

**Bestimmung von Dioxinen, Furanen, dioxinähnlichen
PCB und Indikator-PCB in Fichten- und
Kieferntrieben aus der Umweltprobenbank
des Bundes**

**Kooperationsprojekt
des Umweltbundesamtes
mit dem
Bayerischen Landesamt
für Umweltschutz**

Augsburg, 2005

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

Verfasser: PD Dr. Wolfgang Körner, Dr. Silke Schädel, Ulrich Waller, Dr. Jutta Köhler

Stand: Juni 2005

Bayer. Landesamt für Umweltschutz
Augsburg, 2005

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

© Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg, 2005

Inhaltsverzeichnis

	Zusammenfassung	4
	Abstract.....	5
1	Einleitung und Problemstellung.....	6
2	Analytik und Qualitätssicherung.....	11
3	Ergebnisse und Diskussion.....	15
3.1	Fichten- und Kieferntriebe aus Warndt bzw. Dübener Heide	16
3.1.1	PCDD/PCDF	16
3.1.2	PCB.....	19
3.2	Fichtentriebe von Hintergrundstationen	23
3.2.1	PCDD/PCDF	23
3.2.2	PCB.....	26
3.3	Diskussion und Ausblick	28
4	Literatur.....	31
5	Danksagung.....	34
6	Anhang: Konzentrationen der PCDD/F und PCB in Fichten- und Kieferntrieben	35

Zusammenfassung

Über den zeitlichen Verlauf und die räumliche Verteilung der Konzentrationen von dioxinähnlichen und nicht dioxinähnlichen PCB in Außenluft, Deposition und Pflanzen ist bislang in Deutschland wenig bekannt. Ziel der vorliegenden Studie war, in einem überwiegend retrospektiven Monitoring die Datengrundlage für den atmosphärischen Eintrag von PCDD/PCDF, dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB durch Untersuchung von Fichten- und Kieferntrieben von verschiedenen Standorten und Jahren zu verbessern. Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines Kooperationsprojektes des Bayer. Landesamtes für Umweltschutz (LfU) mit dem Umweltbundesamt (UBA) an repräsentativen Proben von einjährigen Fichten- und Kieferntrieben (*Picea abies* bzw. *Pinus sylvestris*) durchgeführt, die aus der Umweltprobenbank des Bundes stammen.

Zwei Probenserien wurden an zwei Standorten in Verdichtungsräumen in West- und Ostdeutschland (Warndt bzw. Dübener Heide Mitte) als Zeitreihen untersucht. Im Vergleich dazu wurden Proben von Fichtentrieben von sieben ländlichen Hintergrundstandorten aus den letzten Jahren analysiert, um einen Überblick über die regionale Verteilung der betreffenden Substanzgruppen zu erhalten.

Die durchgeführten Analysen der Proben der beiden Verdichtungsräume zeigen deutlich, dass von etwa 1985 bis 1997 die atmosphärische Belastung mit chlorierten Dioxinen und Furanen um etwa 75 % (Warndt) bzw. ca. 40 % (Dübener Heide Mitte, zwischen 1991 und 1995) zurückgegangen ist. Von 1997 bis 2004 blieben die Konzentrationen an beiden Standorten allerdings nahezu unverändert bei etwa 1 ng WHO-TEQ/kg TS. Die Untersuchungen von Fichtentrieben der Hintergrundstandorte zwischen 2000 und 2004 lassen ebenfalls keinen zeitlichen Trend an einzelnen Standorten erkennen.

Bei den PCB zeigte sich sowohl für die sechs Indikator-kongenere als auch für die zwölf dioxinähnlichen PCB nach WHO von 1985 bis 1997 am Standort Warndt ein Rückgang um ca. 75 %. Nach 1997 blieben die PCB-Konzentrationen praktisch unverändert. Am Standort Dübener Heide wurde zwischen 1995 und 2002 ein Rückgang der PCB-Gehalte in Kieferntrieben um etwa 60 % festgestellt.

In allen untersuchten Fichtentrieben sämtlicher Standorte haben die dioxinähnlichen PCB einen relevanten Beitrag zum Gesamt-WHO-Toxizitätsäquivalent (PCDD/PCDF + PCB). In den meisten Proben lag der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zwischen 21 und 41 %. In den Proben von drei Hintergrundstandorten war der TEQ-Beitrag der PCB höher und entsprach in etwa dem TEQ-Wert der PCDD/PCDF.

In den untersuchten Kieferntrieben vom Verdichtungsraum Dübener Heide war der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ mit 15-28 % niedriger als in den Fichtentrieben der verschiedenen Standorte.

Der Beitrag des PCB 126 zum PCB-TEQ betrug in allen Proben mit einer Ausnahme mehr als 80 %.

Abstract

In Germany, up to now there is a lack of consistent and comparable data for the time dependent behaviour and spatial distribution of dioxin-like and indicator PCB in ambient air, deposition and plants. The aim of this study was to improve the data on atmospheric entry of PCDD/PCDF, dioxin-like PCB and non dioxin-like PCB by analyzing spruce and pine shoots from different locations and years by retrospective monitoring.

The survey was conducted in cooperation of the Bavarian Environmental Protection Agency (LfU) with the Federal Environmental Agency with representative archived samples of one-year old spruce and pine shoots (*Picea abies* and *Pinus sylvestris*) from the German environmental specimen bank.

Two sets of samples from two locations in urbanized areas in western and eastern Germany (Warndt and Duebener Heide Mitte, respectively) were investigated as time series. Further, samples of spruce shoots from seven different rural locations from the last years were analyzed in order to get an overview about the spatial distribution of the corresponding groups of substances.

The analytical results of the samples from the two urbanized areas clearly show that the atmospheric contamination with chlorinated dioxins and furans has declined by approximately 75 % between 1985 and 1997 in Warndt and by about 40 % in Duebener Heide Mitte between 1991 and 1995. However, concentrations stayed virtually constant at both locations from 1997 to 2004 at a level of about 1 ng WHO-TEQ/kg dry matter. Similarly, the investigation of spruce shoots from rural locations between 2000 and 2004 did not reveal a temporal trend at any site.

At the urbanized location Warndt the six indicator PCB as well as the twelve dioxin-like PCB according to WHO revealed a decline by 75 % between 1985 and 1997. After 1997, the PCB levels stayed virtually constant. At the location Duebener Heide Mitte a decrease of PCB concentrations in pine shoots of about 60 % was detected between 1995 and 2002.

In all analyzed samples of spruce shoots from all locations the dioxin-like PCB had a relevant contribution to the total WHO toxicity equivalent (PCDD/PCDF + PCB). In most samples, the contribution of dioxin-like PCB was between 21 and 41 %. In the samples from three rural sites the TEQ contribution of PCB was higher and similar to the TEQ value of PCDD/PCDF.

In the investigated pine shoots from the urbanized site Duebener Heide Mitte the contribution of dioxin-like PCB to total TEQ was 15–28 % and thus significantly lower than in spruce shoots from the different locations.

In all samples except one PCB 126 contributed to more than 80 % to the PCB-TEQ.

1 Einleitung und Problemstellung

Technische Gemische von polychlorierten Biphenylen (PCB) wurden seit den 30er Jahren bis in die 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts für eine Vielzahl von technischen Zwecken in offenen und geschlossenen Systemen eingesetzt. Weltweit wurden insgesamt mehr als eine Million Tonnen PCB produziert; ein großer Teil davon ist in die Umwelt gelangt. Von den 209 möglichen PCB-Einzelverbindungen (Kongenere) sind in den technischen PCB-Gemischen verschiedenen Chlorierungsgrades jeweils etwa 100 Kongenere enthalten, in der Umwelt sind bisher 132 Kongenere nachgewiesen worden (allgemeine Strukturformel s. Abb. 1).

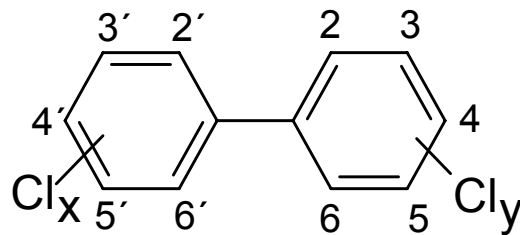


Abb. 1: Allgemeine Strukturformel der polychlorierten Biphenyle (PCB)

Aufgrund der hohen Stabilität unter Umweltbedingungen und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften werden PCB durch atmosphärischen Ferntransport global verbreitet. Wegen der guten Fettlöslichkeit (Lipophilie) besitzen zahlreiche PCB-Kongenere eine ausgeprägte Fähigkeit zur Bioakkumulation, so dass sich in Lebewesen welche die letzten Glieder von Nahrungsketten bilden, dazu gehört insbesondere der Mensch, erhebliche Konzentrationen dieser Schadstoffe anreichern können.

In Deutschland wurde in den alten Bundesländern die Verwendung von PCB in offenen Systemen 1978 untersagt, 1983 wurde per Rechtsverordnung die PCB-Produktion verboten. Seit dem 1.1.1989 dürfen nach der PCB-Verbotsverordnung Zubereitungen und Erzeugnisse, die mehr als 50 mg Gesamt-PCB pro kg enthalten, weder hergestellt, verwendet, importiert noch exportiert werden.

Die Hauptbestandteile der technischen PCB-Gemische sind Kongenere, bei denen an zwei oder mehr der Kohlenstoffatome Nr. 2, 2', 6 und 6' (ortho-Positionen zur Verknüpfung der beiden Phenylringe an Stelle eines Wasserstoffatoms) ein Chloratom gebunden ist. Aufgrund der räumlichen Hinderung durch die großen Chloratome ist die freie Drehbarkeit der beiden Phenylringe um die C-C-Einfachbindung stark eingeschränkt und die Einnahme einer planaren Konformation somit energetisch sehr ungünstig. Solche PCB-Kongenere besitzen *keine* dioxinähnliche Wirkung. Dazu gehören auch die sechs Leit- oder Indikatorkongenere, die zur näherungsweise Ermittlung der PCB-Gesamtgehalte (Multiplikation mit dem Faktor 5) in Umwelt- und Lebensmittelproben nach den bislang geltenden Vorschriften in Deutschland ausschließlich zu bestimmen sind (Tab. 1).

Tab. 1: Nach DIN EN 12766-2 und Schadstoff-Höchstmengenverordnung zu bestimmende Indikator-PCB.

PCB 28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB 52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl

PCB können vergleichbare biologische und toxische Wirkungen wie die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) zeigen, wenn an den ortho-Kohlenstoffatomen des PCB-Gerüsts kein oder nur ein Chlorsubstituent vorhanden ist. Bei diesem Substitutionsmuster sind die beiden Phenylringe um die C-C-Einfachbindung frei drehbar und die Einnahme einer planaren Molekülgeometrie ist leicht möglich. Vier nicht-ortho- und acht mono-ortho-substituierten PCB-Kongeneren wurden daher von einer Expertengruppe der WHO Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) zugewiesen, welche die dioxinähnliche Wirksamkeit (Potenz) relativ zum 2,3,7,8-TCDD gewichten (Tab. 2). PCB 126 ist mit einem TEF von 0.1 die toxikologisch bedenklichste Verbindung unter den dioxinähnlichen PCB [Van den Berg et al. 1998].

Tab. 2: Derzeit geltende Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) für dioxinähnlich wirkende PCB-Kongeneren nach WHO (Van den Berg et al. 1998)

Kongener		WHO-TEF
Nicht-ortho-substituierte PCB		
PCB 77	3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	0.0001
PCB 81	3,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl	0.0001
PCB 126	3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0.1
PCB 169	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	0.01
Mono-ortho-substituierte PCB		
PCB 105	2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl	0.0001
PCB 114	2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0.0005
PCB 118	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0.0001
PCB 123	2',3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0.0001
PCB 156	2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl	0.0005
PCB 157	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	0.0005
PCB 167	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	0.00001
PCB 189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	0.0001

Erste Untersuchungen von tierischen Lebensmitteln in Deutschland und anderen Ländern zeigten, dass der Beitrag dieser dioxinähnlich wirkenden PCB zum Gesamt-Toxizitätsäquivalent (TEQ) erheblich ist und oft gleich hoch oder, insbesondere bei Fischen, höher liegt als der TEQ der PCDD/PCDF (Übersicht s. Alcock *et al.* 1998). Trotz der deutlichen Abnahme der Belastung der Umwelt und der Nahrungsmittel mit PCDD/PCDF in den letzten 15 Jahren in vielen europäischen Ländern, insbesondere in Deutschland um mehr als 50 % (Malisch 1998), liegt bei Berücksichtigung der dioxinähnlichen PCB aufgrund neuerer Untersuchungen (European Commission 2000) die durchschnittliche ernährungsbedingte Aufnahme an Gesamt-TEQ in der EU im Bereich von 1.2–3 pg TEQ/kg KG (Körpergewicht) pro Tag (Kommission 2001). Von der WHO wurde 1998 für die duldbare tägliche Aufnahme an Gesamt-TEQ (tolerable daily intake, TDI) ein Bereich von 1–4 pg TEQ/kg KG festgelegt. Von den deutschen Bundesbehörden wird der untere Wert von 1 pg WHO-TEQ/kg KG pro Tag vorgeschlagen. Dies bedeutet, dass ein beträchtlicher Teil der deutschen wie der europäischen Bevölkerung gegenwärtig die duldbare tägliche Aufnahme an dioxinähnlichen Substanzen noch überschreitet.

Aufgrund der Belastung von Lebensmitteln gewinnt die Bestimmung von dioxinähnlichen PCB in Umweltproben und die Erfassung der Daten immer mehr an Bedeutung. Bislang ist allerdings der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ der PCDD/PCDF und der PCB für wichtige Umweltmatrices noch weitgehend unbekannt bzw. lückenhaft, so dass eine Reihe von Fragen zu den Quellen, dem Transport und Verbleib dieser Verbindungen offen bleibt. Untersuchungen von standardisierten Weidelgras- und Grünkohlkulturen von bayerischen Dauerbeobachtungsstationen aus dem Jahr 2001 zeigen, dass die TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB im Mittel ähnlich liegen wie die TEQ-Gehalte der PCDD/PCDF (Kerst *et al.* 2003).

Verschiedene Studien haben gezeigt, dass sich persistente organische Schadstoffe wie PCDD/PCDF und PCB aus der Luft in bzw. auf Pflanzen anreichern. Dabei kann der Anstieg von PCDD/PCDF im Jahresverlauf mit aktivem Biomonitoring bestätigt werden (Köhler *et al.* 1995, Köhler & Peichl 1996). Somit spielen Pflanzen eine wichtige Rolle für den Eintritt solcher Substanzen in terrestrische Nahrungsketten.

Mehrere Zeitreihen zeigen für PCDD/PCDF seit Beginn der 90er Jahre einen abnehmenden Trend für Außenluft und Depositionsproben in Deutschland, insbesondere in den Wintermonaten (Fiedler *et al.* 2000, 2002; Knetsch *et al.* 2000; BMU 2002; Hiester *et al.* 1997). Allerdings sind die Konzentrationen seit etwa 1994 in etwa konstant geblieben. Die Datenlage zu räumlicher und zeitlicher Verteilung der PCDD/PCDF-Konzentrationen in Pflanzen ist deutlich schlechter. Untersuchungen Anfang der 90er Jahre an Fichtennadeln vor (Oktober) und nach (April) der winterlichen Heizperiode gaben Aufschluss über den Effekt von Haus- und Kleinf Feuerungsanlagen auf die PCDD/PCDF-Konzentration (Dumler-Gradl *et al.* 1993). Fichten in der Nähe von Siedlungsgebieten zeigten den Anstieg der PCDD/PCDF-Konzentration vom Herbst zum darauf folgenden Frühjahr an ihren einjährigen Nadeltrieben.

Die Ergebnisse verschiedener Standorte in Bayern dokumentieren innerhalb der Untersuchungsjahre 1992/93 bis 1999/2000 einen Rückgang der PCDD/PCDF-Konzentration, während die Probenahme 2001/2002 wieder einen Anstieg der PCDD/PCDF-Konzentrationen sowohl im Herbst als auch im Frühjahr erkennen lässt (Faus-Keßler 2004). Zwischen den einzelnen Standorten gibt es z.T. erhebliche Unterschiede der TEQ-Werte (nach NATO/CCMS), je nach räumlicher Distanz zu möglichen Dioxin-Emittenten. Dieser Zusammenhang ist in den früheren Beprobungsjahren jedoch stärker zu erkennen (Köhler et al. 1995).

Untersuchungen mit aktivem Biomonitoring von standardisierten Weidelgras- und Grünkohlkulturen gehören an bayerischen Dauerbeobachtungsstationen inzwischen zum Routineprogramm zur Ermittlung der Hintergrundbelastung mit Dioxinen/Furanen und Indikator-PCB (Immissionsökologische Berichte des Bayer. LfU, Köhler et al. 1994). Bis 1996 schwankten die TEQ-Werte der PCDD/PCDF (nach NATO/CCMS) noch erheblich. Danach haben sich die Ergebnisse sowohl in Weidelgras als auch in Grünkohl auf Werte unter bzw. um 0.5 ng I-TEQ/kg TS eingestellt.

Über den zeitlichen Verlauf und die räumliche Verteilung der Konzentrationen von dioxinähnlichen und nicht dioxinähnlichen PCB in Außenluft, Deposition und Pflanzen ist bislang in Deutschland wenig bekannt. Einzeluntersuchungen an Grünkohlkulturen deuteten vage auf eine Abhängigkeit der PCB-Konzentrationen von der Besiedlungsdichte hin (Wäber et al. 1996).

Ziel der vorliegenden Studie war, in einem überwiegend retrospektiven Monitoring die Datenlage für den atmosphärischen Eintrag von PCDD/PCDF, dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB durch Untersuchung von Fichten- und Kieferntrieben von verschiedenen Standorten und Jahren zu verbessern.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines Kooperationsprojektes des Bayer. Landesamtes für Umweltschutz (LfU) mit dem Umweltbundesamt (UBA) an einjährigen Fichten- und Kieferntrieben (*Picea abies* bzw. *Pinus sylvestris*) durchgeführt, die aus der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) stammen. Diese Proben wurden unter definierten Bedingungen jeweils im Februar/März genommen, aufgearbeitet und gelagert (Umweltbundesamt, 1996). Dadurch ist gewährleistet, dass in jedem Jahr repräsentative Proben der gleichen Qualität erhalten werden. Das Probenmaterial wird homogenisiert, pulverfein gemahlen und in Teilproben von etwa 10 g in der Dampfphase über flüssigem Stickstoff gelagert.

Im ersten Teil des Projektes wurden von zwei Standorten in Verdichtungsräumen Zeitreihen untersucht: Fichtentriebe wurden in Warndt, einem Wald in einer städtisch-industrialisierten Gegend des Saarlandes im Südwesten Deutschlands, von 1985 bis 2003 beprobt. Seit 1991 wurden in Dübener Heide Mitte, einem Wald in einer entsprechenden Gegend in Ostdeutschland, Kieferntriebe gesammelt.

Im zweiten Teil des Projektes wurden Proben von Fichtentrieben von sieben ländlichen Hintergrundstandorten aus den Jahren 2003 und 2004, z.T. auch aus 2002, untersucht, um einen Überblick über die regionale Verteilung der betreffenden Substanzgruppen zu erhalten. Diese Proben wurden ebenfalls im Februar/März genommen mit Ausnahme der Proben der Gebirgsstandorte Nationalpark Hochharz, Nationalpark Berchtesgaden, Nationalpark Bayerischer Wald aus dem Jahr 2004, die wegen der großen Schneemengen erst Ende April genommen werden konnten.

Analytik und Qualitätssicherung

Die vom UBA erhaltenen Proben der Fichten- und Kiefernrrieben von verschiedenen Standorten und aus unterschiedlichen Jahren wurden parallel auf PCDD/PCDF sowie Indikator-PCB und dioxinähnliche PCB untersucht. Abb. 2 gibt einen Überblick über die Probenvorbereitung, die im LfU-Zentrallabor zur Bestimmung der PCDD/PCDF und Indikator-PCB sowie der dioxinähnlichen PCB verwendet wird.

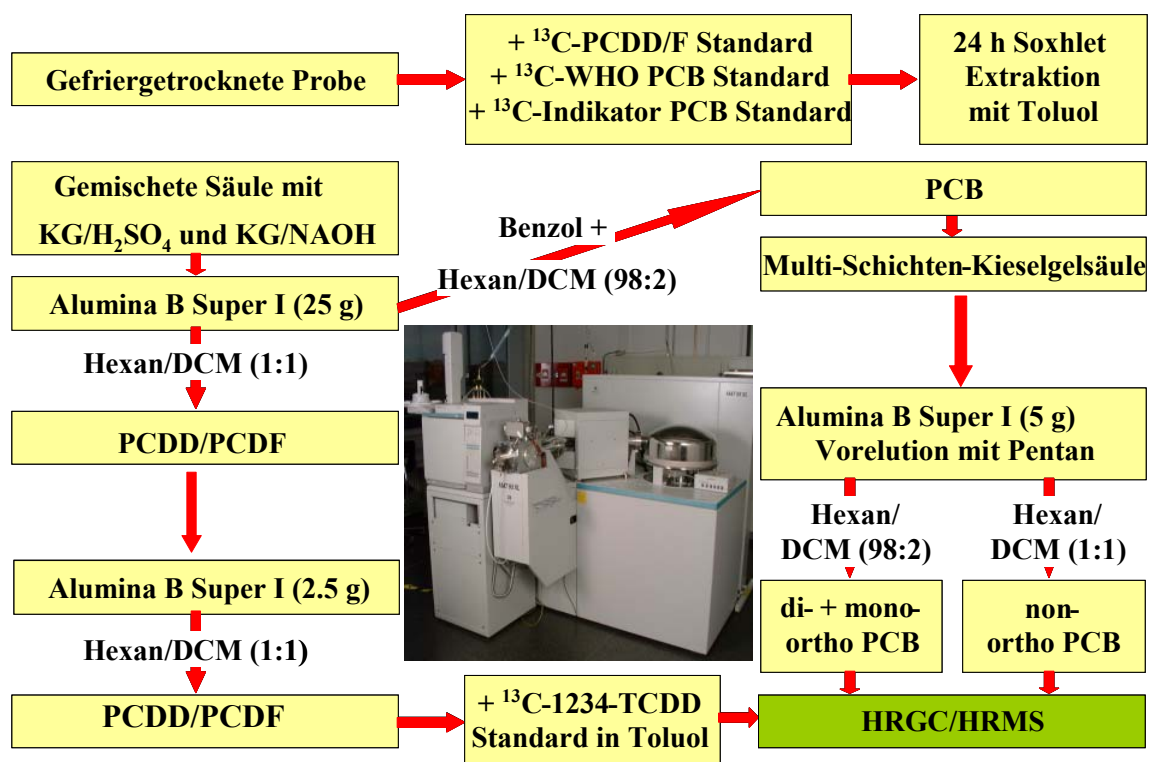


Abb. 2: Probenvorbereitung zur Bestimmung der PCDD/PCDF und PCB

Zur gefriergetrockneten Probe werden ein Gemisch aller 2,3,7,8-substituierten ^{13}C -markierten Dioxin- und Furan-Kongenere sowie ^{13}C -markierte Standards der sechs Indikator-PCB und der zwölf dioxinähnlichen PCB zugesetzt. Anschließend wird die Probe 24 h im Soxhlet mit Toluol extrahiert. Die Aufreinigung erfolgt zunächst über eine Schwerkraftsäule mit saurem und basischem Kieselgel, gefolgt von einer Säule mit 25 g basischem Aluminiumoxid, an der alle PCB von der PCDD/PCDF-Fraktion abgetrennt werden. Letztere wird an einer Säule mit 2,5 g basischem Aluminiumoxid weiter aufgereinigt und mittels hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) nach Zusatz eines Wiederfindungsstandards auf zwei verschiedenen GC-Säulen analysiert.

Die PCB-Fraktion kann nach weiterer Aufreinigung über eine Säule mit saurem und basischem Kieselgel auf einer Aluminiumoxidsäule in zwei Fraktionen getrennt werden. Die erste Fraktion enthält die mono- und höher-ortho substituierten PCB, die andere Fraktion die nicht-ortho-substituierten PCB.

Diese Abtrennung ist aufgrund der geringen Konzentrationen der nicht-ortho PCB im Vergleich zu den ortho-substituierten PCB nötig. Anschließend werden beide PCB-Fractionen mittels HRGC/HRMS auf einer schwach polaren DB-XLB Kapillarsäule getrennt voneinander untersucht. Die Details zur instrumentellen Analytik für die PCDD/PCDF und PCB sind in Tab. 3 angegeben.

Tab. 3: Messbedingungen am HRGC/HRMS

Gerät	Bedingungen
ThermoFinniganMAT MAT 95XL bzw. MAT 95 Sektorfeldmassenspektrometer	MAT 95XL: R=10.000 für PCDD/F MAT 95: R=5000 für PCB MID mode
Agilent Gaschromatograph 6890 mit Autosampler 7683	Trägergas He mit 30 cm/s
Gerstel Kas 4 Plus Injektionssystem	80 °C – 4 °C/s – 120 °C – 1.5 min – 12 °C/s – 300 °C – 10 min Injektionsvolumen: 1, 2 oder 4 µl
Agilent Kapillartrennsäule DB- XLB (= 60 m, ID = 0,25 mm, FD = 0,25 µm)	PCDD/F: 120 °C – 1min – 20 °C/min – 230 °C – 2 °C/min – 300 °C – 10 min PCB: 100 °C – 1 min – 3 °C/min – 200 °C – 1.5 °C/min – 280 °C – 20 °C/min – 300 °C – 5 min
Supelco Kapillartrennsäule SP2331 (l = 60 m, ID = 0,32 mm, FD = 0,20 µm)	PCDD/F: 100 °C – 1 min – 30 °C/min – 200 °C – 2 °C/min – 260 °C – 20 min

Weitere Informationen zur Aufarbeitung der Proben sind in Kerst et al. (2003) zu finden.

Für jeden Chlorierungsgrad der PCDD bzw. PCDF und PCB werden jeweils die Massenspuren der zwei intensivsten Molekülionennmassen für die nativen Verbindungen und die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgt über die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren (PCDD/ PCDF: Vier-Punkt-Kalibrierung, PCB: Drei-Punkt-Kalibrierung). Vor jeder Messserie erfolgte eine Überprüfung der Responsefaktoren durch Messung einer Kalibrierlösung. Die maximal zulässige Abweichung beträgt 25 %.

Die Nachweisgrenze ist definiert als das Dreifache der mittleren Höhe des Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur. Die Bestimmungs- oder Quantifizierungsgrenze ist definiert als das Zehnfache der mittleren Höhe des Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur. Für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Einzelkongenere sind diese Bestimmungsgrenzen in den Ergebnistabellen angegeben.

Die Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) der PCDD/PCDF ist ohne und mit Berücksichtigung der halben Nachweisgrenze für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Kongenere angegeben. Für die PCB-TEQ-Werte wurde die Nachweisgrenze nicht berücksichtigt.

Die Empfindlichkeit der GC/MS-Analyse nimmt innerhalb einer Substanzgruppe mit steigendem Chlorierungsgrad ab, wodurch die Bestimmungsgrenzen entsprechend ansteigen. Von Probe zu Probe kann die Empfindlichkeit der Messung auch bei gleicher Probenmatrix und ähnlicher Probenmenge schwanken, sodass sich bei jeder Probe unterschiedliche Bestimmungsgrenzen ergeben.

Die Ergebnisunsicherheit der Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) beträgt für die PCDD/PCDF etwa 25 %. Dies wird durch regelmäßige Aufarbeitung und Analyse eines laborinternen Referenzmaterials (Klärschlamm) sichergestellt. Bei den einzelnen Kongeneren kann die Ergebnisunsicherheit auch deutlich über 25 % liegen. Bei den i.R. des Projektes untersuchten Proben konnte durch Doppelbestimmungen einzelner Proben gezeigt werden, dass die Ergebnisunsicherheit des PCDD/PCDF-TEQ-Wertes von 25 % auch für Fichten- und Kieferntriebe im gegebenen Konzentrationsbereich von etwa 1 ng TEQ/kg TS eingehalten wird (Tab. 4). Dazu wurden die Proben nach einem zeitlichen Abstand von neun Monaten erneut komplett aufgearbeitet und analysiert.

Die Proben der zweiten Aufarbeitung (Nr. 040163) wurden mit GC/HRMS nur an einer schwach polaren DB-XLB Kapillarsäule gemessen. Auf dieser Säule coeluierten 2,3,7,8-TCDF und 1,2,3,7,8-PeCDD mit anderen Isomeren, sodass es bei diesen beiden Kongeneren zu z.T. erheblichen Überbefunden kommt, die auch zu erhöhten TEQ-Werten führen. Das erklärt, warum bei drei der vier Proben der TEQ-Wert der zweiten Aufarbeitung höher lag und der Unterschied bei der Probe Dübener Heide 2004 mehr als 25 % betrug. Bei sehr gering belasteten Proben (<0.5 ng TEQ/kg TS) bzw. Proben mit schlechterer Homogenität kann die Ergebnisunsicherheit auch höher liegen.

In Bezug auf die Ergebnisunsicherheit der PCB-Werte kann derzeit keine verlässliche quantitative Aussage getroffen werden, da ein geeignetes zertifiziertes Referenzmaterial bisher nicht zur Verfügung steht. Allein aus der Tatsache, dass in den Fichten- und Kieferntrieben (wie auch in anderen Umweltmatrices) ein einziges PCB-Kongener (PCB 126) für den größten Teil des PCB-TEQ verantwortlich ist, während bei den PCDD/PCDF mehrere Kongenere wesentliche Beiträge zum TEQ-Wert liefern, folgt für den PCB-TEQ eine größere Unsicherheit als für den PCDD/PCDF-TEQ.

Tab. 4: Wiederholungsbestimmungen für PCDD/PCDF an Fichtentrieben Warndt (2001 und 2004) bzw. an Kieferntrieben Dübener Heide (2000 und 2004), Konzentrationen in ng/kg TS

LIMS-Nr (LfU)	Fichtentriebe Warndt 2001			Kieferntriebe Dübener Heide 2000			Fichtentriebe Warndt 2004			Kieferntriebe Dübener Heide 2004		
	030145_11	040163_3*	STAW**	030145_19	040163_4*	STAW**	040089_17	040163_1*	STAW**	040089_18	040163_2*	STAW**
2378-TCDD	0.10	0.04	0.042	0.06	0.02	0.028	0.05	< 0.02	0.021	0.05	0.07	0.014
12378-PeCDD	0.26	0.41	0.106	0.19	0.24	0.035	0.20	0.24	0.028	0.15	0.37	0.156
123478-HxCDD	< 0.32	0.19	0.092	< 0.17	0.15	0.014	0.14	0.09	0.035	0.10	0.20	0.071
123678-HxCDD	0.34	0.41	0.049	0.21	0.24	0.021	0.28	0.23	0.035	0.19	0.36	0.120
123789-HxCDD	< 0.26	0.28	0.014	0.25	0.15	0.071	0.19	0.14	0.035	0.12	0.22	0.071
1234678-HpCDD	2.52	3.18	0.467	1.82	1.99	0.120	1.69	1.59	0.071	1.24	1.93	0.488
OCDD	9.61	11.2	1.124	4.07	4.48	0.290	4.80	4.55	0.177	2.51	3.88	0.969
2378-TCDF	1.43	2.77	0.948	0.85	1.59	0.523	1.14	1.42	0.198	0.97	1.99	0.721
12378-PeCDF	0.83	0.79	0.028	0.54	0.53	0.007	0.54	0.44	0.071	0.63	0.68	0.035
23478-PeCDF	1.04	1.08	0.028	0.62	0.63	0.007	0.74	0.59	0.106	0.67	0.88	0.148
123478-HxCDF	0.53	0.55	0.014	0.38	0.38	0.000	0.37	0.28	0.064	0.43	0.55	0.085
123678-HxCDF	0.55	0.59	0.028	0.40	0.45	0.035	0.36	0.29	0.049	0.45	0.58	0.092
123789-HxCDF	< 0.09	< 0.03	0.042	< 0.06	< 0.03	0.021	< 0.05	< 0.02	0.021	< 0.04	0.08	0.028
234678-HxCDF	0.48	0.54	0.042	0.34	0.37	0.021	0.32	0.26	0.042	0.38	0.60	0.156
1234678-HpCDF	1.12	1.18	0.042	0.80	0.88	0.057	0.62	0.58	0.028	0.72	1.44	0.509
1234789-HpCDF	< 0.18	0.07	0.078	< 0.11	0.05	0.042	< 0.20	0.03	0.120	< 0.11	0.19	0.057
OCDF	0.40	0.38	0.014	0.29	0.45	0.113	0.18	0.19	0.007	0.25	0.46	0.148
I-TEQ	1.17	1.42	0.177	0.77	0.85	0.057	0.85	0.73	0.085	0.78	1.22	0.311
I-TEQ (mit halber NG)	1.19	1.42	0.163	0.77	0.85	0.057	0.85	0.74	0.078	0.78	1.22	0.311
WHO-TEQ	1.30	1.62	0.226	0.86	0.96	0.071	0.94	0.85	0.064	0.85	1.40	0.389
WHO-TEQ (halbe NG)	1.31	1.62	0.219	0.86	0.96	0.071	0.94	0.85	0.064	0.85	1.40	0.389

* Messungen wurden nur auf der DB-XLB Kapillarsäule durchgeführt ** STAW = Standardabweichung

2 Ergebnisse und Diskussion

Die im ersten Teil der Untersuchung analysierten Fichten- und Kieferntriebe wurden in Warndt bzw. in Dübener Heide Mitte über einen Zeitraum von 19 bzw. 13 Jahren genommen. Bei beiden Standorten handelt es sich um Waldgebiete in Verdichtungsräumen städtisch-industrieller Prägung.

Im zweiten Teil wurden Proben von sieben ländlichen Hintergrundstandorten aus verschiedenen Regionen in Deutschland aus den Jahren 2000, 2002 und 2004 bzw. 2001 und 2003 untersucht.

Abb. 3 zeigt eine Karte Deutschlands, in der die Standorte, von denen Fichten- bzw. Kieferntriebe genommen wurden, eingetragen sind.

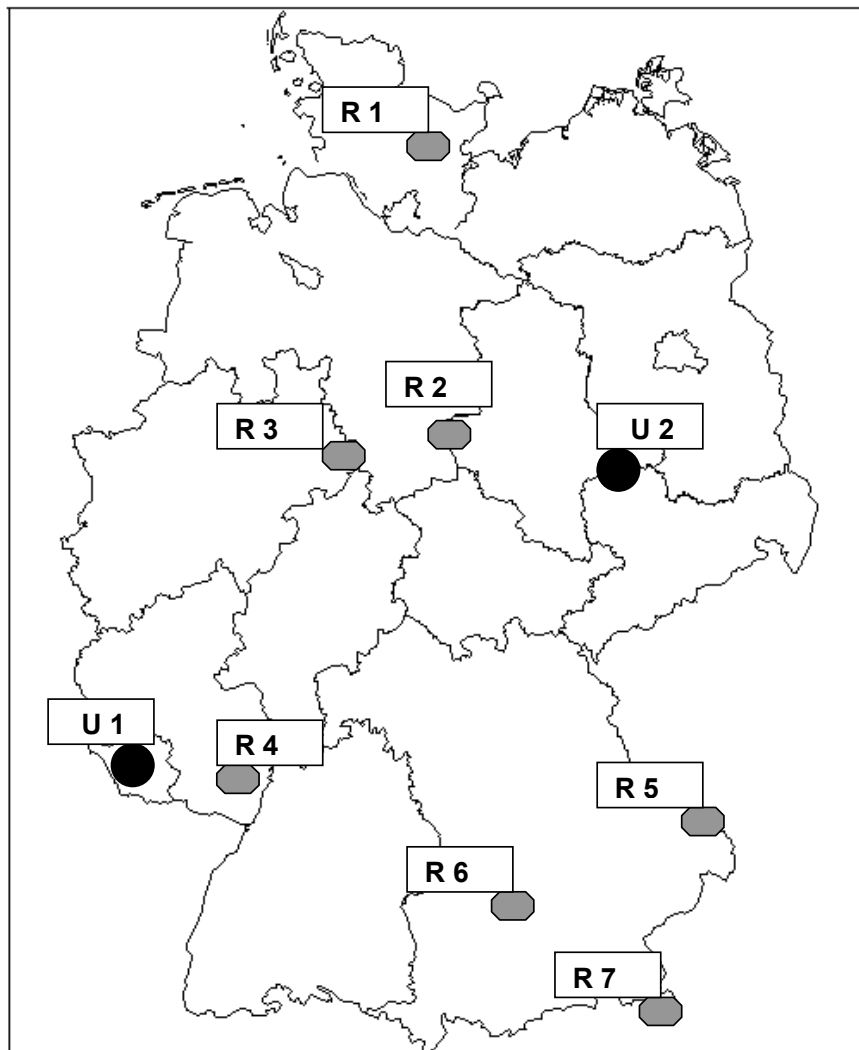


Abb. 3: Probenahmestellen von Fichten- und Kieferntrieben im Rahmen der Umweltprobenbank: städtisch-industrielle Verdichtungsräume Warndt (U1) und Dübener Heide Mitte (U2) sowie die ländlichen Hintergrundstandorte Bornhöved / Belauer See (R1), Nationalpark Hochharz (R2), Solling (R3), Pfälzer Wald (R4), Nationalpark Bayer. Wald (R5), Oberbayer. Tertiärhügelland / Scheyern (R6), BR Nationalpark Berchtesgaden (R7)

2.1 Fichten- und Kieferntriebe aus Warndt bzw. Dübener Heide

2.1.1 PCDD/PCDF

Wie in

Abb. 4 und Abb. 5 zu sehen ist, nahmen am Standort Warndt die PCDD/PCDF-Konzentrationen in Fichtentrieben von 1985 bis 1997 um etwa 75 % ab. Seit 1997 bleiben die Werte praktisch unverändert. In den Kieferntrieben vom Standort Dübener Heide Mitte gingen die PCDD/PCDF-Gehalte von 1991 bis 1995 um etwa 40 % zurück (vgl.

Abb. 4 und Abb. 6). Von 1995 bis 2004 ist kein klarer Trend erkennbar; die WHO-TEQ-Werte lagen ebenso wie in Warndt bei etwa 1 ng/kg TS.

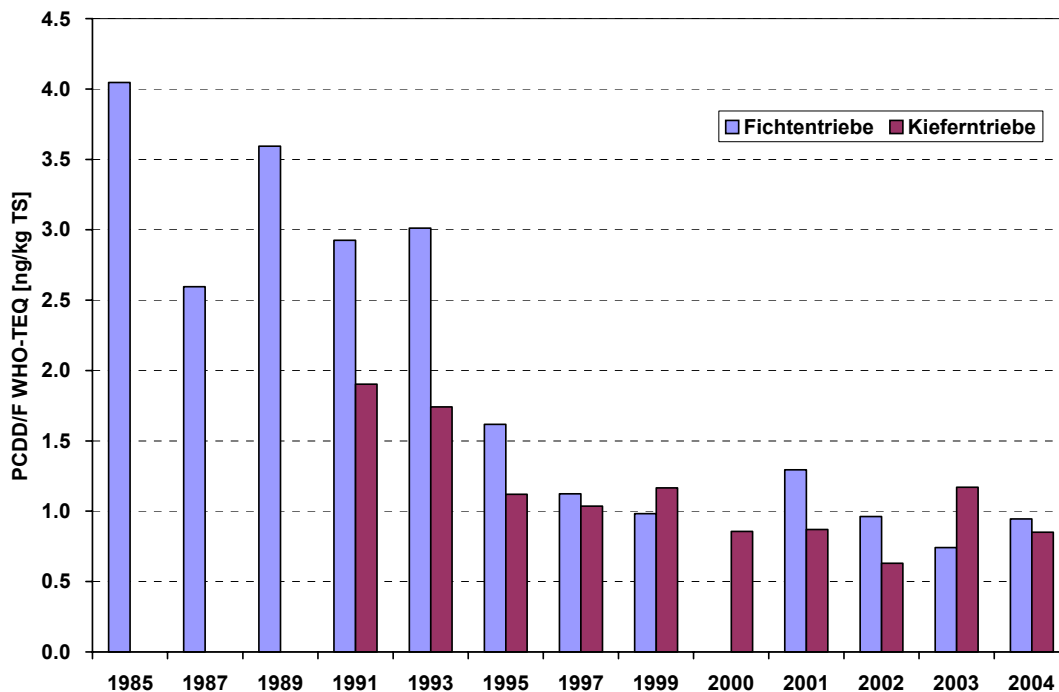


Abb. 4: WHO-TEQ der PCDD/PCDF in Fichten- (Warndt) und Kieferntrieben (Dübener Heide) [ng/kg TS]

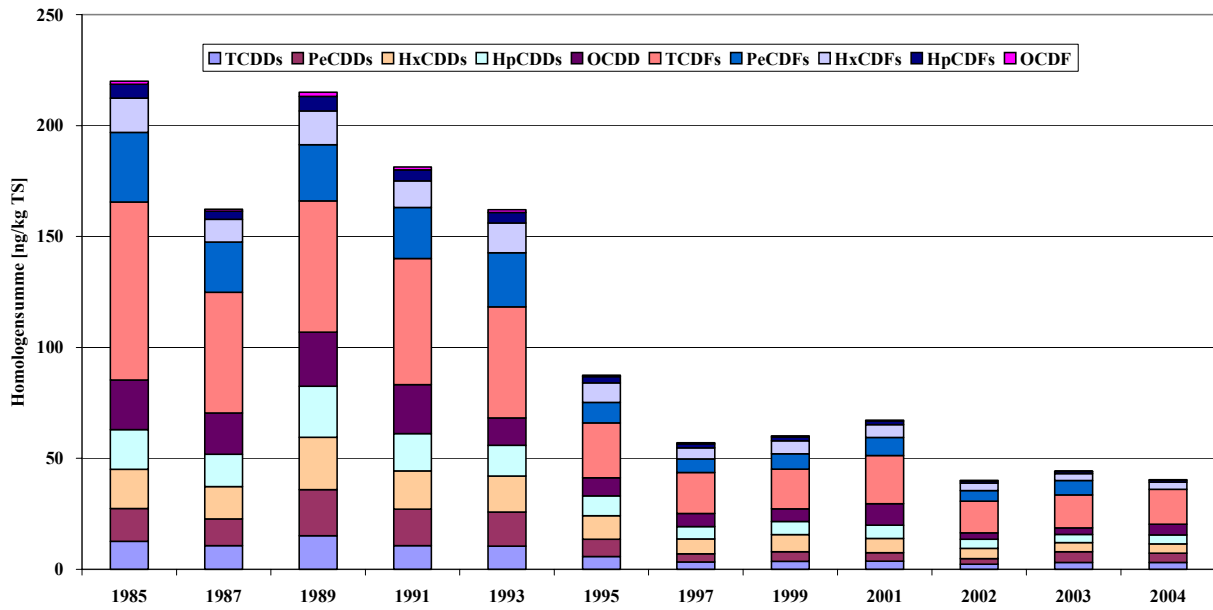


Abb. 5: PCDD/PCDF-Homologensummen in Fichtentrieben (Warndt 1985-2004) [ng/kg TS]

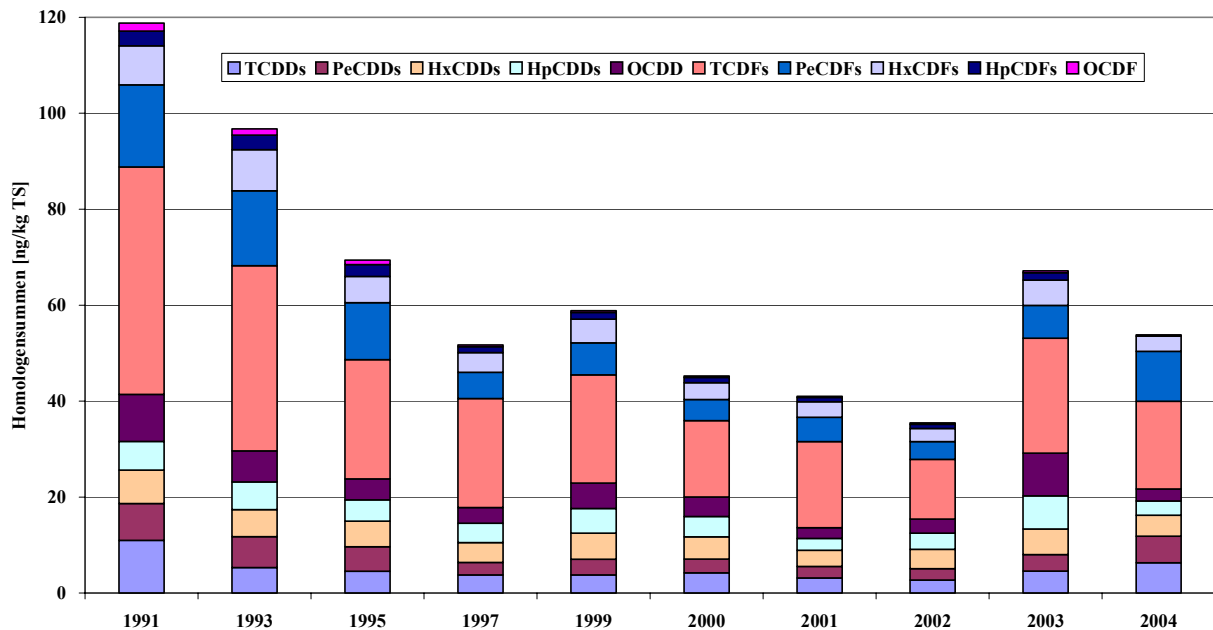


Abb. 6: PCDD/PCDF-Homologensummen in Kieferntrieben (Dübener Heide Mitte 1991-2004) [ng/kg TS]

Wie Abb. 7 und Abb. 8 zeigen, sind die Homologenprofile an beiden Standorten sehr ähnlich und zeigen wenig Veränderung im Laufe der Jahre. Die TetraCDF mit mehr als 30 % Anteil dominieren das Muster, gefolgt von den PentaCDF. Bei allen Proben ist die Gesamtmenge der PCDF mit einem Anteil von rund 60 % größer als die der PCDD.

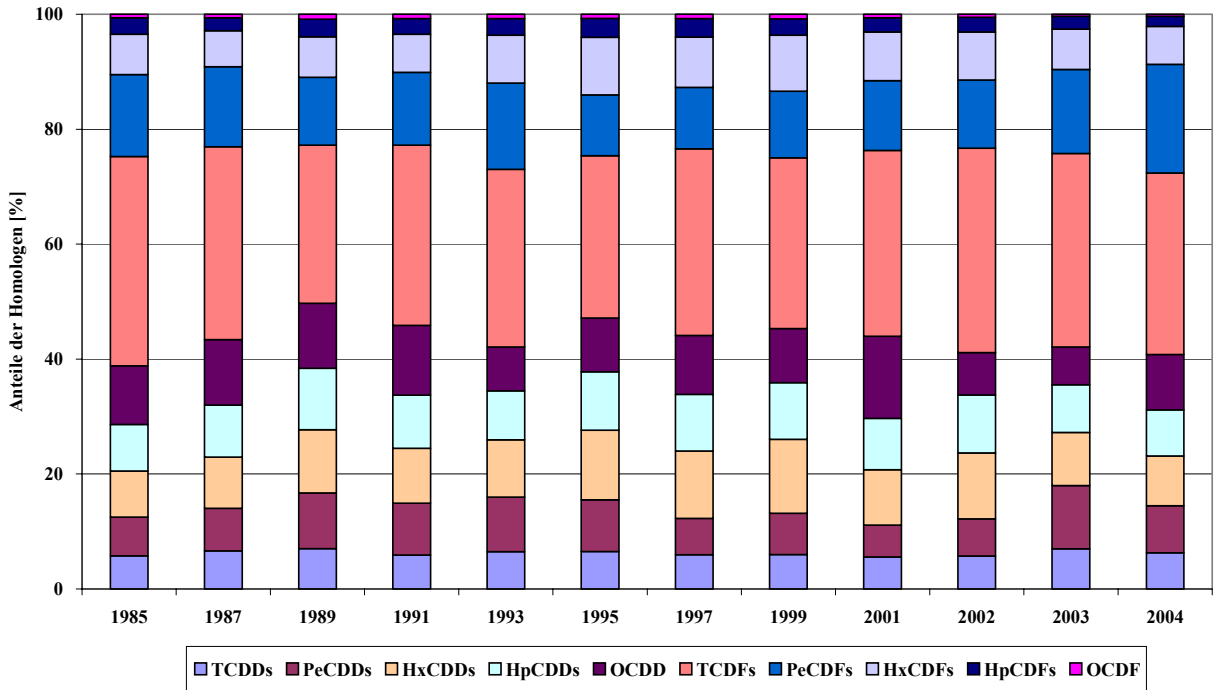


Abb. 7: Anteile der einzelnen Homologensummen an der PCDD/PCDF-Gesamtkonzentration in Fichtentrieben (Warndt 1985-2004) [%]

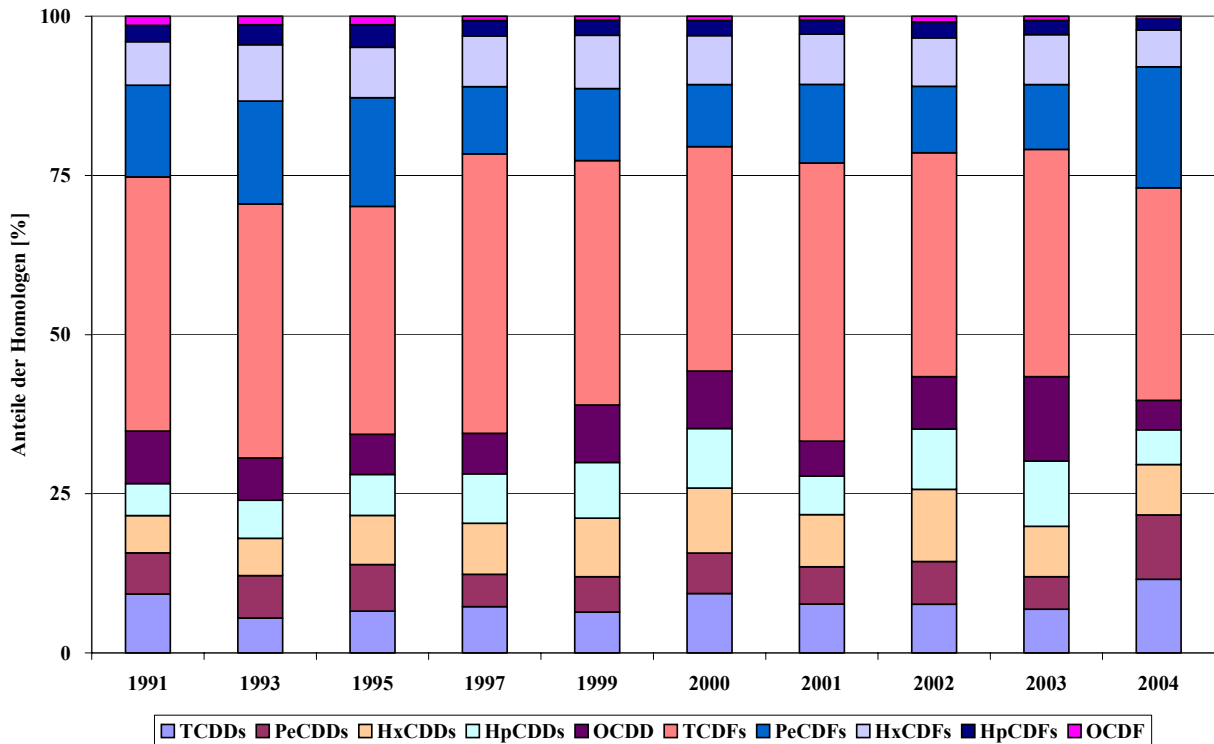


Abb. 8: Anteile der einzelnen Homologensummen an der PCDD/PCDF-Gesamtkonzentration in Kieferntrieben (Dübener Heide Mitte 1991-2004) [%]

2.1.2 PCB

Indikator-PCB

Am Standort Warndt nahm die Gesamtkonzentration der sechs Indikator-PCB in Fichtentrieben von 1985 bis 1997 um etwa 75 % ab. Seit 1997 bleiben die Werte praktisch unverändert bei ca. 2 µg/kg TS (Abb. 9).

In den Kieferntrieben vom Standort Dübener Heide Mitte ist von 1995 bis 2002 insgesamt ein Rückgang von 2.5 auf etwa 1 µg/kg TS festzustellen, also eine Abnahme um ca. 60 %. Die höchsten PCB-Konzentrationen an diesem Standort wurden allerdings im Jahr 1999 mit 2.9 µg/kg TS gefunden.

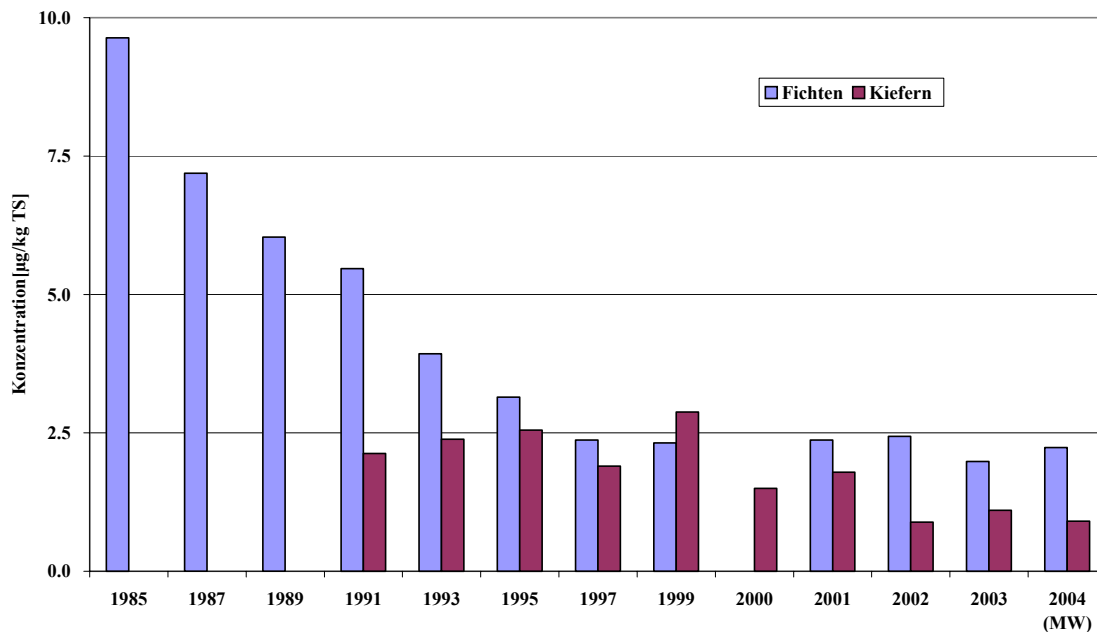


Abb. 9: Vergleich der Summen der Konzentrationen der Indikator-PCB in Fichten- (Warndt) und Kieferntrieben (Dübener Heide Mitte) [µg/kg TS]

Die Kongenerenverteilung zeigt an beiden Standorten kaum Veränderungen im Laufe der Jahre. Das hexachlorierte PCB 153 dominiert in den Proben von Warndt, gefolgt von PCB 138 und PCB 101 (s. Abb. 10 und Abb. 11). In den Kieferntrieben von Dübener Heide Mitte hat PCB 153 ebenfalls den höchsten Anteil. Allerdings ist der Beitrag der niederchlorierten Kongenere (PCB 28 und PCB 52) insbesondere in den Proben ab dem Jahr 2001 wesentlich höher als in den Fichtentrieben und erreicht ähnliche Gehalte wie die Kongenere 101 und 138.

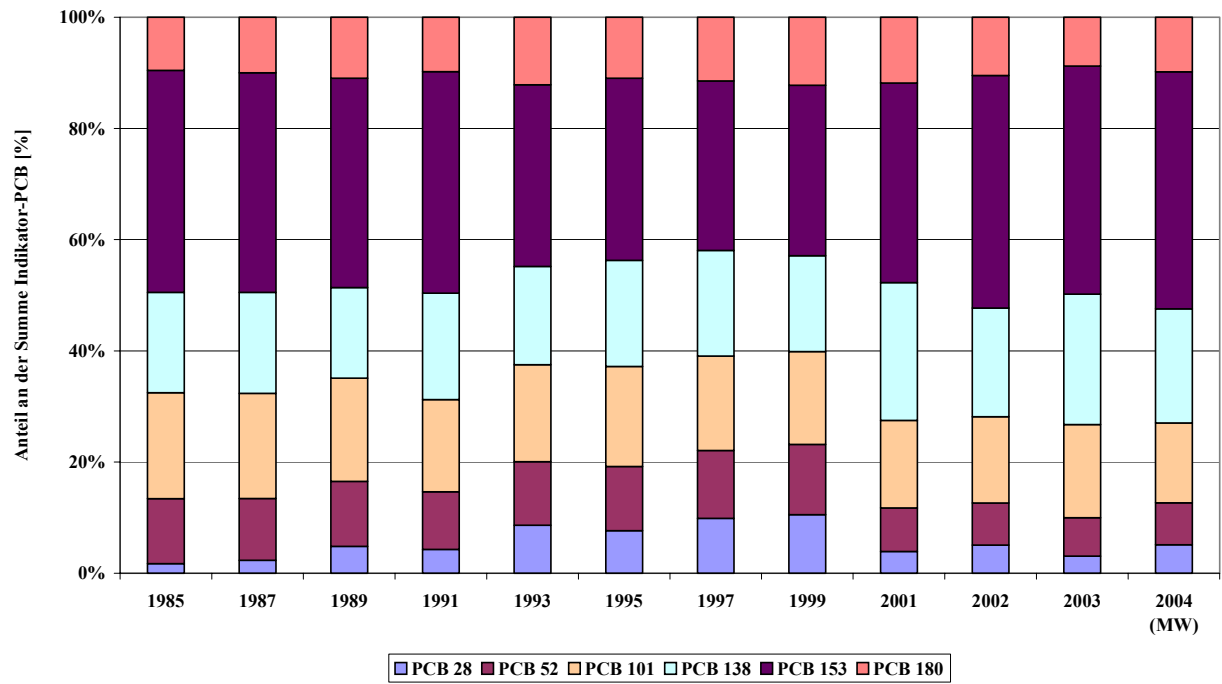


Abb. 10: Anteile der einzelnen Indikator-PCB an deren Summe [%] in Fichtentrieben (Warndt 1985-2004)

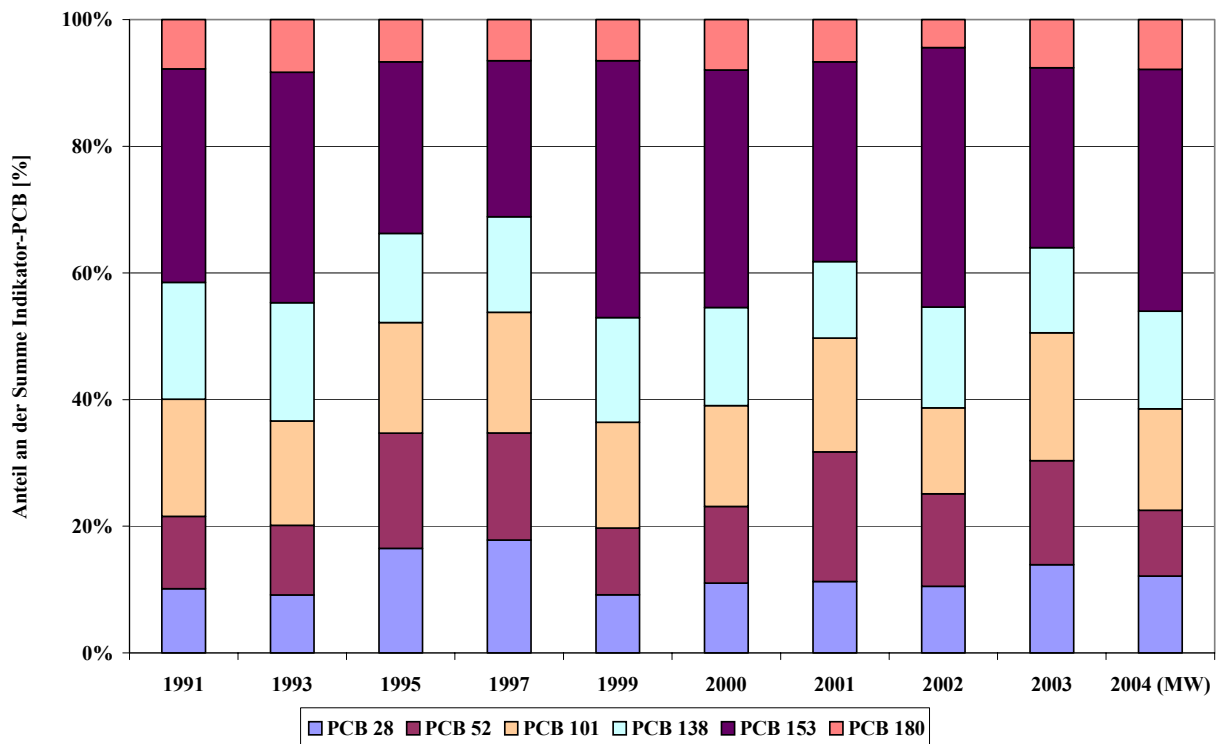


Abb. 11: Anteile der einzelnen Indikator-PCB an deren Summe [%] in Kieferntrieben (Dübener Heide Mitte 1991-2004)

Dioxinähnliche PCB

Die Gesamtkonzentration der acht mono-ortho substituierten dioxinähnlichen PCB nahm in den Fichtentrieben von Warndt zwischen 1985 bis 1997 um etwa 75 % ab und damit im gleichen Maße wie die Indikator-PCB und die PCDD/PCDF. Seit 1997 bleiben die Werte praktisch unverändert und liegen um 0.5 µg/kg TS. In den Kieferntrieben vom Standort Dübener Heide Mitte ist zwischen 1995 und 2002 eine Abnahme der Konzentrationen um etwa zwei Drittel zu erkennen, wobei allerdings wieder der relativ hohe Gehalt im Jahr 1999 auffällt. Der zeitliche Verlauf ist also ähnlich wie bei den Indikator-PCB. Die Konzentrationen liegen bis 1995 bei 0.3–0.4 µg/kg TS und ab 2002 etwas über 0.1 µg/kg TS. Sie sind also niedriger als die am Standort Warndt seit 1997 (s. Abb. 12). In allen Proben dominiert das Kongener PCB 118 mit über 50 % Anteil an der Summe der Konzentrationen (s. Anhang Tab. 9 bis Tab. 12).

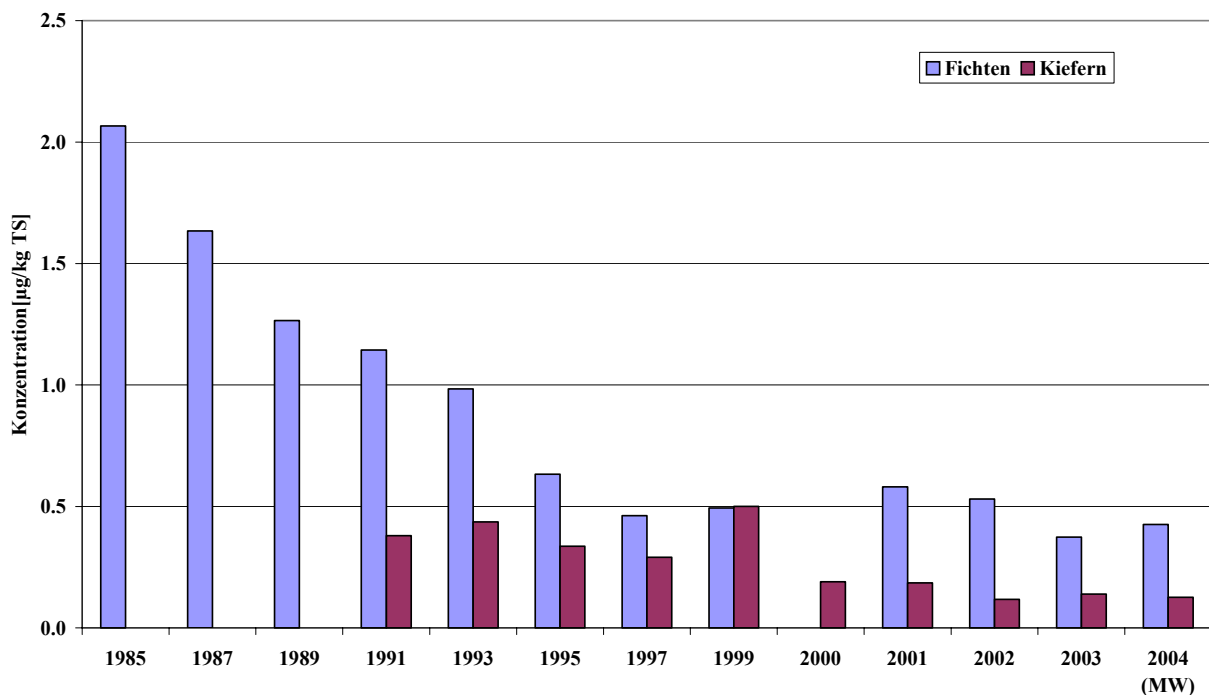


Abb. 12: Vergleich der Summen der Konzentrationen der mono-ortho PCB in Fichten- (Warndt) und Kieferntrieben (Dübener Heide Mitte) [µg/kg TS]

Der WHO-TEQ-Wert der dioxinähnlichen PCB ging in den Fichtentrieben von Warndt zwischen 1985 bis 1997 um etwa 75 % zurück und damit im gleichen Maße wie der TEQ der PCDD/PCDF (s. Abb. 13). Von 1997 bis 2004 ist kein klarer Trend erkennbar; die WHO-TEQ-Werte liegen bei 0.3–0.5 ng/kg TS. In allen Proben ist der PCB-TEQ-Wert niedriger als der PCDD/PCDF-TEQ. Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ (PCDD/PCDF + PCB) liegt zwischen 21 und 39 % (s. Abb. 14). Das non-ortho substituierte PCB 126 hat mit 75–86 % (Median: 84 %) bei weitem den größten Anteil am PCB-TEQ (s. Anhang Tab. 9 und Tab. 10).

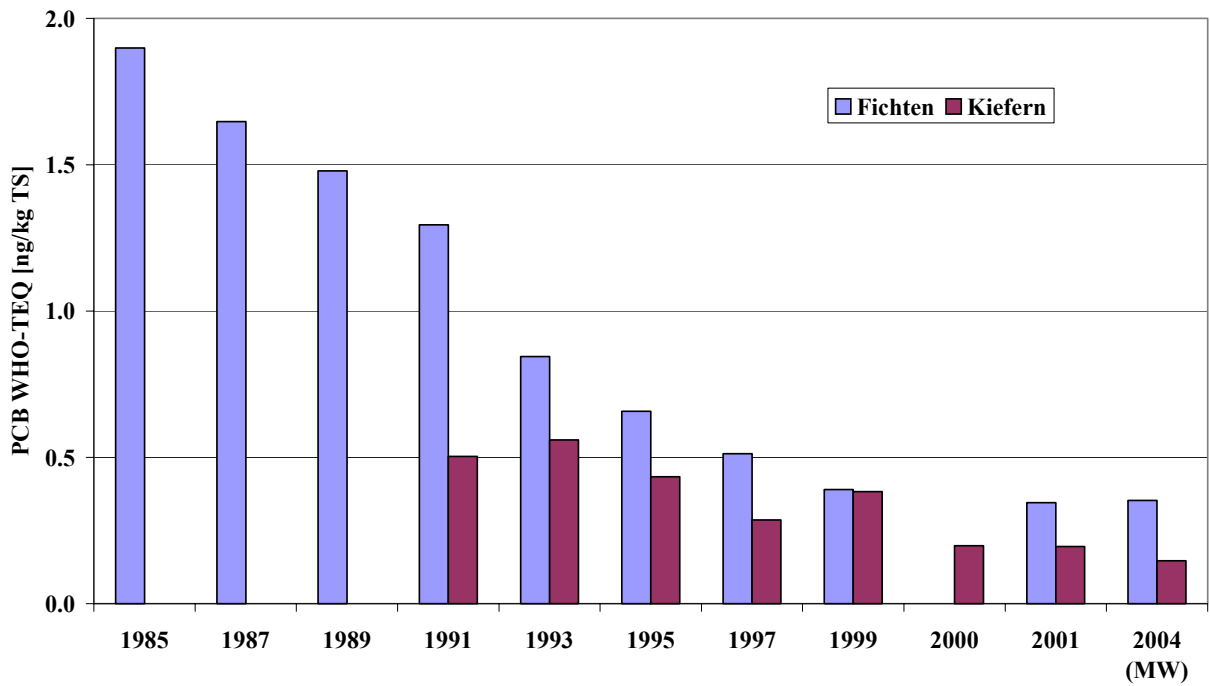


Abb. 13: Vergleich der WHO-TEQ-Gehalte der PCB in Fichten- (Warndt) und Kieferntrieben (Dübener Heide Mitte) [ng/kg TS]

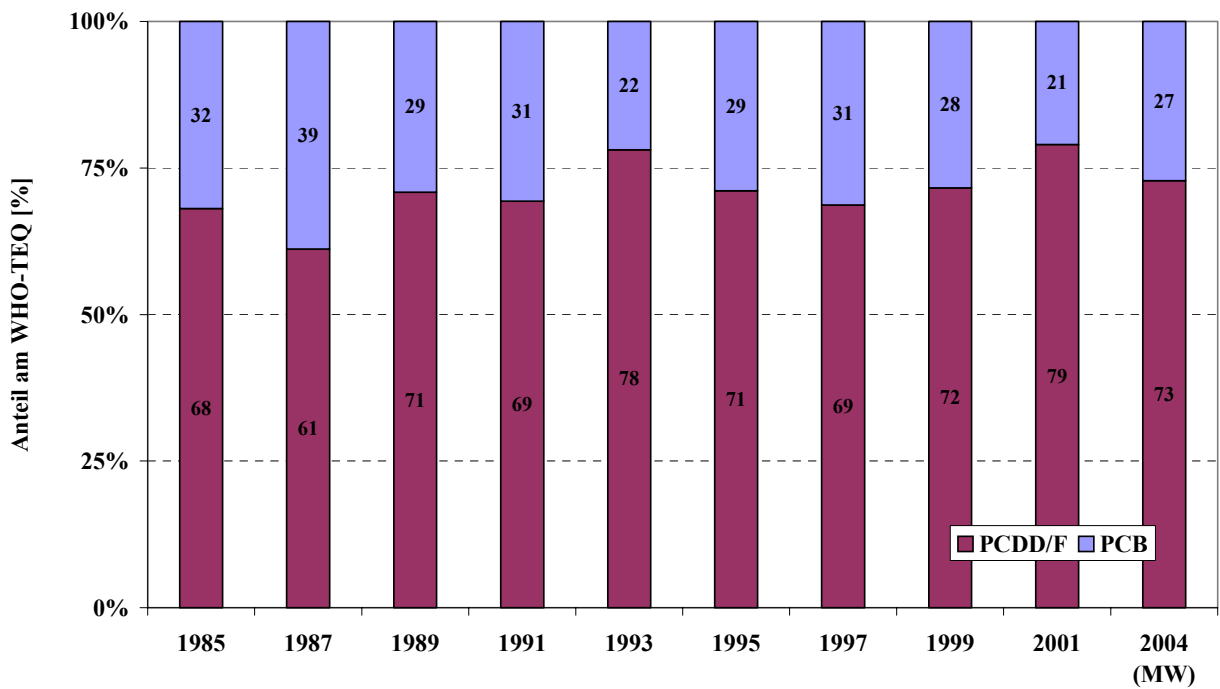


Abb. 14: Anteile der dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt WHO-TEQ in Fichtentrieben (Warndt 1985-2004) [%]

Der PCB-TEQ ging in den Kieferntrieben vom Standort Dübener Heide Mitte von 1993 bis 2000 um etwa 60 % zurück. Die Konzentrationen liegen seit dem Jahr 2000 bei 0.15–0.2 ng WHO-TEQ/kg TS und somit

niedriger als am Standort Warndt (s. Abb. 13). Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ liegt zwischen 15 und 28 % (s. Abb. 15) und somit niedriger als in den Fichtentrieben von Warndt. Der Beitrag des PCB 126 zum PCB-TEQ ist mit 85–90 % etwas höher als in den Proben von Warndt (s. Anhang, Tab. 11 und Tab. 12).

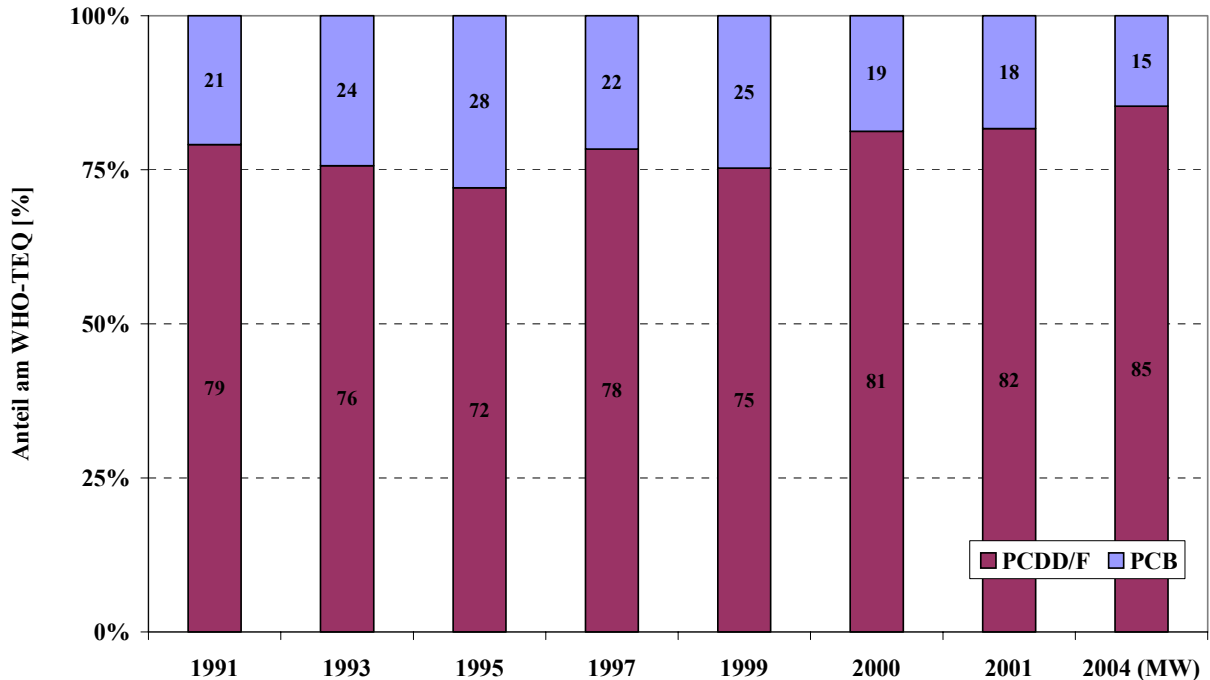


Abb. 15: Anteile der dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt WHO-TEQ in Kieferntrieben (Dübener Heide Mitte 1991-2004)

2.2 Fichtentriebe von Hintergrundstationen

2.2.1 PCDD/PCDF

Die WHO-TEQ-Gehalte der PCDD/PCDF lagen in den untersuchten Fichtentrieben von sieben Hintergrundstandorten zwischen 0.09 und 0.97 ng WHO-TEQ/kg TS. Die niedrigsten Werte wurden in den drei Proben aus dem Nationalpark Berchtesgaden gefunden (0.09–0.13 ng WHO-TEQ/kg TS), die höchsten Gehalte in den beiden Proben von Bornhöved/Belauer See (0.67 und 0.97 ng WHO-TEQ/kg TS). Die PCDD/PCDF-Konzentrationen der Proben aus den anderen fünf untersuchten Standorten lagen alle im Bereich 0.24–0.60 ng WHO-TEQ/kg TS, wobei jeweils die Gehalte der zwei bzw. drei Proben eines Standortes sehr ähnlich waren. In Abb. 16 sind die WHO-TEQ-Gehalte der Hintergrundstationen aus den Jahren 2001 bzw. 2004 den entsprechenden Werten aus Warndt bzw. Dübener Heide Mitte aus diesen Jahren gegenüber gestellt.

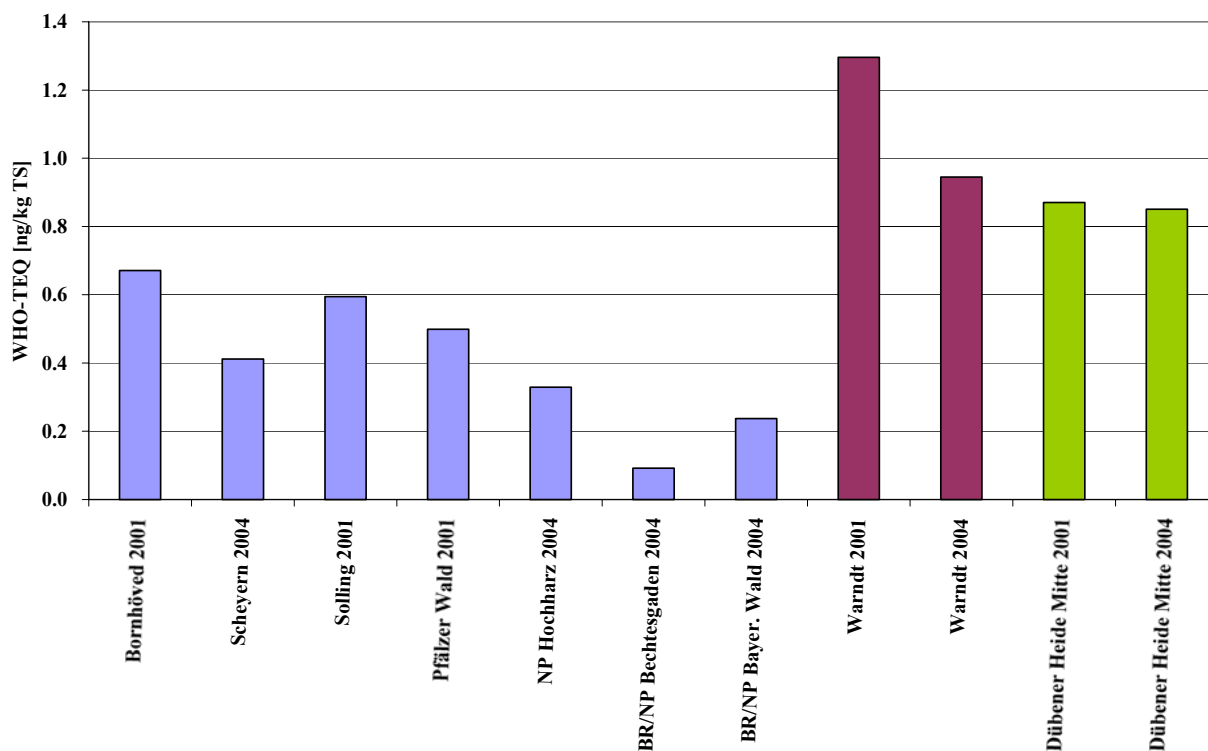


Abb. 16: WHO-TEQ-Gehalte von PCDD/PCDF in Fichtentrieben [ng/kg TS] der Hintergrundstationen aus den Jahren 2001 bzw. 2004 im Vergleich zu den WHO-TEQ-Gehalten in den Fichten- bzw. Kieferntrieben aus Warndt bzw. Dübener Heide Mitte aus diesen Jahren

Die PCDD/PCDF-Gehalte in Fichten- bzw. Kieferntriebe der Verdichtungsräume Warndt und Dübener Heide Mitte aus dem Jahr 2004 lagen mit 0.95 bzw. 0.85 ng WHO-TEQ/kg TS ähnlich wie die seit 1997 gemessenen Werte. Die PCDD/PCDF-Gehalte liegen somit höher als in den Proben aus den Hintergrundstandorten bzw. so hoch wie am Standort Bornhöved/Belauer See.

Wie Abb. 17 und Abb. 18 zeigen, sind die Homologenprofile mit Ausnahme der beiden Nationalparke Berchtesgaden und Bayerischer Wald an allen Hintergrundstandorten sehr ähnlich und wiederum ähnlich wie die Profile in den Proben der beiden Verdichtungsräume. Die TetraCDF mit mehr als 30 % Anteil dominieren das Muster, gefolgt von den PentaCDF. Die Gesamtmenge der PCDF ist mit einem Anteil von rund 60 % größer als die der PCDD.

In den Proben aus den Nationalparks Berchtesgaden und Bayerischer Wald liegt der Anteil der TetraCDF nur bei etwa 25 %. Aufgrund relativ hoher Anteile der hochchlorierten PCDD liegt die Konzentration der PCDD etwas höher als die der PCDF.

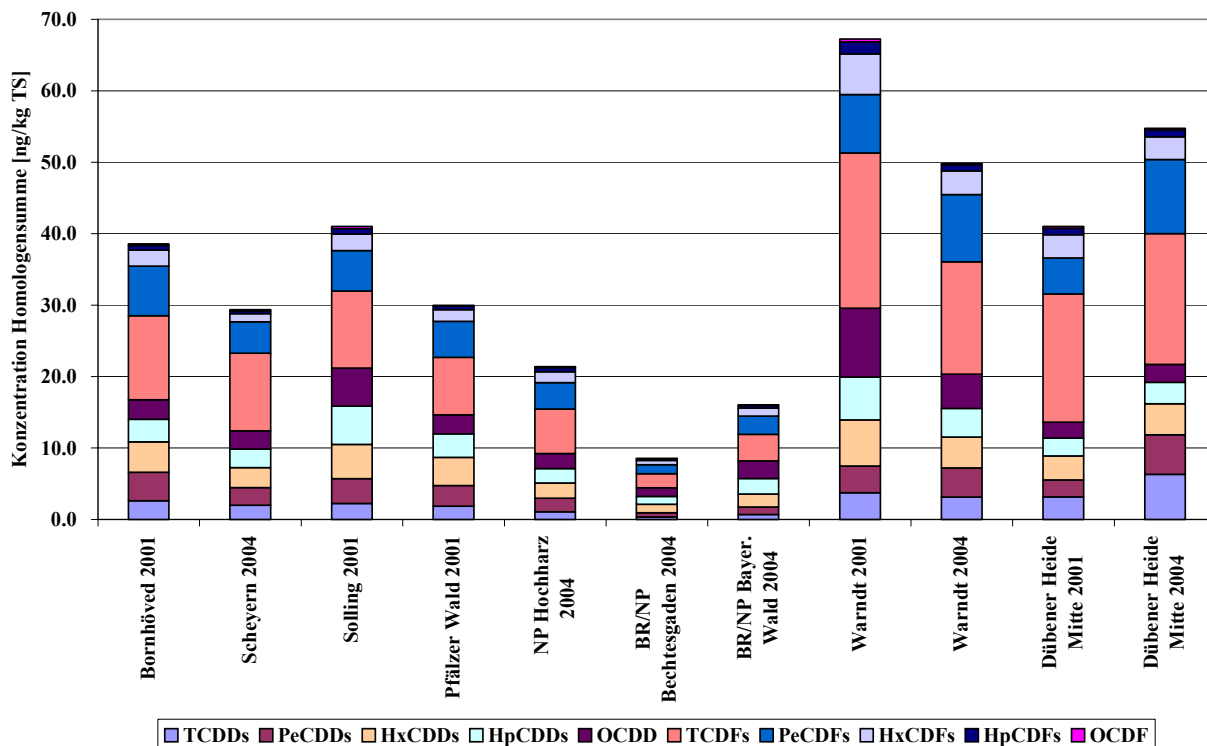


Abb. 17: PCDD/PCDF-Homologensummen in Fichtentrieben [ng/kg TS] der Hintergrundstationen aus den Jahren 2001 bzw. 2004 im Vergleich zu den WHO-TEQ-Gehalten in den Fichten- bzw. Kieferntrieben aus Warndt bzw. Dübener Heide Mitte aus diesen Jahren

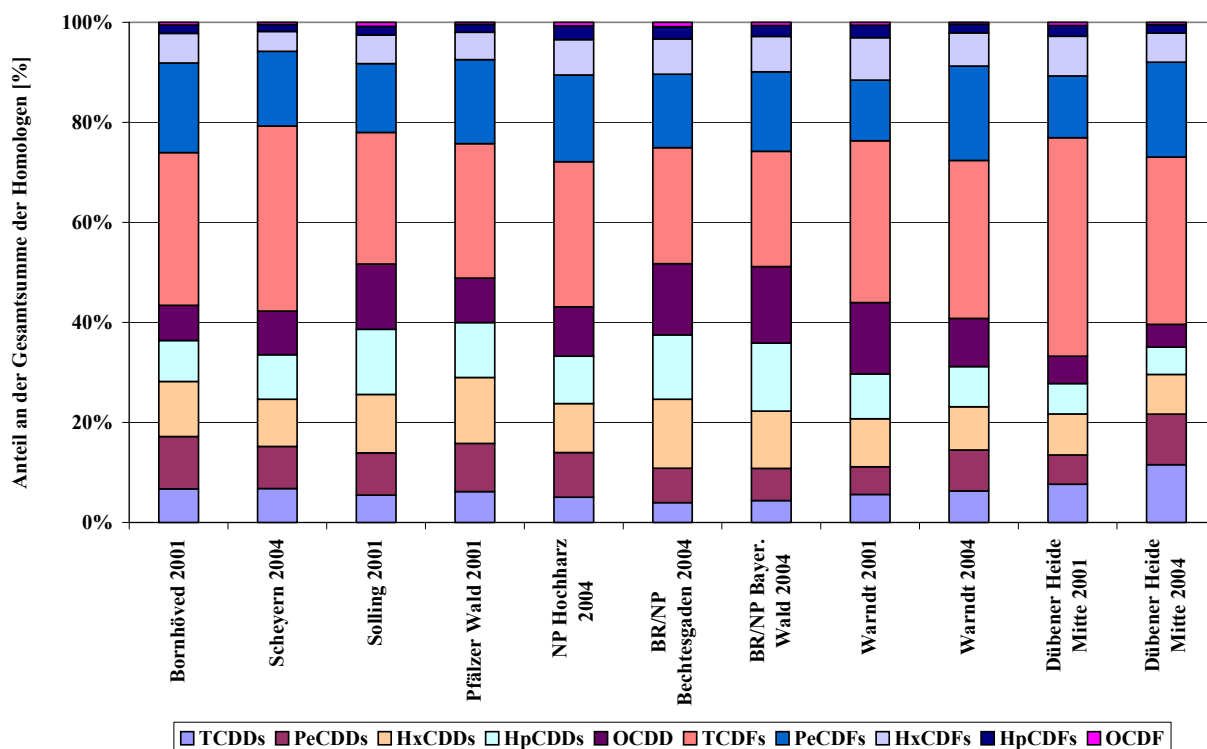


Abb. 18: Anteile der einzelnen Homologensummen an der PCDD/PCDF-Gesamtkonzentration [%] in Fichtentrieben der Hintergrundstationen aus den Jahren 2001 bzw. 2004 im Vergleich zu den Anteilen in den Fichten- bzw. Kieferntrieben aus Warndt bzw. Dübener Heide Mitte aus diesen Jahren

2.2.2 PCB

Indikator-PCB

Die Konzentrationen der sechs PCB-Indikatorkongenere lagen in den untersuchten Proben zwischen 0.58 und 2.0 µg/kg TS und damit etwas niedriger bzw. ähnlich wie in den Verdichtungsräumen Warndt und Dübener Heide Mitte von 1997 bis 2004. Wie bei den Dioxinen/Furanen wurden die niedrigsten Werte in den drei Proben aus dem Nationalpark Berchtesgaden gefunden (0.58–0.69 µg/kg TS). Die höchsten Gehalte wurden in den beiden Proben aus dem Jahr 2001 von Solling und Bornhöved (2.0 und 1.5 µg/kg TS) gemessen. Insgesamt waren die Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Standorten geringer als bei den PCDD/PCDF.

Die Kongenerenverteilung ist an allen Standorten sehr ähnlich und entspricht der in den Proben von Warndt. Das PCB 153 dominiert in allen Proben, gefolgt von PCB 138 und PCB 101 (s. Abb. 19).

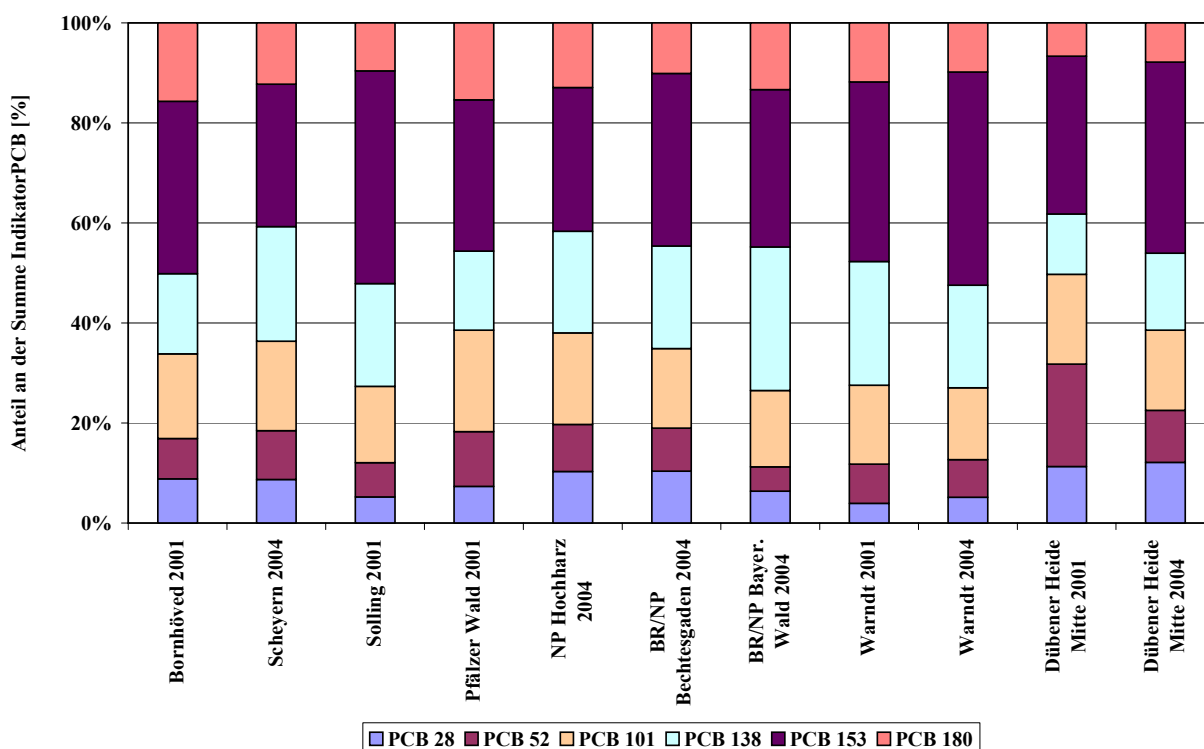


Abb. 19: Anteile der einzelnen Indikator-PCB an deren Summe [%] in Fichtentrieben der Hintergrundstationen aus den Jahren 2001 bzw. 2004 im Vergleich zu den Anteilen in den Fichten- bzw. Kieferntrieben aus Warndt bzw. Dübener Heide Mitte aus diesen Jahren

Dioxinähnliche PCB

Die Gesamtkonzentration der acht mono-ortho substituierten dioxinähnlichen PCB lag in den untersuchten Fichtentrieben zwischen 0.091 und 0.25 µg/kg TS und damit niedriger bzw. ähnlich wie in den Verdichtungsräumen Warndt und Dübener Heide Mitte von 1997 bis 2004. Wie bei den Dioxinen/Furanen und Indikator-PCB wurden die niedrigsten Werte in den drei Proben aus dem Nationalpark Berchtesgaden gefunden (0.091–0.11 µg/kg TS). Alle anderen Standorte unterscheiden sich nur wenig in

den Konzentrationen; die Unterschiede zwischen den Standorten sind nicht größer als innerhalb der Proben eines Standortes von aufeinander folgenden Jahren. Ebenso wie in den Verdichtungsräumen Warndt und Dübener Heide Mitte dominiert in allen Proben der Hintergrundstandorte das Kongener PCB 118 mit über 50 % Anteil.

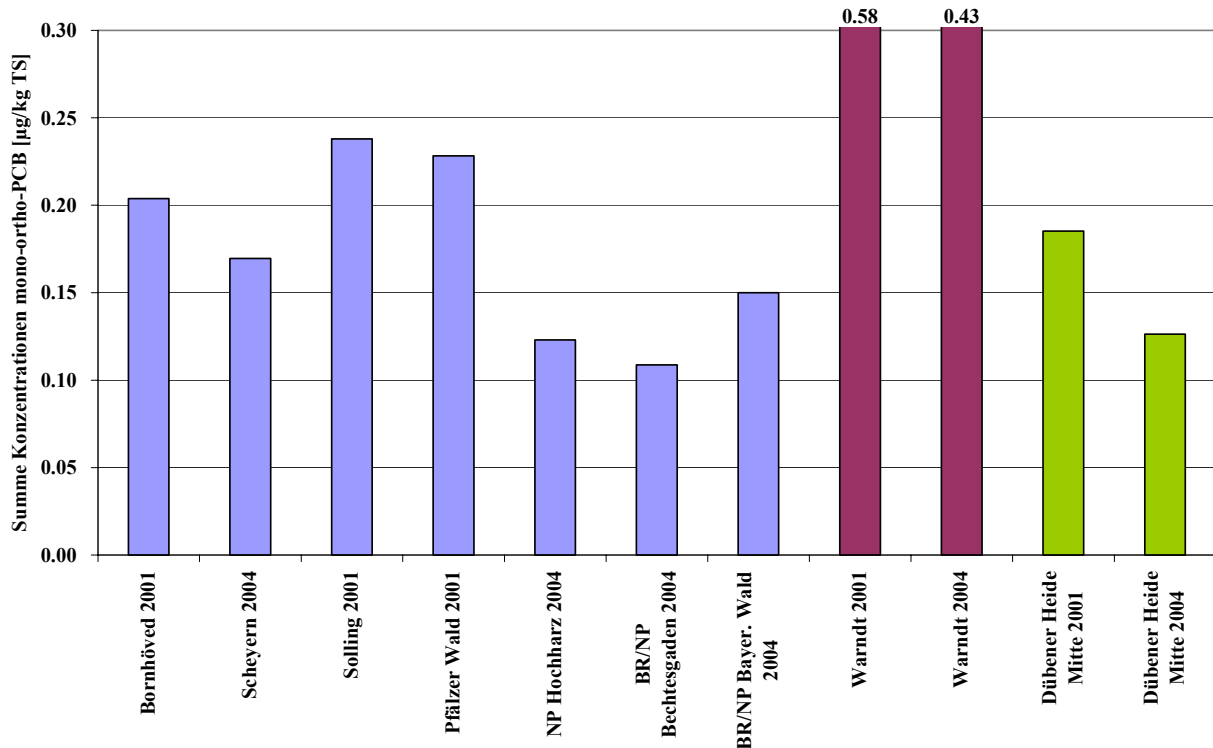


Abb. 20: Summe der Konzentrationen der mono-ortho PCB [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$] in Fichtentrieben der Hintergrundstationen aus den Jahren 2001 bzw. 2004 im Vergleich zu den Werten in den Fichten- bzw. Kieferntrieben aus Warndt bzw. Dübener Heide Mitte aus diesen Jahren

Die WHO-TEQ-Gehalte der dioxinähnlichen PCB lagen in den untersuchten Fichtentrieben zwischen 0.10 und 0.49 ng/kg TS. Die niedrigsten Werte wurden in allen drei Proben aus dem Nationalpark Berchtesgaden gefunden (0.10–0.16 ng WHO-TEQ/kg TS), die höchsten Gehalte in den beiden Proben von Solling/Sievershausen (0.49 und 0.37 ng WHO-TEQ/kg TS).

Die WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB in den Fichtentrieben aus den Hintergrundstandorten lagen somit ähnlich wie in den Proben der Verdichtungsräume Warndt und Dübener Heide Mitte von 1997 bis 2004.

Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ (PCDD/ PCDF + PCB) liegt zwischen 21 und 64 % (s. Tab. 17 bis Tab. 19). Es gibt zwischen den einzelnen Hintergrundstandorten z.T. deutliche Unterschiede. In den Fichtentrieben von Bornhöved/Belauer See, Pfälzer Wald/Moosbachtal und Nationalpark Hochharz liegt der TEQ-Beitrag der PCB zwischen 21 und 34 % und damit ähnlich wie in den Proben des Verdichtungsraumes Warndt. In den Proben von Solling/ Sievershausen, Nationalpark Berchtesgaden und Nationalpark Bayerischer Wald haben die dioxinähnlichen PCB mit 42–64 % hingegen einen ähnlich hohen Beitrag zum Gesamt-TEQ wie die PCDD/PCDF.

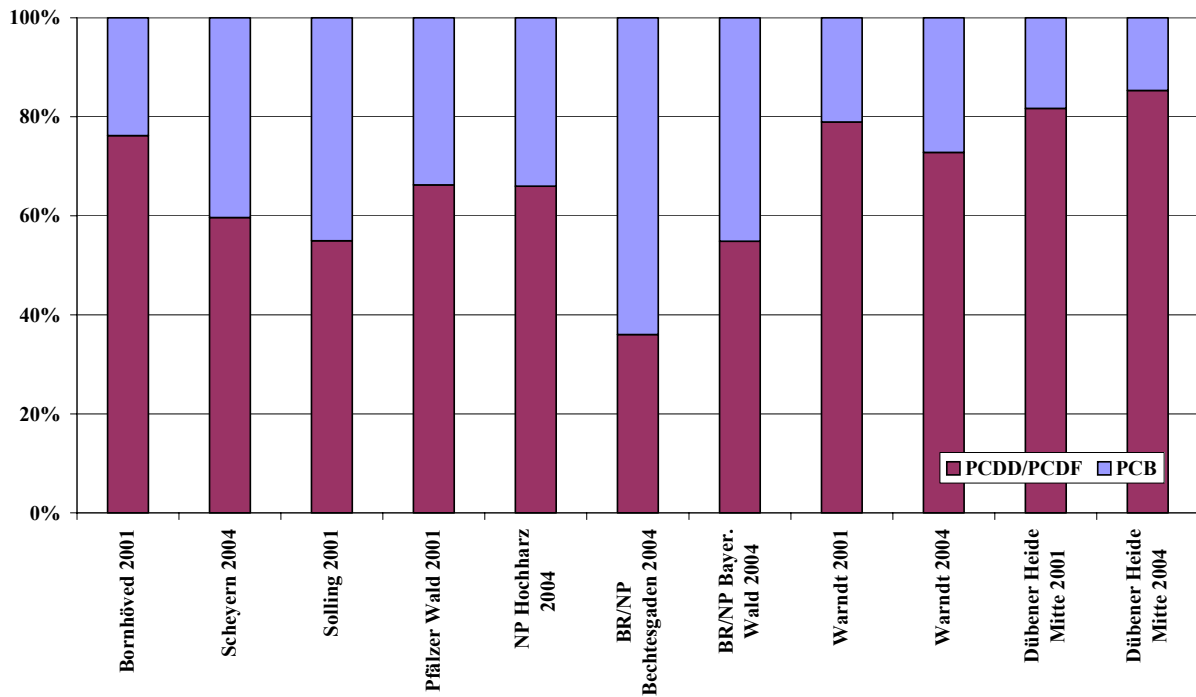


Abb. 21: Anteile der dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt WHO-TEQ [%] in Fichtentrieben der Hintergrundstationen aus den Jahren 2001 bzw. 2004 im Vergleich zu den Werten in den Fichten- bzw. Kieferntrieben aus Warndt bzw. Dübener Heide Mitte aus diesen Jahren

Das non-ortho substituierte PCB 126 hat in den Proben aller untersuchten Hintergrundstandorte mit 83–93 % bei weitem den größten Anteil am PCB-TEQ (s. Tab. 17 bis Tab. 19). Der Beitrag zum PCB-TEQ ist höher als in den Proben aus dem Verdichtungsraum Warndt.

2.3 Diskussion und Ausblick

PCDD/PCDF

Die durchgeführten Analysen von Fichten- bzw. Kieferntrieben von jeweils einem Verdichtungsraum im Westen (Warndt) und Osten Deutschlands (Dübener Heide Mitte) zeigen deutlich, dass von etwa 1985 bis 1997 die atmosphärische Belastung mit chlorierten Dioxinen und Furanen um etwa 75 % (Warndt) bzw. ca. 40 % (Dübener Heide Mitte, zwischen 1991 und 1995) zurückgegangen ist. Von 1997 bis 2004 blieben die Konzentrationen an beiden Standorten allerdings nahezu unverändert. Die z.T. gemessenen Unterschiede zwischen einzelnen Jahren ab 1997 lassen keinen klaren zeitlichen Trend erkennen und liegen innerhalb der analytischen Ergebnisunsicherheit von ca. 25 % bezogen auf die Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ).

Die Untersuchungen von Fichtentrieben von sieben ländlichen Hintergrundstandorten zwischen 2000 und 2004 lassen ebenfalls keinen zeitlichen Trend an einzelnen Standorten erkennen. Die PCDD/PCDF-Konzentrationen sind mit einer Ausnahme niedriger als in den Proben aus den beiden Verdichtungsräumen.

Ein im Ausmaß und Zeitraum vergleichbarer Rückgang der Dioxinbelastung wurde auch in einem langjährigen Monitoringprogramm des Bayerischen LfU in Fichtennadeln sowie standardisierten Weidelgras- und Grünkohlkulturen gefunden (Faus-Keßler 2004, Bayer. Landesamt für Umweltschutz 2003). Die Untersuchungen des LfU belegen zudem einen jahreszeitabhängigen Gradienten: Im Vergleich zur Herbstbeprobung lässt die Untersuchung von im Frühjahr beprobten Fichtentrieben an allen Standorten etwa zweifach höhere PCDD/PCDF-Gehalte als Folge der vergangenen Heizperiode sowie des längeren Expositionszeitraumes erkennen.

Die Homologenprofile der PCDD/PCDF waren in allen untersuchten Proben sehr ähnlich. Sehr ähnliche Profile mit einer Dominanz der Tetra- und PentaCDF wurden in Deutschland auch in Gräsern von Hintergrundstandorten gefunden (BMU 2002). Die Profile in Außenluft sind hinsichtlich der PCDF ähnlich, allerdings findet sich dort ein deutlich höherer Anteil der HeptaCDD und des OCDD (BMU 2002). Dieser Unterschied beruht sehr wahrscheinlich darauf, dass die hochchlorierten Dioxine und Furane aufgrund ihres sehr geringen Dampfdruckes auch während der Wachstumsperiode überwiegend an Partikeln gebunden sind (Hippelein et al. 1996) und diese Partikel von der Nadel- bzw. Blattoberfläche durch den Niederschlag zu einem erheblichen Teil wieder abgewaschen werden.

PCB

Bei den PCB zeigte sich sowohl für die sechs Indikatorkongenere als auch für die dioxinähnlichen PCB nach WHO von 1985 bis 1997 am Standort Warndt ein deutlicher Rückgang um 75 %, also ähnlich stark wie bei den Dioxinen/Furanen. Nach 1997 blieben die PCB-Konzentrationen praktisch unverändert.

Am Standort Dübener Heide Mitte wurde in Kieferntrieben für die sechs Indikatorkongenere wie für die dioxinähnlichen PCB von 1995 bis 2002 ein Rückgang der Konzentrationen von etwa 60 % festgestellt. Zwischen 1991 und 1995 und von 2002 bis 2004 war kein Trend erkennbar.

In allen untersuchten Fichtentrieben sämtlicher Standorte haben die dioxinähnlichen PCB einen relevanten Beitrag zum Gesamt-WHO-TEQ (PCDD/PCDF + PCB). In den Proben aus dem Verdichtungsraum Warndt lag der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zwischen 21 und 39 % und damit vergleichbar mit den Fichtentrieben von vier Hintergrundstandorten. In den Proben aus Solling/Sievershausen, Nationalpark Berchtesgaden und Nationalpark Bayerischer Wald war der TEQ-Beitrag der PCB sogar höher und entsprach in etwa dem TEQ-Wert der PCDD/PCDF.

In sämtlichen Fichtentrieben hatte das non-ortho-substituierte PCB 126 aufgrund seines hohen TEF-Wertes von 0.1 den bei weitem höchsten Beitrag zum PCB-TEQ. Er lag in den Proben aus Warndt im Mittel bei 84 % und in den Proben der Hintergrundstandorte stets über 80 %.

Relevante Beiträge der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ und der dominierende Beitrag des PCB 126 zum TEQ-Wert der dioxinähnlichen PCB wurden auch in verschiedenen anderen Umweltmatrices, u.a. in Weidelgras- und Grünkohlproben gefunden (Kerst et al. 2003; Kerst & Körner 2003).

In den Kieferntrieben von der Dübener Heide war der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ mit 15-28 % niedriger als in den Fichtentrieben der verschiedenen Standorte. Der Beitrag des PCB 126 zum PCB-TEQ war mit 85–90 % etwas höher als in den Fichtentrieben.

Ausblick

Wie die durchgeführte Studie zeigt, ist das Monitoring des atmosphärischen Eintrages von Dioxinen/Furanen und PCB incl. der dioxinähnlichen PCB durch die Untersuchung von Indikatorpflanzen wie z.B. Fichtentrieben an ausgewählten Standorten ein geeignetes Instrument, um zeitliche Trends der Umweltbelastung mit diesen Schadstoffen zu erkennen und damit den Erfolg oder Misserfolg von Maßnahmen zur Absenkung der Umweltbelastung zu belegen. Die Untersuchungen zeigen einen starken Rückgang der atmosphärischen Umweltbelastung mit PCB und PCDD/PCDF im Westen wie im Osten Deutschlands von 1985 bis 1997 um bis zu 75 %. Seit 1997 bleibt das Konzentrationsniveau dieser Schadstoffe in etwa konstant. Allerdings muss aus Gründen des vorsorgenden Umwelt- und Gesundheitsschutzes die Belastung der Umwelt und der Lebensmittel mit PCB und Dioxinen/Furanen weiter reduziert werden (Kommission 2001).

3 Literatur

Alcock RE, Behnisch PA, Jones KC, Hagenmaier H (1998): Dioxin-like PCBs in the environment – human exposure and the significance of sources. *Chemosphere* **37**, 1457-1472

Bahner S, Kerst M, Körner W (2003): Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern, Zwischenbericht zum FuE-Projekt Nr. 7050

Bayer. Landesamt für Umweltschutz (2003), Immissionsökologischer Bericht 2000-2001

BMU - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 2002: DIOXINE aus Deutschland - ed. 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine (4th report of the Government/Länder working group on dioxins), Berlin, ISBN-3-00-009326-5 also available in english www.umweltbundesamt.de

DIN EN 12766-1: Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten, Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB-Congeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD), November 2000

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

Dumler-Gradl R, Thoma H, Köhler J, Peichl L, Vierle O (1993): PCDD/F-concentration in chimney soot and ash from wood combustion in house-heating systems and PCDD/F-concentration in spruce-needles, DIOXIN '93, 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Vienna September 1993

Faus-Keßler T (2004, noch unveröffentlicht): Dioxinmessungen in Standortfichten, Statistische Analyse der Messdaten des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Umweltgenetik

Fiedler, H, Rotter H, Peichl L, Knetsch G, Basler A (2000): Concentration of PCDD/PCDF in Atmospheric Samples in Germany. *Organohalogen Compd.* **45**, 264-268

Fiedler H, Rappolder M, Knetsch G, Basler A (2002): The German DIOXIN Database: PCDD/PCDF Concentrations in the Environment – Spatial and Temporal Trends. *Organohalogen Compd.* **57**, 37-40

Hiester E, Bruckmann P, Böhm R, Eynck P, Gerlach A, Mülder W, Ristow H (1997): Pronounced Decrease of PCDD/PCDF Burden in Ambient Air. *Chemosphere*, **34**, 1231-1243

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

Kerst M, Waller U, Peichl L, Bittl T, Reifenhäuser W, Körner W (2003): Dioxin-like PCB in environmental samples in southern Germany. *Fres. Environ. Bull.* **12**, 511-516.

Kerst M, Körner W (2003): Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren, Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7000. www.bayern.de/lfu/

Köhler J, Wäber M, Peichl L (1994): Dauerbeobachtung von Schadstoffwirkungen in Bayern: Bioindikation an drei Stationen mit Hintergrundbelastung. ECOINFORMA '94, Wien, Bd. 5, 59-70

Köhler J, Peichl L, Dumler-Gradl R, Thoma H, Vierle O (1995): Monitoring of PCDD/F-levels with bioindicator plants, DIOXIN' 95, Edmonton, In: Organohalogen Compounds **24**, 205-208

Köhler J, Peichl L (1996): Monitoring of PCDD/F with kale. DIOXIN '96, Amsterdam, 16th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. In: Organohalogen Compounds **28**, 224

Knetsch, G, Basler A, Büchen M (2000): The German Dioxin Database – Application in Trend Monitoring of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Furans in the Environment. Organohalogen Compd. **46**, 31-34

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

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

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

Umweltbundesamt (Ed.) German Environmental Specimen Bank (1996): Standard Operating Procedures for Sampling, Transport, Storage, and Chemical Characterization of Environmental Specimens and Human Organ Specimens (in German), Erich Schmidt Verlag, Berlin

Umweltbundesamt (2001): Daten zur Umwelt 2000. Umweltbundesamt (Hrsg.). Erich Schmidt Verlag, Berlin, ISBN 3-503-05973-3.

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

VDI 3957 Blatt 2 (2003): Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) – Verfahren der standardisierten Graskultur

VDI 3957 Blatt 3 (2000): Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) – Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl (Immissionsbelastung)

Wäber M, Köhler J, Peichl L (1996): Polychlorinated biphenyl (PCB) contents in curly kale cultures in the conurbation of Munich, Germany. DIOXIN '96, Amsterdam, In: Organohalogen Compounds **28**, 344

Danksagung

Wir danken Frau Büker, Frau Fischer, Frau Kotnig, Frau Krischke, Frau Rössler und Frau Veit für die Aufarbeitung der Proben und Frau Lachenmair für die Durchführung und Auswertung der GC/HRMS-Messungen der PCB.

Herrn Dr. Wegenke, Herrn Nittka und Herrn Frieß vom Referat PS3 Umweltqualität des Bayer. LfU sei herzlich für die Mitwirkung bei der Erstellung des Berichtes gedankt.

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

Anhang: Konzentrationen der PCDD/F und PCB in Fichten- und Kieferntrieben

Tab. 5:	PCDD/F in Fichtentrieben, Warndt 1985–1995	36
Tab. 6:	PCDD/F in Fichtentrieben, Warndt, 1997-2004	37
Tab. 7:	PCDD/F in Kieferntrieben, Dübener Heide, 1991-1999.....	38
Tab. 8:	PCDD/F in Kieferntrieben, Dübener Heide 2000-2004.....	39
Tab. 9:	PCB in Fichtentrieben, Warndt 1985-1995	40
Tab. 10:	PCB in Fichtentrieben, Warndt 1997-2003	41
Tab. 11:	PCB in Kieferntrieben, Dübener Heide, 1991-1999.....	42
Tab. 12:	PCB in Kieferntrieben, Dübener Heide, 2000-2004.....	43
Tab. 13:	PCDD/PCDF in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004	44
Tab. 14:	PCDD/PCDF in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004	45
Tab. 15:	PCDD/PCDF in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004	46
Tab. 16:	PCDD/PCDF in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004	47
Tab. 17:	PCB in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004	48
Tab. 18:	PCB in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004	49
Tab. 19:	PCB in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004	50
Tab. 20:	PCB in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004	51

Tab. 5: PCDD/PCDF in Fichtentrieben, Warndt 1985–1995

(* Bei den Proben Nr. 8-12 wurden die ersten Signale der PeCDD/F aufgrund von Retentionszeitverschiebungen nicht detektiert, wodurch sich in den Homologensummen Minderbefunde ergeben)

Jahr	1985	1987	1989	1991	1993	1995
Probe	030145_3	030145_4	030145_5	030145_6	030145_7	030145_8
Konzentration	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]
2378-TCDD	0.21	0.14	0.13	0.15	0.13	<0.06
12378-PeCDD	0.70	0.55	0.88	0.63	0.68	0.41
123478-HxCDD	0.68	0.45	0.51	0.51	0.48	0.31
123678-HxCDD	0.92	1.01	1.47	1.18	1.09	0.58
123789-HxCDD	0.85	0.70	1.02	0.88	0.58	0.45
1234678-HpCDD	9.02	6.70	10.5	8.16	6.29	3.77
OCDD	22.4	18.5	24.3	22.0	12.4	8.20
2378-TCDF	5.35	3.23	3.67	3.51	3.00	1.56
12378-PeCDF	2.33	1.54	1.84	1.58	1.74	0.93
23478-PeCDF	3.14	1.77	2.34	1.92	2.17	1.12
123478-HxCDF	1.77	1.07	1.69	1.18	1.39	0.73
123678-HxCDF	1.80	1.01	1.60	1.32	1.40	0.81
123789-HxCDF	<0.14	<0.10	<0.16	<0.11	<0.16	<0.13
234678-HxCDF	1.71	1.01	1.65	1.26	1.41	0.94
1234678-HpCDF	4.76	2.63	4.96	3.59	3.55	2.11
1234789-HpCDF	0.29	<0.27	0.30	0.23	<0.24	0.13
OCDF	1.35	0.95	1.83	1.32	1.20	0.63
I-TEQ	3.72	2.34	3.18	2.63	2.69	1.42
I-TEQ (mit halber NG)	3.72	2.34	3.18	2.63	2.69	1.43
WHO-TEQ	4.05	2.60	3.59	2.93	3.01	1.62
WHO-TEQ (mit halber NG)	4.05	2.60	3.60	2.93	3.02	1.63
Total native TCDD	12.7	10.7	15.1	10.7	10.5	5.72
Total native PeCDD*	14.8	12.1	20.9	16.3	15.4	7.87
Total native HxCDD	17.6	14.5	23.6	17.3	16.2	10.6
Total native HpCDD	17.9	14.7	23.0	16.8	13.8	8.90
OCDD	22.4	18.5	24.3	22.0	12.4	8.20
Total native TCDF	80.1	54.4	59.2	56.9	50.1	24.7
Total native PeCDF*	31.4	22.6	25.3	23.0	24.3	9.27
Total native HxCDF	15.5	10.2	15.2	12.0	13.5	8.80
Total native HpCDF	6.26	3.72	6.61	4.97	4.70	2.86
OCDF	1.35	0.95	1.83	1.32	1.20	0.63

Tab. 6: PCDD/PCDF in Fichtentrieben, Warndt, 1997-2004

(* Bei den Proben Nr. 8-12 wurden die ersten Signale der PeCDD/F aufgrund von Retentionszeitverschiebungen nicht detektiert, wodurch sich in den Homologensummen Minderbefunde ergeben)

Jahr	1997	1999	2001	2002	2003	2004
Probe	030145_9	030145_10	030145_11	030145_12	030145_13	040089_17
Konzentration	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]
2378-TCDD	0.05	<0.10	0.10	0.04	<0.04	0.05
12378-PeCDD	0.24	0.21	0.26	0.17	0.19	0.20
123478-HxCDD	<0.19	<0.49	<0.32	<0.17	<0.31	0.14
123678-HxCDD	0.34	<0.58	0.34	0.21	<0.28	0.28
123789-HxCDD	0.28	<0.49	<0.26	0.22	<0.28	0.19
1234678-HpCDD	2.32	2.61	2.52	1.70	1.51	1.69
OCDD	5.83	5.66	9.61	2.95	2.92	4.80
2378-TCDF	1.30	0.98	1.43	1.16	1.06	1.14
12378-PeCDF	0.68	0.66	0.83	0.54	0.38	0.54
23478-PeCDF	0.83	0.89	1.04	0.88	0.63	0.74
123478-HxCDF	0.46	0.53	0.53	0.40	0.31	0.37
123678-HxCDF	0.59	0.60	0.55	0.29	0.29	0.36
123789-HxCDF	<0.08	<0.13	<0.09	<0.05	<0.09	<0.05
234678-HxCDF	0.51	0.51	0.48	0.36	0.31	0.32
1234678-HpCDF	1.32	1.04	1.12	0.65	0.66	0.62
1234789-HpCDF	<0.15	<0.26	<0.18	<0.14	<0.17	<0.20
OCDF	0.42	0.48	0.40	0.21	0.15	0.18
I-TEQ	1.01	0.89	1.17	0.88	0.65	0.85
I-TEQ (mit halber NG)	1.02	0.93	1.19	0.89	0.67	0.85
WHO-TEQ	1.12	0.98	1.30	0.96	0.74	0.94
WHO-TEQ (mit halber NG)	1.13	1.03	1.31	0.97	0.76	0.95
Total native TCDD	3.39	3.59	3.75	2.31	3.10	3.14
Total native PeCDD*	3.62	4.33	3.74	2.57	4.87	4.08
Total native HxCDD	6.69	7.73	6.46	4.61	4.10	4.31
Total native HpCDD	5.62	5.92	6.00	4.04	3.66	4.00
OCDD	5.83	5.66	9.61	2.95	2.92	4.80
Total native TCDF	18.5	17.9	21.7	14.3	14.9	15.7
Total native PeCDF*	6.11	6.95	8.16	4.76	6.47	9.43
Total native HxCDF	4.98	5.86	5.71	3.35	3.10	3.29
Total native HpCDF	1.84	1.72	1.67	1.02	0.99	0.88
OCDF	0.42	0.48	0.40	0.21	0.15	0.18

Tab. 7: PCDD/PCDF in Kieferntrieben, Dübener Heide, 1991-1999

(* Bei den Proben Nr. 17-22 wurden die ersten Signale der PeCDD/F aufgrund von Retentionszeitverschiebungen nicht detektiert, wodurch sich in den Homologensummen Minderbefunde ergeben)

Jahr	1991	1993	1995	1997	1999
Probe	030145_14	030145_15	030145_16	030145_17	030145_18
Konzentration	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]
2378-TCDD	0.15	0.07	0.11	0.04	0.05
12378-PeCDD	0.38	0.26	<0.21	0.25	0.20
123478-HxCDD	0.24	0.21	<0.16	0.09	0.17
123678-HxCDD	0.45	0.35	0.28	0.24	0.33
123789-HxCDD	0.28	0.27	0.20	0.13	0.25
1234678-HpCDD	2.83	2.54	1.78	1.59	2.16
OCDD	9.80	6.44	4.37	3.29	5.31
2378-TCDF	2.28	2.44	1.62	2.10	1.56
12378-PeCDF	1.32	1.35	1.03	0.73	1.00
23478-PeCDF	1.34	1.41	1.05	0.59	0.90
123478-HxCDF	1.02	0.97	0.79	0.42	0.56
123678-HxCDF	0.88	0.88	0.45	0.54	0.55
123789-HxCDF	<0.19	<0.19	<0.22	<0.08	<0.07
234678-HxCDF	0.73	0.80	0.64	0.32	0.46
1234678-HpCDF	2.00	2.14	1.82	0.96	1.05
1234789-HpCDF	<0.27	<0.24	<0.34	<0.22	<0.08
OCDF	1.68	1.30	0.92	0.35	0.36
I-TEQ	1.72	1.62	1.13	0.91	1.07
I-TEQ (mit halber NG)	1.73	1.62	1.20	0.91	1.07
WHO-TEQ	1.90	1.74	1.12	1.04	1.17
WHO-TEQ (mit halber NG)	1.91	1.74	1.13	1.04	1.17
Total native TCDD	11.0	5.30	4.55	3.77	3.77
Total native PeCDD*	7.67	6.44	5.06	2.62	3.26
Total native HxCDD	6.97	5.67	5.36	4.15	5.44
Total native HpCDD	5.97	5.77	4.47	4.02	5.13
OCDD	9.80	6.44	4.37	3.29	5.31
Total native TCDF	47.4	38.6	24.8	22.7	22.6
Total native PeCDF*	17.1	15.6	11.9	5.47	6.65
Total native HxCDF	8.13	8.56	5.49	4.13	4.92
Total native HpCDF	3.06	3.04	2.47	1.23	1.41
OCDF	1.68	1.30	0.92	0.35	0.36

Tab. 8: PCDD/PCDF in Kieferntrieben, Dübener Heide 2000-2004

(* Bei den Proben Nr. 17-22 wurden die ersten Signale der PeCDD/F aufgrund von Retentionszeitverschiebungen nicht detektiert, wodurch sich in den Homologensummen Minderbefunde ergeben)

Jahr	2000	2001	2002	2003	2004
Probe	030145_19	030145_20	030145_21	030145_22	040089_18
Konzentration	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]
2378-TCDD	0.06	0.07	<0.04	0.06	0.05
12378-PeCDD	0.19	0.17	0.12	0.21	0.15
123478-HxCDD	<0.17	<0.13	<0.18	0.25	0.10
123678-HxCDD	0.21	0.18	0.24	0.33	0.19
123789-HxCDD	0.25	0.15	0.20	0.24	0.12
1234678-HpCDD	1.82	1.11	1.40	2.94	1.24
OCDD	4.07	2.25	2.91	8.89	2.51
2378-TCDF	0.85	1.02	0.72	1.10	0.97
12378-PeCDF	0.54	0.61	0.43	0.94	0.63
23478-PeCDF	0.62	0.70	0.52	0.90	0.67
123478-HxCDF	0.38	0.38	0.31	0.74	0.43
123678-HxCDF	0.40	0.38	0.31	0.57	0.45
123789-HxCDF	<0.06	<0.06	<0.05	<0.07	<0.04
234678-HxCDF	0.34	0.30	0.25	0.44	0.38
1234678-HpCDF	0.80	0.67	0.66	1.14	0.72
1234789-HpCDF	<0.11	<0.23	<0.29	<0.24	<0.11
OCDF	0.29	0.25	0.31	0.44	0.25
I-TEQ	0.77	0.79	0.57	1.08	0.78
I-TEQ (mit halber NG)	0.77	0.79	0.58	1.08	0.78
WHO-TEQ	0.86	0.87	0.63	1.17	0.85
WHO-TEQ (mit halber NG)	0.86	0.87	0.64	1.17	0.85
Total native TCDD	4.22	3.15	2.71	4.60	6.32
Total native PeCDD*	2.88	2.40	2.38	3.43	5.54
Total native HxCDD	4.60	3.36	4.03	5.33	4.34
Total native HpCDD	4.24	2.48	3.36	6.90	2.99
OCDD	4.07	2.25	2.91	8.89	2.51
Total native TCDF	15.9	17.9	12.5	24.0	18.3
Total native PeCDF*	4.41	5.06	3.70	6.83	10.4
Total native HxCDF	3.49	3.25	2.70	5.27	3.17
Total native HpCDF	1.08	0.90	0.89	1.51	0.94
OCDF	0.29	0.25	0.31	0.44	0.25

Tab. 9: PCB in Fichtentrieben, Warndt 1985-1995

Jahr	1985	1987	1989	1991	1993	1995
Probe	040163_18	040163_19	040163_20	040163_21	040163_23	040163_24
Konzentration	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
di-ortho PCB						
PCB 28	0.164	0.072	0.293	0.233	0.339	0.241
PCB 52	1.13	0.80	0.70	0.57	0.45	0.36
PCB 101	1.84	1.36	1.12	0.91	0.68	0.57
PCB 138	1.74	1.30	0.98	1.05	0.70	0.60
PCB 153	3.84	2.84	2.27	2.18	1.28	1.03
PCB 180	0.92	0.72	0.66	0.53	0.48	0.34
Summe Indikator-PCB	9.64	7.19	6.03	5.47	3.93	3.14
Mono-ortho PCB						
PCB105	0.530	0.376	0.270	0.270	0.226	0.137
PCB114	0.025	0.018	0.022	0.017	0.011	0.0052
PCB118	1.08	0.948	0.719	0.623	0.535	0.345
PCB123	0.155	0.100	0.075	0.078	0.060	0.040
PCB156	0.165	0.090	0.094	0.087	0.081	0.062
PCB157	0.029	0.025	0.024	0.021	0.018	0.014
PCB167	0.063	0.066	0.058	0.044	0.045	0.025
PCB189	0.017	0.011	0.0032	0.0043	0.0085	0.0043
Summe mono-ortho-PCB	2.07	1.63	1.27	1.14	0.984	0.633
non-ortho PCB						
PCB77	0.171	0.0643	0.0738	0.0843	0.0368	0.0178
PCB81	0.0070	0.0021	0.0042	0.0033	0.0031	0.0017
PCB126	0.0158	0.0142	0.0128	0.0111	0.0068	0.0056
PCB169	0.0012	0.0012	0.0016	0.0014	0.0019	0.0006
PCB-TEQ nach WHO	0.00190	0.00165	0.00148	0.00129	0.00084	0.00066
PCB-TEQ (mit halber NG)	0.00190	0.00165	0.00148	0.00129	0.00084	0.00066
% PCB126 vom PCB-TEQ	83	86	86	86	81	85
PCB-WHO-TEQ [ng/kg TS]	1.90	1.65	1.48	1.29	0.84	0.66
PCDD/F-WHO-TEQ	4.05	2.60	3.59	2.93	3.01	1.62
Gesamt-WHO-TEQ	5.95	4.24	5.07	4.22	3.86	2.27
PCB-TEQ in % Gesamt-TEQ	32	39	29	31	22	29

Tab. 10: PCB in Fichtentrieben, Warndt 1997-2004

Jahr	1997	1999	2001	2002	2003	2004 (MW)
Probe	040163_25	040163_26	040163_3	040163_6*	040163_7*	
Konzentration	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
di-ortho PCB						
PCB 28	0.235	0.244	0.093	0.123	0.061	0.114
PCB 52	0.289	0.293	0.186	0.185	0.137	0.168
PCB 101	0.402	0.387	0.373	0.378	0.332	0.321
PCB 138	0.450	0.399	0.588	0.477	0.465	0.458
PCB 153	0.721	0.710	0.851	1.02	0.813	0.952
PCB 180	0.272	0.283	0.280	0.255	0.174	0.219
Summe Indikator-PCB	2.37	2.32	2.37	2.44	1.98	2.23
mono-ortho PCB						
PCB105	0.111	0.128	0.143	0.105	0.087	0.096
PCB114	0.0038	0.0051	0.0070	<0.0055	0.0055	0.0040
PCB118	0.246	0.248	0.319	0.345	0.228	0.239
PCB123	0.032	0.034	0.030	0.024	0.014	0.030
PCB156	0.044	0.041	0.039	0.034	0.021	0.029
PCB157	0.0061	0.012	0.0077	0.0043	0.0034	0.0057
PCB167	0.014	0.020	0.029	0.017	0.014	0.019
PCB189	0.0060	0.0063	0.0058	<0.0037	<0.0026	0.0029
Summe mono-ortho-PCB	0.462	0.493	0.581	0.530	0.374	0.425
non-ortho PCB						
PCB77	0.0204	0.0170	0.0380	<0.0317	0.0153	0.0259
PCB81	0.0018	0.0015	0.0010	<0.016	<0.0035	0.0006
PCB126	0.0043	0.0031	0.0026	<0.0118	<0.0044	0.0029
PCB169	0.0010	0.0004	0.0005	<0.0021	<0.0018	0.0003
PCB-TEQ nach WHO	0.00051	0.00039	0.00035			0.00035
PCB-TEQ (mit halber NG)	0.00051	0.00039	0.00035			0.00035
% PCB126 vom PCB-TEQ	85	80	75			82
PCB-WHO-TEQ [ng/kg TS]	0.51	0.39	0.35			0.35
PCDD/F-WHO-TEQ	1.12	0.98	1.30	0.96	0.74	0.94
Gesamt-WHO-TEQ	1.64	1.37	1.64			1.30
PCB-TEQ in % Gesamt-TEQ	31	28	21			27

* Die Bestimmungsgrenzen der non-ortho PCB lagen so hoch, dass eine verlässliche Bestimmung des TEQ-Wertes nicht mehr möglich war.

Tab. 11: PCB in Kieferntrieben, Dübener Heide, 1991-1999

Jahr	1991	1993	1995	1997	1999
Probe	040163_11	040163_12	040163_13	040163_14	040163_15
Konzentration	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
di-ortho PCB					
PCB 28	0.216	0.218	0.421	0.339	0.264
PCB 52	0.243	0.262	0.463	0.321	0.303
PCB 101	0.393	0.392	0.445	0.362	0.480
PCB 138	0.393	0.445	0.359	0.286	0.476
PCB 153	0.716	0.867	0.690	0.468	1.17
PCB 180	0.165	0.198	0.170	0.123	0.187
Summe Indikator-PCB	2.13	2.38	2.55	1.90	2.88
mono-ortho PCB					
PCB105	0.057	0.075	0.053	0.053	0.073
PCB114	0.0055	0.0051	0.0037	0.0034	0.011
PCB118	0.235	0.256	0.197	0.182	0.327
PCB123	0.029	0.028	0.023	0.017	0.033
PCB156	0.032	0.037	0.032	0.017	0.035
PCB157	0.0057	0.0059	0.0049	0.0045	0.0049
PCB167	0.015	0.025	0.018	0.010	0.014
PCB189	<0.0044	0.0049	0.0048	0.0038	0.0023
Summe mono-ortho-PCB	0.379	0.437	0.336	0.291	0.501
non-ortho PCB					
PCB77	0.0209	0.0220	0.0158	0.0156	0.0160
PCB81	0.0012	0.0011	0.0007	0.0010	0.0006
PCB126	0.0044	0.0049	0.0038	0.0026	0.0031
PCB169	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004
PCB-TEQ nach WHO	0.00050	0.00056	0.00043	0.00029	0.00038
PCB-TEQ (mit halber NG)	0.00050	0.00056	0.00043	0.00029	0.00038
% PCB126 vom PCB-TEQ	88	88	87	90	80
PCB-WHO-TEQ [ng/kg TS]	0.50	0.56	0.43	0.29	0.38
PCDD/F-WHO-TEQ	1.90	1.74	1.12	1.04	1.17
Gesamt-WHO-TEQ	2.41	2.30	1.55	1.32	1.55
PCB-TEQ in % Gesamt-TEQ	21	24	28	22	25

Tab. 12: PCB in Kieferntrieben, Dübener Heide, 2000-2004

Jahr	2000	2001	2002*	2003*	2004 (MW)
Probe	040163_4	040163_17	040163_8	040163_9	
Konzentration	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
di-ortho PCB					
PCB 28	0.165	0.202	0.093	0.153	0.110
PCB 52	0.181	0.366	0.129	0.180	0.094
PCB 101	0.238	0.321	0.120	0.222	0.145
PCB 138	0.232	0.216	0.141	0.148	0.140
PCB 153	0.562	0.564	0.363	0.313	0.346
PCB 180	0.119	0.119	0.039	0.083	0.071
Summe Indikator-PCB	1.50	1.79	0.886	1.10	0.906
mono-ortho PCB					
PCB105	0.031	0.049	0.010	0.020	0.024
PCB114	<0.0034	<0.0020	<0.0062	<0.0045	0.0040
PCB118	0.121	0.114	0.105	0.104	0.073
PCB123	0.0062	0.0085	<0.0052	<0.0048	0.0079
PCB156	0.015	0.010	0.0037	0.0069	0.0094
PCB157	0.0031	0.0034	<0.0030	0.0024	0.0023
PCB167	0.015	<0.0071	<0.0017	0.0063	0.0052
PCB189	<0.0042	<0.0016	<0.0095	<0.0025	<0.0027
Summe mono-ortho-PCB	0.191	0.185	0.118	0.139	0.126
Non-ortho PCB					
PCB77	0.0164	0.0119	0.0040	<0.0232	0.0101
PCB81	<0.0005	0.0007	<0.0007	<0.0167	0.0004
PCB126	0.0017	0.0017	<0.0003	<0.0061	0.0013
PCB169	<0.0002	0.0004	<0.0003	<0.0019	0.0003
PCB-TEQ nach WHO	0.00020	0.00019			0.00015
PCB-TEQ (mit halber NG)	0.00020	0.00020			0.00015
% PCB126 vom PCB-TEQ	87	85			85
PCB-WHO-TEQ [ng/kg TS]	0.20	0.19			0.15
PCDD/F-WHO-TEQ	0.86	0.87	0.63	1.17	0.85
Gesamt-WHO-TEQ	1.05	1.07			1.00
PCB-TEQ in % Gesamt-TEQ	19	18			15

* Die Bestimmungsgrenzen der non-ortho PCB lagen so hoch, dass eine verlässliche Bestimmung des TEQ-Wertes nicht mehr möglich war.

Tab. 13: PCDD/PCDF in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004

Probenahmegebiet	Bornhöved / Belauer See		Oberbayer. Tertiärhügelland / Scheyern		
	2001	2003	2000	2002	2004
Jahr	2001	2003	2000	2002	2004
Probe	040089_2	040089_3	040089_4	040089_5	040089_6
Konzentration	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]
2378-TCDD	0.03	0.06	0.02	0.03	0.02
12378-PeCDD	0.15	0.24	0.09	0.09	0.10
123478-HxCDD	0.09	0.15	0.11	0.06	0.07
123678-HxCDD	0.22	0.28	0.14	0.11	0.14
123789-HxCDD	0.14	0.19	0.06	0.07	0.11
1234678-HpCDD	1.53	1.95	1.10	0.88	1.13
OCDD	2.72	4.11	2.15	1.91	2.56
2378-TCDF	0.77	0.94	0.60	0.56	0.59
12378-PeCDF	0.39	0.58	0.32	0.25	0.30
23478-PeCDF	0.50	0.68	0.34	0.31	0.27
123478-HxCDF	0.26	0.41	0.17	0.15	0.14
123678-HxCDF	0.30	0.39	0.16	0.14	0.14
123789-HxCDF	<0.03	<0.04	<0.03	<0.03	<0.03
234678-HxCDF	0.22	0.31	0.16	0.14	0.13
1234678-HpCDF	0.53	0.61	0.34	0.25	0.30
1234789-HpCDF	<0.09	<0.26	<0.13	<0.15	<0.08
OCDF	0.21	0.18	0.07	0.12	0.14
I-TEQ	0.60	0.85	0.41	0.37	0.37
I-TEQ (mit halber NG)	0.60	0.85	0.41	0.37	0.37
WHO-TEQ	0.67	0.96	0.45	0.42	0.41
WHO-TEQ (mit halber NG)	0.67	0.97	0.45	0.42	0.41
Total native TCDD	2.59	3.07	1.86	1.73	2.00
Total native PeCDD	4.03	4.63	2.47	2.45	2.46
Total native HxCDD	4.25	4.83	2.21	2.23	2.78
Total native HpCDD	3.16	4.21	2.36	2.03	2.61
OCDD	2.72	4.11	2.15	1.91	2.56
Total native TCDF	11.8	14.1	9.11	8.57	10.9
Total native PeCDF	6.93	9.50	4.85	4.19	4.39
Total native HxCDF	2.28	3.51	1.42	1.16	1.17
Total native HpCDF	0.64	0.94	0.47	0.44	0.40
OCDF	0.21	0.18	0.07	0.12	0.14

Tab. 14: PCDD/PCDF in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004

Probenahmegebiet	Solling / Sievershausen		BR/NP Berchtesgaden / Wimbachtal		
	2001	2003	2000	2002	2004
Jahr	040089_7	040089_8	040089_13	040089_14*	040089_21
Probe					
Konzentration	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]
2378-TCDD	0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.004
12378-PeCDD	0.13	0.10	0.03	0.04	0.01
123478-HxCDD	0.13	0.13	0.02	<0.03	<0.02
123678-HxCDD	0.22	0.16	0.02	0.04	0.03
123789-HxCDD	0.17	0.12	0.04	0.03	0.03
1234678-HpCDD	2.40	1.64	0.39	0.57	0.49
OCDD	5.34	3.63	0.91	1.68	1.21
2378-TCDF	0.64	0.56	0.09	0.21	0.10
12378-PeCDF	0.37	0.23	0.03	0.07	0.06
23478-PeCDF	0.43	0.34	0.08	0.07	0.08
123478-HxCDF	0.21	0.23	0.04	0.04	0.05
123678-HxCDF	0.22	0.22	0.04	0.05	0.04
123789-HxCDF	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.01
234678-HxCDF	0.24	0.22	0.03	0.04	0.03
1234678-HpCDF	0.62	0.54	0.12	0.13	0.14
1234789-HpCDF	<0.12	<0.12	<0.08	<0.12	<0.04
OCDF	0.32	0.25	0.06	<0.15	0.08
I-TEQ	0.54	0.42	0.09	0.11	0.09
I-TEQ (mit halber NG)	0.54	0.42	0.09	0.11	0.09
WHO-TEQ	0.59	0.47	0.10	0.13	0.09
WHO-TEQ (mit halber NG)	0.60	0.47	0.11	0.13	0.09
Total native TCDD	2.24	1.68	0.25	0.26	0.34
Total native PeCDD	3.48	2.82	0.49	0.64	0.59
Total native HxCDD	4.79	3.33	0.66	1.01	1.18
Total native HpCDD	5.34	3.93	0.78	1.39	1.10
OCDD	5.34	3.63	0.91	1.68	1.21
Total native TCDF	10.8	9.60	1.46	2.28	1.98
Total native PeCDF	5.66	5.21	0.97	0.84	1.26
Total native HxCDF	2.31	2.43	0.77	0.55	0.60
Total native HpCDF	0.74	0.70	0.17	0.29	0.21
OCDF	0.32	0.25	0.06	<0.15	0.08

* Bei dieser Probe können die Konzentrationen von 12378-PeCDD und 2378-TCDF aufgrund von Koelutionen erhöht sein.

Tab. 15: PCDD/PCDF in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004

Probenahmegebiet	NP Hochharz / Ob. Ilseeinzugsgebiet			Pfälzer Wald / Moosbachtal	
	2000	2002	2004	2001	2003
Jahr	2000	2002	2004	2001	2003
Probe	040089_11	040089_12	040089_19	040089_9	040089_10
Konzentration	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]
2378-TCDD	<0.22	0.02	0.02	0.02	0.02
12378-PeCDD	0.10	0.07	0.05	0.12	0.13
123478-HxCDD	0.14	<0.05	0.07	0.12	0.09
123678-HxCDD	0.16	0.13	0.08	0.24	0.19
123789-HxCDD	0.18	0.11	0.07	0.14	0.12
1234678-HpCDD	2.08	1.23	0.82	1.53	1.52
OCDD	5.39	3.03	2.11	2.68	2.62
2378-TCDF	0.75	0.53	0.43	0.52	0.59
12378-PeCDF	0.38	0.29	0.22	0.29	0.32
23478-PeCDF	0.44	0.29	0.26	0.32	0.38
123478-HxCDF	0.25	0.22	0.13	0.18	0.19
123678-HxCDF	0.28	0.20	0.15	0.20	0.23
123789-HxCDF	<0.09	<0.03	<0.01	<0.04	<0.03
234678-HxCDF	0.21	0.18	0.13	0.20	0.19
1234678-HpCDF	0.63	0.65	0.32	0.42	0.39
1234789-HpCDF	<0.12	<0.12	<0.10	<0.12	<0.09
OCDF	0.33	0.31	0.15	0.12	0.14
I-TEQ	0.52	0.37	0.31	0.44	0.47
I-TEQ (mit halber NG)	0.56	0.38	0.31	0.44	0.47
WHO-TEQ	0.57	0.41	0.33	0.50	0.53
WHO-TEQ (mit halber NG)	0.60	0.41	0.33	0.50	0.53
Total native TCDD	3.65	1.61	1.08	1.85	1.79
Total native PeCDD	3.78	2.19	1.92	2.89	2.97
Total native HxCDD	3.82	2.60	2.09	3.95	3.81
Total native HpCDD	4.94	2.81	2.03	3.28	3.13
OCDD	5.39	3.03	2.11	2.68	2.62
Total native TCDF	13.2	9.40	6.22	8.05	9.49
Total native PeCDF	6.11	4.67	3.71	5.03	5.10
Total native HxCDF	2.21	1.97	1.52	1.64	1.90
Total native HpCDF	0.87	0.75	0.58	0.48	0.46
OCDF	0.33	0.31	0.15	0.12	0.14

Tab. 16: PCDD/PCDF in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004

Probenahmegebiet	BR/NP Bayer. Wald / Markungsgraben		
	2000	2002	2004
Jahr			
Probe	040089_15	040089_16	040089_20
Konzentration	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]
2378-TCDD	0.01	<0.02	0.01
12378-PeCDD	0.07	0.06	0.02
123478-HxCDD	0.07	0.05	0.06
123678-HxCDD	0.10	0.10	0.09
123789-HxCDD	0.09	0.09	0.04
1234678-HpCDD	1.69	1.24	0.84
OCDD	5.62	3.01	2.46
2378-TCDF	0.34	0.29	0.26
12378-PeCDF	0.17	0.16	0.13
23478-PeCDF	0.21	0.19	0.20
123478-HxCDF	0.13	0.15	0.13
123678-HxCDF	0.15	0.14	0.12
123789-HxCDF	<0.07	<0.03	<0.01
234678-HxCDF	0.14	0.13	0.11
1234678-HpCDF	0.46	0.31	0.32
1234789-HpCDF	<0.10	<0.19	<0.08
OCDF	0.34	0.26	0.10
I-TEQ	0.29	0.25	0.23
I-TEQ (mit halber NG)	0.29	0.25	0.23
WHO-TEQ	0.32	0.28	0.24
WHO-TEQ (mit halber NG)	0.32	0.28	0.24
Total native TCDD	0.99	0.89	0.70
Total native PeCDD	1.43	1.70	1.03
Total native HxCDD	2.79	2.79	1.84
Total native HpCDD	3.54	2.84	2.18
OCDD	5.62	3.01	2.46
Total native TCDF	5.99	4.76	3.69
Total native PeCDF	2.95	2.94	2.55
Total native HxCDF	1.58	1.57	1.13
Total native HpCDF	0.58	0.79	0.36
OCDF	0.34	0.26	0.10

Tab. 17: PCB in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004

Probenahmegebiet	Bornhöved / Belauer See		Oberbayer. Tertiärhügelland / Scheyern		
	2001	2003	2000	2002	2004
Jahr	2001	2003	2000	2002	2004
Probe	040089_2	040089_3	040089_4	040089_5	040089_6
Konzentration	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
di-ortho PCB					
PCB 28	0.133	0.099	0.094	0.077	0.095
PCB 52	0.122	0.096	0.143	0.110	0.107
PCB 101	0.255	0.178	0.251	0.227	0.196
PCB 138	0.241	0.194	0.250	0.175	0.250
PCB 153	0.519	0.314	0.571	0.282	0.311
PCB 180	0.236	0.261	0.121	0.130	0.134
Summe Indikator-PCB	1.51	1.14	1.43	1.00	1.09
mono-ortho PCB					
PCB105	0.036	0.011	0.051	0.035	0.026
PCB114	<0.0025	<0.0058	0.0034	<0.0022	<0.0023
PCB118	0.114	0.084	0.159	0.123	0.101
PCB123	0.010	0.010	0.018	0.010	0.013
PCB156	0.025	0.023	0.010	0.011	0.014
PCB157	0.0051	0.0081	0.0024	0.0017	0.0038
PCB167	0.013	0.015	0.012	0.0046	0.0089
PCB189	<0.0033	<0.0042	<0.0041	<0.0016	0.0029
Summe mono-ortho-PCB	0.204	0.150	0.256	0.185	0.170
non-ortho PCB					
PCB77	0.0158	0.0121	0.0154	0.0116	0.0111
PCB81	0.0004	0.0005	0.0007	0.0004	0.0003
PCB126	0.0027	0.0023	0.0031	0.0022	0.0025
PCB169	0.0001	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002
PCB-TEQ nach WHO	0.00030	0.00026	0.00035	0.00025	0.00028
PCB-TEQ (mit halber NG)	0.00030	0.00026	0.00035	0.00025	0.00028
% PCB126 vom PCB-TEQ	89	89	90	89	90
PCB-WHO-TEQ [ng/kg TS]	0.30	0.26	0.35	0.25	0.28
PCDD/F-WHO-TEQ	0.67	0.97	0.45	0.42	0.41
Gesamt-WHO-TEQ	0.97	1.23	0.80	0.67	0.69
PCB-TEQ in % Gesamt-TEQ	31	21	43	37	40

Tab. 18: PCB in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004

Probenahmegebiet	Solling / Sievershausen		BR/NP Berchtesgaden / Wimbachtal		
	2001	2003	2000	2002	2004
Jahr					
Probe	040089_7	040089_8	040089_13	040089_14*	040089_21
Konzentration	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]
di-ortho PCB					
PCB 28	0.105	0.076	0.058	0.045	0.072
PCB 52	0.138	0.108	0.057	0.058	0.060
PCB 101	0.308	0.274	0.119	0.120	0.110
PCB 138	0.414	0.215	0.095	0.142	0.142
PCB 153	0.857	0.463	0.199	0.198	0.239
PCB 180	0.194	0.235	0.049	0.073	0.070
Summe Indikator-PCB	2.01	1.37	0.58	0.64	0.69
mono-ortho PCB					
PCB105	0.026	0.025	0.026	0.020	0.017
PCB114	<0.0048	<0.0104	<0.0021	0.0016	0.0021
PCB118	0.154	0.153	0.050	0.053	0.068
PCB123	0.021	0.019	0.0066	0.0092	0.0094
PCB156	0.018	0.022	0.0079	0.0052	0.0065
PCB157	<0.0036	0.0039	0.0026	0.0014	0.0013
PCB167	0.019	0.010	0.0029	0.0033	0.0037
PCB189	<0.0085	<0.0057	<0.0019	<0.0009	0.0014
Summe mono-ortho-PCB	0.238	0.231	0.095	0.094	0.109
non-ortho PCB					
PCB77	0.0181	0.0142	0.0089	0.0077	0.0070
PCB81	0.0008	0.0006	0.0003	0.0002	0.0002
PCB126	0.0045	0.0033	0.0014	0.0008	0.0015
PCB169	0.0004	0.0003	0.0002	0.0002	<0.0001
PCB-TEQ nach WHO	0.00049	0.00037	0.00016	0.00010	0.00016
PCB-TEQ (mit halber NG)	0.00049	0.00037	0.00016	0.00010	0.00016
% PCB126 vom PCB-TEQ	93	90	90	85	91
PCB-WHO-TEQ [ng/kg TS]	0.49	0.37	0.16	0.10	0.16
PCDD/F-WHO-TEQ	0.60	0.47	0.11	0.13	0.09
Gesamt-WHO-TEQ	1.08	0.84	0.26	0.23	0.26
PCB-TEQ in % Gesamt-TEQ	45	44	60	43	64

Tab. 19: PCB in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004

Probenahmegebiet	NP Hochharz / Ob. Ilseeinzugsgebiet			Pfälzer Wald / Moosbachtal	
	2000	2002	2004	2001	2003
Jahr	2000	2002	2004	2001	2003
Probe	040089_11	040089_12	040089_19	040089_9	040089_10
Konzentration	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
di-ortho PCB					
PCB 28	0.082	0.142	0.078	0.076	0.074
PCB 52	0.088	0.118	0.071	0.113	0.092
PCB 101	0.275	0.230	0.138	0.211	0.186
PCB 138	0.249	0.273	0.153	0.164	0.200
PCB 153	0.423	0.407	0.216	0.314	0.293
PCB 180	0.192	0.153	0.097	0.160	0.091
Summe Indikator-PCB	1.31	1.32	0.75	1.04	0.94
mono-ortho PCB					
PCB105	0.055	0.037	0.019	0.042	0.023
PCB114	< 0.0114	< 0.0023	< 0.0014	0.0056	<0.0054
PCB118	0.113	0.153	0.067	0.127	0.115
PCB123	0.012	0.013	0.012	0.011	0.013
PCB156	0.012	0.020	0.016	0.015	0.011
PCB157	< 0.0057	0.0020	0.0019	0.0098	0.0054
PCB167	0.0082	0.0076	0.0058	0.017	0.010
PCB189	< 0.0092	< 0.0033	0.0015	<0.0057	<0.0074
Summe mono-ortho-PCB	0.201	0.232	0.123	0.228	0.178
non-ortho PCB					
PCB77	0.0134	0.0142	0.0088	0.0120	0.0177
PCB81	0.0005	0.0004	0.0003	0.0004	0.0007
PCB126	0.0017	0.0017	0.0015	0.0022	0.0021
PCB169	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002	<0.0003
PCB-TEQ nach WHO	0.00020	0.00021	0.00017	0.00025	0.00023
PCB-TEQ (mit halber NG)	0.00020	0.00021	0.00017	0.00025	0.00023
% PCB126 vom PCB-TEQ	86	83	87	86	89
PCB-WHO-TEQ [ng/kg TS]	0.20	0.21	0.17	0.25	0.23
PCDD/F-WHO-TEQ	0.60	0.41	0.33	0.50	0.53
Gesamt-WHO-TEQ	0.80	0.61	0.50	0.75	0.76
PCB-TEQ in % Gesamt-TEQ	24	33	34	34	30

Tab. 20: PCB in Fichtentrieben, Hintergrundstationen, 2000-2004

Probenahmegebiet	BR/NP Bayer. Wald / Markungsgraben		
	2000	2002	2004
Jahr			
Probe	040089_11	040089_12	040089_19
Konzentration	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]	[µg/kg TS]
di-ortho PCB			
PCB 28	0.108	0.061	0.057
PCB 52	0.088	0.043	0.043
PCB 101	0.175	0.130	0.136
PCB 138	0.282	0.203	0.256
PCB 153	0.378	0.274	0.281
PCB 180	0.150	0.100	0.119
Summe Indikator-PCB	1.18	0.81	0.89
mono-ortho PCB			
PCB105	0.029	0.018	0.031
PCB114	0.0046	0.0041	<0.0017
PCB118	0.114	0.079	0.089
PCB123	0.017	0.011	0.012
PCB156	0.015	0.012	0.010
PCB157	0.0029	0.0018	0.0022
PCB167	0.0082	0.0056	0.0034
PCB189	0.0020	<0.0012	0.0021
Summe mono-ortho-PCB	0.193	0.131	0.150
non-ortho PCB			
PCB77	0.0131	0.0104	0.0117
PCB81	0.0003	0.0003	0.0004
PCB126	0.0021	0.0018	0.0017
PCB169	0.0003	0.0001	0.0001
PCB-TEQ nach WHO	0.00024	0.00020	0.00020
PCB-TEQ (mit halber NG)	0.00024	0.00020	0.00020
% PCB126 vom PCB-TEQ	87	89	89
PCB-WHO-TEQ [ng/kg TS]	0.24	0.20	0.20
PCDD/F-WHO-TEQ	0.32	0.28	0.24
Gesamt-WHO-TEQ	0.57	0.48	0.43
PCB-TEQ in % Gesamt-TEQ	43	42	45