g,h,i)perylen	3,8	4,3	3,6	4,2	0,9	2,0
Indeno(1,2,3)pyren	3,7	5,2	3,5	3,3	n.d.	1,5
Summe:	113,7	206,8	114,3	126,5	31,7	61,0

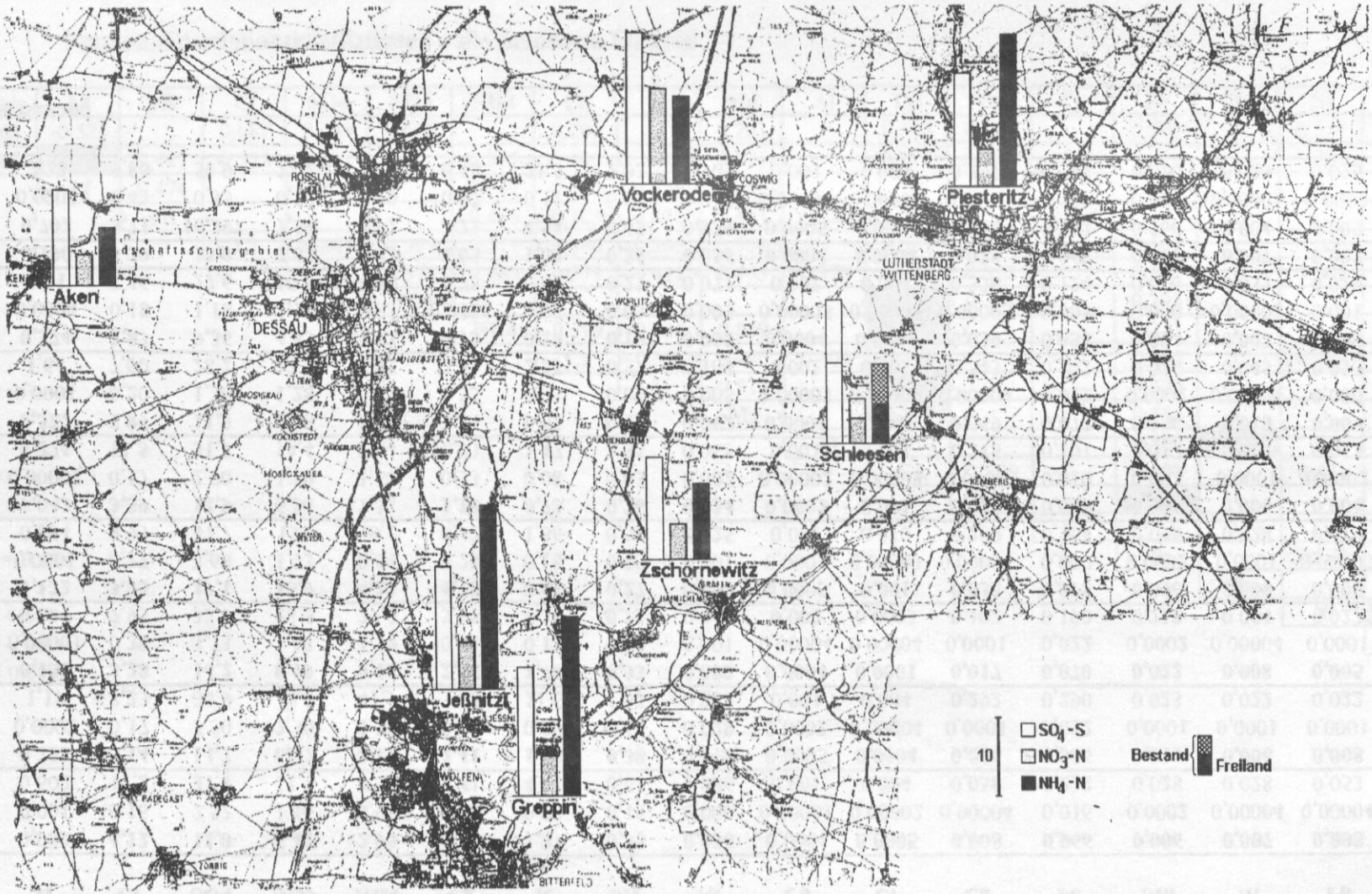


Abb. 6.3.1: Schwefel- und Stickstoffeinträge im Untersuchungsgebiet 6 [kg/ha*a]

Tab. 6.3.1: Durchschnittliche Depositionsraten der bulk-Deposition und deren Schwankungsbreiten im UG 6 im Zeitraum 15.11.95 - 08.01.97 [mg/m2*d]
(A - Aken, G - Greppin, J - Jeßnitz, V - Vockerode, P - Piesteritz, Z - Zschornewitz, S - Schleesen, Dübener Heide, SB - Schleesen/Bestand)

Standort	H	Cl	SO4	NO3	NH4	Ca	K	Mg	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
A MW	**0,083**	**4,12**	**11,0**	**5,41**	**2,90**	**1,69**	**1,37**	**0,33**	**0,036**	**0,0004**	**0,0005**	**0,008**	**0,066**	**0,006**	**0,007**	**0,008**	**0,044**
Min	0,001	0,16	2,52	1,46	0,96	0,56	0,09	0,15	0,006	0,00001	0,00002	0,00004	0,016	0,0002	0,00004	0,00004	0,010
Max	0,602	11,2	31,4	11,1	7,54	2,81	4,11	0,61	0,086	0,001	0,004	0,058	0,212	0,028	0,028	0,053	0,188
G MW	**0,233**	**3,14**	**14,7**	**6,97**	**8,77**	**2,41**	**1,88**	**0,38**	**0,078**	**0,0005**	**0,0004**	**0,026**	**0,086**	**0,011**	**0,006**	**0,008**	**0,053**
Min	0,0002	0,17	5,50	2,30	1,38	0,94	0,09	0,14	0,028	0,0002	0,00004	0,0001	0,012	0,0001	0,0001	0,0001	0,014
Max	1,19	8,23	34,9	16,2	41,9	3,85	11,6	1,63	0,263	0,001	0,004	0,292	0,290	0,023	0,022	0,022	0,251
J MW	**0,152**	**3,28**	**14,2**	**8,19**	**9,13**	**2,32**	**1,76**	**0,33**	**0,082**	**0,0004**	**0,0001**	**0,017**	**0,070**	**0,022**	**0,008**	**0,005**	**0,030**
Min	0,00001	0,38	3,73	1,63	1,59	0,81	0,15	0,10	0,001	0,00004	0,00004	0,0001	0,022	0,0002	0,00004	0,0001	0,012
Max	0,834	7,93	32,5	23,5	27,0	3,95	4,39	0,73	0,360	0,002	0,0003	0,102	0,190	0,212	0,054	0,022	0,099
V MW	**0,122**	**3,93**	**17,1**	**15,9**	**4,24**	**4,78**	**0,61**	**0,27**	**0,081**	**0,0005**	**0,001**	**0,032**	**0,075**	**0,006**	**0,008**	**0,006**	**0,045**
Min	0,0001	0,27	3,68	1,73	0,64	2,28	0,18	0,10	0,001	0,0001	0,00003	0,00004	0,007	0,0002	0,0001	0,00003	0,004
Max	0,864	9,93	47,7	133	16,1	8,42	1,56	0,50	0,325	0,001	0,010	0,289	0,164	0,025	0,028	0,019	0,214
P MW	**0,043**	**3,39**	**12,9**	**6,54**	**7,31**	**1,18**	**0,73**	**0,26**	**0,024**	**0,0002**	**0,001**	**0,030**	**0,040**	**0,006**	**0,006**	**0,004**	**0,036**
Min	0,00002	0,17	2,70	1,59	1,66	0,33	0,08	0,03	0,002	0,00002	0,00002	0,0002	0,010	0,003	0,0001	0,0002	0,008
Max	0,274	11,5	31,7	14,4	22,4	2,03	1,47	1,35	0,063	0,001	0,004	0,215	0,101	0,017	0,022	0,013	0,161
Z MW	**0,322**	**2,99**	**11,9**	**6,28**	**3,76**	**1,24**	**0,55**	**0,15**	**0,062**	**0,0004**	**0,0002**	**0,049**	**0,072**	**0,006**	**0,010**	**0,009**	**0,039**
Min	0,0001	0,20	1,36	1,28	0,62	0,35	0,03	0,03	0,005	0,00003	0,00004	0,00004	0,012	0,0002	0,00004	0,000	0,007
Max	1,64	7,60	28,2	12,8	7,82	2,52	2,25	0,37	0,164	0,002	0,001	0,543	0,202	0,026	0,045	0,030	0,109
S MW	**0,374**	**2,87**	**9,36**	**4,43**	**1,93**	**0,73**	**0,29**	**0,10**	**0,032**	**0,0004**	**0,0004**	**0,039**	**0,058**	**0,004**	**0,003**	**0,008**	**0,048**
Min	0,0004	0,18	1,18	1,14	0,33	0,2585	0,03	0,03	0,005	0,00005	0,00001	0,00005	0,005	0,000	0,00002	0,001	0,005
Max	1,31	7,46	27,6	10,5	4,10	1,73	0,63	0,27	0,071	0,002	0,004	0,336	0,124	0,016	0,032	0,029	0,262
Geb. MW	**0,190**	**3,39**	**13,0**	**7,67**	**5,43**	**2,05**	**1,03**	**0,26**	**0,056**	**0,0004**	**0,0004**	**0,029**	**0,067**	**0,009**	**0,007**	**0,007**	**0,042**
SB MW	**0,702**	**3,71**	**16,397**	**7,59**	**3,92**	**3,22**	**4,54**	**0,65**	**0,259**	**0,0005**	**0,0003**	**0,048**	**0,133**	**0,166**	**0,004**	**0,009**	**0,067**
Min	0,0001	0,43	0,35	0,13	0,10	0,27	0,11	0,03	0,012	0,00004	0,00001	0,0001	0,007	0,002	0,00001	0,0003	0,004
Max	2,28	9,86	50,9	22,2	16,4	6,48	21,5	2,02	0,709	0,001	0,003	0,297	0,347	0,620	0,023	0,025	0,224

Geb.MW ohne Bestand

Tab. 6.3.2: Pearson-Korrelationskoeffizienten - alle Standorte Freiland

Nd	Staub	Lf	pH	Cl	SO4	NO3	NH4	Ca	K	Mg	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Nd	0,361	-0,525		0,687	0,649	0,422		0,291		0,203		0,595	0,361		0,501		0,554	0,347	
	Staub	[illegible]	0,427	0,528	0,541		0,365	0,406	0,419	0,414		0,277	0,288	0,319			0,387		
		Lf	0,474		0,265		0,827	0,332	0,779	0,690									
			pH				0,436	0,263	0,426	0,423	-0,286			-0,310				-0,403	-0,312
				Cl	0,883	0,383	0,319	0,396	0,303	0,354		0,557	0,389		0,507		0,600		
					SO4	0,377	0,483	0,579	0,411	0,465	0,370	0,621	0,322		0,567		0,602		
						NO3						[illegible]	0,761		0,293				
							NH4	0,399	0,946	0,889		[illegible]			0,331				
								Ca	0,383	0,470	0,405	0,275			0,335		0,259		
									K	0,918		[illegible]			0,323				
										Mg		0,259			0,355				
											Al	0,310			0,486	[illegible]		0,285	[illegible]
												Cd	0,309		0,508		0,446	0,308	
													Cr		[illegible]				
														Cu				0,379	0,696
															Fe		0,273	0,449	
																Mn			
																	Ni	[illegible]	
																		Pb	0,532
																			Zn

n = 98 r = 0,168

	p < 0,005
	p < 0,010
	p < 0,050

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig -Halle GmbH
Sektion Analytik
Permoserstraße 15
D-04318 Leipzig
Telefon 0341/235-2370
Telefax 0341/235-2626