

# **Dioxine und PCBs in Feststoffen aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee (Längsprofilaufnahme 2008)**

Burkhard Stachel<sup>1</sup>, Giulio Mariani<sup>2</sup>, Gunther Umlauf<sup>2</sup> und Rainer Götz<sup>3</sup>

**Januar 2011**

---

<sup>1</sup>Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt Hamburg, Amt für Umweltschutz, Abt. Wasserwirtschaft, Billstraße 84, D-20539 Hamburg,

<sup>2</sup>European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, I-21027 Ispra

<sup>3</sup>neurostat, Nettelhof 6, D-22609 Hamburg

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung .....	6
1 Einführung .....	8
1.1 Beteiligte Institutionen und Berichterstattung .....	9
2 Material und Methoden .....	10
2.1 Messstellen und Probenahme .....	10
2.2 Stoffspektrum .....	13
2.3 Analyte.....	14
2.4 Analysenmethoden .....	14
2.5 Bioassay-Test DR CALUX <sup>R</sup> .....	15
2.6 Mathematische Cluster(Klassifizierungs)verfahren .....	15
2.6.1 Aufbereitung der Messdaten für die mathematischen Auswertungsmethoden..	15
2.6.2 Multivariate-statistische Cluster-Methoden .....	16
2.6.3 Cluster-Analyse mit dem Kohonen Netz der Neuronalen Netze .....	18
3 Ergebnisse und Diskussion .....	18
3.1 Längsprofilaufnahme.....	19
3.1.1 TOC und Feinkornfraktion.....	19
3.2 Dioxine und PCBs .....	19
3.2.1 Kongeneren- und Isomerenverteilung von PCDD/Fs und PCBs .....	25
3.3 Bioassay-Test DR CALUX <sup>R</sup> .....	30
3.4 Dioxin-Quellen .....	31
3.4.1 Auswertung der Cluster-Analysen .....	31
3.5 Versuch zur Abschätzung von Stofffrachten sowie weitere Ergebnisse .....	35
3.5.1 Das Abflussjahr 2008 .....	35
3.5.2 Das Schwebstoffregime im Abflussjahr 2008.....	37
3.5.3 Hochwasserereignisse .....	39
3.5.4 Dioxine .....	43
3.5.5 Die Elbe bei Neratovice .....	44
3.5.6 Die Elbe bei Magdeburg .....	44
3.5.7 Die Elbe bei Bunthaus, Hamburg.....	45
3.5.8 Auenbereiche.....	46

3.5.9	Das Spittelwasser-Mulde-System .....	48
3.5.10	Die Mulde.....	49
3.5.11	Das Spittelwasser .....	50
3.5.12	Die Saale .....	51
3.5.14	Die Bode.....	52
3.5.15	Vergleich der Längsprofile 2002 und 2008.....	54
3.5.16	Vergleich mit anderen Gewässern - Donau.....	57
3.5.17	Die Ostsee .....	58
3.6	PCBs .....	58
4	Schlussfolgerungen .....	59
5	Ausblick .....	60
	Danksagung .....	61
	Literatur .....	62
	Appendix .....	67

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Belastung von Aalen ( <i>Anguilla anguilla</i> ) Aus der Elbe und dem Hamburger Hafen mit Dioxinen und DL-PCBs im Muskelfleisch. ....	8
Abbildung 2: Einzugsgebiet der Elbe mit den Messstellen für die Untersuchungsreihe 2008.....	12
Abbildung 3: Dioxine in Feststoffen aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee.....	22
Abbildung 4: Dioxin-ähnliche PCBs in Feststoffen aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee .....	23
Abbildung 5: Summe der 7 Indikator PCB in Feststoffen aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee .....	24
Abbildung 6: Muster der Dioxine aus der Elbe, ihren Nebengewässern und der Nordsee.....	27
Abbildung 7: Muster der DL-PCBs aus der Elbe, ihren Nebengewässern und der Nordsee.....	29
Abbildung 8: Muster der Indikator PCBs aus der Elbe, ihren Nebengewässern und der Nordsee.....	29
Abbildung 9: Vergleich von Ergebnissen der HRGC/HRMS ( $\sum$ JRC TEQ-WHO-2005) und dem DR CALUXR-Test mit Sedimenten aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee (Behnisch et al. 2010) .....	30
Abbildung 10: Tagesmittelwerte der Oberwasserabflüsse von Elbe, Mulde und Saale im Abflussjahr 2008 .....	37
Abbildung 11: Schwebstofffrachten in der Elbe, Mulde und Saale im Abflussjahr 2008 .....	38
Abbildung 12: Dioxin-Konzentrationen in Feststoffen von der Messstelle Magdeburg .....	45
Abbildung 13: Entwicklung der Dioxin-Konzentrationen an der Messstelle Bunthaus .....	46
Abbildung 14: Dioxin-Konzentrationen in Bodenproben aus der reliktschen und rezenten Elbaue (2003).....	47
Abbildung 15: Das Spittelwasser-Mulde-System .....	49
Abbildung 16: Entwicklung der Dioxin-Konzentrationen in Feststoffen aus der Mulde, Messstation Dessau .....	50
Abbildung 17: Dioxin-Konzentrationen in Schwebstoff- Sammelbehältern von der Messstelle Spittelwasser.....	51
Abbildung 18: Dioxin-Konzentrationen in Feststoffen aus der Saale bei Groß Rosenberg (LHW 2010) .....	52

Abbildung 19: Entnahmestellen für Schwebstoffe mittels Durchlaufzentrifuge .....	53
Abbildung 20: Dioxine in Schwebstoffen aus der Bode (LHW 2010) .....	53
Abbildung 21: Gemeinsame Darstellung der Elbe-Längsprofile aus den Jahren 2002 und 2008.....	56
Abbildung 22: Dioxin-Konzentrationen in Sedimenten der Donau.....	57

## **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Ergebnisse der Cluster-Analyse .....	32
Tabelle 2: Hauptzahlen der Oberwasserabflüsse von Elbe, Mulde und Saale .....	35
Tabelle 3: Oberwasserabflüsse und Schwebstofffrachten von Elbe, Mulde und Saale .....	39

## Zusammenfassung

Die aktuelle Längsprofil-Aufnahme aus dem Jahr 2008 lässt erkennen, dass die Elbe und ihre Nebengewässer Vltava (Moldau), Mulde, Spittelwasser, Saale, Bode und die Stör mit polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen (Dioxine, PCDD/Fs) bzw. polychlorierten Biphenylen (PCBs) belastet, teilweise auch hoch belastet sind. Entnommen wurden 43 Feststoffproben aus den vorgenannten Gewässern inkl. der Nordsee. Im Spittelwasser wurde die maximale Dioxin-Konzentration von 1260 pg WHO-TEQ-2005/g festgestellt, in der Elbe bei Magdeburg lag sie bei 68 pg WHO-TEQ-2005/g. Die Bode, ein Nebenfluss der Saale, wies 102 pg WHO-TEQ-2005/g auf. Erhöhte Konzentrationen im Spittelwasser-Mulde-System und Saale-Einzugsgebiet zeigen, dass diese Systeme als Quelle für die nachfolgenden Verunreinigungen in Frage kommen. Ausgewählte Orientierungswerte für Dioxine und PCBs werden überschritten, eine potenzielle Gefährdung von Organismen kann in hoch belasteten Gewässern somit nicht ausgeschlossen werden. Für die Dioxine gilt, dass stromab der Mulde-Mündung bei Magdeburg (km 318) die Konzentration in der Elbe sprunghaft zunimmt und im weiteren Flussverlauf bis stromab von Hamburg abnimmt. Stromauf der Mulde-Mündung sind die Dioxin-Konzentrationen in der Elbe deutlich niedriger. Für die Kontamination der Elbe mit Dioxinen kommen vorwiegend der Eintrag belasteter Feststoffe durch jährlich wiederkehrende Hochwasserereignisse, die Remobilisierung kontaminierter Sedimente aus Stillwasserzonen und der Austrag kontaminierter Materials aus den Auebereichen in Betracht.

Proben aus der Nordsee weisen erhöhte Dioxin-Konzentrationen im ehem. Verklappungsgebiet für Hamburger Klärschlamm auf (Mittelwerte in pg WHO-TEQ-2005/g KS8=5,2; KS11=16). Ergebnisse der Cluster-Analyse (Neuronale Netze) lassen erkennen, dass die Region Bitterfeld-Wolfen sowie das Saale-Einzugsgebiet als wahrscheinliche Dioxin-Quellen in Frage kommen (thermische Metallproduktion). Während die ehem. Verklappungsgebiete für Hamburger Klärschlamm indirekt durch Feststoffe aus der Bitterfeld-Wolfen Region belastet sind, zeigen die Proben aus den nicht mit Klärschlamm belasteten Referenzgebieten MS 69 und MS 90 das Bittelfeld-Muster, was nahelegt, dass die Verlagerung kontaminierter Feststoffe bis etwa 100 km von der Elbemündung erfolgt ist.

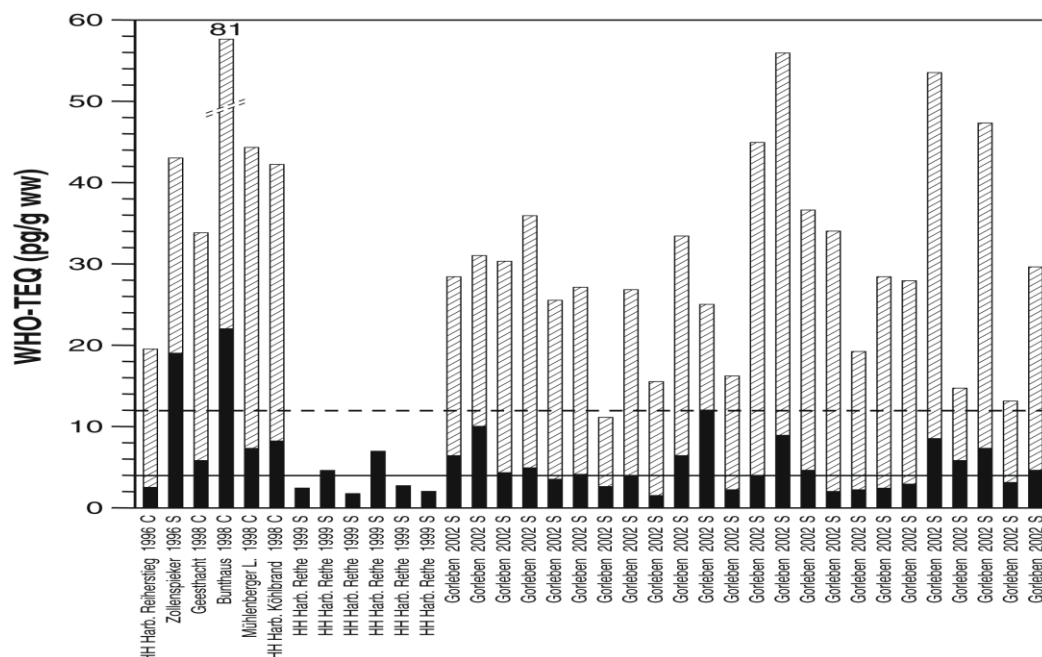
PCBs kommen in höheren Konzentrationen vorwiegend in der Oberen Elbe, in der Vltava und im Spittelwasser vor. Stromab von Decin (km -14) ist eine Abnahme der PCB-Konzentrationen festzustellen. Bei Decin betrug die maximale Summenkonzentration (7 Kongenere) der Indikator PCBs 180 ng/g. In der Nordsee lag der Mittelwert bei 4,5 ng/g (KS8) bzw. 8,2 ng/g (KS11). Im Vergleich lagen die Indikator PCBs der Referenzmessstellen MS 69 und MS 90 bei ca. 3 ng/g, was auf den Einfluss der Verklappung hindeutet. Die WHO-TEQ-Konzentrationen der dioxin-ähnlichen PCBs (DL-PCBs) sind erwartungsgemäß deutlich niedriger. Den Maximalwert von 20 pg WHO-TEQ-2005/g enthält die Probe bei Pardubice-Semtin (km -237).

Die Ergebnisse mit dem Bioassay-Test DR CALUXR an einer Schnittmenge von 25 Proben (blind study) zeigen im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung der dioxin-ähnlichen Aktivität mit den chemisch-analytischen Werten. Eine Ausnahme bildet der tschechische Elbestrom, denn in diesem Abschnitt sind die Bioassay-Testergebnisse höher. Dies deutet auf das Vorkommen von Schadstoffen hin, die eine vergleichbar toxische Wirkung aufweisen wie die Dioxine und DL-PCBs, deren Zusammensetzung aber unbekannt ist. Hier ist weiterer Untersuchungsbedarf vorhanden, um zusätzliche, vermutete Kontaminationsquellen aufzufinden.

# 1 Einführung

Die Elbe, ein bedeutender Fluss in Zentraleuropa, enthält in seinem Einzugsgebiet über weite Fließstrecken hinaus Natur belassene und geschützte Flächen. Insbesondere die Elbauen zeichnen sich durch eine hohe Vielfalt bedrohter Pflanzen- und Tierarten aus. Nach der politischen Wende führten die Schließung von Produktionsanlagen in der ehem. DDR und der Bau von kommunalen und industriellen Kläranlagen zu einer spürbaren Verbesserung der Gewässergüte. Durch die daraus resultierende Abnahme von Schadstoffkonzentrationen in der Elbe stieg die Anzahl der Fischarten von 79 in den Jahren 1991-1993 auf 104 im Jahr 2005. Sogar der Lachs (*Salmon salar*), der seit Jahrzehnten nicht mehr in der Elbe vorkam, laicht erneut in kleinen Nebenflüssen der Oberen Elbe (Füllner et al. 2003).

Andererseits säumen zahlreiche Produktionsanlagen, Altlastenflächen, agrarwirtschaftlich genutzte Flächen und Kläranlagen den tschechischen und deutschen Flussabschnitt. Dies bedeutet, dass ein breites Spektrum von Schad- und Nährstoffen in die Elbe gelangt. Insbesondere für bestimmte organische Schadstoffe und Schwermetalle hat sich die Immissionsituation in den letzten Jahren nicht weiter verbessert. Dies spiegelt sich vor allem in der Belastung von Elbefischen mit lipophilen Kontaminanten wider. So wurden im Muskelfleisch von Aalen (*Anguilla anguilla*) noch vor einigen Jahren deutliche Überschreitungen erlaubter Höchstmengen mit Dioxinen sowie insbesondere mit DL-PCBs festgestellt, die nach dem derzeit geltenden Lebensmittelrecht zu einem eingeschränkten Konsum dieses beliebten Speisefisches hätten führen müssen (Abbildung 1). Ähnliches gilt für Aale aus Hamburger Binnengewässern, die zumindest in der Vergangenheit hohe Schadstoffkonzentrationen im Muskelfleisch aufwiesen (Götz 2010).



**Abbildung 1: Belastung von Aalen (*Anguilla anguilla*) aus der Elbe und dem Hamburger Hafen mit Dioxinen (schwarze Balken) und DL-PCBs (schraffierte Balken) im Muskelfleisch. Höchstwert Dioxine=4 pg/g ww, Höchstwert Summe Dioxine und DL-PCBs=12 pg/g ww. S=single fish, C=composite sample, ww=wet weight (Stachel et al. 2007)**



Bei jedem der mehrmals im Jahr stattfindenden Hochwasserereignisse der Elbe und ihren Nebenflüssen werden kontaminierte Feststoffe in den rezenten Elbauen abgelagert, was zur Kontamination von Boden und Weidegras führen kann. Beeinträchtigt sein können in der Folge Lebensmittel, wenn kontaminiertes Viehfutter verwertet wird (Umlauf et al. 2005, Stachel et al. 2006). Gleichzeitig können historische Belastungen aus den Aueböden remobilisiert und in die Flüsse eingetragen werden.

Zur Feststellung der aktuellen Belastungssituation mit PCDD/Fs, DL-PCBs und Indikator PCBs in der Elbe, ihren relevanten Nebengewässern und der Nordsee wurden im September 2008 Feststoffproben entnommen und analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse können eine Grundlage sein für länderübergreifende und innerhalb der Flussgebietsgemeinschaft Elbe (FGG Elbe) abgestimmte Maßnahmen mit dem Ziel, die Immissionssituation der Elbe effektiv und nachhaltig zu verbessern. Diese Maßnahmen werden Bestandteil des geplanten Sedimentmanagements in der FGG Elbe sein.

## **1.1 Beteiligte Institutionen und Berichterstattung**

Die vorliegende Studie wurde auf Initiative der Ad-hoc AG Schadstoffe mit Zustimmung der AG Oberflächengewässer der FGG Elbe durchgeführt. Die fachliche Abstimmung erfolgte mit der Ad-hoc AG Schadstoffe. Beteiligt waren die FGG Elbe und die Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE), namentlich

- Vyzkumny ustav vodohospodacky T.G. Masaryka (VUV), Praha
- Povodi Labe, Hradec Kralove
- Povodi Vltavy, Praha
- Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden
- Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft, Neusörnewitz
- Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz
- Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft, Sachgebiet Chemie sowie die Labore Wittenberg und Magdeburg
- Landesumweltamt Brandenburg, Potsdam
- Niedersächsische Landesbetriebe für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Betriebsstellen Lüneburg, Hannover-Hildesheim und Stade
- Behörde für Soziales, Familie, Gesundheit und Verbraucherschutz, Hamburg
- Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt, Hamburg
- Flussgebietsgemeinschaft Elbe (FGG Elbe), Geschäftsstelle - Außenstelle Hamburg
- Hamburg Port Authority
- Landesamt für Natur und Umwelt Schleswig-Holstein, Flintbek
- Anstalt Helgoland, Alfred-Wegener-Institut, Helgoland

Die chemischen Analysen wurden von der European Commission, Joint Research Centre (JRC), Institute für Environment and Sustainability (IES) in Ispra (Italien), durchgeführt. Rainer Götz (neurostat Hamburg) führte mit den erhaltenen Ergebnissen eine Cluster-Analyse (Neuronale Netze – Kohonen Netze) durch.

Versandt wurden die Ergebnisse im Juni und August 2009 an die o. g. Einrichtungen, vorgestellt und diskutiert worden sind sie im Oktober 2009 auf der 13. Beratung der Ad-hoc AG Schadstoffe in Berlin und auf der 38. Sitzung des Koordinationsrates der FGG Elbe im Februar 2010 in Erfurt. Die Darstellung der Ergebnisse ist in einem Kurzbericht zusammengefasst worden und wurde den Sitzungsteilnehmern übersandt. Der Elbe-Rat hat auf seiner 14. Sitzung im März 2010 der Veröffentlichung der Ergebnisse auf der FGG Elbe-Website zugestimmt.

## **2 Material und Methoden**

### **2.1 Messstellen und Probenahme**

Abbildung 2 zeigt das Elbe-Einzugsgebiet mit den eingezeichneten Probenahmestellen. Farblich unterschieden wird zwischen den Messstellen der Elbe (gelb), ihren Nebengewässern (lila) und der Nordsee (schwarz). Die Koordinaten sämtlicher Messstellen sind in Anhang I tabellarisch zusammengefasst. Entnommen wurden im September 2008 insgesamt 35 Feststoffproben. Die Probenart und das Probenahmedatum bzw. den Sammelzeitraum für die Mischproben enthalten die Tabellen in den Anhängen II-IV. Entnommen wurden Sedimente (Einzelproben), schwebstoffbürtige Sedimente (vierwöchentliche Mischproben aus Messstationen) und Schwebstoffe (Durchlaufzentrifuge). Die Sedimentproben wurden mit einem Van-Veen-Greifer oberflächennah entnommen (Mächtigkeit 0-12 cm).

Die Nordsee-Messstellen KS8 und KS11 befinden sich im ehem. Verklappungsgebiet für Hamburger Klärschlamm und wurden im August 2008 beprobt. Die Entnahmetiefen betragen 16 m (KS8) bzw. 21 m (KS11). Von beiden Messstellen wurden im September 2009 jeweils vier weitere Proben entnommen.

In einem Pilotprojekt werden von der Hamburg Port Authority (HPA) auf Grundlage einer Einvernehmensklärung des Landes Schleswig-Holstein sowie einer Vereinbarung mit der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes rd. 244.000 m<sup>3</sup> Sedimente in die Nordsee nahe Tonne E3 verbracht. Das Umlagerungsgebiet befindet sich zwischen der Hochseeinsel Helgoland und der Insel Scharhörn. Begleitet wird diese Maßnahme von einem umfangreichen Monitoring-Programm (HPA 2009). Für dieses Monitoring werden Messstellen in unterschiedlichen Entfernungen (Radien) von der Umlagerungsstelle E3 festgelegt, Sedimentproben entnommen und untersucht. Im August 2008 wurden im Rahmen der routinemäßigen Probenahme durch HPA Parallelproben für diese Studie in einer Entfernung von 2 km (Messstelle 21) und 12 km (Messstelle 69) von der Umlagerungsstelle E3

sowie von einem entfernt gelegenen Referenzgebiet (Messstelle 90) entnommen und auf den Gehalt an Dioxinen und PCBs analysiert.

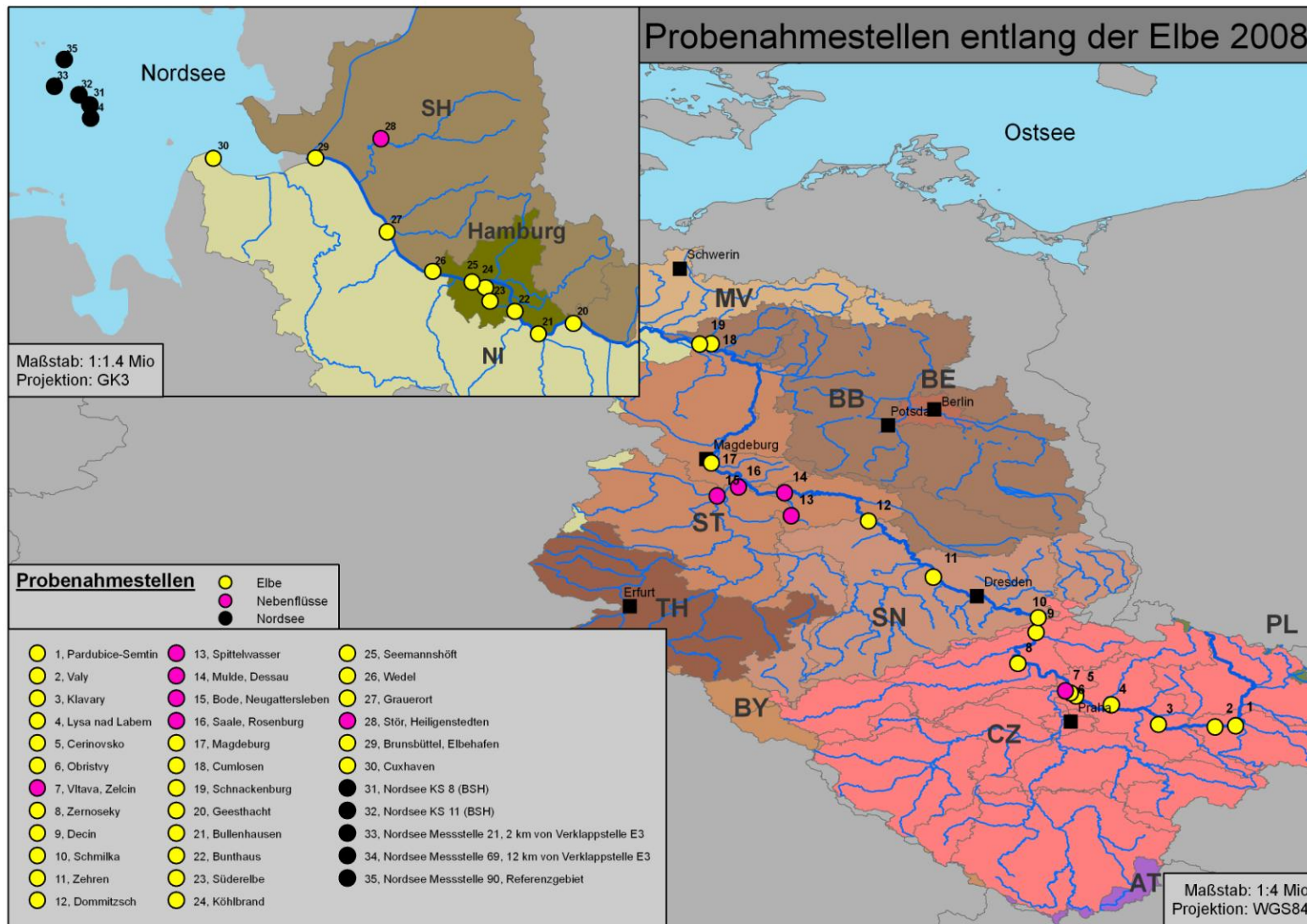


Abbildung 2: Einzugsgebiet der Elbe mit den Messstellen für die Untersuchungsreihe 2008

## 2.2 Stoffspektrum

Dioxine und PCBs umfassen eine Vielzahl strukturell und wirkungsspezifisch ähnlicher Verbindungen, die ein potenzielles Risiko für die menschliche Gesundheit sowie für das aquatische Ökosystem beinhalten. Zur Stoffgruppe der PCBs gehören Kongenere, die in ihrer Struktur eine planare Geometrie aufweisen. Dies sind die coplanaren (non-ortho und mono-ortho) PCBs, zusammengefasst und abgekürzt als „dioxin-like PCBs“ (DL-PCBs) bezeichnet. Die physikalischen und biologischen Eigenschaften sind vergleichbar mit den 2,3,7,8-substituierten PCDDs und PCDFs.

Da die Toxizität der einzelnen Dioxin- und Furan-Kongenere unterschiedlich ist, wurde zur vereinfachten Abschätzung der Gefährlichkeit von Dioxin- und PCB-Gemischen das System der Toxizitätsäquivalente (TEQ) eingeführt. Entsprechend der Affinität Bindungen zum Aryl-Kohlenwasserstoff-Rezeptor (Ah-Rezeptor) einzugehen, werden hier die analysierten Einzelstoffkonzentrationen der PCDD/Fs und DL-PCBs normiert und zu einem Einzelwert, welcher die Gesamttoxizität beschreibt, zusammengefasst.

Die Toxizität des 2,3,7,8-TCDD, der giftigsten Verbindung unter den polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen, wird dabei willkürlich als 1 gesetzt. Die übrigen PCDD/Fs und PCBs erhalten, abhängig von ihrer Toxizität und dem angewandten Berechnungsmodell, Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) zwischen 0,0001 und 1. Ein Dioxin/Furan mit einem Toxizitätsäquivalent von 0,5 wird als halb so toxisch angesehen wie das 2,3,7,8-TCDD (Van den Berg et al. 1998).

Der Gesamt-TEQ-Wert eines Dioxin- oder PCB-Gemischs errechnet sich durch multiplizieren der einzelnen PCDD/F- und DL-PCB-Konzentrationen mit dem TEF, die so erhaltenen Werte werden addiert. Das System der Toxizitätsäquivalente wird nur für die chlorierten Dioxine und Furane sowie die dem 2,3,7,8-TCDD stereochemisch ähnelnden DL-PCBs angewendet.

In den entnommenen Feststoffproben wurden die 17 WHO-PCDD/Fs, die Homologensummen, die 12 WHO-PCBs und 7 nicht dioxin-ähnliche PCB-Kongenere, die sog. Indikator PCBs, analysiert.

## 2.3 Analyte

PCDD/Fs:

PCDDs: 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD und OCDD

PCDFs: 2,3,7,8-TCDF; 1,2,3,7,8-PeCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF; 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF und OCDF

DL-PCBs:

Non-ortho substituierte PCBs: TeCB-77; TeCB-81; PeCB-126 und HxCB-169

Mono-ortho substituierte PCBs: PeCB-105; PeCB-114; PeCB-118; PeCB-123; HxCB-156; HxCB-157; HxCB-167 und HpCB-189

Indikator PCBs:

TriCB-28; TeCB-52; PeCB-101; PeCB-118; HxCB-138; HxCB-153 und HpCB-180

## 2.4 Analysenmethoden

Analysiert worden sind die gefriergetrockneten, deaggregierten und gesiebten Proben (<2 mm). Die homogenisierten und mit <sup>13</sup>C-markierten Standards gespickten Proben wurden im Soxhlet für 24 h mit n-Hexan/Aceton (220/30, v/v) extrahiert. Für die Aufreinigung des Extrakts kam ein automatisches clean-up System zum Einsatz: multi-layer silica column (sauer/neutral) sowie eine Kombination aus basischem Aluminiumoxid und Aktivkohle. Die instrumentelle Analytik basierte auf dem Isotopen-Verdünnungsverfahren, die Quantifizierung wurde nach US EPA Method 1613 und Method 1668 durchgeführt unter Anwendung der HRGC-HRMS. Anhang IV enthält die detaillierte Analysenmethode.

Parallel zu den Proben wurde als laborinternes Referenzmaterial ein Sediment aus der 13th Round International Intercalibration 2008 analysiert. Für ausgewählte Kongenere und Homologensummen betragen die Kriterien Mittelwerte (MW, in ng/g) und die rel. Standardabweichung (RSTD, in %) für 2,3,7,8-TCDD: MW=0,0071, RSTD=14; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF: MW=0,1959, RSTD=29,1. Für die Homologensummen TCDD: MW=0,0918, RSTD=12,6; HpCDF: MW=0,3083, RSTD=23,6. Weitere Ergebnisse des parallel analysierten laborinternen Referenzmaterials sowie die Gesamtauswertung dieser round robin enthält Anhang V.

## **2.5 Bioassay-Test DR CALUX<sup>R</sup>**

Im Vergleich zur Einzelstoff bezogenen Analytik wurde mit einem Bioassay-Test die summarische Wirkung von Schadstoffen auf ein Testsystem erfasst. Diese Tests sind sehr spezifisch, sie beschreiben z. B. die Wechselwirkung mit Zellbestandteilen wie dem Aryl-Hydrocarbon-Rezeptor (Ah-Rezeptor). Der Ah-Rezeptor ist ein Protein im Cytosol und Zellkern von Wirbeltierzellen, der als Transkriptionsfaktor bei der Regulation der Genaktivität beteiligt ist.

Die Aufgaben des Rezeptors liegen in der Kontrolle des Zellwachstums und der zellulären Differenzierung. Die Bindung aromatischer Kohlenwasserstoffe (daher der Name) wie beispielsweise mit den Dioxinen, PCBs oder aber Bestandteilen des Zigarettenrauchs, führt zur Aktivierung des Rezeptors. Der so entstandene Rezeptor-Liganden-Komplex bindet im Zellkern an die DNA und aktiviert unter anderem die Produktion von Enzymen der Cytochrom P450-Familie, die hauptsächlich in Leberzellen vorkommt und für den Abbau von Fremdstoffen in der Leber zuständig ist.

Die Forschungen der letzten Jahre zeigen, dass der Ah-Rezeptor an der Krebsentstehung (Karzinogenese) beteiligt ist. Außerdem ist er für die toxische Wirkung von Dioxinen und dioxin-ähnlichen PCBs verantwortlich.

In diesem Projekt wurde eine Schnittmenge von 25 Proben mit dem DR CALUX<sup>R</sup>-Test von BioDetection System durchgeführt. Dieses Testsystem ist spezifisch für die Erfassung einer Wirkung mit dioxin-ähnlichen Chemikalien. Zum Procedere: Die getrockneten Feststoffproben wurden mit Toluol/Aceton mittels ASE extrahiert. Ein Aliquot von ca. 5 g wurde über eine multilayer Silicagel Säule vorgereinigt. Anschließend wurde der erhaltene Extrakt mit einem N<sub>2</sub>-Strom eingengt und mit Dimethylsulfoxid aufgenommen. Details sind in Besselink et al. 2004 beschrieben. Die Proben waren codiert, eine Zuordnung der DR CALUX<sup>R</sup> Ergebnisse zu den HRGC/HRMS-Ergebnissen war nicht möglich.

## **2.6 Mathematische Cluster(Klassifizierungs)verfahren**

### **2.6.1 Aufbereitung der Dioxin-Messdaten für die mathematischen Auswertungsmethoden**

Für die Cluster-Verfahren mussten die Dioxin-Rohdaten - das sind die gemessenen Konzentrationen der 17 hochtoxischen (2,3,7,8-substituierten) Dioxin- und Furankongenere - in geeigneter Weise transformiert werden. Nach Hagenmaier et al. (1994), wurden dazu die Konzentrationen der einzelnen Kongenere durch die entsprechenden Homologensummen dividiert. Z. B. wurde der Konzentrationswert für 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) durch den Wert für die Summe der 22 tetrachlorierten Dibenzodioxine (Summe TCDD) dividiert. Die Konzentrationen von OCDD und OCDF wurden durch die Summe PCDD bzw. PCDF dividiert. Als 18. Variable wurde der Quotient Summe Dioxine

dividiert durch die Summen der Dioxine und Furane hinzugenommen. Nachfolgend ist die Rechenvorschrift für die Transformation der 18 Dioxin-Variablen angegeben:  
 $rD48=2,3,7,8\text{-TCDD}/\text{sum TCDD}$ ;  $rD54=1,2,3,7,8\text{-PeCDD}/\text{sum PeCDD}$ ;  $rD66=1,2,3,4,7,8\text{-HxCDD}/\text{sum HxCDD}$ ;  $rD67=1,2,3,6,7,8\text{-HxCDD}/\text{sum HxCDD}$ ;  $rD70=1,2,3,7,8,9\text{-HxCDD}/\text{sum HxCDD}$ ;  $rD73=1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDD}/\text{sum HpCDD}$ ;  $rD75=\text{OCDD}/\text{sum PCDD}$ ;  $rF83=2,3,7,8\text{-TCDF}/\text{sum TCDF}$ ;  $rF94=1,2,3,7,8\text{-PeCDF}/\text{sum PeCDF}$ ;  $rF114=2,3,4,7,8\text{-PeCDF}/\text{sum PeCDF}$ ;  $rF118=1,2,3,4,7,8\text{-HxCDF}/\text{sum HxCDF}$ ;  $rF121=1,2,3,6,7,8\text{-HxCDF}/\text{sum HxCDF}$ ;  $rF124=1,2,3,7,8,9\text{-HxCDF}/\text{sum HxCDF}$ ;  $rF130=2,3,4,6,7,8\text{-HxCDF}/\text{sum HxCDF}$ ;  $rF131=1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDF}/\text{sum HpCDF}$ ;  $rF134=1,2,3,4,7,8,9\text{-HpCDF}/\text{sum HpCDF}$ ;  $rF135=\text{OCDF}/\text{sum PCDF}$ ;  $rD=\text{sum PCDD}/\text{sum (PCDD+PCDF)}$ ;  
(T=tetra; Pe=penta; Hx=Hexa; Hp=Hepta; O=Octa; CDD=chlorinated dibenzo-p-dioxin; CDF=chlorinated dibenzofuran).

Dieser Transformation liegen zwei Annahmen zu Grunde. Erstens sind die Unterschiede der physikalisch-chemischen Eigenschaften der PCDD/F Kongeneren innerhalb einer Homologengruppe (gleicher Chlorierungsgrad) kleiner als die Unterschiede von Kongeneren, die zu verschiedenen Homologengruppen (ungleicher Chlorierungsgrad) gehören. Zum anderen ist das Verhalten der PCDD/Fs in den Umweltkompartimenten, z. B. Verteilung zwischen den Kompartimenten, Migration, biotischer und abiotischer Abbau, größtenteils bestimmt durch ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften. Konzentrationsänderungen finden nach diesen beiden Annahmen innerhalb einer Homologengruppe in gleicher Weise statt. Tritt z. B. auf dem Weg der Dioxine von der Quelle bis zum Belastungsort bei einer Homologengruppe ein Abbau von 50% auf und findet bei einer zweiten Homologengruppe kein Abbau statt, so erhält man bei Verwendung der absoluten Kongeneren-Konzentrationen nach dem Abbau ein anderes Dioxin-Muster. Bei Einsetzung der transformierten Kongeneren-Konzentrationen bleibt dagegen das Dioxin-Muster erhalten, da durch die Hagenmaier-Transformation die Unterschiede zwischen den beiden Dioxin-Mustern, vor und nach dem Abbau, herausgerechnet werden, mit der Folge, dass das Dioxin-Muster der relativen Dioxin-Konzentrationen auf dem Transportweg der Dioxine nahezu unverändert bleibt. Bei dieser Datentransformation ist die Mustererkennung unabhängig von der Höhe der absoluten Dioxin-Konzentration. Das Muster kann selbst bei kleinsten absoluten Konzentrationen noch erkannt werden, wodurch die Möglichkeit eröffnet wird, einen Dioxin-Langstreckentransport zu verfolgen.

## 2.6.2 Multivariate-statistische Cluster-Methoden

Eine Cluster-Analyse dient dazu, die Dioxin-Muster der Dioxin-Proben zu Clustern so zusammenzufassen (agglomerieren), dass die Dioxin-Muster innerhalb der Cluster möglichst ähnlich und zwischen den Clustern möglichst unähnlich sind.



## Hierarchische Cluster-Analyse

Das hierarchische Agglomerieren erfolgt in mehreren Schritten. Der Input besteht hier aus einer 338 x 18 Daten-Matrix, 338 Dioxin-Proben und 18 transformierten Dioxin-Variablen. Zunächst wird jede einzelne Dioxin-Probe als eigenständiges Cluster angesehen (338 Cluster). In der ersten Stufe werden die beiden Cluster, zwischen denen die größte Ähnlichkeit besteht, zu einem gemeinsamen Cluster zusammengefasst. Hierzu genügt es, für alle Paare der 338 Dioxin-Proben die Ähnlichkeitswerte zu berechnen und das Paar mit dem größten Ähnlichkeitswert auszuwählen. Damit verringert sich die Zahl der verbleibenden Cluster um eins auf 337. Als Ähnlichkeitsmaß wird hier der Kosinus benutzt:

$$\text{Kosinus: } \frac{\sum X_i * Y_i}{\sqrt{\sum X_i^2 * \sum Y_i^2}}$$

$X_i$  : value of the dioxin sample X in the ith dioxin variable

$Y_i$  : value of the dioxin sample Y in the ith dioxin variable

Für die nun vorhandenen 337 Cluster, von denen ein Cluster zwei Dioxin-Proben enthält, werden erneut Ähnlichkeitswerte für alle Paare berechnet, die sich aus den Clustern bilden lassen; anschließend werden wieder die beiden Cluster mit der größten Ähnlichkeit zusammengefasst. Diese Prozedur wird so lange fortgesetzt, bis sämtliche 338 Dioxinproben in einem Cluster vereint sind.

Für die Berechnung der Ähnlichkeitswerte für Cluster, die mehr als eine Dioxin-Probe enthalten, wurde die Cluster-Methode „Linkage zwischen den Gruppen“ ausgewählt: Hierbei werden aus den in beiden Clustern enthaltenen Dioxin-Proben alle Paare konstruiert, die aus jedem der beiden Cluster je eine Dioxin-Variable enthalten. Für jedes dieser Paare wird wie o. a. die Ähnlichkeit berechnet. Das arithmetische Mittel der Ähnlichkeiten wird als Ähnlichkeit zwischen den beiden Clustern angesehen.

Die geeignete Auswahl des Ähnlichkeitsmaßes und der Cluster-Methode für Elbe-Dioxin-Datenkollektive dieser Zusammensetzung und Struktur wurde früher von Götz und Lauer (2003) erörtert. Das Verfahren generiert nicht die Zahl der „richtigen“ Cluster. Es wurden Cluster-Lösungen von 5 bis 15 Cluster berechnet. Im Ergebnis erwies sich die 7-Cluster-Lösung als plausibel.

Die Anwendung der Cluster-Zentrenanalyse (früher K-Means-Analyse) erbrachte keine plausiblen Ergebnisse.

Eine gute Einführung in die multivariat-statistischen Cluster-Methoden wird bei Brosius (2006) gegeben.

Die hierarchische Cluster-Analyse und die Clusterzentrenanalyse wurden ausgeführt mit dem SPSS Programm-Paket SPSS 15 für Windows, Chicago

### **2.6.3 Cluster-Analyse mit dem Kohonen Netz der Neuronalen Netze**

#### **1. Stufe**

Der Eingangsvektor bei dem Kohonen-Netz besteht hier aus den 18 transformierten Dioxin-Konzentrationen (18 Zahlen) einer Dioxin-Probe. Der Daten-Input ist derselbe wie bei dem Input bei der hierarchischen Cluster-Analyse: eine 338 x 18 Daten-Matrix, 338 Dioxin-Proben, 18 transformierte Dioxin-Variablen.

Das Grundsystem des Kohonen-Netzes ist ein ein- oder zweidimensionales Array (Feld) aus Neuronen mit einer Rückkoppelung über kurze Entfernung zwischen benachbarten Neuronen. Jedes Neuron besitzt in unserem Fall einen Gewichtungsvektor, der ebenfalls aus 18 Zahlen besteht.

Wird ein Eingangsvektor (Signal) einer Dioxin-Umweltprobe durch das Kohonen-Netz geschickt, so konkurrieren alle Neuronen (Gewichtungsvektoren) um das Eingangssignal. Das Neuron (der Gewichtungsvektor), das die größte "Ähnlichkeit" mit dem Eingangsvektor aufweist, ist der "Gewinner" ("the winner takes all") und darf seine Ausgangsaktivität auf die benachbarten Neuronen weiterleiten. Somit werden nicht nur die Gewichte des Gewinnerneurons, sondern auch die seiner nächsten Nachbarn justiert. Die Eingangsvektoren aller Dioxin-Umweltproben werden durch das Kohonen-Netz geschickt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Gewichtungsfaktoren der Neuronen nicht mehr signifikant geändert werden.

Es wurde eine Kohonen-Netz von 49 Neuronen (7 x 7 Neuronen) benutzt. Damit wurden zwei outputs erzeugt. Der eine output enthält den Code des winning Neurons. Jedem Neuron im Kohonen Netz wird eine Nummer zugeteilt, in diesem Fall die Nummern 1 bis 49. Der andere output enthält für jedes Neuron den codebook vector, dies sind die 18 Gewichte (Zahlen) des winning Neurons. Der gesamte zweite output setzt sich somit aus einer 49 x 18 Matrix zusammen, 49 winning Neuronen und 18 Gewichtsvariablen. Die 338 Dioxinproben verteilen sich auf die 49 Neuronen. Welche Dioxin-Proben in welches Neuron fallen, ergibt die Rechnung.

#### **2. Stufe**

Der output des Kohonen Netzes, die 49 x 18 Matrix, wird als Input für die hierarchische Cluster-Analyse zur Erzeugung von Cluster-Lösungen benutzt.

Die Anwendung eines zweistufigen Verfahrens geht auf einen Vorschlag von Giller (1997) zurück; eine Beschreibung findet sich bei Samarasinghe (2007).

Die Rechnungen mit dem Kohonen Netz wurden mit dem SPSS Programm-Paket SPSS Neural Connection 2.1 für Windows, Chicago in Kombination mit SPSS 10 für Windows, Chicago, durchgeführt.

### **3 Ergebnisse und Diskussion**

Durch die Beteiligung und Unterstützung der in Kap. 1.1 genannten Institutionen konnten erstmals im Elbelängsschnitt von Pardubice-Semtin (km -237) bis in die Nordsee südlich von

Helgoland, von den Nebenflüssen Vltava, Mulde, Saale und Stör sowie von den Nebengewässern Spittelwasser und Bode (Sekundärquellen) Feststoffproben gewonnen und analysiert werden (Messstellen Abbildung 2). Die Ergebnisse des Spittelwassers und der Bode verdeutlichen die Eintragungssituation dieser gefährlichen Stoffe in die Nebengewässer, die ihre Stofffracht in die Elbe abgeben.

### **3.1 Längsprofilaufnahme**

#### **3.1.1 TOC und Feinkornfraktion**

Zur Charakterisierung der Einzelproben wurden der organische Kohlenstoffgehalt (Total Organic Carbon, TOC) und die Feinkornfraktion <20 µm bestimmt (Anhang I). In Abhängigkeit von der Messstelle und der Probenart lassen beide Messgrößen hohe Schwankungsbreiten erkennen. Die Proben aus der Tideelbe und der Nordsee sind eher als feinsandig einzustufen, während Proben aus dem oberen und mittleren Flussabschnitt sowie von den Nebenflüssen hohe Feinkornanteile (Schluff, Ton) aufweisen. Allgemein gilt, dass stark organisch geprägtes und feinkörniges Material die PCDD/Fs und PCBs gut adsorbieren bzw. dass diese Schadstoffe demzufolge bevorzugt mit organischem Material transportiert, sedimentiert und auch wieder remobilisiert werden.

Die Ergebnisauswertung für den TOC ergibt folgendes Bild (Angaben in Gew. % TM). In der Oberen Elbe liegen die TOC-Gehalte zwischen 3 und 31, in der Mittleren Elbe zwischen 5,6 und 7,9, in der Unteren Elbe zwischen 1,7 und 3,9 und in der Nordsee <1 bis 2. Die Spannweiten (ebenfalls angegeben in Gew. % TM) für den Feinkornanteil <20 µm betragen in der Mittleren Elbe 46 bis 69, in der Unteren Elbe 26 bis 70 Gew. % TM und in der Nordsee 33 bis 41 Gew. % TM. In Anhang I sind die Ergebnisse tabellarisch zusammengefasst.

Mit den TOC-Gehalten wurde eine Normierung der PCDD/F-Analysenergebnisse vorgenommen, um einen evtl. Zusammenhang zwischen den Konzentrationen und dem TOC aufzeigen zu können. Im Ergebnis zeigte sich, dass in dieser Untersuchungsreihe kein Zusammenhang existiert (Ergebnisse hier nicht dargestellt).

### **3.2 Dioxine und PCBs**

Die PCDD/F- und DL-PCB-Ergebnisse sind grafisch als WHO-TEQ dargestellt (Abbildung 3 und 4), Abbildung 5 zeigt die Summenkonzentration von 7 PCB Kongeneren, den Indikator PCBs. Die auf die Trockenmasse (dw) bezogenen Einzelstoffkonzentrationen, die WHO-TEQ und die Homologensummen der PCDD/Fs enthalten die Tabellen in Anhang II-IV.

Zur Einschätzung der Ergebnisse werden nachfolgend Orientierungswerte für Sedimente angeführt. Die FGG Elbe und die Hamburg Port Authority nennen für das Schutzgut

Speisefische für Schwebstoffe eine Konzentration von 5,5 pg WHO-PCDD/F-TEQ-2005/g (Heise et al. 2008). Der als ‚safe sediment value‘ bezeichnete Wert von 20 pg PCDD/F-TEQ/g (Evers et al. 1996) basiert auf der Biomagnifikation von PCDD/Fs in Seevögeln. Von Calmano et al. (2001) wurde für die Summe WHO-PCDD/F+PCB-TEQ ein Vorsorgewert von 5 pg/g und ein Prüfwert von 15 pg/g sowie ein Maßnahmenwert von 100 pg/g angegeben. Diese Werte sind ebenfalls im Handbuch für Angewandte Limnologie veröffentlicht (Henschel et al. 2003). Für japanische Flusssedimente und Sedimente aus dem Ozean wird der national environmental quality standard for dioxins von 150 pg TEQ/g angegeben (Uchimiya et al. 2007). Ein deutlich höherer Wert von 1000 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g wird im Zusammenhang mit der Sanierung kontaminierter Sedimente im australischen Hafen Port Jackson genannt (Birch et al. 2007). Für die Summe der 7 Indikator PCB-Kongenere werden Richtwerte von 10 ng/g (OSPAR 2000), 20 ng/g für marine Sedimente und 30 ng/g für terrestrische Sedimente angegeben (Swedish EPA 2008).

### Dioxine

Der Dioxin-Konzentrationsverlauf in der Elbe zeigt vergleichsweise niedrige Stoffkonzentrationen oberhalb des Nebenflusses Mulde, gefolgt von einem deutlichen Anstieg unterhalb der Muldemündung (12 pg WHO-TEQ/g oberhalb der Mulde bei Dommitzsch, 68 pg WHO-TEQ/g unterhalb der Mulde bei Magdeburg). Im weiteren Elbeverlauf gehen die Dioxin-Konzentrationen bis unterhalb von Hamburg zurück. An den Nordsee-Messstellen KS8 und KS11 ist das Konzentrationsniveau etwa so hoch wie auf den letzten 100 Elbe-Strom-km vor der Mündung in die Nordsee (Abbildung 3).

Die PCDD/F-Konzentrationen (in WHO-TEQ-2005) in der Elbe lagen zwischen 1,9 pg/g (Klavary) und 68 pg/g (Magdeburg). In den Nebengewässern reichte die Konzentrationsspannweite von 3,9 pg WHO-TEQ/g (Vltava, Zelcin) bis 1260 pg WHO-TEQ/g (Spittelwasser). Bei den Nordsee-Sedimenten wurden PCDD/F-Konzentrationen von 2,5 pg/g (Messstelle 69) bis 22 pg/g (KS11) analysiert (Abbildung 3 sowie Anhang II). Die erneute Entnahme von jeweils vier Proben an den Messstellen KS8 und KS11 im September 2009 ergab eine Konzentrationsspannweite von 2,3 bis 3,9 pg/g (KS8) bzw. 7,7 bis 18 pg/g (KS11) (Anhang II). Die Mittelwerte betragen 5,2 pg/g (KS8) und 16 pg/g (KS11).

Informationen zu Konzentrationsänderungen im Elbeverlauf liefert darüber hinaus die Auswertung der Homologensummen. Die Quotientenbildung aus der Summe PCDD/F/Summe PCDD zeigt im Flussverlauf oberhalb der Muldemündung - abgesehen vom Sonderfall Pardubice-Semtin - Quotientenwerte zwischen 0,7 und 2,3. Unterhalb der Mulde zwischen Magdeburg und Bunthaus liegen diese Werte zwischen 3,0 und 4,1. Dies bedeutet, dass innerhalb dieses Flussabschnitts praktisch keine Abnahme des Quotientenwerts zu verzeichnen ist und von einer gleichförmigen Verteilung der Kontaminanten ausgegangen werden kann. Unterhalb des Hamburger Hafens in Richtung Nordsee sind die entsprechenden Werte niedriger, sie liegen zwischen 2,1 und 3,1. Dieser Befund lässt sich dadurch erklären, dass unterhalb des Hamburger Hafens eine Vermischung von verunreinigten limnischen Sedimenten, die von oberhalb stammen, mit den unterhalb stromauf transportierten, relativ

wenig belasteten marinen Sedimenten stattfindet (tidal pumping). Darüber hinaus dürften marine Sedimente wesentlich durch den atmosphärischen Eintrag belastet sein. Luftproben besitzen im Allg. einen Quotientenwert aus Summe PCDD/F/Summe PCDD  $<1$ , d. h. das Kongeneren-Muster wird in diesem Fall durch PCDD dominiert.

### PCBs

Der PCB-Eintrag unterscheidet sich deutlich von dem des Dioxin-Eintrags. Bei den PCBs sind die Konzentrationen im oberen Flussabschnitt der Elbe höher, gefolgt von einem Konzentrationsrückgang im weiteren Flussverlauf (Abbildungen 4 und 5).

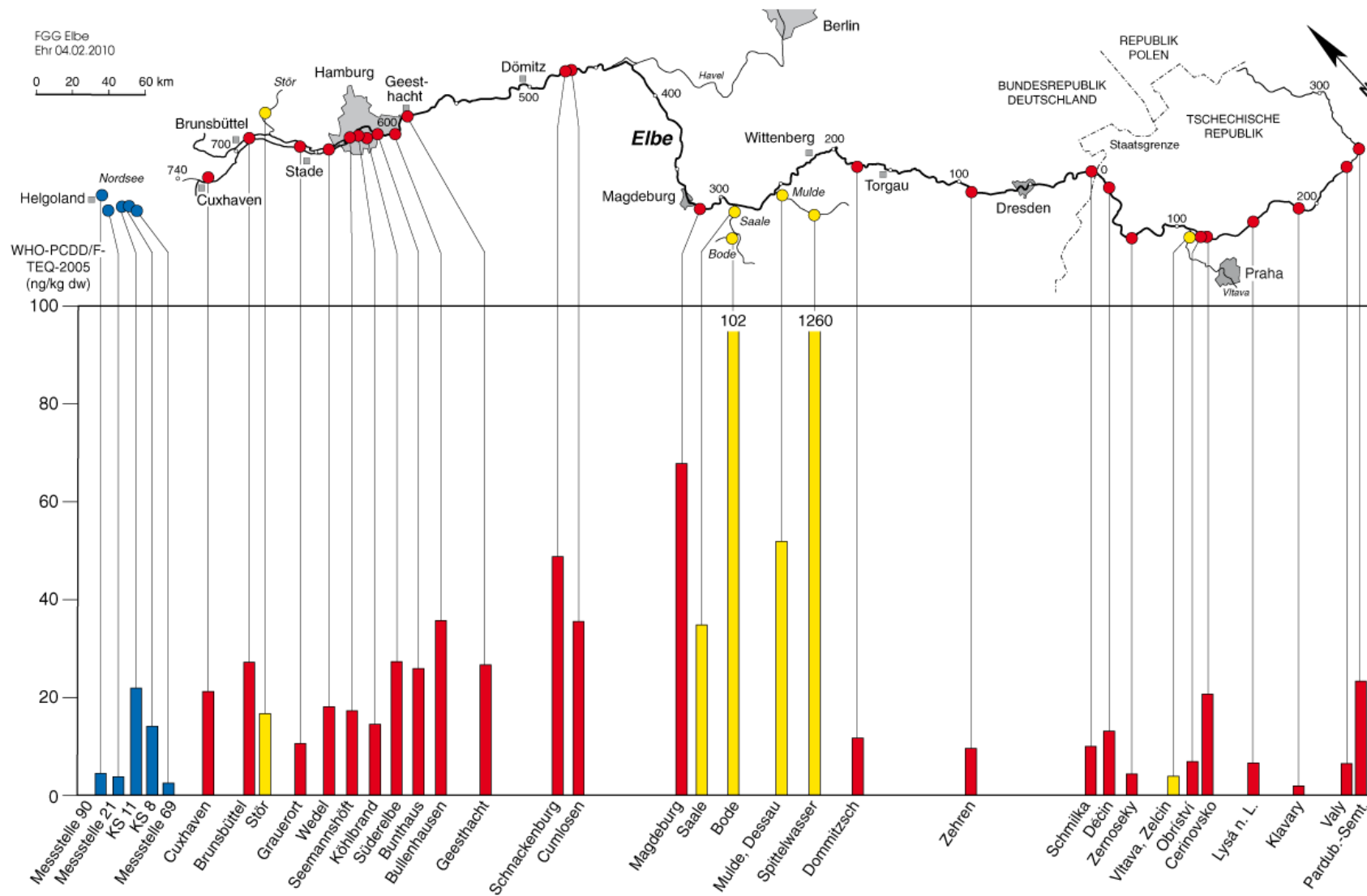


Abbildung 3: Dioxine in Feststoffen aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee

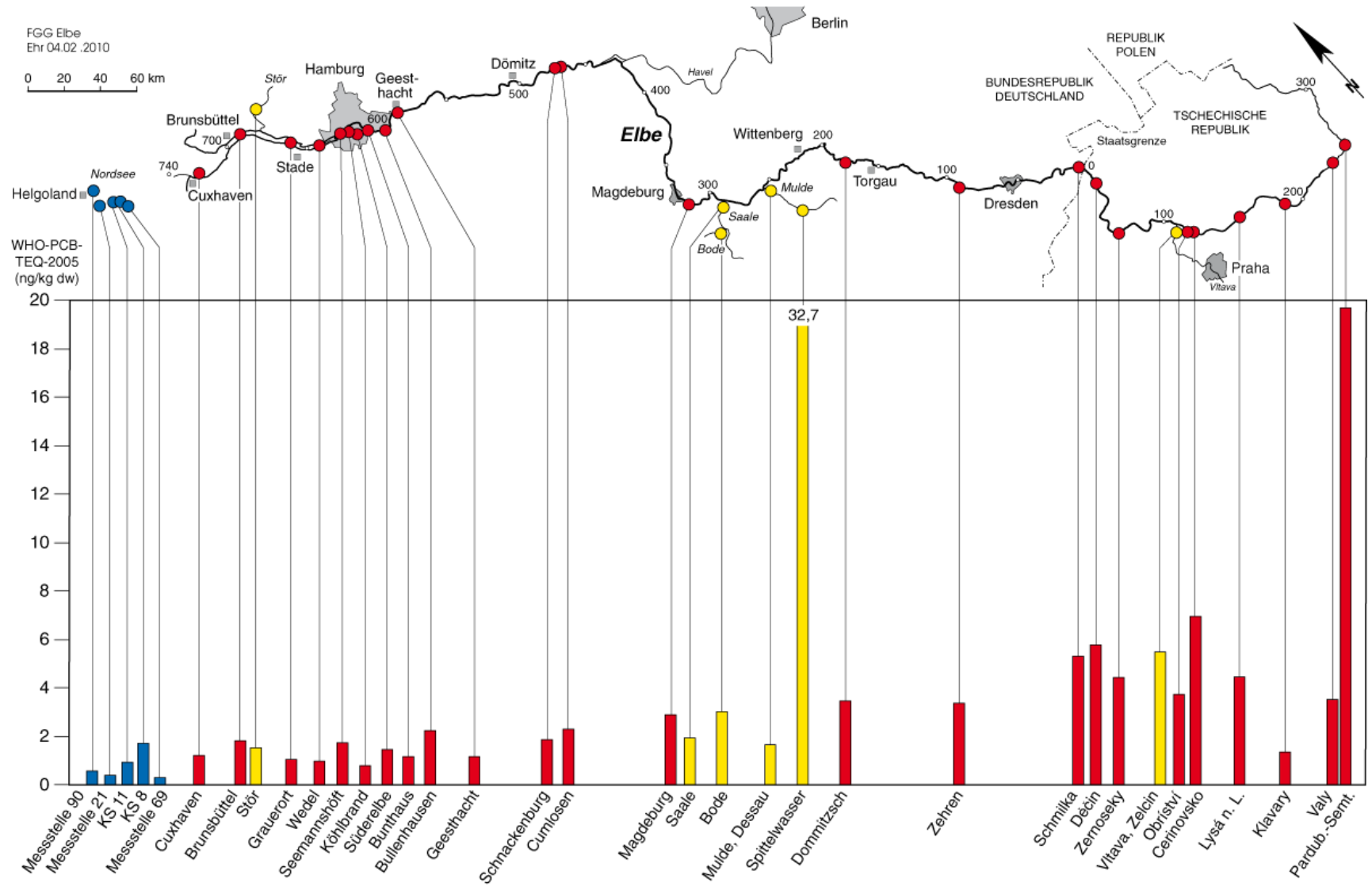


Abbildung 4: Dioxin-ähnliche PCBs in Feststoffen aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee

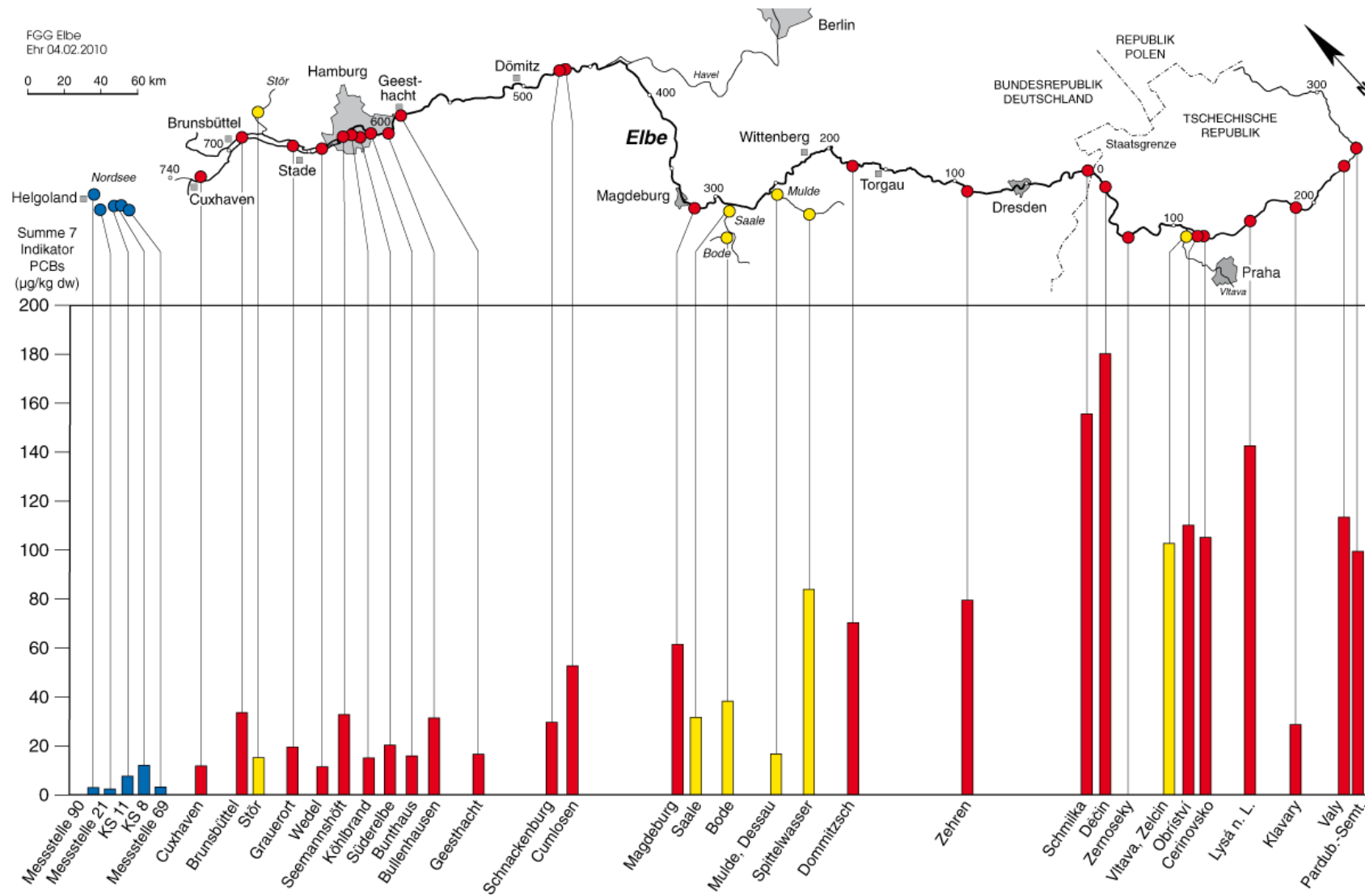


Abbildung 5: Summe der 7 Indikator PCB in Feststoffen aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee



Abbildung 4 zeigt die DL-PCB-Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe. In der Elbe reicht die Konzentrationsspannweite (in WHO-TEQ-2005) von 0,8 pg/g (Köhlbrand) bis 20 pg/g (Pardubice-Semtin). Die Werte der Nebengewässer liegen zwischen 1,5 pg/g (Stör, Heiligenstedten) und 33 pg/g (Spittelwasser). In den Nordsee-Sedimenten der Messstellen 21 und 69 (in 2 km bzw. 12 km Entfernung vom Verklappungsgebiet E3) reichen die Werte von 0,4 pg/g bis 0,3 pg/g. Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus dem Jahr 2009 ergibt sich für die Messstelle KS8 ein Mittelwert von 0,63 pg/g und für KS11 ein Mittelwert von 0,85 pg/g.

Das Verhältnis der WHO-TEQs von PCDD/Fs/DL-PCBs ist in den untersuchten Gewässern unterschiedlich ausgeprägt und deutet auf unterschiedliche Stoffeintragsmuster hin. In der Elbe oberhalb der Mulde zwischen Pardubice-Semtin und Dommitzsch nimmt der Quotient die Werte zwischen 0,88 und 0,38 ein. Einen Sonderfall bildet die Messstelle Zernoseky mit einem Wert von 0,98. Unterhalb der Mulde von Magdeburg bis Wedel liegen die Quotientenwerte zwischen 0,056 und 0,061 (Sonderfall Seemannshöft=0,13). Im Ästuar- und Nordseebereich von Grauerort bis zu den vier Nordsee-Messstellen betragen die entsprechenden Werte 0,12 und 0,16.

Von den Nebengewässern bildet die Vltava (Zelcin) mit einem Quotientenwert von 1,7 eine Besonderheit, denn hier sind die PCB-TEQ deutlich höher als die PCDD/F-TEQ. Auf Grund der PCDD/F-Dominanz sind die Quotientenwerte des Spittelwassers, der Mulde, Bode und Saale niedrig. Die Spannweite liegt zwischen 0,027 (Spittelwasser) und 0,075 (Saale). Sie unterscheiden sich etwa um den Faktor 2 von den Werten im Elbabschnitt zwischen Magdeburg und Wedel.

Den Summen-Konzentrationsverlauf der Indikator PCBs zeigt Abbildung 5. Er gleicht in etwa dem der DL-PCBs, allerdings befinden sich die Stoffkonzentrationen auf deutlich höherem Niveau. In der Elbe reichen sie von 12 ng/g (Cuxhaven) bis 180 ng/g (Decin). Bei den Nebenflüssen liegen die entsprechenden Werte zwischen 15 ng/g (Stör, Heiligenstedten) und 103 ng/g (Vltava, Zelcin).

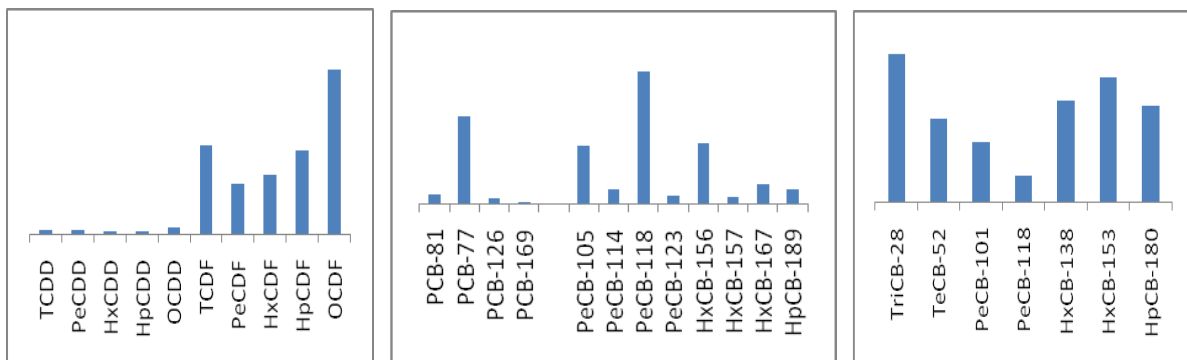
Auf Grund der Vermischung mit weniger belasteten Feststoffen sind die Konzentrationen in den Nordsee-Sedimenten am niedrigsten. In 2 km Entfernung von der Verklappstelle E3 beträgt die Summe der Indikator PCBs 2,5 ng/g (Messstelle 21), in 12 km Entfernung 3,3 ng/g (Messstelle 69) und im Referenzgebiet (Messstelle 90) liegt sie mit 3,1 ng/g ähnlich niedrig. Unter Berücksichtigung der zusätzlichen Daten aus dem Jahr 2009 ergibt sich für KS8 ein Mittelwert von 4,5 ng/g und für KS11 ein Mittelwert von 8,2 ng/g. Ähnlich wie bei den PCDD/Fs und DL-PCBs ist auch die Konzentration der Indikator-PCBs bei KS11 höher als bei KS8. Nicht ausgewertet werden konnte die Probe „Zernoseky“.

### **3.2.1 Kongeneren- und Isomerenverteilung von PCDD/Fs und PCBs (Muster)**

Die grafische Darstellung der einzelnen Kongeneren- und Isomerenkonzentrationen ergibt ein sog. Verteilungsprofil oder –muster. Das Muster wird im Wesentlichen geprägt vom

Stoffeintrag in das Gewässer und dem mikrobiologischen Abbau der Einzelstoffe. Betrachtet wird die in einem bestimmten Flussabschnitt vorhandene Immissionssituation. Das erhaltene Muster kann Hinweise geben auf vorhandene Punktquellen von Einleitern bzw. Einträgen aus Nebenflüssen und Sekundärquellen. Diese Betrachtungsweise ersetzt nicht den Aussagewert einer statistischen Analyse, sie kann diese aber sinnvoll ergänzen.

Die Muster werden für jede Stoffgruppe in separaten Karten dargestellt, sodass ihre Zuordnung zur Messstelle bzw. zum betrachteten Gewässerabschnitt möglich ist. In diesen Mustern fehlt aus Platzgründen die Bezeichnung der Kongeneren und Isomeren. Diese Bezeichnung ist aus den nachfolgenden Grafiken ersichtlich.



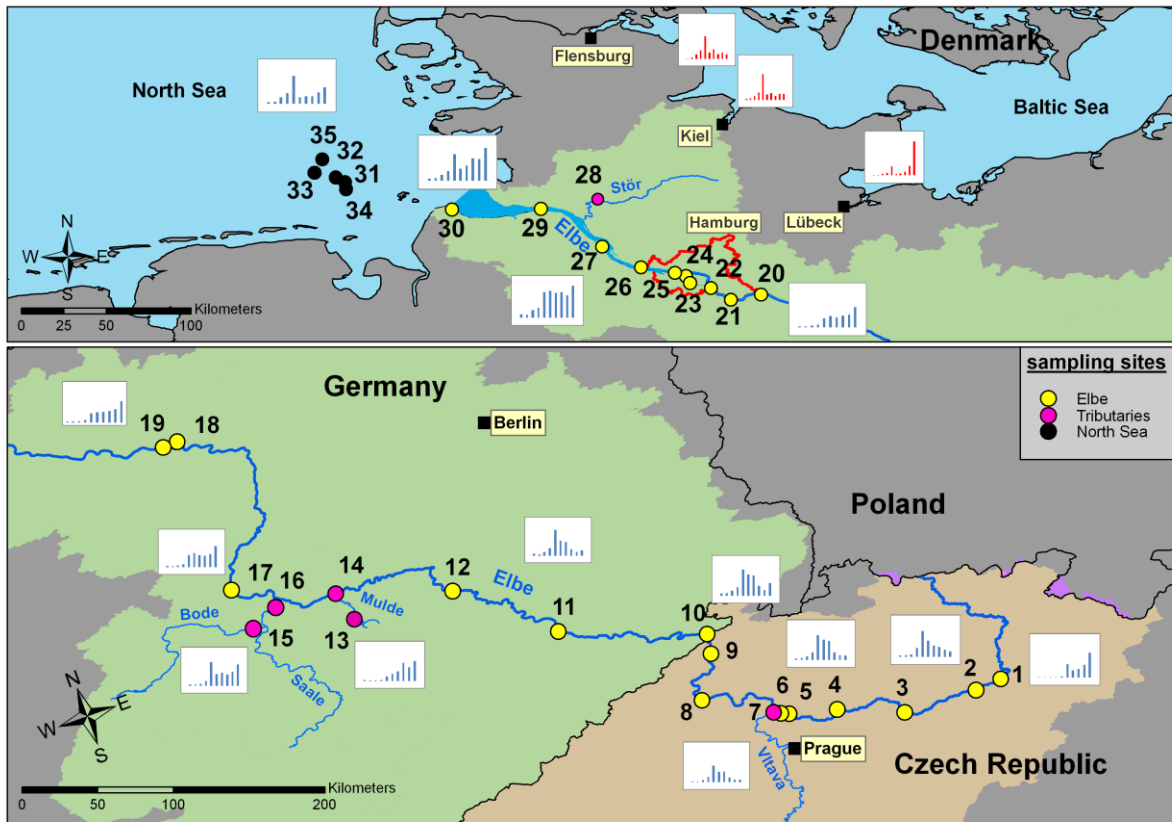
Muster Dioxine

Muster DL-PCBs

Muster Indikator PCBs

### Muster der Dioxine

In Abbildung 6 sind die Muster von Dioxinen in der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee dargestellt.



**Abbildung 6: Muster der Dioxine aus der Elbe, ihren Nebengewässern und der Nordsee. 1=Pardubice-Semtin, 2=Valy, 3=Klavary, 4=Lysa nad Labem, 5=Cerinovsko, 6=Obristvy, 7=Vltava, Zelcin, 8=Zernoseky, 9=Decin, 10=Schmilka, 11=Zehren, 12=Dommitzsch, 13=Spittelwasser, 14=Mulde, Dessau, 15=Bode, Neugattersleben, 16=Saale, Rosenberg, 17=Magdeburg, 18=Cumlosen, 19=Schnackenburg, 20=Geesthacht, 21=Bullenhausen, 22=Bunthaus, 23=Süderelbe, 24=Köhlbrand, 25=Seemannshöft, 26=Wedel, 27=Grauerort, 28=Stör, Heiligenstedten, 29=Brunsbüttel, Elbehafen, 30=Cuxhaven, 31=Nordsee KS8, 32=Nordsee KS11, 33=Nordsee Messstelle 21, Entfernung 2 km von der Verklappstelle E3, 34=Nordsee Messstelle 69, Entfernung 12 km von der Verklappstelle E3, 35= Nordsee Messstelle 90, Referenzgebiet. Ostseedaten: Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und Ländliche Räume Schleswig Holstein**

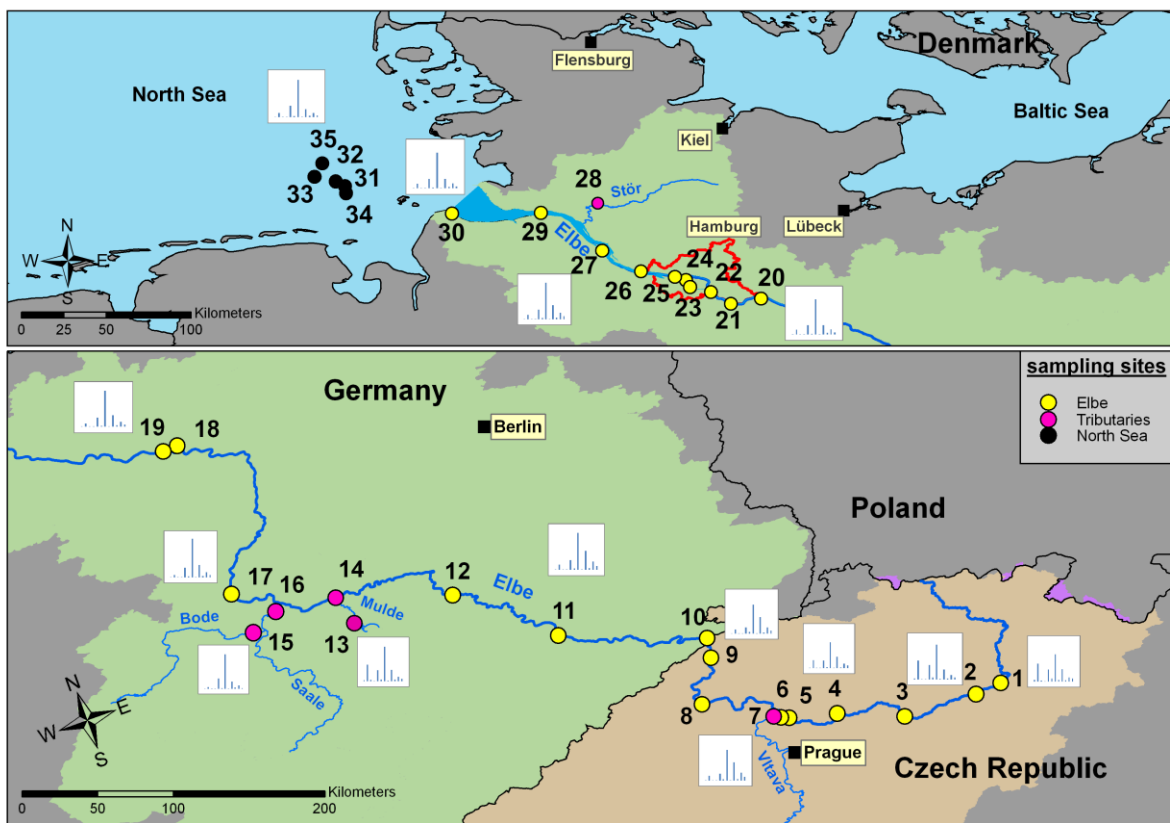
Abbildung 6 zeigt die Dioxin-Muster an einzelnen Messstellen bzw. von bestimmten Streckenabschnitten der Elbe und ihrer Nebengewässer, dem Elbe-Ästuar und der Nordsee. Im oberen Elbabschnitt von Padubice-Semtin (km -237) bis Valy (km -228) sind die Muster vergleichbar. Eine wesentliche Musteränderung tritt erst nach dem Zufluss der Mulde auf, was auf den Einfluss des Spittelwasser-Mulde-Systems zurückzuführen ist. Prägnant sind in diesen Mustern die PCDFs, die auf die ehem. thermische Produktion von Magnesium und Kupfer im Raum Bitterfeld-Wolfen hinweisen. Ab Magdeburg (km 318) gibt es im weiteren Elbeverlauf bis in die Nordsee hinein kaum Muster-Änderungen. Dies bedeutet, dass in der Elbe über eine Fließstrecke von ungefähr 400 km keine Änderung der Immissionsituation vorgefunden werden konnte. Eine Ausnahme bildet die Messstelle Grauerort (km 661), hier könnte eine bisher noch unbekannte Quelle zu der Musteränderung geführt haben.

Interessant sind die Dioxin-Muster der Nordsee-Messstellen KS8 und KS11. Von beiden Messstellen wurden in den Jahren 2008 und 2009 jeweils fünf Proben entnommen. Das Muster bei KS11 ist dem Elbe-Verteilungsmuster eher zuzuordnen als das der Messstelle KS8 (Kongeneren s. Anhang II). Das Referenzgebiet in der Nordsee und die im Abstand von 2 bzw. 12 km Entfernung von der Sedimentverklappungsgebiet E3 zeigen dasselbe Muster wie KS8 (Anhang II). Die Überlagerung der Muster durch den atmosphärischen Dioxin-Eintrag dürfte ebenfalls eine Rolle spielen.

Zum Vergleich wurden die Dioxin-Muster küstennaher Sedimente der Ostsee abgebildet. Es handelt sich um die Probenahme bei den Städten Lübeck, Kiel und Flensburg. Die Muster unterscheiden sich von denen der Nordseeproben und lassen auf unterschiedliche Quellen schließen. Mangels Daten ist eine Zuordnung allerdings nicht möglich.

### Muster der DL-PCBs

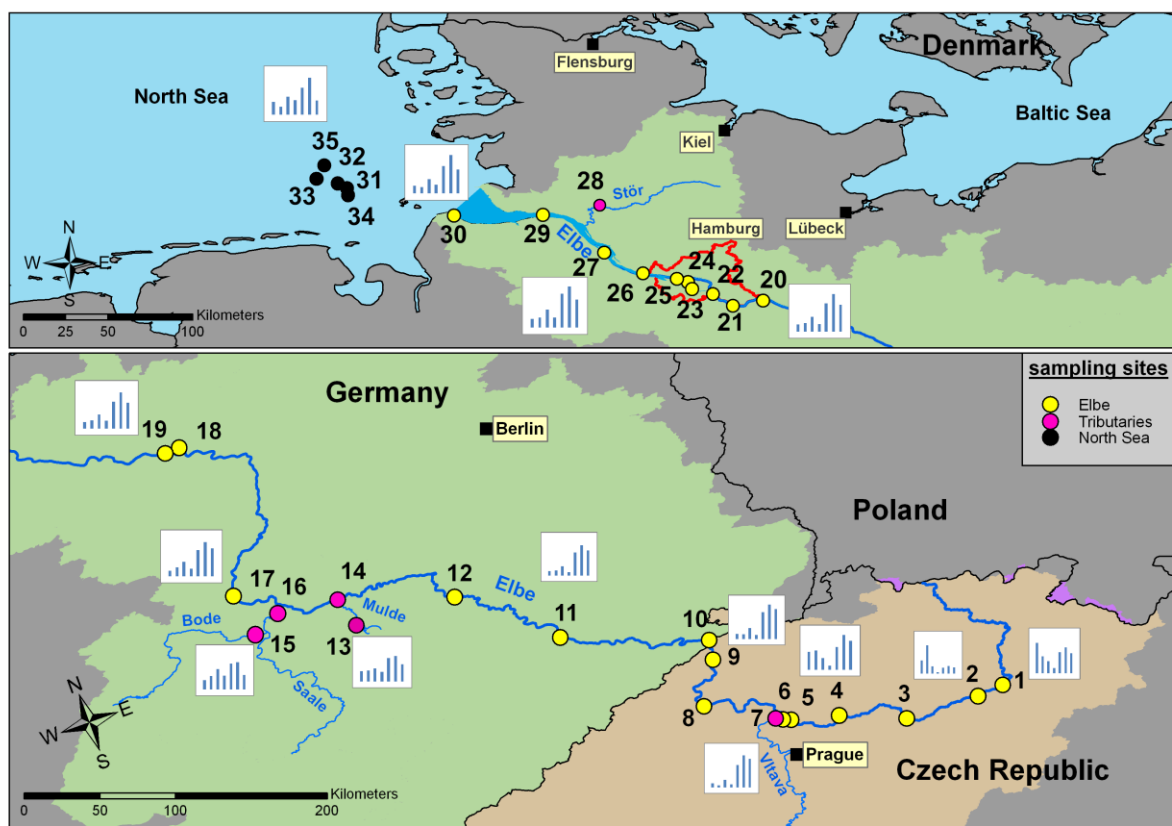
Im Elbeabschnitt zwischen Padubice-Semtin (km -237) und Klavary (km -186) ist die Kongeneren-Verteilung auf einer Fließstrecke von 49 km gleichbleibend. Im weiteren Flussverlauf bis zur Nordsee und in den Nebengewässern Vltava, Mulde, Spittelwasser, Saale, Bode und Stör ändert sich das Kongeneren-Muster kaum (Abbildung 7 sowie Anhang III). Dies deutet darauf hin, dass sich die Eintragungssituation unterhalb von Klavary nur unwesentlich verändert. Wenn auch die Konzentrationen in den Feststoffen relativ niedrig sind, ist von einer hohen Akkumulation dieser gefährlichen Verbindungen über die Nahrungskette im Fettgewebe von Fischen auszugehen.



**Abbildung 7: Muster der DL-PCBs aus der Elbe, ihren Nebengewässern und der Nordsee.** 1=Pardubice-Semtin, 2=Valy, 3=Klavary, 4=Lysa nad Labem, 5=Cerinovsko, 6=Obristvy, 7=Vltava, Zelcin, 8=Zernoseky, 9=Decin, 10=Schmilka, 11=Zehren, 12=Dommitzsch, 13=Spittelwasser, 14=Mulde, Dessau, 15=Bode, Neugattersleben, 16=Saale, Rosenberg, 17=Magdeburg, 18=Cumlosen, 19=Schnackenburg, 20=Geesthacht, 21=Bullenhausen, 22=Bunthaus, 23=Süderelbe, 24=Köhlbrand, 25=Seemannshöft, 26=Wedel, 27=Grauerort, 28=Stör, Heiligenstedten, 29=Brunsbüttel, Elbehafen, 30=Cuxhaven, 31=Nordsee KS8, 32=Nordsee KS11, 33=Nordsee Messstelle 21, Entfernung 2 km von der Verklappstelle E3, 34= Nordsee Messstelle 69, Entfernung 12 km von der Verklappstelle E3, 35= Nordsee Messstelle 90, Referenzgebiet

### Muster der Indikator PCBs

Bei Pardubice-Semtin (km -237), Valy (km -228) und Klavary (km -186) treten spezifische Kongeneren-Muster auf, die sich nur leicht voneinander unterscheiden. Zwischen Lysa nad Labem (km -151) und Obristvy (km -114) ähneln sich die Muster. Durch den Einfluss der Vltava ändert sich das Muster von ihrer Mündung bei Zelcin (km -110) bis Zehren (km 89,7) nicht bzw. nur geringfügig. Das Muster der Mulde wird wesentlich vom Spittelwasser geprägt. Sehr ähnlich sehen die Muster von Bode und Saale aus, sie werden bis zur Elbe-Messstelle Magdeburg (km 318) beibehalten. Von Magdeburg bis zur Nordsee sind die Muster weitgehend gleich (Abbildung 8). Im Vergleich zu den PCDD/F- und DL-PCB-Mustern tritt bei den Indikator-PCBs häufiger eine Musteränderung auf, was in erster Näherung auf eine unterschiedliche Eintragungssituation dieser Stoffe schließen lässt.



**Abbildung 8: Muster der Indikator PCBs aus der Elbe, ihren Nebengewässern und der Nordsee.** 1=Pardubice-Semtin, 2=Valy, 3=Klavary, 4=Lysa nad Labem, 5=Cerinovsko, 6=Obristvy, 7=Vltava, Zelcin, 8=Zernoseky, 9=Decin, 10=Schmilka, 11=Zehren, 12=Dommitzsch, 13=Spittelwasser, 14=Mulde, Dessau, 15=Bode, Neugattersleben, 16=Saale, Rosenberg,

17=Magdeburg, 18=Cumlosen, 19=Schnackenburg, 20=Geesthacht, 21=Bullenhausen, 22=Bunthaus, 23=Süderelbe, 24=Köhlbrand, 25=Seemannshöft, 26=Wedel, 27=Grauerort, 28=Stör, Heiligenstedten, 29=Brunsbüttel, Elbehafen, 30=Cuxhaven, 31=Nordsee KS8, 32=Nordsee KS11, 33=Nordsee Messstelle 21, Entfernung 2 km von der Verklappstelle E3, 34=Nordsee Messstelle 69, Entfernung 12 km von der Verklappstelle E3, 35= Nordsee Messstelle 90, Referenzgebiet

### 3.3 Bioassay-Test DR CALUX<sup>R</sup>

Mit dem Bioassay-Test DR CALUX<sup>R</sup> kann die Wirkung dioxin-ähnlicher Chemikalien summarisch erfasst werden. Wie bereits angeführt, handelt es sich um Stoffe bzw. Stoffgemische, die am Ah-Rezeptor binden. Erfasst werden können mit diesem Test beispielsweise mischhalogenierte Verbindungen wie PXDD/Fs, PXBs, PXNs und X-PAK (X=Cl, Br, J, F).

An einer Auswahl von 25 Proben aus der vorliegenden Studie wurden neben den chemisch analytischen Untersuchungen parallel der DR CALUX<sup>R</sup>-Test durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 9 dargestellt.

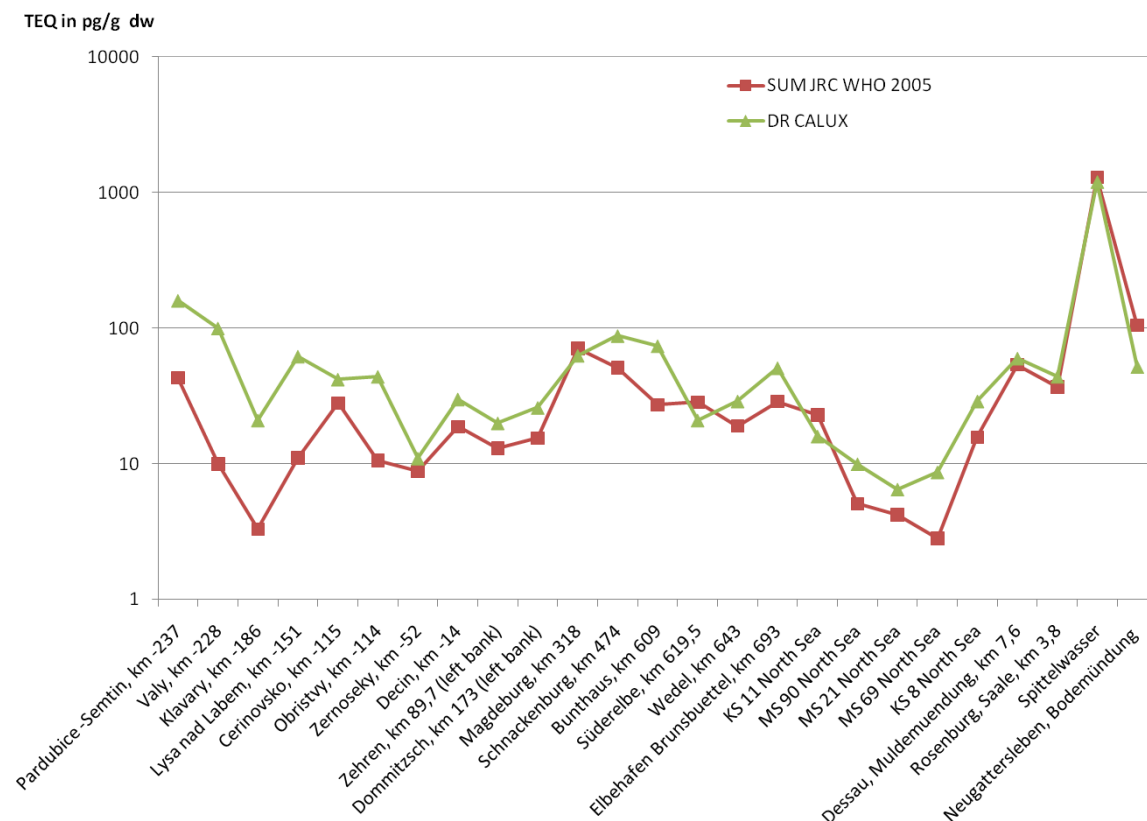


Abbildung 9: Vergleich von Ergebnissen der HRGC/HRMS (Summe JRC TEQ-WHO<sub>2005</sub>) und dem DR CALUX<sup>R</sup>-Test mit Sedimenten aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee (Behnisch et al. 2010)

Abbildung 9 zeigt, dass die TEQ-Werte der beiden unterschiedlichen Verfahren recht gut übereinstimmen. Deutlich wird aber auch, dass die Proben aus dem tschechischen Teil der Elbe höhere TEQ-Werte mit dem DR CALUX<sup>R</sup>-Test aufweisen als die chemisch analytisch

erhaltenen TEQ-Werte. Dies deutet darauf hin, dass in diesen Sedimenten ein höheres toxisches Potenzial vorhanden ist als es mit der angewandten chemischen Analytik beschrieben werden konnte.

### **3.4 Dioxin-Quellen**

#### **3.4.1 Auswertung der Cluster-Analysen**

##### **Neuronale Netze-Kohonen Netz und multivariate statistische Verfahren**

Für die Rechnungen wurde ein Dioxin-Datenkollektiv von 338 Dioxin-Proben zusammengestellt. Die Probengruppe der Elbeproben setzt sich zusammen aus Proben der Jahre 1998 bis 2008. Darin enthalten sind 30 Dioxin-Proben (SPM, schwebstoffbürtiges Sediment, Oberflächensediment) des Elbe-Längsprofils (Elbe und Nebengewässer) aus dem Jahr 2008 und fünf Dioxin-Proben (Oberflächensediment) aus der Nordsee, ebenfalls aus demselben Jahr. In zwei älteren Arbeiten wurden Cluster-Analysen mit Elbeproben bis zum Jahr 1995 durchgeführt (Götz und Lauer 2003; Götz et al. 2007). Um den Vergleich mit der Vergangenheit der Elbe bis in die 1940er Jahre zu ermöglichen, wurden die datierten Sedimentkernproben aus Pevestorf und Heuckenlock mit herangezogen.

In der Bitterfeld-Datengruppe befinden sich insgesamt 47 Dioxin-Proben aus Spittelwasser und Mulde aus dem Zeitraum 1992 bis 2008. Für die Ursachenanalyse wurden Dioxin-Proben hinzugenommen, die folgenden primären Dioxin-Quellen zugeordnet werden können: PCP (Pentachlorphenol), PCBs, Organochlorpestizid-Produktion, Zellstoffindustrie, Chloralkalielektrolyse, Magnesium- und Kupferproduktion. Die Dioxin-Probengruppen Deposition und Luft stehen für den atmosphärischen Dioxin-Eintrag und stellen eine sekundäre Dioxin-Quelle dar.

Das mit dem Kohonen Netz der Neuronalen Netze mit 49 Neuronen (7 x 7) erhaltene Ergebnis sowie die Zugehörigkeit der einzelnen Dioxin-Probengruppen zu den resultierenden 7 Clustern sind in Tabelle 1 angegeben. Die o. g. primären Dioxin-Quellen sind in der Tabelle 1 unten aufgeführt.

<p><b>Ergebnis der Cluster-Analyse, 338 Dioxinproben</b>  <b>Neuronale Netze - Kohonen Netz (49 Neuronen)</b></p> <p><b>7 Cluster</b></p>
<p><b>Bitterfeld-Elbe-Cluster</b>  <i>Elbe (Mulde bis Brunsbüttel)</i>  Region Bitterfeld-Wolfen: Mulde und Spittelwasser  Bode, Saale, Schwarze Elster  Sedimentkerne: Elbauen bei Pevestorf und Heuckenlock  <b>Primäre Dioxin-Quellen:</b>  Magnesium Produktion  Kupfer Produktion</p>
<p><b>Luft-Cluster</b>  <i>Elbe (oberhalb Mulde: Deutschland, Tschechien)</i>  <i>Nordsee</i>  Innerstädtische Gewässer, Hamburg  <b>Sekundäre Dioxin-Quelle:</b>  Atmosphärischer Eintrag (Deposition, Luft)</p>
<p><b>Primäre Dioxin-Quellen:</b>  <b>PCP-Cluster</b>  <b>PCB-Cluster</b>  <b>Organochlorpestizid-Cluster</b>  <b>Zellstoff- und Papierindustrie-Cluster</b>  <b>Chloralkalielektrolyse-Cluster</b></p>

**Tabelle 1: Ergebnisse der Cluster-Analyse**

Die Proben des Elbe-Abschnitts von unterhalb der Muldemündung bis zur Messstelle Cuxhaven aus dem Elbe-Längsprofil 2008 ebenso die Proben aus den Vorjahren aus diesem Elbe-Abschnitt sowie die Proben aus der Bitterfeld-Wolfen Region (Spittelwasser und Mulde) fallen in das Bitterfeld-Elbe-Cluster. Des Weiteren befinden sich die Proben aus der Bode und Saale ebenfalls im Bitterfeld-Elbe-Cluster. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die Bitterfeld-Wolfen-Kontamination – hauptsächlich über Spittelwasser und die Mulde – wahrscheinlich auch heute noch eine wesentliche Quelle der Dioxin-Belastung in der Elbe unterhalb der Mulde darstellt. Das Spittelwasser – ein acht Kilometer langes Nebengewässer der Mulde – ist jahrzehntelang bis zum Jahr 1993 als Abwasserkanal für ungereinigtes Industrieabwasser und häusliches Schmutzwasser genutzt worden (Fischer 2003, Lechner 2007).

Die hohen Dioxin-Konzentrationen in dem Gewässersystem Spittelwasser-Mulde und der sprunghafte Anstieg der Dioxin-Konzentration in der Elbe unterhalb der Muldemündung belegen die These von der Funktion dieser Gewässer als sekundäre Dioxin-Quelle für die Elbe.



Als Transportmechanismus für einen Langstreckentransport der Dioxine von der Bitterfeld-Wolfen Region bis nach Hamburg hinein kommt der Dioxin-Transport über Schwebstoffe – mit den Zwischenschritten Absinken der Schwebstoffe zum Sediment, Wiederaufwirbeln des Sediments und Weitertransport als Schwebstoff – sowie der Transport der gelösten bzw. kolloidal gebundenen Dioxine in der Wasserphase in Frage. Die Gleichgewichtsverteilung der Dioxine zwischen der Wasser- und der Feststoffphase ist weit zur Feststoffphase verschoben, wodurch eine starke Anreicherung in der Feststoffphase resultiert mit der Folge, dass der mit Abstand größte Anteil der Dioxine über die Feststoffphase transportiert wird. Untersuchungen an der Elbe ergaben für die Elbwasserphase extrem niedrige Konzentrationen im fg/l Bereich (Götz et al. 1995). Gelangen unbelastete Feststoffpartikel, sei es durch Neubildung von Phytoplankton (Plankton-„Blüte“) oder durch Einschwemmung unbelasteter Partikel in die Elbe, so werden diese nach dem genannten Verteilungsmechanismus mit Dioxinen beladen. Auch wenn nicht die Gleichgewichtsverteilung erreicht wird, so findet auf jeden Fall eine Dioxin-Anreicherung bei diesen vorher nicht kontaminierten Partikeln statt. Die angegebene Dioxin-Transport-These wird auch durch den Befund plausibel, dass nach Extremhochwässern (Muldehochwasser 1994, Elbehochwasser August 2002) in der Elbe bei Bunthaus-Hamburg erhöhte Dioxin-Konzentrationen analysiert wurden (Hamburger Umweltberichte 57/99, Götz and Lauer 2003).

Die Ähnlichkeit der Dioxin-Muster und die Höhe der Dioxin-Konzentrationen der datierten Sedimentkerne der Elbe von Pevestorf und Heuckenlock mit den (undatierten) Sedimentkernen des Spittelwassers zeigt den kontinuierlichen Zusammenhang über einen langen Zeitraum an (Götz et al. 2007).

Die Dioxin-Probengruppen der Magnesium- und Kupferproduktion befinden sich ebenfalls im Bitterfeld-Elbe-Cluster. Dies weist auf Metall verarbeitende Prozesse als eine Ursache der Dioxinbelastung der Region-Bitterfeld-Wolfen hin. Die Probengruppe Magnesium-Produktion enthält Sedimentproben aus den Grenlandsfjords in Südnorwegen bei der Magnesium Produktionsfirma Heroya. Das Datenkollektiv der früheren Cluster-Analysen enthielt fünf Proben in der Stoffgruppe Magnesium-Produktion (Oehme et al. 1989); die aktuelle Stoffgruppe wurde um 17 Proben ergänzt (Ishaq et al. 2009). Die Magnesium-Erzeugungsanlage Heroya wurde von Bitterfelder Fachleuten gebaut, Baubeginn 1941 (Fischer 2003). Ein Überblick über die diversen Magnesium-Produktionsanlagen in Bitterfeld findet sich in Fischer (2003) und Bitterfelder Chronik (1993).

Mit einem anderen mathematischen Ansatz haben Uhlig et al. (2007) Dioxin-Kongenerenmuster von Schwebstoff- und Sedimentproben aus Elbe, Spittelwasser, Mulde, Saale und Schwarze Elster analysiert. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass die Dioxin-Kontamination des Elbesediments in Hamburg zu 70 bis 80 Prozent auf Muldesediment zurückzuführen ist, wobei sie den direkten Transport von der Mulde und den indirekten Transport über Zwischenablagerungen in Betracht ziehen.

Bemerkenswert ist, dass die Proben der primären Dioxin-Quellen aus dem Bereich der Chlorchemie PCP, PCB, Organochlorpestizid-Produktion und Chloralkalielektrolyse eigene Cluster bilden und somit keine Ähnlichkeit mit den Bitterfeld- und Elbeproben aufweisen. Die Stoffgruppe PCP wurde gegenüber früheren Auswertungen mit älteren Elbedaten (Götz und Lauer 2003) um sechs Proben (Masunaga et al. 2001; Seike et al. 2003) auf neun Proben ergänzt. Auch die Stoffgruppe Organochlorpestizid-Produktion ist mit zwanzig Proben gut bestückt. Ungünstiger sieht es bei den Stoffgruppen PCB mit drei Proben und der Chloralkalielektrolyse mit zwei Proben aus. Um das Auswertungsergebnis auf eine bessere Basis zu stellen, wären mehr Proben erforderlich; die Autoren sind aber in der Literatur bisher nicht fündig geworden.

Die Stoffgruppe der Zellstoff- und Papierindustrie (Rappe 1990) wurde für diese Auswertung neu hinzugenommen, ist aber mit nur drei Abwasserproben schwach belegt. Eine Probe fällt in ein anderes Cluster. Sundqvist et al. (2009a) verweisen darauf, dass die Dioxin-Profile in Sedimenten in der Umgebung von Zellstoff- und Papierfabriken stark variieren.

#### Luft-Cluster

Das Luft-Cluster umfasst Depositionsproben (Staubniederschlag) und Immissions-Luftproben (Schwebstaub und Gasphase) aus Hamburg, die Sedimentproben aus dem Elbe-Längsprofil 2008 oberhalb der Einmündung der Mulde (Bitterfeld-Wolfen Region) und aus der Nordsee sowie Sedimentproben aus Hamburger innerstädtischen Gewässern, die nicht von der Elbe beeinflusst werden.

Dass die Elbeproben oberhalb der Muldemündung (Deutschland und Tschechien) nicht in dem Cluster liegen, in dem sich die Bitterfeld-Wolfen Proben befinden, ist plausibel, da diese Sedimente nicht von der Region Bitterfeld-Wolfen kontaminiert sein können. Als Ursache für die Dioxin-Belastung der Sedimente im Luft-Cluster scheint vorwiegend die sekundäre Dioxin-Quelle atmosphärische Deposition in Frage zu kommen.

Die Elbesedimentprobe Pardubice-Semtin (1. Messstelle des Elbelängsprofils in Tschechien) liegt nicht im Luft-Cluster, sondern im Bitterfeld-Elbe-Cluster. Sie unterscheidet sich von den anderen Elbeproben oberhalb der Mulde nicht nur durch ihr Dioxin-Muster sondern auch durch einen relativ hohen PCDD/PCDF-WHO-TEQ-Gehalt und einen erhöhten PCDF/PCDD-Quotienten, Eigenschaften, die auch die Elbeproben im Bitterfeld-Elbe-Cluster besitzen. Anders als diese zeigt aber die Probe Paradubice-Semtin einen hohen Gehalt an DL-PCB. Es scheint so, als ob die Messstelle Paradubice-Semtin noch von anderen Dioxin-Quellen als dem atmosphärischen Eintrag kontaminiert wird.

Die vier Nordseeproben KS8, Messstelle 21, 2 km von Verklappstelle E3, Messstelle 69, 12 km von Verklappstelle E3 und Messstelle 90, Referenzgebiet, befinden sich im Bitterfeld-Elbe-Cluster. Hier könnte die atmosphärische Deposition eine Rolle spielen.

Neuere Untersuchungen (146 Sedimentproben) haben ergeben, dass Sedimentproben im Offshore-Bereich vor der schwedischen Küste im Bottnischen Meerbusen und in der Ostsee möglicherweise durch atmosphärischen Dioxin-Eintrag beeinflusst werden (Sundqvist et al. 2009b).

Abweichend von diesen vier Nordseeproben ist die Nordseeprobe KS11 mit einer erhöhten Dioxin-Konzentration, weit über dem Hintergrund, dem Bitterfeld-Elbe-Cluster zugeordnet worden. Eine Erklärung hierfür steht noch aus. In dieses Gebiet ist noch bis vor einigen Jahrzehnten Klärschlamm aus Hamburg verklappt worden. Zur Absicherung des Ergebnisses sind bei KS 8 und KS11 Nachuntersuchungen durchgeführt worden.

Mit zehn Dioxin-Untersuchungen stellt die Nordsee in Bezug auf Dioxin bisher eine weiße Karte dar. Hier sind grobmaschige, insbesondere im Wattenmeer, Dioxin-Untersuchungen dringend erforderlich.

### **3.5 Versuch zur Abschätzung von Stofffrachten sowie weitere Ergebnisse**

In diesem Kapitel werden zunächst die Abflusssituationen und das Schwebstoffregime (SPM-Regime) aus verschiedenen Abflussjahren der Elbe, Mulde und Saale diskutiert. Sie sind eine Grundlage für die Einschätzung der im Folgenden dargestellten Ergebnisse. Analysiert wurden drei unterschiedliche Matrices, wobei zunächst davon ausgegangen wird, dass die Feststoffart keinen großen Einfluss auf die Ergebnisse und die Ergebnisinterpretation haben dürfte. Zur Erhärtung dieser These müssten allerdings entsprechende Zeitreihen von einer Messstelle erstellt werden. Um einen Vergleich der vorliegenden Untersuchungsreihe mit einem anderen Fließsystem zu ermöglichen, werden die Elbe-Daten den Ergebnissen der Donau-Daten gegenübergestellt. Als Quelle kommen insbesondere Nebengewässer in Betracht, weshalb kurz auf deren Dioxin-Belastung eingegangen wird. Da nicht jeder Datensatz die Konzentrationen der einzelnen Kongenere enthält, kann nicht immer die Umrechnung in WHO-PCDD/F-TEQ-2005 erfolgen. Folglich wird in diesen Fällen auf die I-TEQ zurückgegriffen. Darüber hinaus wird versucht, Hinweise auf Eintragsquellen der Kontaminanten in die Elbe und ihre Nebengewässer zu geben. Einen hohen Stellenwert haben hier die Ergebnisse der Cluster-Analyse mit Neuronalen Netzen.

#### **3.5.1 Das Abflussjahr 2008**

Um die Dioxin- und PCB-Befunde im Jahresgang einschätzen zu können, sind die Oberwasserabflüsse und das Schwebstoffregime der Elbe sowie der beprobten Nebenflüsse im Abflussjahr 2008 von Bedeutung. So dürfte beispielsweise bei einem Hochwasserereignis nach Durchlaufen des sog. First Flush der Hochwasserwelle die Remobilisierung kontaminierter Sedimente zu einer Erhöhung der Schadstofffrachten in der Elbe führen; hingegen ist bei einer Niedrigwassersituation von niedrigeren Frachten auszugehen.

Im Abflussjahr 2008 kamen in der Elbe Hochwassersituationen in den Monaten Februar, März und April vor, wobei die Hochwasserspitzen im Februar und April ähnlich hoch waren (Abbildung 10). In Abhängigkeit von den Abflussmengen der einzelnen Teileinzugsgebiete sind im grenznahen Bereich die Oberwasserabflüsse relativ niedrig und steigen durch den

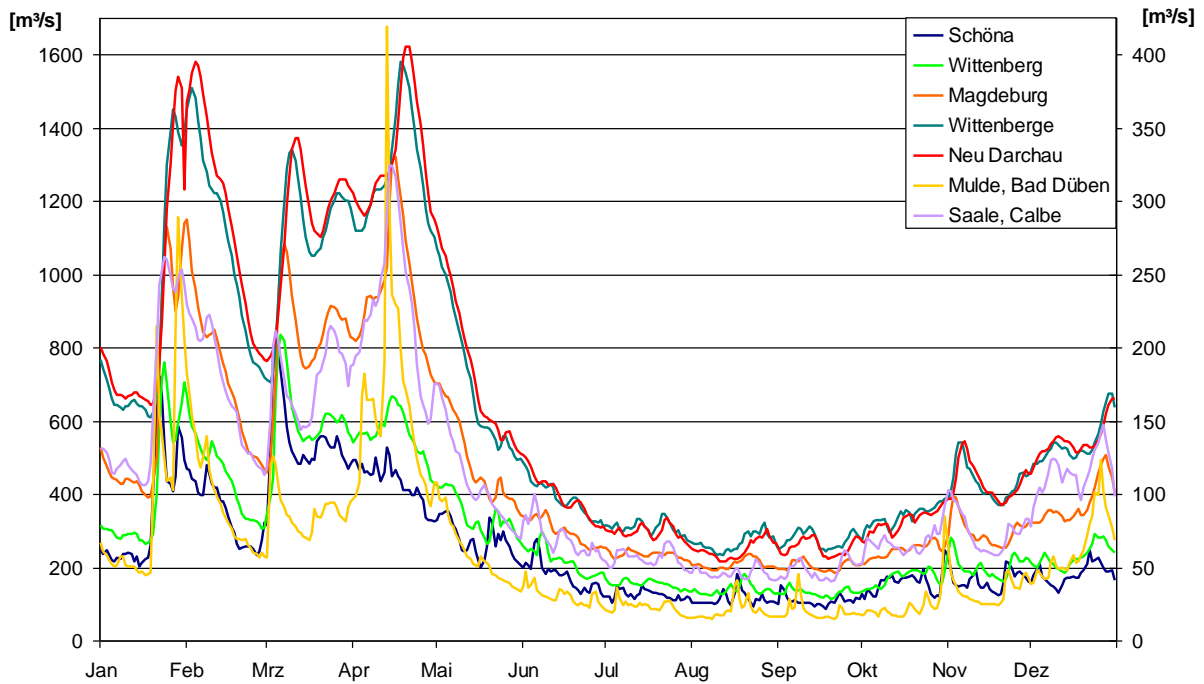
Zufluss stromab gelegener Fließgewässer teilweise deutlich an. Im Zeitraum von Juni bis Ende Oktober waren die Oberwasserabflüsse deutlich niedriger, gefolgt von einem leichten Anstieg in den Monaten November und Dezember (Abbildung 10). Tabelle 2 enthält die hydrologischen Hauptzahlen für das Abflussjahr 2008 sowie die langjährigen Hauptzahlen für eine vergleichende Einschätzung der Abflusssituation. Bei diesen Hauptzahlen handelt es sich um statistische Größen, die im Wesentlichen abhängig sind vom jeweiligen Pegelstandort, dem Oberwasserabfluss und der Messwerterfassungsfrequenz. Zum Zeitpunkt der Probenahme im September 2008 lag der mittlere Abfluss zwischen 120 m<sup>3</sup>/s (Pegel Usti nad Labem) und 289 m<sup>3</sup>/s (Neu Darchau). Im langjährigen Vergleich war das Abflussjahr 2008 ein eher trockenes Jahr ohne ungewöhnlich hohe oder extrem niedrige Oberwasserabflüsse.

**Tabelle 2: Hauptzahlen der Oberwasserabflüsse von Elbe, Mulde und Saale.**  
**MQ=mittlerer Abfluss im Kalenderjahr; HQ=maximaler Abfluss bzw. MHQ=mittlerer maximaler Abfluss im Kalenderjahr (Terminwerte); k. A.=keine Angabe**

Pegel	Strom-km	Hauptzahlen 2008			langjährige Hauptzahlen	
		MQ m <sup>3</sup> /s	HQ m <sup>3</sup> /s	MQ Sep/Okt m <sup>3</sup> /s	MQ m <sup>3</sup> /s	MHQ m <sup>3</sup> /s
Usti nad Labem, Labe	-37 CZ	231	850	120	k. A.	k. A.
Schöna, Elbe	2,1	248	866	132	k. A.	k. A.
Wittenberg/L., Elbe	214,1	300	842	151	368	1480
Magdeburg-Strombrücke, Elbe	326,6	457	1350	224	558	1850
Neu Darchau, Elbe	536,4	643	1630	289	709	1980
Bad Dübren, Mulde	68,1	59,5	480	21,7	64,0	488
Calbe-Grizehne, Saale	17,6	110	329	57,6	114	391

Aus dem tschechischen Teil der Elbe standen bis auf den Pegel Usti nad Labem (37 km oberhalb Hrensko) keine Oberwasserabflüsse zur Verfügung. Der entsprechende HQ-Wert in Usti nad Labem unterscheidet sich mit 850 m<sup>3</sup>/s nur wenig vom stromab gelegenen Pegel Schöna, er beträgt dort 866 m<sup>3</sup>/s (Tabelle 2).

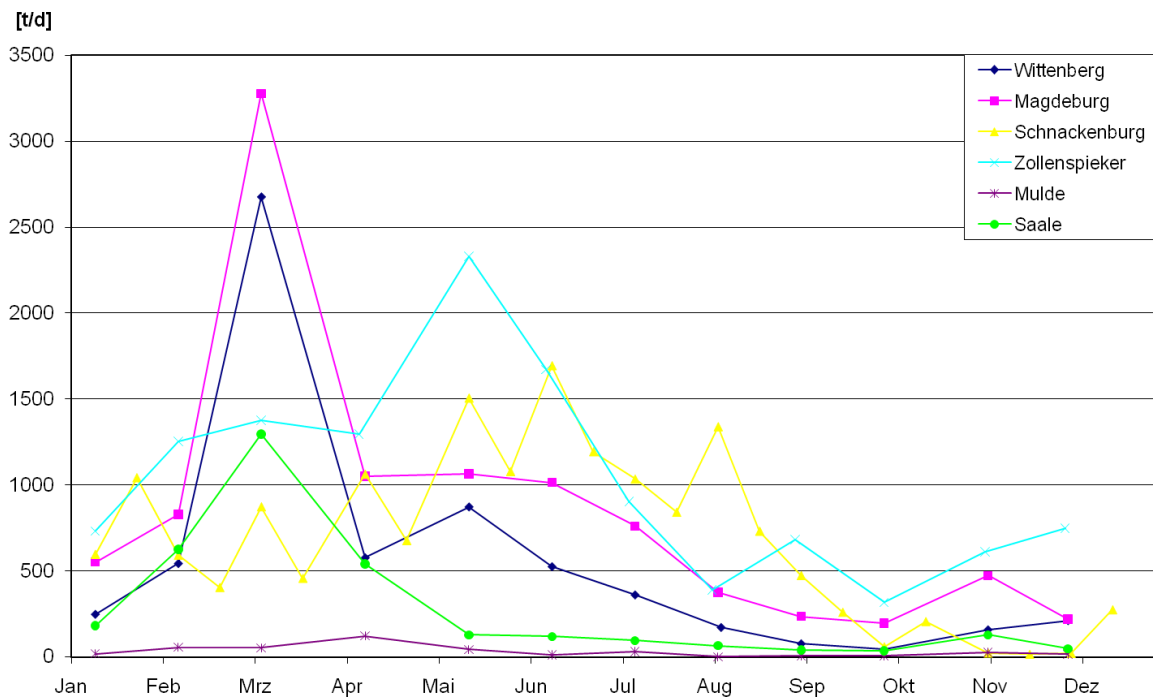
Vergleichbar mit der Elbe wiesen auch die Nebenflüsse Mulde und Saale hohe Oberwasserabflüsse in den Monaten Februar, März und April auf. In der Mulde lag im Februar am Pegel Bad Dübren (km 68,1) der Scheitel bei einem Wert von 480 m<sup>3</sup>/s, in der Saale am Pegel Calbe (km 17,6) bei 329 m<sup>3</sup>/s. Von Juni bis Ende Oktober gingen die Abflüsse im Mittel auf 22 m<sup>3</sup>/s (Mulde) und 58 m<sup>3</sup>/s (Saale) zurück, gefolgt von einem Anstieg im November und Dezember. Ähnlich wie bei der Elbe war im langjährigen Vergleich das Abflussjahr 2008 für beide Nebenflüsse ein eher trockenes Jahr ohne ungewöhnlich hohe oder extrem niedrige Oberwasserabflüsse



**Abbildung 10: Tagesmittelwerte der Oberwasserabflüsse von Elbe (linke Ordinate), Mulde und Saale (rechte Ordinate) im Abflussjahr 2008. Schöna km 2,1; Wittenberg km 214,1; Magdeburg km 326,6; Wittenberge km 453,9, Neu Darchau km 536,4; Mulde Bad Dübener km 68,1; Saale Calbe km 17,6**

### 3.5.2 Das Schwebstoffregime im Abflussjahr 2008

Grundlage für die Beschreibung des Schwebstoffregimes sind die Konzentrationen abfiltrierbarer Stoffe (tägliche Werte). Aus ihnen werden mit einem in der FGG Elbe etablierten Verfahren die Schwebstofffrachten (SPM-Frachten) abgeschätzt. Anzumerken ist, dass im Vergleich zu den Oberwasserabflusswerten (Abbildung 10) die Dichte der Messwerte sehr viel niedriger ist, u. U. waren nur monatliche Werte verfügbar. In Abbildung 11 sind die SPM-Frachten grafisch dargestellt.



**Abbildung 11: Schwebstofffrachten in der Elbe, Mulde und Saale im Abflussjahr 2008. Wittenberg km 214,1; Magdeburg km 318; Schnackenburg km 474, Zollenspieker km 498,7, Mulde km 7,6; Saale km 4,5**

Zu erkennen sind in Abbildung 11 Maxima der SPM-Frachten in den Monaten März und Mai, die ursächlich auf Hochwasserereignisse zurückzuführen sein dürften. Auffällig ist, dass im März die SPM-Fracht der Saale höher ist als in der Elbe bei Schnackenburg. Im Vergleich sind die SPM-Frachten der Mulde im März und Mai niedrig. Zum Zeitpunkt der Probenahme im September liegen die SPM-Frachten etwa so hoch wie im Februar. Der SPM-Transport in der Elbe, Mulde und Saale wies im Jahr 2008 ähnliche Werte auf wie in den Vorjahren mit vergleichbar niedrigen Oberwasserabflüssen.

Diese Abschätzungen lassen erkennen, dass in der Elbe bei Schnackenburg die bereits mitgeführte SPM-Fracht im Vergleich zu Mulde und Saale um ein Vielfaches höher ist. Die Ursache dürfte die Remobilisierung von Altsedimenten im Hauptstrom (u. a. aus Bühnenfeldern) sein. Der Hauptgrund für die niedrige SPM-Fracht in der Mulde und damit für die gute Rückhaltung von SPM dürfte der Bitterfelder Mulde-Stausee sein, in dem das Gros der schadstoffbefrachteten SPM sedimentiert und somit nicht in den Unterlauf der Mulde gelangt. Entsprechende Untersuchungsergebnisse belegen die gute Schadstoffrückhaltung des Mulde-Stausees (Klemm et al. 2005).

Auf Basis der SPM-Frachten und PCDD/F-Konzentrationen werden nachfolgend an bestimmten Bezugspegeln der Elbe, der Mulde und der Saale die zum Zeitpunkt der Probenahme berechneten WHO-PCDD/F-TEQ-Frachten abgeschätzt. Zu Grunde gelegt werden der SPM-Mittelwert aus der SPM-Fracht vom 03.09. und 01.10.2008.

In der Mulde betrug die SPM-Fracht 190 t/Monat (Messstelle Dessau), die PCDD/F-Konzentration lag bei 52 µg WHO-PCDD/F-TEQ/t. Daraus ergibt sich eine Fracht von 9,9 mg WHO-PCDD/F-TEQ/Monat. Für die Saale errechnet sich bei einer SPM-Fracht von 1164 t und einer Konzentration von 34,8 µg WHO-PCDD/F-TEQ/t eine entsprechende Fracht von 40,5 mg WHO-PCDD/F-TEQ/Monat. Zum Vergleich: die Elbe führte bei Schnackenburg in dem betrachteten Zeitraum eine deutlich höhere SPM-Fracht, sie liegt bei 7562 t/Monat. Bei einer Konzentration von 48,8 µg WHO-PCDD/F-TEQ/t errechnet sich eine Fracht von 369 mg WHO-PCDD/F-TEQ/Monat. Anzumerken ist, dass diese Angaben nur grobe Schätzungen sein können. Um die Aussagekraft der Berechnung von PCDD/F-Frachten zu erhöhen, sind zeitlich höher aufgelöste Datenerhebungen erforderlich.

### **3.5.3 Hochwasserereignisse**

Die vorgenannte Darstellung des Oberwasserabflusses und des SPM-Regimes von Elbe, Mulde und Saale bezieht sich im Wesentlichen auf die Abflusssituation im Beprobungsjahr 2008. Sie kann nur bedingt einen Beitrag leisten, um die bereits seit Jahrzehnten vorhandene Belastung der Elbe mit Dioxinen zu erklären. Erst die Einbeziehung von Hochwasserereignissen und ihren Auswirkungen auf die SPM-Dynamik liefert möglicherweise einen Erklärungsansatz auf die Verlagerung kontaminierter Feststoffe und damit auf die Immissionssituation der Elbe mit Schadstoffen.

Ursachen von Hochwasserereignissen an der Oberen und Mittleren Elbe sind die jährlich wiederkehrenden Schneeschmelzen im Riesengebirge sowie zunehmend Wettersituationen mit Extremniederschlägen. In der Folge werden lokal Flächen im Einzugsgebiet überschwemmt und unbelastete sowie Schadstoff behaftete Partikel in das Fließsystem eingetragen.

Anzumerken ist, dass kein Hochwasser dem anderen gleicht. In Abhängigkeit vom Zeitpunkt der hydraulischen Vorgeschichte, der Scheitelhöhe, dem Hochwassertyp und anthropogenen Ausbaumaßnahmen (Begradigungen, Schaffung künstlicher Fließstrecken, Eindeichung) werden auch angrenzende Auenbereiche überschwemmt. Nach dem Absetzen kontaminierter Feststoffe können diese Kontaminationen zu einer Beeinträchtigung landwirtschaftlich genutzter Flächen führen (Hanisch et al. 2005). Entscheidend für den Eintrag von Kontaminanten dürfte neben den hydromechanischen Randbedingungen im Fluss die Herkunft der SPM sein. Die Frage der Herkunft von SPM wurde eingehender am Rotmain, einem kleinen Fluss in Oberfranken, untersucht. Durch ein angepasstes Untersuchungsprogramm konnten Symader et al. (1991) den Verlauf und die Auswirkungen einer Sommerhochwasserwelle am Rotmain verfolgen und beschreiben. Interpretiert wurden hinsichtlich der Herkunft Peaks von Ca, Fe, Mn und Phosphat, die vor, während und nach dem Verlauf des Hochwasserscheitels im Flussbett aufgetreten waren. Eine relevante Quelle für den Feststoffeintrag war das oberflächlich abgespülte Wasser. In Situ-Untersuchungen an unterschiedlichen SPM-Fraktionen des Rotmains zeigten, dass ca. 60% der gesamten PAK-Fracht mit dem Mittelschluff transportiert wurden. Lindan, das im Vergleich zu den PAKs

einen niedrigen n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten aufweist, wird dagegen überwiegend mit der wässrigen Phase fortbewegt (Umlauf und Bierl 1987).

Selbstverständlich sind die Ergebnisse eines kleinen Flusses wie der Rotmain nicht übertragbar auf die Elbe, doch vorstellbar ist, dass in Abhängigkeit von den hydrologischen Randbedingungen bestimmte Prozesse wie der Abtrag einzelner Bodenschichten auch bei Hochwasserereignissen an der Elbe eine Rolle spielen kann, insbesondere beim Bodenabtrag aus den hoch kontaminierten Auen.

Nach derzeitigem Wissensstand können keine allg. gültigen Prognosen für die räumliche und zeitliche Schadstoffverlagerung mit der Flutwelle getroffen werden. Im Folgenden werden Oberwasserabflüsse und SPM-Frachten der Elbe, Saale und Mulde über einen größeren Zeitraum betrachtet. Zu Grunde gelegt werden Daten aus den Jahren 1996 bis 2006. Berechnet wird das Jahresmittel des Oberwasserabflusses und der SPM-Fracht eines bestimmten Hochwasserereignisses (Tabelle 3). Berechnungsgrundlage für die Mittelwertbildung sind die Werte vor und nach dem Hochwasserereignis in dem betrachteten Abflussjahr. Zu berücksichtigen ist, dass in Einzelfällen nur wenige Daten zur Verfügung standen, sodass die Angaben mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind.

**Tabelle 3: Oberwasserabflüsse (HQ) und Schwebstofffrachten (SPM-Load) von der Elbe, Saale und Mulde**

Fluss	Messstelle	Zeitraum	HQ <sub>Mittelwert</sub> (m <sup>3</sup> /s)	SPM-Load Mittelwert (t/d)	HQ <sub>Hochwasser</sub> (m <sup>3</sup> /s)	SPM-Load Hochwasser (t/d)
Elbe	Wittenberg/L. km 214	03.01.96- 18.12.96	334	818	1271	10762
Elbe	Wittenberg/L. km 214	04.01.00- 20.12.00	295	699	1900	11655
Elbe	Wittenberg/L. km 214	09.01.02- 18.12.02	968	2048	3236	28252
Elbe	Wittenberg/L. km 214	18.08.02	k. A.	k. A.	3990*	55158*
Elbe	Wittenberg/L. km 214	22.01.03- 17.12.03	267	599	2080	16893
Elbe	Wittenberg/L. km 214	01.02.06- 06.12.06	351	588	1000	10368
Elbe	Magdeburg li km 318	14.02.96- 18.12.06	550	1193	1390	7791
Elbe	Magdeburg li km 318	04.01.00- 20.12.00	457	1192	1920	4636
Elbe	Magdeburg li km 318	09.01.02- 18.12.02	1417	1900	3306	9490
Elbe	Magdeburg li km 318	19.08.02	k. A.	k. A.	4010*	11756*
Elbe	Magdeburg li km 318	22.01.03- 18.12.03	429	1026	2900	10273
Elbe	Magdeburg li km 318	01.02.06- 06.12.06	469	781	1310	15814
Saale	Rosenburg <sup>s</sup> km 4,5	22.05.96	k. A.	k. A.	174*	1222*



Saale	Rosenburg <sup>§</sup> km 4,5	29.03.06	k. A.	k. A.	378*	10950*
Mulde	Dessau <sup>&amp;</sup> km 7,6	08.05.96- 18.12.96	65	41	99,9	133
Mulde	Dessau <sup>&amp;</sup> km 7,6	04.01.00- 20.12.00	65	59	313	707
Mulde	Dessau <sup>&amp;</sup> km 7,6	09.01.02- 18.12.02	109	99	398	2377
Mulde	Dessau <sup>&amp;</sup> km 7,6	16.8.02	k. A.	k. A.	678*	9751*
Mulde	Dessau <sup>&amp;</sup> km 7,6	22.01.03- 17.12.03	38	27	197	346
Mulde	Dessau <sup>&amp;</sup> km 7,6	04.01.06- 06.12.06	44	32	596	3000

\*=Maximalwert; §= Pegel Calbe-Grizehne; &= Pegel Bad Dübren; k. A.=keine Angabe

Tabelle 3 enthält Oberwasserabflüsse und SPM-Frachten von Elbe, Saale und Mulde aus den Abflussjahren 1996 bis 2006. Deutlich wird, dass beide Parameter bei extremen Hochwasserereignissen im Vergleich zu normalen Abflusssituationen extrem stark ansteigen können. Je nach Ereignis kann der Oberwasserabfluss um den Faktor 2 bis 7 zunehmen; die entsprechenden SPM-Frachten steigen um den Faktor 4 bis 28 (Tabelle 3).

Beispielhaft wird das desaströse Hochwasser vom August 2002 eingehender betrachtet. Nach ergiebigen Niederschlägen in Österreich, Tschechien, der Slowakei und Ostdeutschland kam es zu flutartigen Überschwemmungen in den betroffenen Einzugsgebieten. Kommunale und industrielle Kläranlagen, landwirtschaftlich genutzte Flächen und Wohngebiete waren überschwemmt. Im Fokus der Öffentlichkeit stand die chemische Fabrik Spolana wegen der befürchteten Freisetzung großer Mengen Dioxine. Weniger betroffen waren die Einzugsgebiete von Saale und Schwarze Elster.

Die hohen SPM-Frachten aus der Mulde von max. etwa 10000 t/d verdeutlichen, dass die SPM-Fracht bei Magdeburg zu einem hohen Anteil aus der Mulde stammen könnte. Die Rückhaltung kontaminierter SPM durch den Mulde-Stausee war außer Funktion, da die gesamte Region inkl. des Stausees überflutet worden war. Anzumerken ist, dass die Hinterdeichsflächen, die infolge von Deichbrüchen überflutet waren, niedrige Dioxin-Konzentrationen aufwiesen. Eine Erklärung wäre die Entnahmetiefe für die im Jahr 2003 beprobten Böden aus diesen Flächen. Sie betrug 0-30 cm und spiegelt somit nicht die Belastung der oberflächennah eingetragenen SPM wider.

Zu berücksichtigen ist, dass ca. 45 km oberhalb der Mulde-Mündung die Elbe am Pegel Wittenberg/Lutherstadt (km 214) bereits hohe SPM-Frachten mit sich führte. Auf der Basis gemessener SPM-Ablagerungen in den Elbauen und von Analyseergebnissen (Medianwert 52 pg WHO-PCDD/F-TEQ-1998/g) haben Schätzungen eine Beaufschlagung der Aue-Überschwemmungsflächen mit Dioxinen im Bereich von 4,3 g und 6,5 g WHO-PCDD/F-TEQ-1998 ergeben. Zwischen 3,1 und 4,6 g WHO-PCDD/F-TEQ-1998 sind über das Wehr Geesthacht in Richtung Nordsee transportiert worden (Stachel et al. 2006). Diese Zahlen vermitteln einen Eindruck davon, mit welchem Abtrag kontaminierten Materials,

insbesondere aus dem Mulde-Einzugsgebiet, die Elbe belastet werden kann. Weitere Flutereignisse schwemmen ebenfalls kontaminiertes Material in diesen Fluss. Deutlich wird, dass gerade die mehrmals im Jahr stattfindenden Hochwasserereignisse die Erosions- bzw. Remobilisierungsvorgänge kontaminierter Feststoffe (Altsedimente) zu der immer noch vorhandenen hohen Dioxin-Belastung der Elbe und ihren Nebenflüssen führt, weniger aber der Dioxin-Austrag aus den Nebengewässern unter normalen Abflussbedingungen.

Die eigentliche Gefahr des Dioxin-Eintrags in die Elbe dürfte hauptsächlich mit den Auswirkungen von Hochwasserereignissen im Spittelwasser-Mulde- und Saale-Fließsystem in Zusammenhang stehen. Daraus folgt, dass erst nach einer fachgerechten Sanierung der Quellen in den vorgenannten Einzugsgebieten von einer Verbesserung der Immissionssituation in der Elbe ausgegangen werden kann. Eine Verringerung der Schadstofffrachten in der Elbe würde sich auch positiv auf die Immissionssituation im Nordsee-Küstenbereich auswirken.

### 3.5.4 Dioxine

Die PCDD/F-Ergebnisse sind als WHO-TEQ-2005 in der Abbildung 3 dargestellt. Deutlich wird, dass z. B. der ‚safe sediment value‘ von 20 pg PCDD/F-I-TEQ/g (Evers et al. 1996) sowohl in der Elbe, dem Spittelwasser, der Mulde, Bode und Saale häufig überschritten wird.

Wie bereits angeführt, weisen die PCDD/Fs in der Elbe oberhalb der Mulde in der Regel vergleichsweise niedrige Konzentrationen auf. Unterhalb der Mulde erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Dioxin-Konzentration (12 pg WHO-TEQ-2005/g oberhalb der Mulde bei Dommitzsch; 68 pg WHO-TEQ-2005/g unterhalb der Mulde bei Magdeburg). Danach nehmen im Elbelängsprofil die Konzentrationen kontinuierlich ab. Die höchste Dioxin-Konzentration wurde im Spittelwasser mit 1260 pg WHO-TEQ-2005/g analysiert. Der Vergleich mit älteren Daten schwebstoffbürtiger Sedimente aus den Jahren 1998-2009 weist im Spittelwasser eine Konzentrationsspannweite von 347-6320 pg I-TEQ/g auf, wobei die hohen Werte in Proben der Jahre 1998 und 1999 analysiert wurden (Abbildung 17). Der in 2008 bestimmte Einzelwert von 1260 pg WHO-TEQ-2005/g fügt sich somit gut in die vorgenannte Wertespanne ein.

Im Saale-Nebenfluss Bode wurden 102 pg WHO-TEQ/g Schwebstoff gefunden. Weitere Einzelmessungen von der Bode aus den Jahren 2007 und 2008 weisen eine Konzentrationsspannweite von 35 pg I-TEQ/g bis 140 pg I-TEQ/g auf (Abbildung 20). Somit liegt der aktuelle Wert aus dem Jahr 2008 innerhalb dieser Spannweite. Auch in diesem Nebenfluss kann nicht von einer signifikanten Abnahme der Dioxin-Konzentrationen ausgegangen werden.

Auffallend im Elbelängsverlauf 2008 der Dioxine und DL-PCBs sind Sprünge in den Datenreihen unterhalb der Einmündungen von Mulde und Saale im Vergleich zur Elbe oberhalb der Mulde: Sprünge bei den Dioxin-Konzentrationen und bei den Quotientenwerten PCDF/PCDD und (PCDD+PCDF)/DL-PCB sowie beim Dioxin-Muster (Cluster-Analyse). Diese sprunghaften Konzentrationsänderungen sind bereits bei früheren Auswertungen mit Dioxin-Daten der Elbe aus den Jahren 1989 bis 1995 festgestellt worden (Götz et al. 1996, Götz et al. 1998a, Götz et al. 1998b, Götz und Lauer 2003). In dem damaligen Zeitraum lagen die Dioxin-Konzentrationen in der Mulde mit bis zu ca. 550 pg WHO-TEQ/g bedeutend höher als heute. Deshalb konnte damals, zusammen mit den Ergebnissen der Cluster-Analyse, die Region Bitterfeld-Wolfen (über die Gewässer Spittelwasser und Mulde) als wahrscheinliche Hauptquelle für die Dioxin-Belastung in der Elbe unterhalb der Mulde bezeichnet werden. Die Cluster-Analyse mit den Dioxin-Daten aus dem Jahr 2008 liefert noch die gleichen Resultate wie die früheren Auswertungen.

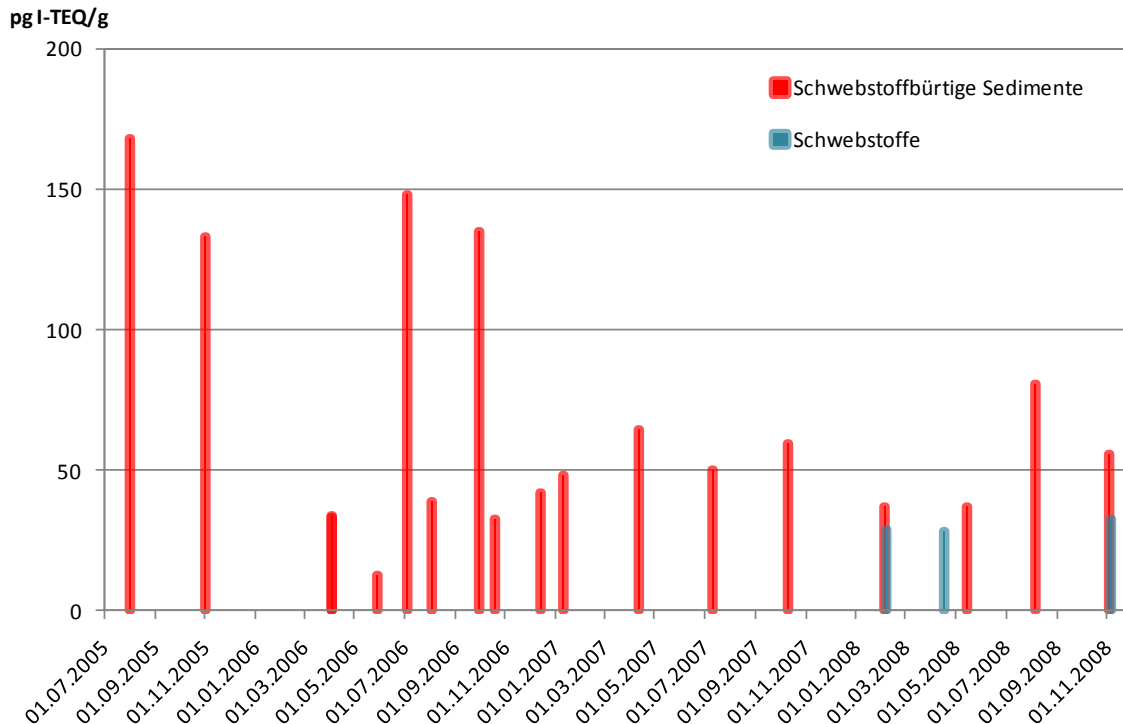
### **3.5.5 Die Elbe bei Neratovice**

In Neratovice, etwa 25 km nördlich von Prag und 12 km vor dem Zufluss der Vltava, befindet sich die chemische Fabrik Spolana. Spolana produzierte zwischen 1965 und 1968 das Herbizid 2,4,5-T, das für die Formulierung des Totalherbizids Agent Orange eingesetzt wurde. Es ist anzunehmen, dass dabei größere Dioxin-Mengen entstanden sind, die das Fabrikgebäude sowie die nähere Umgebung kontaminiert haben.

Die PCDD/F, ausgedrückt als WHO-TEQ-2005, weisen im tschechischen Abschnitt Konzentrationen von 2 pg/g (Klavary) und 23 pg/g (Pardubice-Semtin) auf. Eine geringe Konzentrationszunahme könnte auf die Fabrik Spolana zurückzuführen sein: in Proben unterhalb von Spolana (Cerinovsko 3 km und Obristvy 4 km entfernt) wies nur die Messstelle Cerinovsko mit 21 pg/g einen Konzentrationsanstieg um etwa den Faktor 2,5 auf, verglichen mit der Messstelle Lysa n. L. Diese Messstelle liegt 37 km oberhalb der Fabrik Spolana. 2,3,7,8-TCDD ist das dominante Kongenere, das bei der Produktion der chlorierten Verbindung 2,4,5-T entsteht. Ein möglicher Einfluss von Spolana ist zu vermuten, denn es konnte ein signifikanter 2,3,7,8-TCDD-Konzentrationsanstieg von 0,18 pg/g bei Lysa n. L. auf 4,9 pg/g bei Cerinovsko festgestellt werden (Anhang II). Einen km unterhalb von Cerinovsko befindet sich die Messstelle Obristvy, dort wurden 1,2 pg/g 2,3,7,8-TCDD analysiert. Für die Belastungssituation der Elbe mit Dioxinen insgesamt ist aus den Feststoffproben um die Spolana-Fabrik jedoch kein bedeutender Eintrag ersichtlich.

### **3.5.6 Die Elbe bei Magdeburg**

Um die Entwicklung der Dioxin-Konzentrationen bei Magdeburg in den Jahren 2005-2008 aufzuzeigen, werden die verfügbaren Daten von der Messstelle Magdeburg links (km 318) grafisch dargestellt (Abbildung 12).



**Abbildung 12: Dioxin-Konzentrationen in Feststoffen von der Messstelle Magdeburg (km 318, linkes Ufer). Die Schwebstoffentnahme erfolgte an der Sternbrücke (Durchlaufzentrifuge, LHW 2010)**

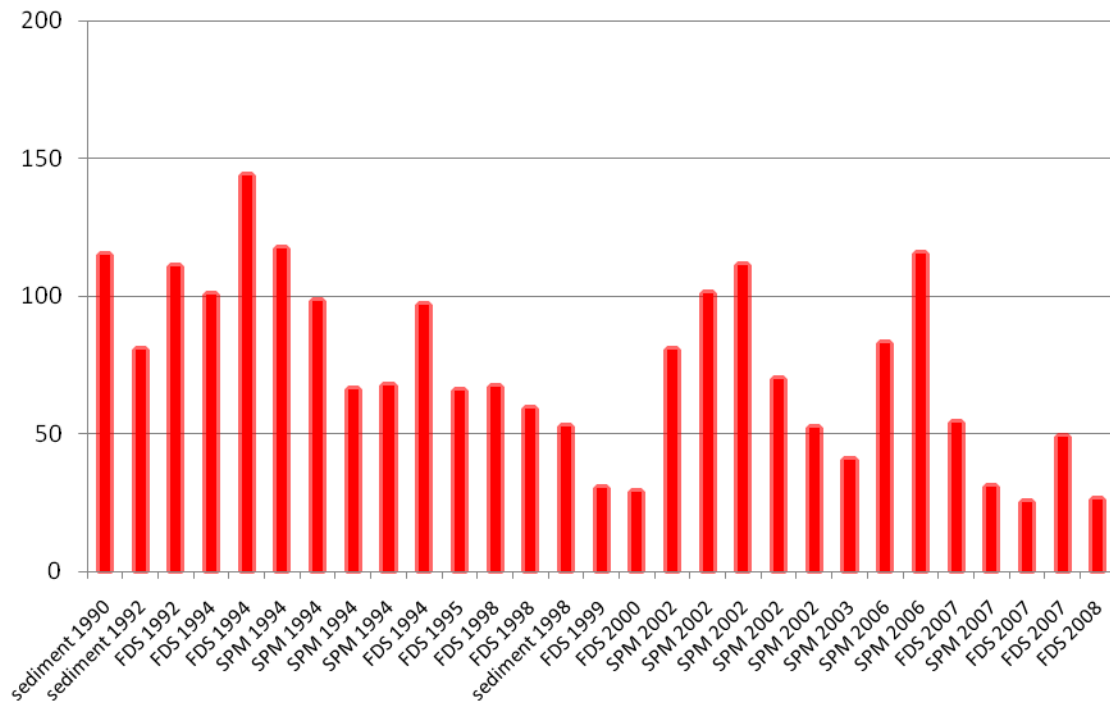
Abbildung 12 zeigt, dass in den Jahren 2005 und 2006 vergleichsweise hohe Dioxin-Konzentrationen analysiert wurden. Die Maximalwerte aus diesen beiden Jahren lagen zwischen 148 (2006) und 170 pg I-TEQ/g (2005). In den Folgemonaten nahmen die Konzentrationen ab und lagen etwa bei etwa 50 pg I-TEQ/g. Der Wert von 68 pg WHO-TEQ-2005/g aus der Untersuchungsreihe 2008 fügt sich gut in die Messreihe ein (Abbildung 3).

In Schwebstoffen aus dem Magdeburger Hafen erfolgten im Jahr 2005 drei Messungen. Die Werte (in pg I-TEQ/g) betragen 485, 766 und 867. Deutlich wird, dass der Hafen als Schadstoffsene fungiert. Bei Hochwasserereignissen oder Ausbaggerungsarbeiten, die zur Einhaltung der Solltiefe in den Hafenbecken erforderlich sind, können diese belasteten Sedimente in die Elbe eingetragen werden.

### 3.5.7 Die Elbe bei Bunthaus, Hamburg

Von der Hamburger Messstelle Bunthaus (km 609) wurden seit dem Jahr 1990 PCDD/F-Ergebnisse erzeugt, sodass eine vergleichsweise dichte Datenlage besteht und eine Einschätzung der Kontaminationssituation an dieser Messstelle möglich ist (Abbildung 13). Analysiert wurden schwebstoffbürtige Sedimente, mit einer Durchlaufzentrifuge gewonnene Schwebstoffe und oberflächennahe Sedimente.

WHO-PCDD/F-TEQ-2005  
(pg/g dw)



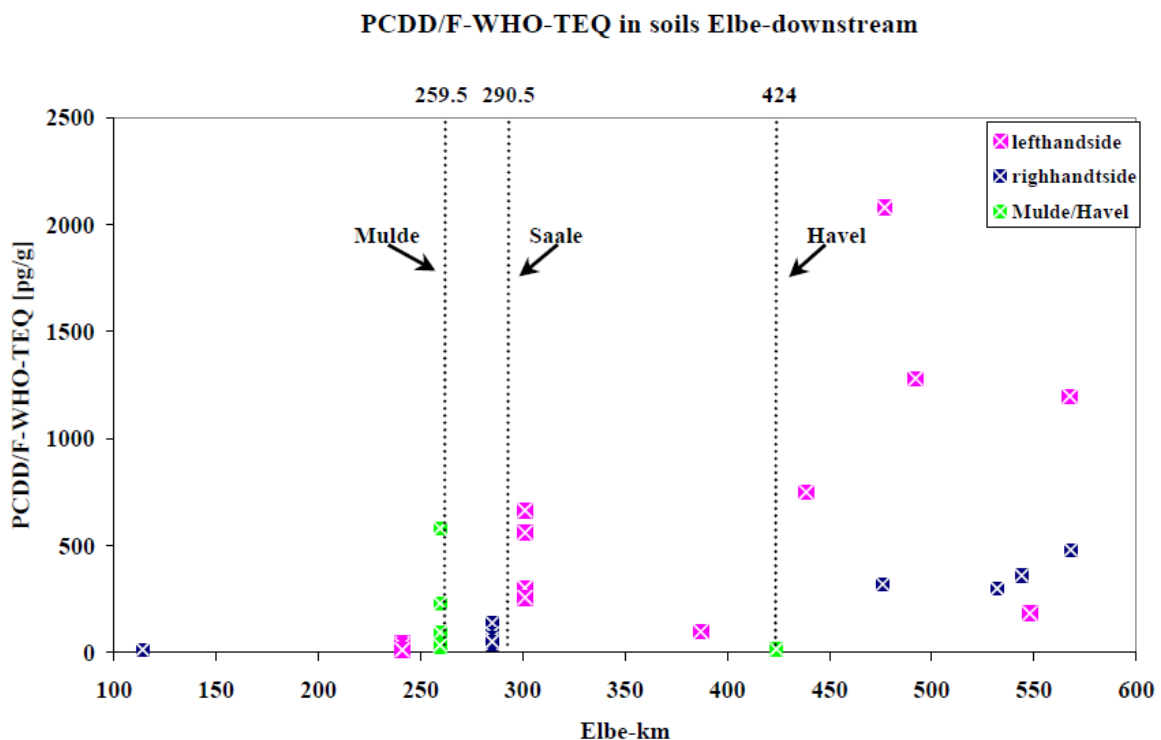
**Abbildung 13: Entwicklung der Dioxin-Konzentrationen an der Messstelle Bunthaus (km 609), Hamburg. SPM=suspended particulate matter, FDS=freshly deposited sediment samples (4 weeks composite sample), sediment=surface sediment sample**

Erkennbar ist, dass der PCDD/F-Konzentrationsverlauf in dem dargestellten Zeitraum von 1990 bis 2008 relativ stark variiert. Die Konzentrationsspitzen in den Abflussjahren 2002 und 2006 könnten die Folge von Hochwassersituationen in diesen Jahren sein (vgl. Tabelle 2). Die Variabilität der PCDD/F-Konzentrationen erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Belastungssituation an der Messstelle Bunthaus in den letzten Jahren nicht merklich zurückgegangen ist.

### 3.5.8 Auenbereiche

Der Austrag von belasteten Altsedimenten aus Altwässern bzw. Altarmen, Flutrinnen und Mulden der rezenten Auen sowie der Abtrag von ufernahen belasteten Böden aus den Elbauen stellen eine potenzielle Quelle für den Eintrag von Schadstoffen in den Fluss dar. Dass sich im Laufe von Jahren und Jahrzehnten ein großes Schadstoffpotenzial aufgebaut hat, belegen die z. T. exorbitant hohen Dioxin-Konzentrationen in Sedimentkernen (Götz und Lauer 2003). So könnte das Auswaschen dieser kontaminierten Bodenflächen im Deichvorland ebenfalls für den Dioxin-Konzentrationsprung mitverantwortlich sein. Die Tatsache, dass die Sedimente nach wie vor ein Maximum am Mulde-Zufluss aufweisen, belegt, dass die Mulde in Hochwassersituationen die Elbesedimente kontaminiert. Zusätzlich werden kontaminierte Feststoffe aus den Auen in die Elbe verfrachtet. Vermutlich bewirken der Bodenabtrag aus den Auen und der Muldezuffluss zusammen den Konzentrationsprung unterhalb der Muldemündung (Umlauf et al. 2005). Im weiteren Längsverlauf wurden sehr hohe Dioxin-

Konzentrationen analysiert (Abbildung 14, kurz unterhalb der Mulde 665 pg WHO-TEQ/g, bei Schnackenburg 2079 pg WHO-TEQ/g, kurz vor Hamburg 1198 pg WHO-TEQ/g).



**Abbildung 14: Dioxin-Konzentrationen in Bodenproben aus der reliktschen und rezenten Elbaue (2003)**

Dioxin-Untersuchungen von Bodenproben aus niedersächsischen Überschwemmungsbereichen der Elbe im Jahr 1993 (Niedersächsischer Untersuchungsbericht 1993) aus dem Bereich Gorleben (ca. Strom-km 490) bis Rönne (gegenüber Geesthacht, Strom-km 585) erbrachten mit bis zu 2300 pg WHO-TEQ/g ähnlich hohe Dioxin-Befunde wie im Jahr 2003.

Sehr hohe Dioxin-Konzentrationen wurden in datierten Elbe-Sedimentkernen von Pevestorf (Strom-km 485) und Heuckenlock/Hamburg mit 6880 pg WHO-TEQ/g und 2050 pg WHO-TEQ/g analysiert, die den 1950er und 1940er Jahren zugeordnet werden konnten (Götz et al. 2007). In undatierten Sedimentkernen des Spittelwassers ließen sich ebenfalls deutliche Dioxin-Konzentrationen nachweisen: 14500 pg WHO-TEQ/g (Götz und Lauer 2003) und 11790 pg WHO-TEQ/g (Schwartz et al. 2006). In einer Bodenprobe am Spittelwasser wurde der ungewöhnlich hohe Wert von 157000 pg WHO-TEQ/g gefunden (Götz et al. 1996). Mit früher durchgeführten Cluster-Analysen konnte gezeigt werden, dass die Schwebstoff-, Sediment- und Sedimentkernproben des Gewässersystems Spittelwasser - Mulde - Elbe unterhalb der Mulde sowie die o. g. Bodenproben mit erhöhten Dioxin-Konzentrationen aus Überschwemmungsbereichen der Elbe ein ähnliches Dioxin-Muster aufweisen (Götz und Lauer 2003, Götz et al. 2007). Das Dioxin-Muster und die Dioxin-Konzentrationen sprechen dafür, dass die Elbe (unterhalb der Mulde) seit den 1940er Jahren über die Mulde kontaminiert worden ist, wobei neben der direkten Einleitung auch Mechanismen wie

Sedimentation und Remobilisation in Stillwasserbereichen (Schwartz et al. 2006a) eine Rolle spielen dürften, und dass die bisher festgestellten hohen Kontaminationen in Überschwemmungsbereichen der Elbe wahrscheinlich auf alte Sedimentablagerungen zurückzuführen sind.

Die Ergebnisse dieser sowie früher durchgeführter Cluster-Analysen (Neuronale Netze – Kohonen Netz sowie multivariate statistische Verfahren) weisen auf Metall verarbeitende Prozesse als eine Ursache der Dioxin-Belastung hin (Götz et al. 1996, Götz und Lauer 2003). Neuere Publikationen beschreiben insbesondere die Bedeutung der Magnesium-Produktion in Bitterfeld für die Dioxin-Kontamination (Bunge et al. 2007, Lechner 2007).

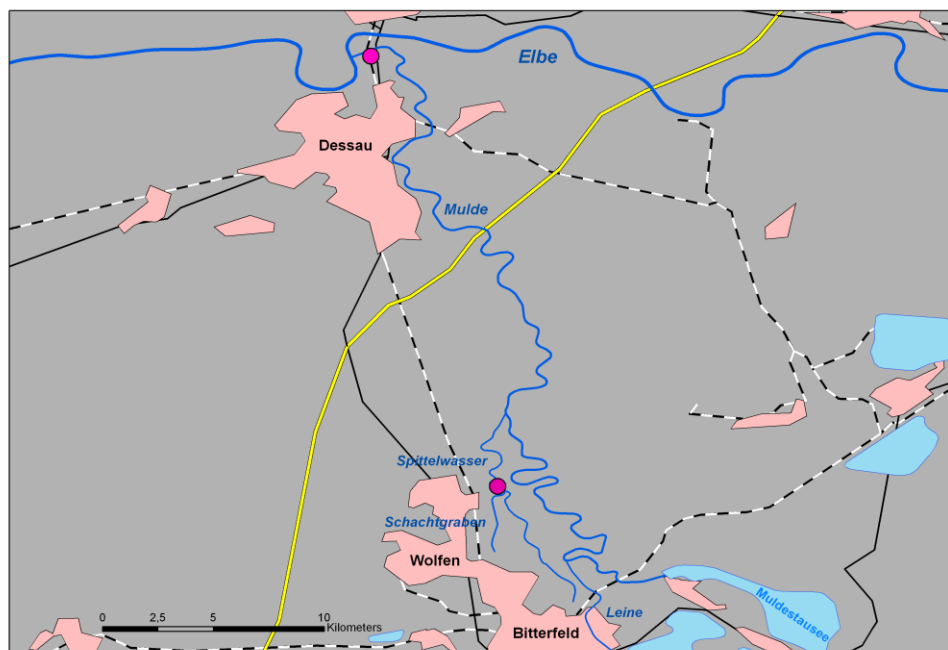
### **3.5.9 Das Spittelwasser-Mulde-System**

Im Verlauf einer mehr als 100jährigen Produktion chemischer Ausgangsstoffe und Erzeugnisse wurden in der Region Bitterfeld-Wolfen die Flächen der ehemaligen Chemiefabriken und das Grundwasser mit Schadstoffen verunreinigt. In einem Teil der Restlöcher des Braunkohlenbergbaus wurden Abfälle aus der chemischen Produktion (z. B. HCHs, Hexachlorethan, DDT-Schlamm sowie andere chlororganische Schlämme, Destillationsrückstände (aliphatische LCKW, Laugen und Salze) verbracht. Von den Verunreinigungen sind Teile des Umlandes von Bitterfeld-Wolfen betroffen, wie das ca. 60 km<sup>2</sup> große Niederungsgebiet „Spittelwasser“ mit den Ortschaften Greppin und Jeßnitz. Bei Überschwemmungen verwandelt sich das Spittelwasser-Niederungsgebiet in eine ca. 10 bis 30 km<sup>2</sup> große Seelandschaft (ConSoil 2000).

Maßgeblich für die Freisetzung von Dioxinen dürften eine Reihe von Metall verarbeitenden Betrieben sein, die vor bzw. ab dem 1. Weltkrieg u. a. Magnesium produzierten (Bitterfelder Chronik 1993, zitiert in Hamburger Umweltberichte 57/99). Der angewandte Produktionsprozess, die sog. Schmelz-Elektrolyse, ist für die hohe Emission von Dioxinen bekannt. So werden im Dioxin-Toolkit der UNEP (2005) pro Tonne von mit diesem Verfahren produzierten Magnesiums 9 mg I-TEQ via Abwasser emittiert. Überschlagsweise wären dies 3 kg I-TEQ für die Zeit während des 2. Weltkriegs.

Nach Überschreiten der Landesgrenze Sachsen/Sachsen-Anhalt erreicht die Mulde zunächst den Mulde-Stausee. Unterhalb dieses Stausees fließen die Leine, das Spittelwasser und der Schachtgraben als Hauptzuflüsse in die Mulde (Abbildung 15).



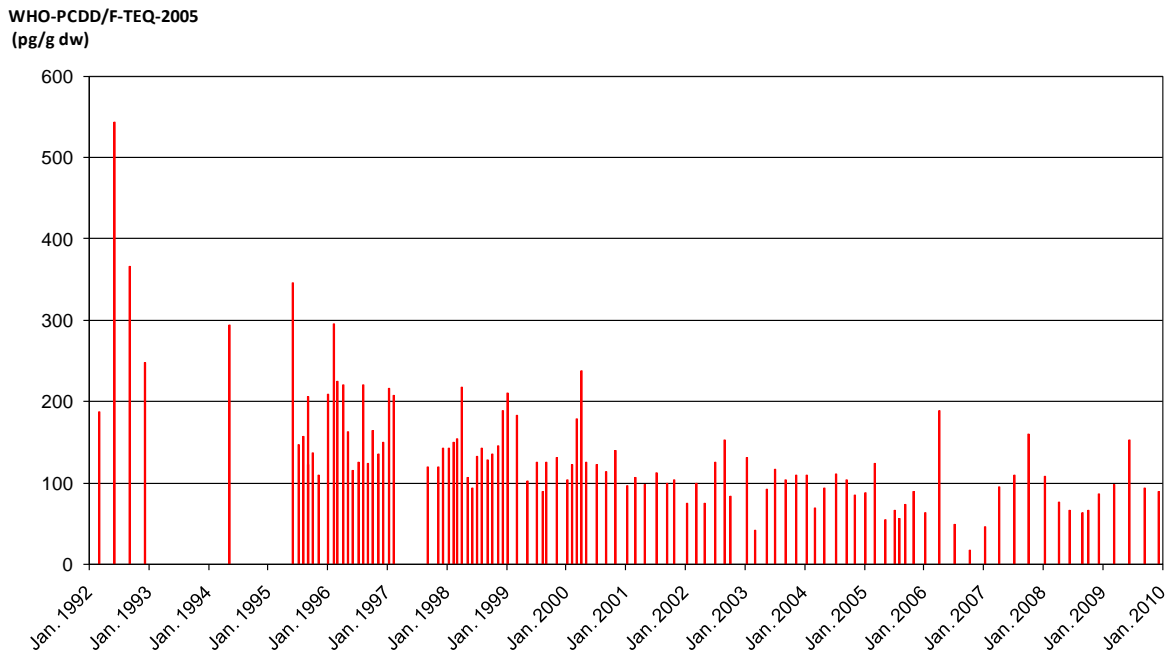


**Abbildung 15: Das Spittelwasser-Mulde-System**

### 3.5.10 Die Mulde

Die Mulde, auch Vereinigte Mulde genannt, entsteht in Sachsen durch Vereinigung von Zwickauer Mulde und Freiburger Mulde südöstlich von Leipzig bei Großbothen. Ihre Länge beträgt 124 km (290 km inkl. Zwickauer Mulde), sie mündet in Dessau-Roßlau in die Elbe. Insbesondere bei Hochwassersituationen nimmt die Mulde bzw. das Mulde-Einzugsgebiet eine Schlüsselposition bei der Kontamination der Elbe mit Dioxinen ein (Kap. 3.5.3).

Im Rahmen von Routineuntersuchungen werden vom Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt - Gewässerkundlicher Messdienst - (LHW) Dioxin-Daten von schwebstoffbürtigen Sedimenten und oberflächennahen Sedimenten aus der Mulde (Messstation Dessau) erhoben (Abbildung 16). Die Sedimentwerte aus dem Jahr 1992 wurden von der ehem. Umweltbehörde Hamburg bestimmt.

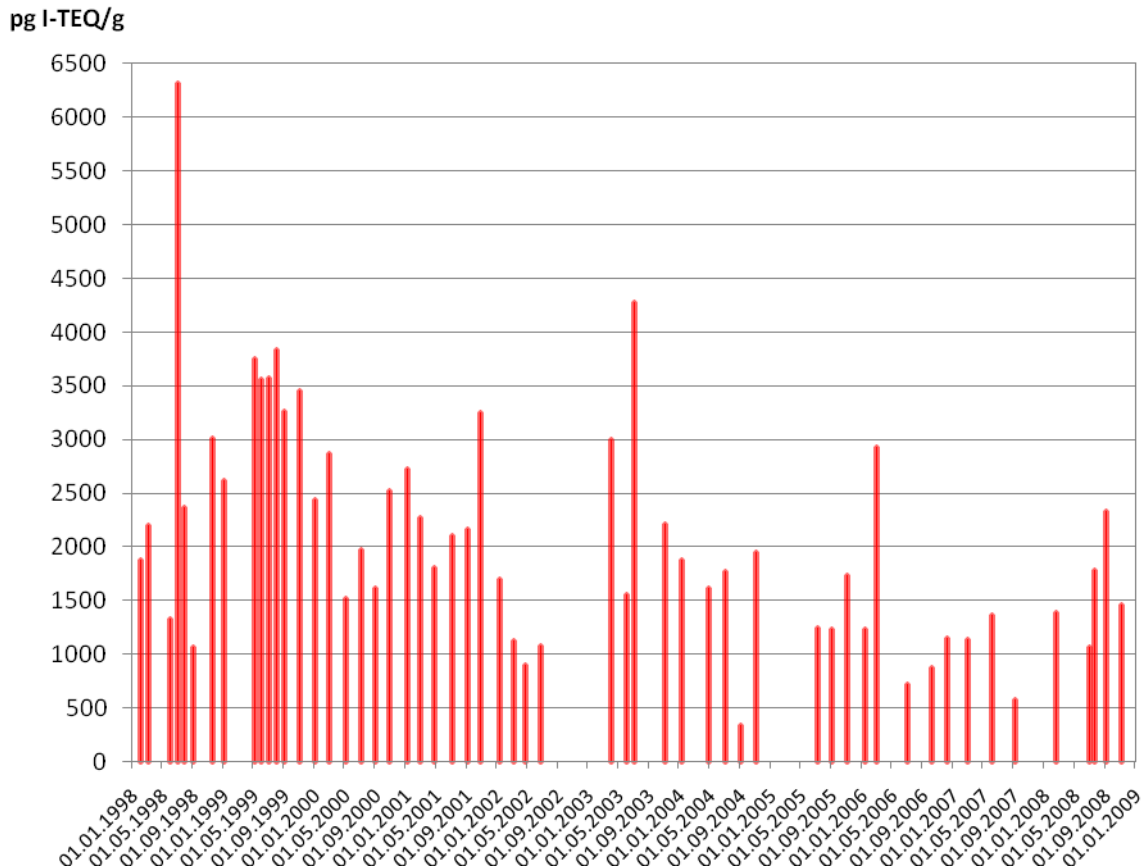


**Abbildung 16: Entwicklung der Dioxin-Konzentrationen in Feststoffen aus der Mulde, Messstation Dessau, Elbe km 214,1**

Die Ergebnisse in Abbildung 16 lassen erkennen, dass die Dioxin-Belastung der Mulde in den Jahren 1992 bis etwa 1995 höher gewesen ist als in den Folgejahren. Wegen der relativ niedrigen SPM-Frachten bei normalen Abflussbedingungen ist der Dioxin-Eintrag aus der Mulde in die Elbe vermutlich gering. Relevante Hochwasserereignisse führen jedoch zur Abschwemmung kontaminierten Materials aus der Mulde und ihren Uferbereichen in die Elbe.

### 3.5.11 Das Spittelwasser

Das nur etwa 8 km lange Flüsschen Spittelwasser ist bzgl. der Schadstoffbelastung der wichtigste Zufluss der Vereinigten Mulde. Es befindet sich am Ostrand der traditionellen Chemieregion. Bereits die zufließende Leine ist hoch mit Dioxinen belastet und führt dem Spittelwasser linksseitig kontaminierte Feststoffe zu. Ergebnisse des LHW aus dem Jahr 2007 verdeutlichen, dass im sächsischen Teil der Mulde bei Bad Düben die Dioxin-Konzentrationen noch niedrig sind. Die Leine weist bereits oberhalb der Mündung in die Mulde hohe Dioxin-Konzentrationen von max. etwa 600 pg I-TEQ/g auf, während der Schachtgraben bei Jeßnitz ca. 1000 pg I-TEQ/g Dioxine mit sich führt (LHW-Bericht Nr. 2010/1).

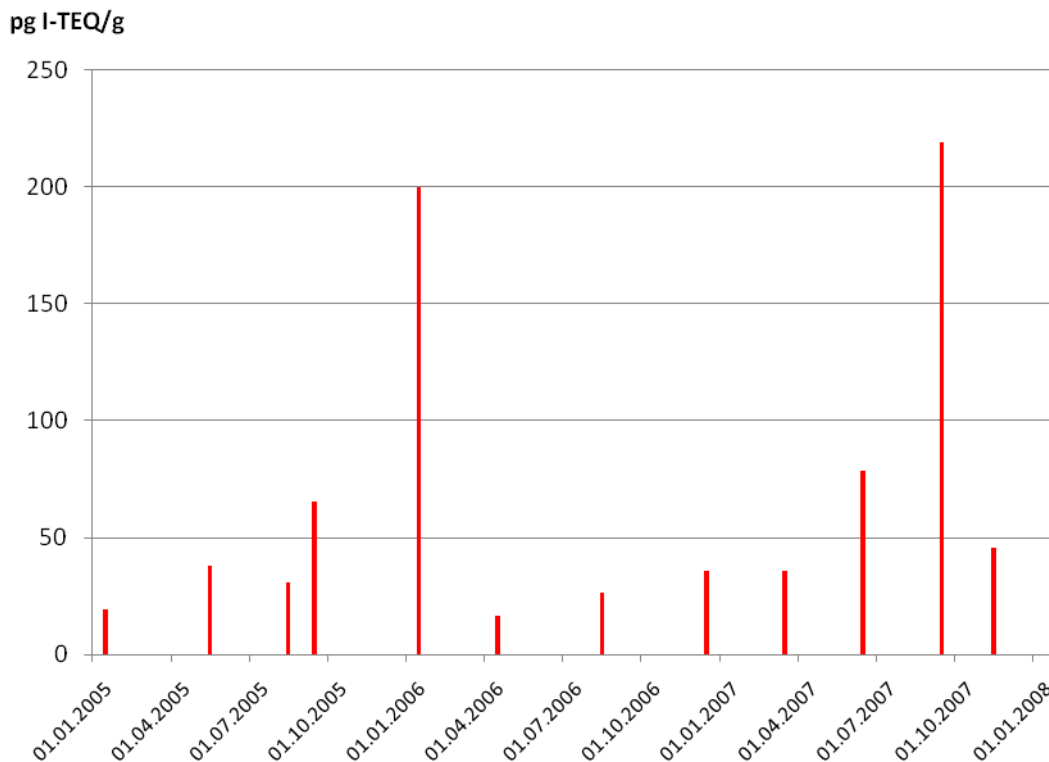


**Abbildung 17: Dioxin-Konzentrationen in Schwebstoff-Sammelbehältern von der Messstelle Spittelwasser**

Abbildung 17 zeigt max. Konzentrationen von 6320 pg I-TEQ/g und 3840 pg I-TEQ/g in den Jahren 1998 und 1999. Zu erkennen ist im Allg. eine Abnahme der Maximalwerte im Zeitraum von 2003 und 2009. Häufig bewegen sich die Dioxin-Konzentrationen im Bereich von 1000 bis 2000 pg I-TEQ/g. Somit stellen die Feststoffe des Spittelwassers eine in diesem Fließsystem deutliche Kontaminationsquelle dar, die es fachgerecht zu sanieren gilt (Förstner 2010, ConSoil 2000). Vorschläge zur Vorgehensweise für die Sanierung des extrem belasteten Spittelwasser-Sediments von einem Volumen von ca. 20000 m<sup>3</sup> und der Überflutungsflächen dieses Gewässers werden von Fachleuten unterbreitet (Förstner 2010a).

### 3.5.12 Die Saale

Mit einer Länge von 413 km ist die Saale nach der Vltava (Moldau) der zweitlängste Nebenfluss der Elbe. Sie entspringt bei Zell im Fichtelgebirge und mündet bei Barby in die Elbe. Ihr Einzugsgebiet beträgt 24100 km<sup>2</sup> (Wikipedia, August 2010). Rechtsseitig fließt die Weiße Elster in die Saale, ein Fluss, an dem chemische Betriebe produzieren. Die Analyseergebnisse von schwebstoffbürtigen Sedimenten der Saale bei Rosenberg aus den Jahren 2005 bis 2008 sind in der Abbildung 18 dargestellt.



**Abbildung 18: Dioxin-Konzentrationen in Feststoffen aus der Saale bei Groß Rosenberg (Daten LHW)**

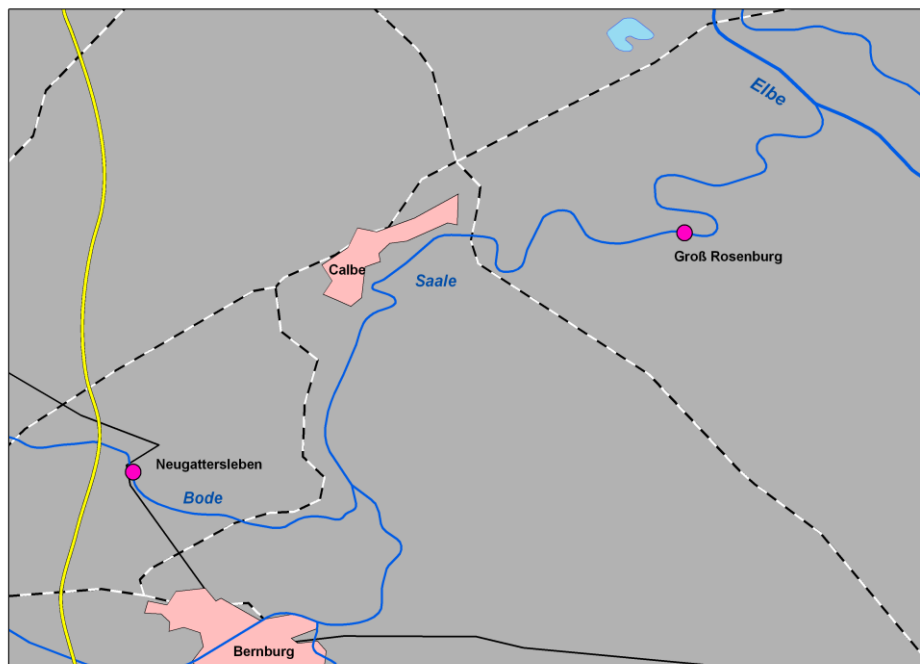
Abbildung 18 zeigt, dass sich das Konzentrationsniveau in Feststoffen aus der Saale im Allg. unterhalb von 50 pg I-TEQ/g bewegt. Deutliche Ausnahmen bilden die Werte von 200 bzw. 219 pg I-TEQ/g aus den Jahren 2006 und 2007. SPM, die mit der Durchlaufzentrifuge bei Rosenberg entnommen wurden, weisen eine Spannweite von 15 bis 60 pg I-TEQ/g auf (Mittelwert=38 pg I-TEQ/g). Die Auswertung der Kongenerenverteilung durch das LHW zeigt eine deutliche Übereinstimmung mit den Mustern von der Bode (LHW-Bericht Nr. 1/2010).

SPM aus der Weißen Elster, entnommen im Jahr 2008 bei Halle-Ammendorf/Burg, weisen eine Konzentrationsspannweite von 19 bis 25 pg I-TEQ/g auf, der Mittelwert liegt bei 23 pg I-TEQ/g (n=4). Diese Ergebnisse zeigen, dass auch die Weiße Elster einen nicht zu vernachlässigenden Dioxin-Eintrag in die Saale leistet. Das LHW plant weitere Untersuchungen von Feststoffen aus der Weißen Elster.

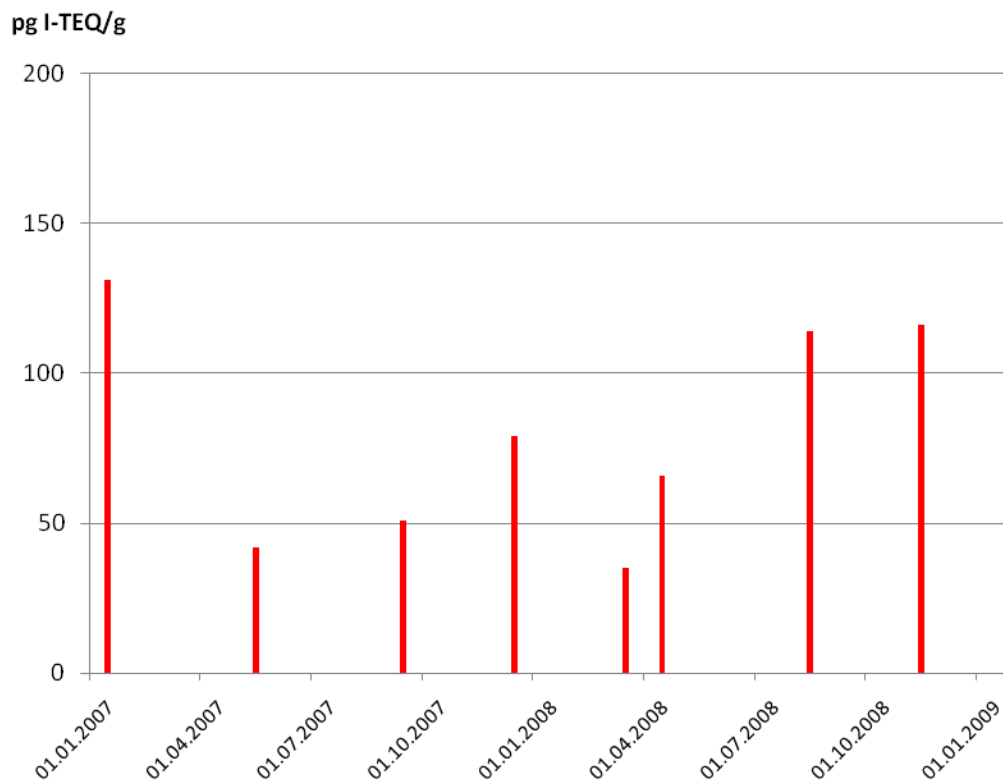
### 3.5.14 Bode

Die Bode mündet linksseitig bei Nienburg in die Saale. Sie ist 169 km lang, ihr Einzugsgebiet beträgt 3300 km<sup>2</sup> (Wikipedia, August 2010). Bei Neugattersleben befindet sich die

Entnahmestelle für die SPM (Abbildung 19). Die Ergebnisse aus den Jahren 2007-2009 enthält die Abbildung 20.



**Abbildung 19: Entnahmestellen für Schwebstoffe mittels Durchlaufzentrifuge (LHW 2010)**



**Abbildung 20: Dioxine in Schwebstoffen aus der Bode (LHW 2010)**

Im SPM der Bode wurden in dieser Untersuchungsreihe 102 pg WHO-TEQ-2005/g Schwebstoff festgestellt. Weitere Einzelmessungen von der Bode aus den Jahren von 2005-2008 weisen eine Konzentrationsspannweite von 35 pg I-TEQ/g bis 154 pg I-TEQ/g auf (LHW-Bericht Nr. 1/2010). Wie bei der Saale kann auch in diesem Nebengewässer nicht von einer signifikanten Abnahme der Dioxin-Konzentrationen in den letzten Jahren ausgegangen werden.

Unterhalb von Staßfurt tangiert die Liethe, ein Zufluss der Bode, den Stadtbereich von Leopoldshall. An der Liethe befinden sich verschiedene Metall verarbeitende Betriebe, die auch heute noch produzieren. Möglicherweise sind einzelne Produktionsprozesse eine Quelle der Dioxin-Verunreinigungen (LHW-Bericht Nr. 1/2010). Um diesen Hinweisen nachgehen zu können, plant das LHW weitere Untersuchungen.

### **3.5.15 Vergleich der Längsprofile 2002 und 2008**

Extreme und lang andauernde Regenereignisse in der Tschechischen Republik und im Osten Deutschlands führten im August 2002 zu einer Flutkatastrophe an der Oberen und Mittleren Elbe, der Vltava und Mulde. Deiche brachen, zahlreiche Fabriken, darunter auch die chemische Fabrik Spolana, Wohngebiete sowie kommunale und industrielle Kläranlagen wurden Opfer der Fluten. Durch abgeschwemmte kontaminierte Böden und durch die Remobilisierung kontaminierter Sedimente aus Stillwasserzonen war der Eintrag von Schadstoffen in die Elbe und ihrer Nebenflüsse zu befürchten und hatte auch stattgefunden.

Um die Auswirkungen der Flutkatastrophe auf die Immissionssituation der Elbe erfassen zu können, wurden vier Wochen nach der Hochflut 37 Sedimentproben von Obristvy bis Trischendam in den Nordsee-Watten entnommen und auf eine Reihe organischer Schadstoffe analysiert (Stachel 2005). Interessant ist im Zusammenhang mit der aktuellen Studie der Vergleich beider Längsprofile im Hinblick auf das Vorkommen von Dioxinen in der Elbe (Abbildung 21).

Dargestellt sind in Abbildung 21 PCDD/F-Konzentrationen in der Elbe. Auch wenn es sich um unterschiedliche Feststoffproben handelt, die im Abstand von sechs Jahren und während unterschiedlicher Abflusssituationen entnommen worden sind, lassen beide Messreihen Gemeinsamkeiten erkennen. Gut zu erkennen ist, dass oberhalb der Muldemündung die Dioxin-Konzentrationen deutlich niedriger sind als unterhalb der Muldemündung. Etwa 30 km unterhalb der Mulde (Breitenhagen) war im Jahr 2002 ein deutlicher Peak erkennbar, wobei auch in dieser Messreihe die PCDD/F-Konzentrationen flussabwärts kontinuierlich abnahmen. Abbildung 21 lässt darüber hinaus erkennen, dass standardisierte Analysenverfahren zu gut vergleichbaren Ergebnissen führen. Die Sedimentanalysen des Längsprofils 2002 wurden vom Umweltbundesamt, Außenstelle Langen, durchgeführt.

Im Vergleich beider Längsprofile deutet sich eine Verschiebung der Konzentrationsniveaus von 2002 bis 2008 an (Abbildung 21). Während in der Oberen und Mittleren Elbe im Jahr 2002 überwiegend höhere PCDD/F-Konzentrationen als im Jahr 2008 festgestellt wurden, ist dies im Mündungsbereich bei Brunsbüttel umgekehrt.

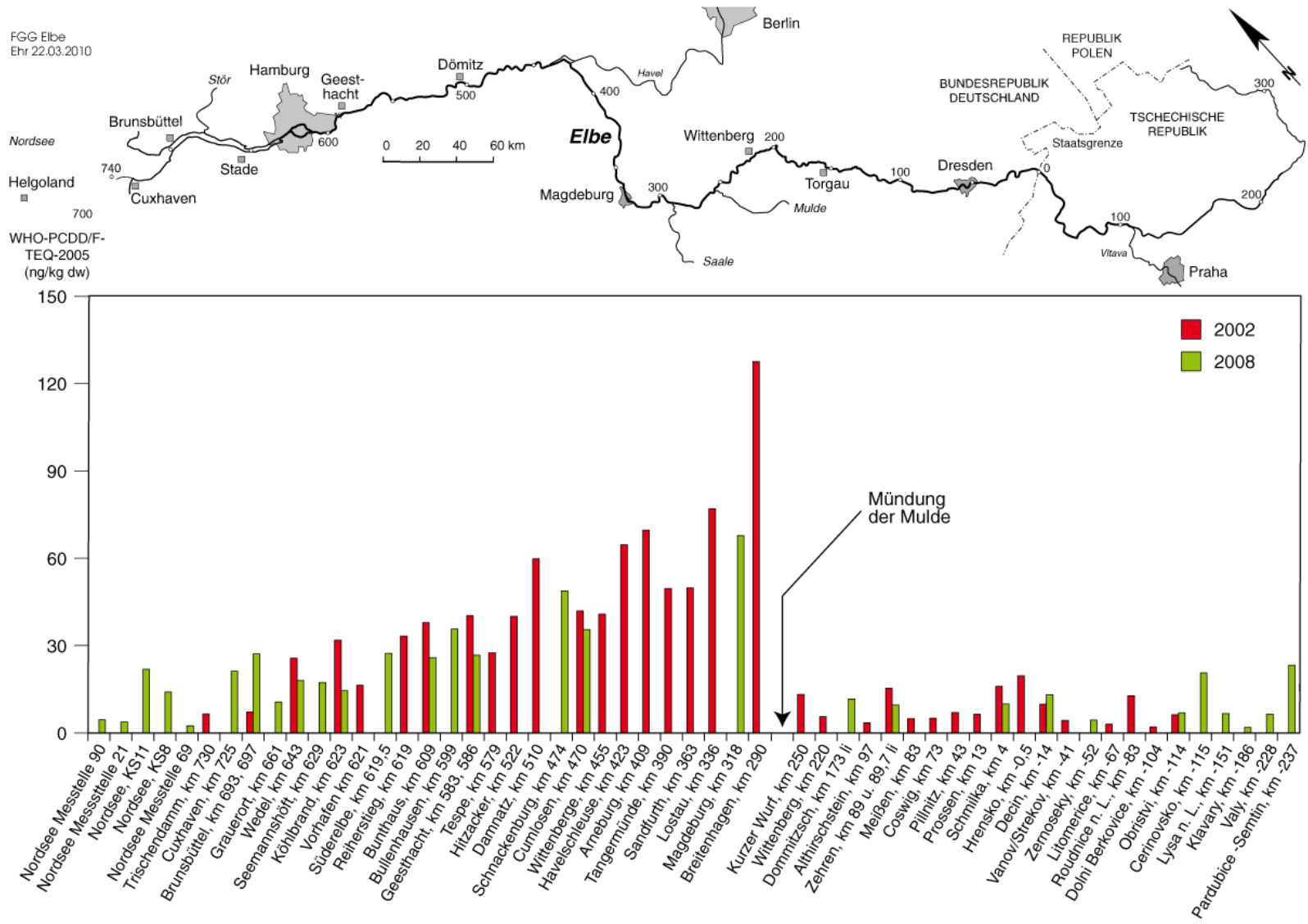


Abbildung 21: Gemeinsame Darstellung der Elbe-Längsprofile aus den Jahren 2002 und 2008



### 3.5.16 Vergleich mit anderen Gewässern - Donau

Die Donau unterscheidet sie sich grundsätzlich von der Elbe wie beispielsweise in der Morphologie, gemeinsam können aber beide Fließsysteme ein umfangreiches Datenmaterial zum Vorkommen von Dioxinen in Feststoffen aufweisen. Die Donau ist nach der Wolga der längste Strom in Europa. Ihre Länge beträgt etwa 2800 km und weist ein Einzugsgebiet von 795.690 km<sup>2</sup> auf (Wikipedia, August 2010). Damit ist die Donau etwa dreimal so lang wie die Elbe, ihr Einzugsgebiet beträgt etwa das Fünffache. Beide Flüsse weisen über weite Fließstrecken naturnahe Lebensräume und Biosphärenreservate auf.

Um den Belastungsgrad der Donau mit Dioxinen erfassen zu können, wurden vom JRC im September 2007 vom linken und rechten Ufer Sedimentproben auf der Fließstrecke von kurz unterhalb der Quelle im Schwarzwald bis zur Mündung in das Schwarze Meer entnommen und analysiert (Mariani et al. 2008). Bestimmt wurden die 17 WHO Kongenere. Abbildung 22 enthält die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe.

Die Dioxin-Konzentrationen in den Proben liegen im Bereich von 2 pg I-TEQ/g bis max. 21 pg I-TEQ/g und sind damit deutlich niedriger als die in den Elbe-Proben inkl. ihrer Nebenflüsse (vgl. Abbildung 3). Am rechten Ufer wurden keine Auffälligkeiten gefunden. Der Maximalwert von 21 pg I-TEQ/g stammt vom orographisch linken Flussufer, kurz unterhalb von Pancevo (Serbien). Die Nebenflüsse Drave und Save scheiden als mögliche Quellen aus, da sie am rechten Ufer in die Donau münden.

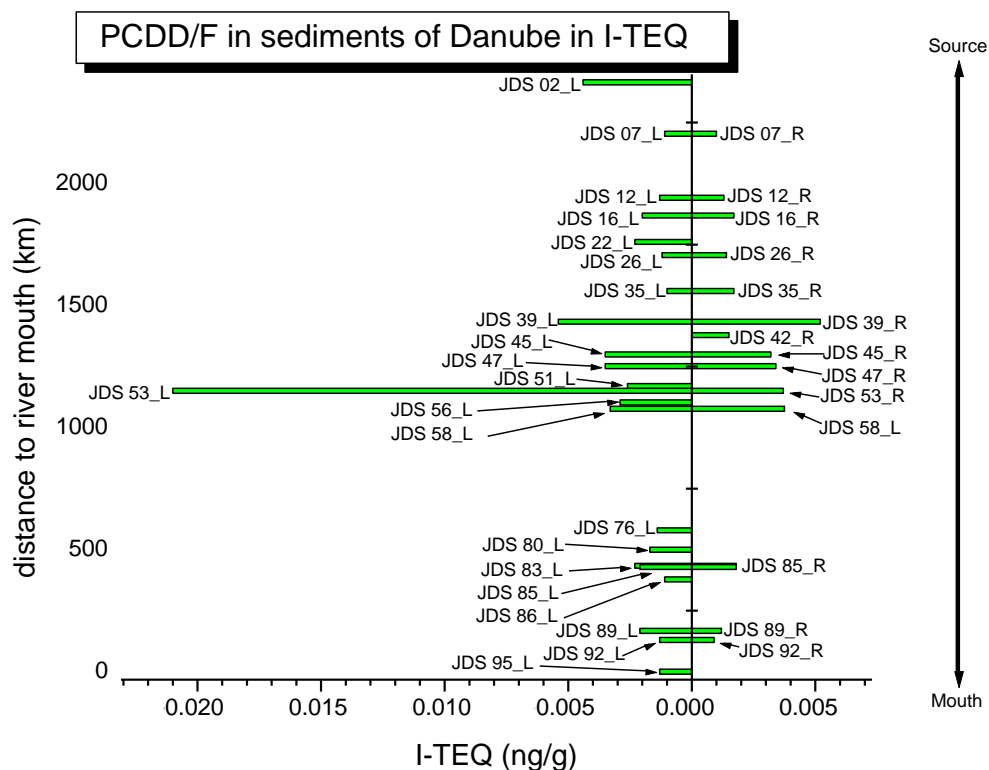


Abbildung 22: Dioxin-Konzentrationen in Sedimenten der Donau. L=linkes Ufer, R=rechtes Ufer; JDS=joint dioxin survey (Mariani et al. 2008)

### 3.5.17 Die Ostsee

Im Rahmen dieser Studie wurde das Vorkommen von Dioxinen in der Nordsee dargestellt und diskutiert. Ein weiteres großes offenes Gewässer ist die Ostsee. Ergebnisse einer schwedischen Studie zeigen, dass auch in der Ostsee regional relativ hohe Dioxin-Konzentrationen vorkommen können.

Sundqvist (2009) und Sundqvist et al. (2009a und 2009b) führten umfangreiche Untersuchungen in oberflächennahen Sedimenten durch, die entlang der schwedischen Küste und in offshore Regionen entnommen worden sind. Bestimmt wurden in fast 150 Proben PCDD/Fs und die non-ortho PCBs TeCB-77, TeCB-81, PeCB-126 and HxCB-169 sowie weitere chlorierte Kohlenwasserstoffe. Die PCDD/F-Ergebnisse wiesen eine hohe Variationsbreite auf. Im Küstenbereich lagen die WHO-TEQ im Konzentrationsbereich von 0.85 bis >1000 pg/g, wobei der Stoffeintrag über Punktquellen (Holzkonservierung mit PCP, pulp/paper production) dominierte. Als bedeutende Quelle im offshore Bereich wird die atmosphärische Deposition genannt.

Ebenfalls hohe Dioxin-Konzentrationen enthalten oberflächennahe Sedimente im Golf von Finnland. Maximalwerte von 648 und 750 pg I-TEQ/g beschreiben den hohen Grad der Sedimentkontaminationen in Südfinnland (SCALE 2004). Die Dioxin-Kontaminationen können der Papier- und Zellstoffproduktion zugeordnet werden.

### 3.6 PCBs

Bei den PCBs sind die Konzentrationen im oberen Flussabschnitt höher als im unteren Abschnitt, gefolgt von einem Konzentrationsrückgang im weiteren Elbeverlauf (Abbildungen 4 und 5). Maximalwerte für die DL-PCBs enthalten die Proben von Pardubice-Semtin (20 pg WHO-TEQ-2005/g) und dem Spittelwasser (33 pg WHO-TEQ-2005/g). DL-PCBs aus dem Jahr 2008 zeigen für das Spittelwasser eine Spannweite 34-46 pg I-TEQ/g (LHW 2010). Für die Indikator PCBs werden Konzentrationen von >100 ng/g an den Messstellen Valy, Lysa nad Labem, Cerinovsko, Obristvy, Decin und Schmilka sowie in der Vltava erhalten. Anzumerken ist, dass PCBs im Vergleich zu PCDD/Fs in Biota deutlich besser akkumuliert werden (Nimii 1996).

Die Belastungssituation für die Indikator PCBs zeigt die Überschreitung der Orientierungswerte von 10 ng/g (OSPAR 2000) bzw. 20 ng/g (Swedish EPA 2008), im Extremfall etwa um den Faktor 20 (Decin). Die besondere Belastungssituation mit PCBs spiegelt sich auch in der tschechischen Bevölkerung wider, wie Untersuchungen von Humanmilchproben gezeigt haben (FX Rolaf van Leeuwen and Rainer Malisch 2002; WHO 1996).

Mögliche Quellen für PCB-Emissionen können Altablagerungen von Industrieabfällen im tschechischen Elbeabschnitt sein. So existiert nur drei km oberhalb der Messstelle Pardubice-

Semtin (km -237) bei Rybitvi (km -234, Kreis Pardubice) eine Deponie, in der Abfälle aus der chemischen Industrie abgelagert worden sind (IKSE 2000, Heinisch et al. 2007). Die hohe PCB-Belastung bei Decin (Abbildung 5) könnte auf Einleitungen aus der Industrie-Region Usti n. L. zurückzuführen sein (Heinisch et al. 2007). Weitere Quellen können Recycling-Anlagen für die Aufarbeitung von Shredder-Material sein. Da am tschechischen Elbeabschnitt mehrere Metallaufarbeitungsanlagen existieren, ist die Emission von Schadstoffen aus einzelnen Betrieben denkbar. Insbesondere aus nicht eingehausten Gebäuden gelangen gasförmig und partikelgebunden PCBs und PCDD/Fs in die Atmosphäre und können über nasse und trockene Deposition die Immissionssituation in der Umgebung beeinträchtigen (Bayerisches Landesamt 2009).

Die hohen PCB-Werte in der Vltava können derzeit nicht erklärt werden. Um mögliche Quellen finden zu können, führt Povodi Vltava (Prag) entsprechende Forschungsarbeiten durch. Möglicherweise stammen die PCBs aus dem Fluss Zakolansky, der die Region um die Stadt Kladno entwässert. Dort produzierte in der Vergangenheit eine der größten Metallfabriken Tschechiens, wobei sich auch eine Shredder-Anlage auf dem Fabrikgelände befand (Jan Valek, pers. Mitteilung).

#### **4 Schlussfolgerungen**

Die Feststoffe aus der Elbe und ihren relevanten Nebengewässern Vltava, Spittelwasser, Mulde, Bode, Saale und Stör sind mit Dioxinen und PCBs teilweise hoch belastet. Oberhalb der Mulde sind die Dioxin-Konzentrationen vergleichsweise niedrig, während sie unterhalb der Mulde deutlich zunehmen und im weiteren Flussverlauf bis etwa Hamburg wieder abnehmen. In der Nordsee südlich von Helgoland werden im ehem. Verklappungsgebiet für Hamburger Klärschlamm erhöhte Dioxin- und PCB-Konzentrationen festgestellt im Vergleich zum dortigen Referenzgebiet. Generell wird an der Nordseeküste Forschungsbedarf gesehen, um die Ausbreitung der Kontaminanten im Küstenbereich verfolgen und eingrenzen zu können.

Die Auswertung der Kongeneren- und Isomerenverteilung der Einzelsubstanzen (Muster) kann Hinweise auf vorhandene Quellen wie Punkteinleitungen bzw. Einträge durch Nebengewässer geben. Bestimmende Einflussgrößen für die Dioxin-Immissionssituation in der Elbe sind die Mulde bzw. das Spittelwasser- Mulde-System sowie das Saale-Einzugsgebiet. Das Vorkommen von PCBs ist in der Oberen Elbe vorwiegend auf PCB-Einträge in Tschechien zurückzuführen. Stromab leistet das Spittelwasser ebenfalls einen PCB-Beitrag.

Die Ergebnisse der Cluster-Analyse (Neuronale Netze) deuten auf den Einfluss ehem. Metall produzierender Betriebe in der Region Bitterfeld-Wolfen und bei Staßfurt an der Bode, einem Nebenfluss der Saale, hin. Der Dioxin-Konzentrationsverlauf von Feststoffen der Mulde in den Jahren 1992 bis 2009 zeigt, dass nach wie vor Dioxine von der Mulde in die Elbe

eingetragen werden. Die Ursache dürften historische Quellen aus dem Raum Bitterfeld-Wolfen und dem Bode-Einzugsgebiet sein (thermische Metallproduktion). Das kontaminierte, remobilisierte Material wird mit jedem Hochwasserereignis in die Elbe und damit in die Nordsee transportiert. Das Verteilungsmuster der Dioxine im tschechischen Flussabschnitt bei Neratovice deutet auf die frühere 2,4,5-T-Produktion der chemischen Fabrik Spolana hin. Sie ist allerdings nur auf wenige Strom-km nachweisbar.

Der Vergleich mit Orientierungswerten für Dioxine und Indikator PCB für Sedimente aus der Literatur lässt vermuten, dass im Einzelfall eine Gefährdung aquatischer Organismen nicht mit der wünschenswerten Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Die Sedimente der Donau, die ebenso wie die Elbe über große Fließstrecken Natur- und Biosphären-Reservate aufweist, sind deutlich weniger mit Dioxinen belastet als die Elbe-Sedimente.

Mit einer Schnittmenge von 25 Feststoffproben wurde der Bioassay-Test DR CALUXR durchgeführt. Der Vergleich mit den HRGC/HRMS-Ergebnissen zeigte im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung der TEQ-Werte. Auffällig ist allerdings, dass im tschechischen Elbeabschnitt die DR CALUXR-Ergebnisse höher sind als die chemisch-analytischen Ergebnisse. Demnach enthalten die Sedimente aus diesem Flussabschnitt ein zusätzliches toxisches Potenzial, welches nicht durch die HRGC/HRMS-Ergebnisse erklärt werden kann. Zusätzliche DR CALUXR-Untersuchungen könnten wahrscheinlich die Kontaminationsschwerpunkte eingrenzen und beschreiben.

## **5 Ausblick**

Mit Probenaliquoten dieser Untersuchungsreihe und mit Proben aus der Elbaue aus dem Jahr 2003 wird von der RTU Aachen ein weiterer Bioassay-Test, der EROD-Test, durchgeführt. Mit Hilfe der Isotopenanalyse soll vom JRC der European Commission - Institute for Reference Materials and Measurements (Belgien) - versucht werden, Proben bestimmten Kontaminationsquellen zuzuordnen zu können. Ferner ist geplant, den Transport von Dioxinen in der limnischen Elbe im Rahmen einer Dissertationsarbeit an der TU Hamburg-Harburg durchzuführen mit dem Schwerpunkt, die Stoffausträge aus den Bühnenfeldern zu beschreiben. Modellrechnungen, die im Rahmen des EU Interreg IVB-Projekts DiPol geplant sind, sollen die mögliche Ausbreitung der Kontaminanten im Elbe-Tidebereich und der Nordseeküste abbilden. Diese Modellrechnungen werden von DELTARES (NL) durchgeführt.

## **Danksagung**

Wir danken Ute Ehrhorn und Michael Bergemann von der Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt Hamburg sowie Holger Ingenpaß von Terra Informer, Hamburg, für die Erstellung der Grafiken. Herrn Holger Rauch und Frau Petra Kasimir vom Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft in Sachsen-Anhalt danken wir für die Überlassung der Dioxin-Daten aus Sachsen-Anhalt. Herrn Lüschoff von Hamburg Port Authority und Herrn Gunnar Gerdts von der Anstalt Helgoland des Alfred-Wegener-Instituts, Helgoland, danken wir für die Probenahme im Tideelbe-Bereich und der Nordsee.

## Literatur

Bayerisches Landesamt für Umwelt (2009). Schredderanlagen und Abfalldeponien - relevante Sekundärquellen für dioxin-ähnliche PCB und verwandte persistente Schadstoffe

Behnisch P.A., Umlauf G., Stachel B., Felzel E., Brouwer B. (2010). Bio/Chemical analysis of Sediments from the Elbe River, the North Sea and from several tributaries. Congress Dioxin 2010 in Texas

Besselink H.T., Achipper C., Klamer H., Leonards P., Verhaar H., Felzel E., Murk A.J., Thain J., Hosoe K., Schroeters G., Legle J., Brouwer B. (2004). Environ. Toxicol. Chem. 23, 2781-2789

Birch G.F., Harrington C., Symons R.K., Hunt J.W. (2007). The source and distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofurans in sediments of Port Jackson, Australia. Marine Pollution Bulletin 54, 295-308

Bitterfelder Chronik (1993). 100 Jahre Chemie-Standort Bitterfeld-Wolfen. Hrsg.: Vorstand der Chemie AG Bitterfeld-Wolfen

Brosius, F. (2006). SPSS 14. Redline GmbH Heidelberg, Germany pp 643-692

Bunge M., Kähkönen M.A., Rämisch W., Opel M., Vogler S., Walkow F., Salkinoja-Salonen M., Lechner U. (2007). Biological activity in a heavily organohalogen-contaminated river sediment. ESPR – Environment Sciences and Pollution Research, 14, Special Issue 1, 3-10

Calmano W. (Hrsg.). Untersuchung und Bewertung von Sedimenten (2001). Springer-Verlag, pp 518-520

ConSoil 2000, Seventh international FZK/TNO conference on contaminated soil. UFZ, 18.-22. September 2000. Environmental Science and Technology, April 2006

Evers E.H.G., Laane R.W.P.M., Goeneveld G.J.J. Levels (2006). Temporal trends and risks of dioxins and related compounds in the Dutch aquatic environment. Organohalogen Comp. 28, 117-122

Fischer E. (2003). Tradition und High-Chem. Eine chlorreiche Geschichte im Raum Bitterfeld-Wolfen. Zur Industriegeschichte der Bitterfelder Region. In: Beiträge zur Bitterfelder-Wolfener Industriegeschichte. Hrsg.: Verein der Freunde und Förderer des Kreismuseums Bitterfeld e. V.

Förstner U. (Mai 2010). Was ist aus der Dioxin-Altlast im Spittelwasser geworden? Nachfragen zum Bewirtschaftungsplan Elbe und zum Wettbewerblichen Dialog der LAF Sachsen-Anhalt. Überarbeitete Version einer Kurzdokumentation für die FGG Elbe

Förstner U., Salomons W. (2010a). Sediment research, management and policy. Journal of Sediments and Soils DOI 10.1007/s11368-010-0310-7

Füllner G., Pfeifer M., Geisler J. 2003. Der Elblachs ist wieder zurück – Stand der Wiedereinbürgerung. Bericht Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, Sachsen

- Giller H.H. (1997). Persönliche Mitteilung, SPSS München
- Götz R. (2010). Report on the investigation of fish samples (in preparation)
- Götz, R., Lauer, R. (2003). Analysis of sources of dioxin contamination in sediments and soils using multivariate statistical methods and neural networks. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5559-5565
- Götz R., Bauer O.H., Friesel P., Herrmann T., Jantzen E., Kutzke M., Lauer R., Paepke O., Roch K., Rohweder U., Schwartz R., Sievers S., Stachel B. (2007). Vertical profile of PCDD/Fs, dioxin-like PCBs, other PCBs, PAHs, chlorobenzenes, DDX, HCHs, organotin compounds and chlorinated ethers in dated sediment/soil cores from flood-plains of the river Elbe, Germany. *Chemosphere* 67, 592-603
- Götz R., Steiner B., Friesel P., Roch K., Maaß V., Reincke H., Stachel B. (1998a): Dioxin (PCDD/F) in the River Elbe -investigations of their origin by multivariate statistical methods, *Chemosphere*, 37, 1987-2002
- Götz R., Steiner B., Sievers S., Friesel P., Roch K., Schwörer R., Haag F. (1998b). Dioxin, dioxin-like PCBs and organotin compounds in the River Elbe and the harbour of Hamburg: Identification of sources, *Wat. Sci. Tech.*, 37, 207-215
- Götz R., Steiner B., Friesel P., Roch K., Walkow F., Maaß V., Reincke H., Stachel B. (1996). Dioxin (PCDD/F) in the river Elbe - investigations of their origin by multivariate statistical methods. *Organohalogen Comp.* 27, 440-444
- Götz R., Steiner B., Friesel P., Roch K., Reincke H., Stachel B. (1995). Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in suspended particulate matter of the River Elbe 1994. *Fresenius J Anal Chem*, 353, 111-113
- Hagenmaier, H.; Lindig, C.; She, J. (1994). Correlation of environmental occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans with possible sources. *Chemosphere* 29, 2163-2174
- Heise S., Krüger F., Förstner U., Barborowski M., Götz R., Stachel, B. (2008). Bewertung von Risiken durch feststoffgebundene Schadstoffe im Elbeeinzugsgebiet. Beratungszentrum für Integriertes Sedimentmanagement, TU Hamburg-Harburg
- Hamburg Port Authority (2009). Umgang mit Baggergut aus dem Hamburger Hafen – Teilbericht Umlagerung von Baggergut nach Neßsand. Bericht über den Zeitraum 1.1. bis 31.12.2009
- Hamburger Umweltberichte 57/99, Oktober 1999
- Hanisch C., Zerling L., Junge F.W., Czegka W. (2005). Verlagerung, Verdünnung und Austrag von schwermetallbelasteten Flusssedimenten im Einzugsgebiet der Saale. *Vlg. Der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig*, Bd. 64, Heft 1
- Heinisch E., Kettrup A., Bergheim W., Wenzel, S. (2007). Persistent chlorinated hydrocarbons (PCHCS), source-oriented monitoring in aquatic media. 6. Strikingly high contaminated sites. *Fresenius Environmental Bulletin*, PSP-Volume 16, No. 10 1248-1273

Henschel T., Calmano W., Krebs F., Maaß V. (2003). Gefährdungsabschätzung von Gewässersedimenten – Handlungsempfehlungen und Bewertungsvorschläge für eine integrierte Bewertung. In Handbuch Angewandte Limnologie – 16, Ecomed-Verlag, Ed. Landsberg, 1-28

Internationale Kommission zum Schutz der Elbe, zweiter Bericht über die Erfüllung des „Aktionsprogramms Elbe“ im Zeitraum 1998 und 1999. Magdeburg 2000

Ishaq R., Persson N.J., Zehbür Y., Broman D., Naes K. (2009). PCNs, PCDD/Fs, and non-ortho PCBs in water and bottom sediments from the industrialized Norwegian Grenlandsfjords. *Environ Sci Technol* 43, 3442-3447

Klemm W., Greif A., Broekaert J.A.C., Siemens V., Junge F.W., Veen van der A., Schultze M., Duffek A.: A Study on Arsenic and Heavy Metals in the Mulde River System (2005). *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 33, 5, 475-491

Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt, Gewässerkundlicher Landesmessdienst (LHW), Bericht Nr. 1/2010

Lechner U. (2007). Der mikrobielle Abbau von Chloraromaten als Bestandteil des globalen Chlorzyklus. Habilitationsschrift. Naturwissenschaftliche Fakultät I/Biowissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Leeuwen FXR, Malisch, R. (2002). WHO exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 56, 311-316

Masunaga S., Takasuga T., Nakanishi J. (2001). Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulation. *Chemosphere* 44, 873-885

Mariani G., Christoph E., Müller A., Skejo H., Umlauf G., Wollgast J. (2008). Congress Dioxin 2008, PCDD/Fs in Danube River sediments from Germany to the Black Sea. *Organohalogen Compounds* 70, 1740 ff

Niedersächsischer Untersuchungsbericht zur Bodenbelastung durch Dioxine im Überschwemmungsbereich der Elbe 1 und 2 (1993). Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten

Nimii A.J. (1996). Evaluation of PCBs and PCDD/Fs retention by aquatic organisms. *Sci. Tot. Environ.* 192, 123-150

Oehme M., Mano S., Brevik E.M., Knutzen, J. (1989). Determination of polychlorinated dibenzofuran (PCDF) and dibenzo-p-dioxin (PCDD) levels and isomer pattern in fish, crustacea, mussel and sediment samples from a fjord region polluted by Mg-production. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 335, 987-997

OSPAR Commission (2000). Quality Status Report 2000. London, OSPAR-Commission

Rappe C., in Complex Mixtures and Cancer Risk, Ed. H. Vainio, M. Sorsa & A. J. McMichael, Lyon, International Agency for Research on Cancer, IARC 1990, p. 341-353



Samarasinghe S. (2007). *Neuronal Networks for Applied Sciences and Engineering*. Auerbach Publications: Boca Raton, New York, 337-436

SCALE Baseline Report on “Integrated Monitoring of dioxins & PCBs in the Baltic Region” in the framework of the European Environment and Health Strategy (COM(2003)338 final). 09. January 2004

Schwartz R., Gerth J., Neumann-Hensel H., Bley S., Förstner U. (2006). Assessment of highly Polluted Fluvisol in the Spittelwasser Floodplain. *J Soils Sediments* 6 (3), 145-155

Schwartz R. (2006a). Geochemical characterization and erosion stability of fine-grained groyne field sediments of the Middle Elbe River. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 34, 223-233

Seike N., Takasuga T., Tsuzuki N. (2003). Temporal Change of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, Dibenzofurans and Dioxin Like Polychlorinated Biphenyls Source in Paddy Soils. *Journal of Environmental Chemistry* 13, No.1, p. 117-131 (in Japanese)

Stachel B., Christoph E.H., Götz R., Herrmann T., Krüger F., Kühn T., Lay J., Löffler J., Paepke O., Reincke H., Schröter-Kermani C., Schwartz R., Steeg E., Stehr D., Uhlig S., Umlauf G. (2006). Contamination of the alluvial plain, feeding-stuffs and foodstuffs with polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) and mercury from the River Elbe in the light of the flood event in August 2002. *Sci Tot Environ* 364, 96-112

Stachel B., Jantzen E., Knoth W., Lepom P., Oetken M., Reincke H., Sawal G., Schwartz R., Uhlig S. (2005). The Elbe Flood in August 2002 – Organic Contaminants in Sediment Samples Taken After the Flood Event. *J Environ Science and Health*, A40, 265-287

Stachel B., Christoph E.H., Götz R., Herrmann T., Krüger F., Kühn T., Lay J., Löffler J., Paepke O., Reincke H., Schröter-Kermani C., Schwartz R., Steeg E., Stehr D., Uhlig S., Umlauf G. (2007). Dioxins and dioxin-like PCBs in different fish from the river Elbe and its tributaries, Germany. *J Hazard Mat* 148 199-209

Sundqvist K. L. (2009). Sources of dioxins and other POPs to the marine environment - Identification and apportionment using pattern analysis and receptor modeling. Doctoral thesis, Umea University Sweden, ISBN 978-91-7264-792-3

Sundqvist, K. L., Tysklins, M., Geladi, P., Cato I., Bignert, A., Wiberg, K. (2009a). Congener fingerprints of tetra- through octa-chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Baltic surface sediments and their relations to potential sources. *Chemosphere* 77, 612-620.

Sundqvist, K. L., Tysklins, M., Cato I., Bignert, A., Wiberg, K. (2009b). Levels and homologue profiles of PCDD/Fs in sediments along the Swedish coast of the Baltic Sea. *Environ. Sci. Pollut. R.* 16, 396-409.

Swedish EPA (2008). Förslag till gränsvärden för sälskilda förorenande ämnen (Swedish, summary in English), 5799 Stockholm, p. 123

Symader W., Bierl R., Strunk N. (1991). Die zeitliche Dynamik des Schwebstofftransports und seine Bedeutung für die Gewässerbeschaffenheit. *Vom Wasser*, 77, 159-169

Uchimiya M., Arai M., Masunaga S. (2007). Fingerprinting Localized Dioxin Contamination: Ichihara Anchorage case. *Environ. Sci. Technology* 41, 3864-3870

Uhlig, S., Simon, K., Kunath, K., in: Heise, S., Krüger, F., Baborowski, M., Stachel, B., Götz, R., Förstner, U. (2007). Bewertung von Risiken durch feststoffgebundene Schadstoffe im Elbeeinzugsgebiet. Im Auftrag der Flussgebietsgemeinschaft Elbe und Hamburg Port Authority, erstellt vom Beratungszentrum für integriertes Sedimentmanagement (BIS/TuTech) an der TU Hamburg-Harburg

Umlauf G., Bidoglio G., Christoph E.H., Kampeus J., Krüger F., Landmann D., Schulz A.J., Schwartz R., Severin K., Stachel B., Stehr D. (2005). The Situation of PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs after Flooding of River Elbe and Mulde in 2002. *Acta hydrochim hydrobiol* 33, No 5, 543-554

Umlauf G., Bierl R. (1987). Distribution of Organic Micropollutants in Different Size Fractions of Sediment and Suspended Solid Particles of the River Rotmain. *Z. Wasser-Abwasser- Forschung*, 20, 203-209

UNEP 2005, [http://www.chem.unep.ch/Pops/pcdd\\_activities/toolkit/Toolkit%202-1%20version/Toolkit-2005\\_2-1\\_en.pdf](http://www.chem.unep.ch/Pops/pcdd_activities/toolkit/Toolkit%202-1%20version/Toolkit-2005_2-1_en.pdf)

US EPA Method 1613. Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS (October 1994). U.S. Environmental Protection Agency, Office Water, Engineering and Analysis Division (4303), 401 M Street S.W., Washington, D.C. 20460

US EPA Method 1668. Method 1668, Revision A: Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS (1999). United States Environmental Protection Agency, Office of Water (4303), EPA No. EPA-821-R-00-002

Valek, Jan. Persönliche Mitteilung 2010

Van den Berg M., Birnbaum L., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R.E. (2006). The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol Sci* 93, 223-241

WHO European Centre for Environment and Health (1996). Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk – Second round of WHO-coordinated exposure study-. *Environmental Health in Europe* No. 3, p 54

## **Appendix**

I Lage der Messstellen, TOC und Feinkornfraktion <20 µm

II Analysenergebnisse PCDD/Fs

III Analysenergebnisse DL-PCBs

IV Analysenergebnisse Indikator PCBs

V Begleitende Qualitätssicherungsmaßnahme

VI Analysenmethode

## Appendix I

### Lage der Messstellen, TOC und Korngrößenfraktion <20 µm

Messstelle	Fluss_km	Breitengrad [decdeg]	Längengrad [decdeg]	Probenart	TOC [Gew. % TM]	Fraktion <20µm [Gew. % TM]
Pardubice-Semtin, rechts	-237,0	15,77804	50,04433	Sediment, EP	3,2	k.A.
Valy, links	-228,0	15,61820	50,03330	FDS	7,7	4,3
Klavary, links	-186,0	15,17367	50,05415	Sediment, EP	3,7	
Lysa nad Labem, rechts	-151,0	14,80255	50,20788	FDS	6,9	3,3
Cerinovsko, rechts	-115,0	14,52608	50,27922	Sediment, EP	31	
Obristvy, links	-114,0	14,48090	50,29893	FDS	5,6	4,4
Vltava, Zelcin, links	-110,0	14,44207	50,31853	FDS	0,01	k.A.
Zernoseky, rechts	-52,0	14,06732	50,53216	Sediment, EP	11	k.A.
Decin, rechts	-14,0	14,21166	50,77420	FDS	7,1	6,8
Schmilka, rechts	4,0	14,23017	50,89130	FDS	7,1	78
Zehren, links	89,7	13,40406	51,20933	FDS	6,2	82
Dommitzsch, links	173,0	12,89514	51,64857	FDS	6,1	68
Spittelwasser	nn	12,28882	51,69216	FDS	7,9	86
Mulde, Dessau	7,6	12,23733	51,87168	FDS	7,7	49
Bode, Neugattersleben	nn	11,70624	51,84576	SPM	12	71
Saale, Rosenberg	3,8	11,87469	51,91684	FDS	4,8	68
Magdeburg, links	318,0	11,66252	52,10583	FDS	5,7	69
Cumlosen, rechts	470,0	11,66073	53,04169	FDS	6,4	k.A.
Schnackenburg, links	474,0	11,56971	53,03824	FDS	5,8	46
Geesthacht, rechts	586,0	10,33775	53,42354	FDS	5,6	k. A.
Bullenhausen, links	599,0	10,07021	53,45903	Sediment, EP	3,9	70
Bunthaus, rechts	609,0	10,17830	53,39691	FDS	4,8	45
Süderelbe, rechts	619,5	9,96075	53,48710	Sediment, EP	3,4	40
Köhlbrand, links	623,0	9,93986	53,52372	Sediment, EP	3,1	29
Seemannshöft, links	629,0	9,88067	53,54027	FDS	3,6	67
Wedel, rechts	643,0	9,70065	53,56979	FDS	2,2	37
Grauerort, links	661,0	9,49529	53,67791	FDS	1,7	23
Stör, Heiligenstedten, rechts	nn	9,47034	53,93081	Sediment, EP	3,4	29
Brunsbüttel, Elbehafen, rechts	693,0	9,16861	53,87951	Sediment, EP	1,7	26
Cuxhaven, links	725,0	8,70128	53,87793	SPM	4,6	51
Nordsee KS 8 (BSH)	0,0	8,12500	54,02000	Sediment, EP	1,8	k. A.
Nordsee KS 11 (BSH)	0,0	8,07500	54,04000	Sediment, EP	2,2	k. A.
Nordsee Messstelle 21, 2 km von Verklappstelle E3	0,0	7,96702	54,06966	Sediment, EP	1,1	41
Nordsee Messstelle 69, 12 km von Verklappstelle E3	0,0	8,13482	53,98465	Sediment, EP	0,73	33
Nordsee Messstelle 90, Referenzgebiet	0,0	8,00925	54,14245	Sediment, EP	0,88	34

**EP** = Einzelprobe Sedimente

**FDS** = freshly deposited sediments, composite sample (schwebstoffbürtige Sedimente)

**SPM** = suspended particulate matter (Schwebstoffe, Durchlaufzentrifuge)

## Appendix II

### Analyseergebnisse PCDD/Fs

Lab. Code:	DP-08-251-070409-11	DP-08-271-200409-8	DP-08-253-120509-5B	DP-08-272-200409-9	DP-08-252-070409-12
Project:	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
Sampling Location:	Pardubice-Semtin, km -237	Valy, km -228	Klavary, km -186	Lysa nad Labem, km - 151	Cerinovsko, km -115
Sampling	30.09.2008	28.08.-02.10.08	30.09.2008	28.09.-01.10.08	30.09.2008
Type of sample:	Sediment, EP	FDS	Sediment, EP	FDS	Sediment, EP
Mass Analysed:	5,02	5,04	5,01	5,05	5,05
Data analysed:	25.04.2009	01.05.2009	26.05.2009	01.05.2009	25.04.2009
Concentration:	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>2,3,7,8 - substituted PCDD/Fs</b>					
2378-TCDD	0,19	0,22	0,09	0,18	4,94
12378-PeCDD	1,78	1,33	0,20	1,18	4,46
123478-HxCDD	0,42	1,04	0,15	0,83	1,44
123678-HxCDD	1,06	1,92	0,47	1,88	2,69
123789-HxCDD	0,43	1,93	0,53	1,38	2,03
1234678-HpCDD	5,84	23,54	7,00	22,74	18,10
OCDD	29,08	147,05	39,17	148,42	86,08
2378-TCDF	6,56	5,32	2,30	8,48	25,98
12378-PeCDF	2,73	2,96	0,94	3,39	13,93
23478-PeCDF	22,78	5,18	1,96	6,58	11,93
123478-HxCDF	67,73	5,45	2,05	5,98	18,37
123678-HxCDF	10,40	4,23	0,99	3,35	7,76
234678-HxCDF	9,10	5,94	0,92	4,16	6,10
123789-HxCDF	19,99	1,24	0,58	1,01	2,85
1234678-HpCDF	211,54	23,80	5,06	16,37	33,93
1234789-HpCDF	42,08	3,38	0,99	2,86	5,65
OCDF	673,84	33,72	9,56	27,81	45,51
<b>WHO-TEQ-2005</b>	23,27	6,46	1,85	6,62	20,73
<b>Homol. <math>\Sigma</math> PCDD/Fs</b>					
TCDD	14,54	10,21	2,35	8,45	63,63
PeCDD	18,91	12,75	2,35	12,57	39,72
HxCDD	12,79	13,64	7,12	24,03	33,74
HpCDD	11,87	51,73	14,80	46,76	35,29
OCDD	29,08	147,05	39,17	148,42	86,08
TCDF	363,84	93,19	28,02	122,61	251,85
PeCDF	205,41	66,99	21,12	113,77	161,62
HxCDF	243,16	57,61	13,90	45,31	80,77
HpCDF	345,11	40,28	8,53	30,53	55,18
OCDF	673,84	33,72	9,56	27,81	45,51
Total PCDDs	87,19	235,37	65,78	240,22	258,46
Total PCDFs	1831,36	291,79	81,14	340,03	594,93
<b>Total PCDD/Fs</b>	<b>1918,55</b>	<b>527,16</b>	<b>146,91</b>	<b>580,25</b>	<b>853,39</b>

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-270-120509-9	DP-08-268-200409-5	DP-08-254-070409-14	DP-08-269-200409-6	DP-08-246-070409-6
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Obristvy, km -114</b>	<b>Vltava, Zelcin, km -110</b>	<b>Zernoseky, km -52</b>	<b>Decin, km -14</b>	<b>Schmilka, km 4</b>
<b>Sampling</b>	26.08.-23.09.08	26.08.-30.09.08	30.09.2008	28.08.-02.10.08	01.09.-29.09.08
<b>Type of sample:</b>	FDS	FDS	Sediment, EP	FDS	FDS
<b>Mass Analysed:</b>	5	5	5	5,02	5
<b>Data analysed:</b>	23.05.2009	01.05.2009	25.04.2009	01.05.2009	25.04.2009
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>2,3,7,8 - substituted PCDD/Fs</b>					
2378-TCDD	1,17	0,14	0,54	2,40	1,88
12378-PeCDD	0,55	0,59	0,56	1,50	1,33
123478-HxCDD	0,68	0,37	0,24	1,28	1,01
123678-HxCDD	1,55	0,92	0,44	2,79	2,13
123789-HxCDD	1,28	0,60	0,41	2,57	2,22
1234678-HpCDD	19,91	14,97	5,16	24,65	22,41
OCDD	136,39	99,52	37,65	154,87	160,00
2378-TCDF	7,31	5,54	5,64	16,53	12,72
12378-PeCDF	3,76	2,34	2,41	8,53	6,64
23478-PeCDF	7,00	3,87	5,28	11,57	8,16
123478-HxCDF	6,52	3,51	5,45	13,78	9,81
123678-HxCDF	3,03	2,16	1,17	4,65	3,68
234678-HxCDF	3,62	2,67	1,77	4,86	4,09
123789-HxCDF	1,26	0,75	0,46	2,34	1,63
1234678-HpCDF	13,26	10,32	4,53	19,53	13,75
1234789-HpCDF	2,32	1,32	0,88	4,56	2,71
OCDF	22,60	16,24	7,32	76,66	39,40
<b>WHO-TEQ-2005</b>	6,86	3,91	4,44	13,07	10,03
<b>Homol. <math>\Sigma</math> PCDD/Fs</b>					
TCDD	7,79	6,69	2,31	15,06	13,04
PeCDD	10,13	6,88	2,90	16,63	13,30
HxCDD	18,46	14,98	5,82	31,66	26,20
HpCDD	41,05	32,37	10,78	51,03	46,63
OCDD	136,39	99,52	37,65	154,87	160,00
TCDF	98,13	61,55	42,41	126,24	111,79
PeCDF	95,14	64,07	46,08	119,81	97,06
HxCDF	42,10	28,60	21,17	58,88	44,96
HpCDF	31,67	18,01	7,58	34,69	24,60
OCDF	22,60	16,24	7,32	76,66	39,40
Total PCDDs	213,82	160,45	59,45	269,26	259,18
Total PCDFs	289,65	188,48	124,55	416,29	317,82
<b>Total PCDD/Fs</b>	<b>503,47</b>	<b>348,94</b>	<b>184,00</b>	<b>685,54</b>	<b>576,99</b>

Lab. Code:	DP-08-247-070409-7	DP-08-248-120509-3	DP-08-258-200409-1	DP-08-255-200409-13	DP-08-257-240409-1
Project:	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
Sampling Location:	Zehren, km 89,7 (links)	Domnitzsch, km 173 (links)	Spittelwasser	Mulde, Dessau, km 7,6	Bode, Neugattersleben
Sampling	03.09.-01.10.08	03.09.-29.09.08	03.09.-01.10.08	27.08.-01.10.08	01.10.2008
Type of sample:	FDS	FDS	FDS	FDS	SPM
Mass Analysed:	5,07	5,06	5,17	5,07	5,18
Data analysed:	25.04.2009	22.05.2009	30.04.2009	01.05.2009	09.05.2009
Concentration:	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
<b>2,3,7,8 - substituted PCDD/Fs</b>					
2378-TCDD	1,98	1,56	9,65	2,16	2,20
12378-PeCDD	1,48	0,79	16,88	3,58	5,44
123478-HxCDD	0,83	1,16	14,48	2,73	7,52
123678-HxCDD	1,61	1,78	40,53	9,44	14,75
123789-HxCDD	1,82	2,36	30,99	7,15	13,27
1234678-HpCDD	22,40	30,26	327,83	85,42	133,91
OCDD	158,27	386,60	2800,94	604,54	587,07
2378-TCDF	11,08	20,56	563,79	23,73	57,44
12378-PeCDF	6,50	10,33	1408,63	49,81	84,24
23478-PeCDF	6,53	11,80	740,44	21,17	50,27
123478-HxCDF	10,74	12,48	5829,23	139,17	228,46
123678-HxCDF	3,81	3,93	1479,86	76,28	157,28
234678-HxCDF	3,50	4,17	408,36	30,55	84,35
123789-HxCDF	1,76	2,68	570,07	30,53	68,10
1234678-HpCDF	13,59	15,70	4379,99	354,02	777,76
1234789-HpCDF	2,38	2,67	2048,51	142,54	352,81
OCDF	34,63	46,82	12028,97	1315,44	2567,04
<b>WHO-TEQ-2005</b>	9,58	11,73	1256,66	51,94	101,96
<b>Homol. <math>\Sigma</math> PCDD/Fs</b>					
TCDD	11,84	12,99	622,29	84,34	94,33
PeCDD	9,69	14,15	322,81	48,71	103,78
HxCDD	22,89	32,27	460,51	99,18	141,46
HpCDD	47,51	67,77	669,75	163,48	232,27
OCDD	158,27	386,60	2800,94	604,54	587,07
TCDF	94,42	119,68	4366,08	503,88	1239,81
PeCDF	84,71	109,06	5862,21	492,66	1174,81
HxCDF	41,61	49,51	11068,53	545,14	1286,76
HpCDF	24,84	27,09	8372,83	673,80	1552,76
OCDF	34,63	46,82	12028,97	1315,44	2567,04
Total PCDDs	250,20	513,77	4876,30	1000,24	1158,92
Total PCDFs	280,19	352,16	41698,62	3530,91	7821,18
<b>Total PCDD/Fs</b>	530,40	865,93	46574,92	4531,16	8980,10

Lab. Code:	DP-08-256-200409-14	DP-08-242-070409-4	DP-08-241-070409-3	DP-08-240-070409-2	DP-08-244-070409-5
Project:	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
Sampling Location:	Saale, Rosenburg, km 3,8	Magdeburg, km 318	Cumlosen, km 470	Schnackenburg, km 474	Geesthacht, km 586
Sampling	27.08.-01.10.08	08.09.-29.09.08	08.09.-30.09.08	28.08.-02.10.08	01.09.-30.09.08
Type of sample:	FDS	FDS	FDS	FDS	FDS
Mass Analysed:	5,16	5,02	5,06	4,99	5,02
Data analysed:	01.05.2009	25.04.2009	25.04.2009	24.04.2009	25.04.2009
Concentration:	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
<b>2,3,7,8 - substituted PCDD/Fs</b>					
2378-TCDD	1,30	3,18	1,70	2,13	1,10
12378-PeCDD	2,95	4,67	3,00	3,47	2,78
123478-HxCDD	3,20	3,93	2,15	2,97	1,98
123678-HxCDD	7,34	12,56	4,99	7,61	4,54
123789-HxCDD	5,44	10,27	4,06	6,28	3,61
1234678-HpCDD	92,33	115,68	57,32	72,28	40,64
OCDD	745,49	777,13	382,63	467,58	246,66
2378-TCDF	20,64	43,23	23,42	28,90	15,60
12378-PeCDF	28,15	51,32	28,54	39,99	21,97
23478-PeCDF	21,00	48,33	24,64	23,67	13,13
123478-HxCDF	64,78	122,17	64,62	100,47	53,72
123678-HxCDF	43,71	86,49	44,24	74,06	37,80
234678-HxCDF	25,17	43,51	24,05	36,38	17,32
123789-HxCDF	20,70	40,16	20,05	30,82	17,32
1234678-HpCDF	212,50	402,83	208,77	346,74	170,49
1234789-HpCDF	84,09	181,43	85,48	146,40	72,37
OCDF	668,73	1340,25	656,31	1080,65	549,11
<b>WHO-TEQ-2005</b>	34,80	67,75	35,53	48,77	26,74
<b>Homol. <math>\Sigma</math> PCDD/Fs</b>					
TCDD	42,20	90,28	45,76	55,32	33,47
PeCDD	41,77	72,78	37,02	47,70	27,94
HxCDD	76,47	121,55	55,05	72,97	42,74
HpCDD	167,31	213,72	113,30	142,39	76,66
OCDD	745,49	777,13	382,63	467,58	246,66
TCDF	375,63	887,04	356,29	520,19	304,85
PeCDF	421,83	771,99	398,02	529,67	276,87
HxCDF	364,48	730,03	372,35	582,41	315,80
HpCDF	447,86	840,05	424,94	674,27	348,14
OCDF	668,73	1340,25	656,31	1080,65	549,11
Total PCDDs	1073,24	1275,46	633,77	785,95	427,48
Total PCDFs	2278,53	4569,36	2207,90	3387,20	1794,77
<b>Total PCDD/Fs</b>	3351,78	5844,82	2841,68	4173,15	2222,25



<b>Lab. Code:</b>	DP-08-259-120509-6	DP-08-238-200409-11	DP-08-260-200409-3	DP-08-261-120509-7	DP-08-239-200409-12B
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Buhnenfeld, Bullenhausen, km 599</b>	<b>Bunthaus, km 609</b>	<b>Süderelbe, km 619,5</b>	<b>Köhlbrand, km 623</b>	<b>Seemannshöft, km 629</b>
<b>Sampling</b>	26.06.2008	01.09.-01.10.08	24.06.2008	24.09.2008	01.09.-01.10.08
<b>Type of sample:</b>	Sediment, EP	FDS	Sediment, EP	Sediment, EP	FDS
<b>Mass Analysed:</b>	5,05	5,08	5,12	5,08	5,08
<b>Data analysed:</b>	22.05.2009	01.05.2009	08.05.2009	23.05.2009	26.05.2009
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>2,3,7,8 - substituted PCDD/Fs</b>					
2378-TCDD	1,45	1,30	1,29	0,67	1,45
12378-PeCDD	2,26	1,63	1,89	0,85	1,13
123478-HxCDD	2,82	1,34	2,04	1,37	1,48
123678-HxCDD	6,03	3,88	4,70	2,89	3,60
123789-HxCDD	5,57	3,82	4,46	3,27	2,79
1234678-HpCDD	64,86	40,30	54,94	29,19	38,06
OCDD	434,94	253,40	362,93	208,57	243,18
2378-TCDF	21,05	16,37	14,12	8,04	10,23
12378-PeCDF	31,53	22,15	22,65	11,03	15,27
23478-PeCDF	14,45	16,20	12,82	7,47	8,67
123478-HxCDF	75,03	50,27	55,63	29,45	32,51
123678-HxCDF	55,47	35,60	39,77	20,41	21,22
234678-HxCDF	27,60	18,63	19,99	10,89	13,63
123789-HxCDF	25,27	15,24	17,78	9,04	9,56
1234678-HpCDF	270,98	169,68	212,01	107,48	122,26
1234789-HpCDF	107,83	63,84	81,78	38,33	38,70
OCDF	822,99	487,23	647,76	323,08	358,77
<b>WHO-TEQ-2005</b>	35,69	25,92	27,34	14,54	17,31
<b>Homol. <math>\Sigma</math> PCDD/Fs</b>					
TCDD	47,25	31,08	39,21	22,43	33,21
PeCDD	41,87	27,47	29,87	18,86	16,03
HxCDD	87,03	55,73	61,47	39,17	48,75
HpCDD	124,07	76,20	116,25	62,21	87,28
OCDD	434,94	253,40	362,93	208,57	243,18
TCDF	405,00	281,20	231,61	157,82	266,27
PeCDF	373,96	287,80	282,38	146,36	213,17
HxCDF	450,99	411,70	306,02	172,40	196,21
HpCDF	515,33	330,96	407,48	200,04	230,30
OCDF	822,99	487,23	647,76	323,08	358,77
Total PCDDs	735,16	443,87	609,73	351,24	428,45
Total PCDFs	2568,27	1798,89	1875,24	999,70	1264,72
<b>Total PCDD/Fs</b>	<b>3303,43</b>	<b>2242,77</b>	<b>2484,97</b>	<b>1350,94</b>	<b>1693,17</b>

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-262-200409-4	DP-08-249	DP-08-235-070409-1	DP-08-237-200409-10	DP-08-250-120509-4
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Wedel, km 643</b>	<b>Grauerort, km 661</b>	<b>Stör, Heiligenstedten</b>	<b>Brunsbüttel, Elbehafen, km 693</b>	<b>Cuxhaven, km 725</b>
<b>Sampling</b>	01.09.-30.09.08	05.09.-02.10.08	11.09.2008	11.09.2008	15.09.-16.09.08
<b>Type of sample:</b>	FDS	FDS	Sediment, EP	Sediment, EP	SPM
<b>Mass Analysed:</b>	5,13	5,02	5	5,17	5,04
<b>Data analysed:</b>	01.05.2009	25.04.2009	24.04.2009	01.05.2009	22.05.2009
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>2,3,7,8 - substituted PCDD/Fs</b>					
2378-TCDD	0,93	0,56	1,21	2,71	1,47
12378-PeCDD	1,34	1,13	1,90	2,35	1,81
123478-HxCDD	1,54	1,25	1,75	2,25	2,23
123678-HxCDD	3,28	1,85	3,68	5,32	5,21
123789-HxCDD	3,04	1,81	3,70	4,49	5,40
1234678-HpCDD	36,52	23,55	42,03	57,86	54,64
OCDD	226,95	145,13	271,95	402,93	352,59
2378-TCDF	7,70	7,76	8,66	11,78	9,68
12378-PeCDF	15,07	8,45	13,11	21,10	17,57
23478-PeCDF	10,83	6,09	8,67	13,64	10,05
123478-HxCDF	33,73	18,57	28,68	48,54	38,62
123678-HxCDF	23,88	12,10	19,93	32,86	27,52
234678-HxCDF	13,41	7,27	11,07	17,72	15,02
123789-HxCDF	10,38	5,32	7,90	14,08	10,97
1234678-HpCDF	141,63	69,22	115,44	217,38	172,19
1234789-HpCDF	43,61	20,43	32,68	57,58	44,28
OCDF	415,51	183,00	326,50	698,64	435,60
<b>WHO-TEQ-2005</b>	18,08	10,60	16,73	27,15	21,23
<b>Homol. <math>\Sigma</math> PCDD/Fs</b>					
TCDD	25,46	21,78	27,71	38,58	28,51
PeCDD	20,74	17,07	24,77	28,66	38,13
HxCDD	49,60	43,70	54,91	63,14	82,28
HpCDD	78,21	57,58	88,79	185,00	133,42
OCDD	226,95	145,13	271,95	402,93	352,59
TCDF	163,31	153,07	149,44	244,18	157,50
PeCDF	188,58	141,11	152,00	264,59	203,31
HxCDF	214,76	145,52	164,84	286,12	294,52
HpCDF	255,41	128,27	199,80	350,58	289,79
OCDF	415,51	183,00	326,50	698,64	435,60
Total PCDDs	400,95	285,25	468,13	718,31	634,93
Total PCDFs	1237,58	750,96	992,58	1844,11	1380,73
<b>Total PCDD/Fs</b>	1638,52	1036,22	1460,71	2562,41	2015,66

Lab. Code:	DP-08-267-270409-7	DP-08-263-270409-3	DP-08-265-270409-5	DP-08-266-120509-8	DP-08-264-270409-4
Project:	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
Sampling Location:	Nordsee, KS8	Nordsee, KS11	Nordsee Messstelle 21; 2 km von Verklappstelle	Nordsee Messtelle 69; 12 km von Verklappstelle	Nordsee Messtelle 90; Referenzgebiet
Sampling	15.08.2008	15.08.2008	16.08.2008	19.08.2008	18.08.2008
Type of sample:	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP
Mass Analysed:	5,07	5,1	5	5,03	5,02
Data analysed:	09.05.2009	09.05.2009	09.05.2009	23.05.2009	09.05.2009
Concentration:	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
<b>2,3,7,8 - substituted PCDD/Fs</b>					
2378-TCDD	3,67	8,10	0,53	0,34	0,55
12378-PeCDD	1,55	1,36	0,55	0,19	0,59
123478-HxCDD	1,53	1,47	0,54	0,44	1,04
123678-HxCDD	4,17	3,09	1,20	0,86	1,68
123789-HxCDD	3,49	3,11	1,15	0,86	1,51
1234678-HpCDD	44,11	32,03	15,15	11,43	18,42
OCDD	296,81	192,89	90,69	75,13	112,99
2378-TCDF	6,45	6,88	1,56	1,48	1,78
12378-PeCDF	6,45	11,60	1,94	1,26	2,19
23478-PeCDF	5,54	7,16	2,08	1,51	2,05
123478-HxCDF	16,10	28,54	5,15	3,34	6,30
123678-HxCDF	10,78	18,98	2,81	1,74	4,03
234678-HxCDF	7,83	11,02	2,19	1,71	2,72
123789-HxCDF	3,48	6,59	1,03	0,72	1,28
1234678-HpCDF	93,27	123,97	25,52	17,62	32,97
1234789-HpCDF	15,80	29,95	4,33	2,72	5,67
OCDF	216,06	272,09	52,49	44,46	65,94
<b>WHO-TEQ-2005</b>	14,14	21,92	3,82	2,48	4,48
<b>Homol. <math>\Sigma</math> PCDD/Fs</b>					
TCDD	26,19	27,08	8,64	5,21	11,51
PeCDD	24,17	22,37	10,37	6,62	10,99
HxCDD	56,99	46,57	22,00	17,44	30,65
HpCDD	100,50	72,42	36,38	29,04	45,53
OCDD	296,81	192,89	90,69	75,13	112,99
TCDF	92,06	116,77	21,08	18,05	31,05
PeCDF	96,43	138,03	27,76	20,24	33,63
HxCDF	104,45	169,31	31,39	20,39	40,79
HpCDF	151,33	196,90	40,21	30,38	53,45
OCDF	216,06	272,09	52,49	44,46	65,94
Total PCDDs	504,65	361,34	168,08	133,44	211,67
Total PCDFs	660,34	893,11	172,93	133,51	224,86
<b>Total PCDD/Fs</b>	1164,99	1254,45	341,01	266,95	436,54

<b>Lab. Code:</b>	DP-09-114-101109-5	DP-09-115-101109-6	DP-09-116-101109-7	DP-09-117-101109-8	DP-09-118-101109-9
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>North Sea KS8/1</b>	<b>North Sea KS8/2</b>	<b>North Sea KS8/3</b>	<b>North Sea KS8/4</b>	<b>North Sea KS11/1</b>
<b>Sampling</b>	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009
<b>Type of sample:</b>	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP
<b>Mass Analysed:</b>					
<b>Data analysed:</b>	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
2,3,7,8 - substituted PCDD/Fs					
2378-TCDD	0,70	0,48	0,29	0,31	0,69
12378-PeCDD	0,36	0,21	0,26	0,29	0,94
123478-HxCDD	0,50	0,42	0,40	0,29	1,25
123678-HxCDD	0,88	1,03	0,73	0,47	2,51
123789-HxCDD	1,17	0,70	0,62	0,85	2,14
1234678-HpCDD	13,85	12,94	9,83	8,41	27,12
OCDD	88,39	89,38	65,75	48,20	108,39
2378-TCDF	1,93	1,67	1,27	1,06	5,97
12378-PeCDF	2,34	1,88	1,60	1,22	15,96
23478-PeCDF	1,73	1,93	1,49	1,32	8,36
123478-HxCDF	6,30	4,57	4,12	3,27	35,43
123678-HxCDF	3,56	3,01	2,31	1,85	24,57
234678-HxCDF	2,28	2,30	1,96	1,71	16,55
123789-HxCDF	0,83	1,06	0,87	0,64	7,98
1234678-HpCDF	25,84	22,21	17,43	13,61	146,85
1234789-HpCDF	4,86	4,01	3,37	2,42	38,16
OCDF	66,18	58,35	43,21	34,72	368,83
<b>WHO-TEQ-2005</b>	3,88	3,24	2,62	2,32	16,52
<b>Homol. <math>\Sigma</math> PCDD/Fs</b>					
TCDD	7,62	7,21	3,95	3,36	18,97
PeCDD	6,07	7,48	4,81	4,47	22,41
HxCDD	21,96	19,74	15,40	11,92	40,61
HpCDD	43,00	36,82	25,58	22,24	62,82
OCDD	88,39	89,38	65,75	48,20	108,39
TCDF	29,88	24,31	21,00	23,66	143,56
PeCDF	36,14	30,52	23,39	16,78	177,89
HxCDF	35,73	29,79	24,43	20,03	217,63
HpCDF	42,72	35,28	27,55	21,86	242,70
OCDF	66,18	58,35	43,21	34,72	368,83
Total PCDDs	167,03	160,63	115,49	90,20	253,20
Total PCDFs	210,64	178,24	139,58	117,04	1150,62
<b>Total PCDD/Fs</b>	<b>377,68</b>	<b>338,87</b>	<b>255,07</b>	<b>207,24</b>	<b>1403,82</b>

Lab. Code:	DP-09-119-101109-10	DP-09-120-101109-11	DP-09-121-101109-12
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>North Sea KS11/2</b>	<b>North Sea KS11/3</b>	<b>North Sea KS11/4</b>
<b>Sampling</b>	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009
<b>Type of sample:</b>	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP
<b>Mass Analysed:</b>			
<b>Data analysed:</b>	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
2,3,7,8 - substituted PCDD/Fs			
2378-TCDD	1,64	0,52	1,13
12378-PeCDD	1,36	0,61	1,26
123478-HxCDD	1,29	0,61	1,55
123678-HxCDD	2,82	1,54	2,97
123789-HxCDD	2,63	1,53	3,26
1234678-HpCDD	31,66	15,60	30,49
OCDD	176,76	82,15	149,80
2378-TCDF	5,69	3,22	6,65
12378-PeCDF	10,77	6,88	16,96
23478-PeCDF	7,53	3,41	7,70
123478-HxCDF	25,69	15,31	39,00
123678-HxCDF	16,58	10,66	27,95
234678-HxCDF	10,32	6,34	15,17
123789-HxCDF	6,57	3,72	9,54
1234678-HpCDF	114,60	67,31	162,74
1234789-HpCDF	28,10	16,86	45,24
OCDF	269,21	165,13	393,70
<b>WHO-TEQ-2005</b>	14,62	7,73	18,37
<b>Homol. <math>\Sigma</math> PCDD/Fs</b>			
TCDD	22,92	12,28	28,40
PeCDD	23,64	11,64	27,93
HxCDD	51,31	25,42	51,17
HpCDD	76,21	39,15	71,39
OCDD	176,76	82,15	149,80
TCDF	107,04	63,54	146,28
PeCDF	136,58	81,83	202,81
HxCDF	160,34	97,11	237,89
HpCDF	191,44	112,39	274,19
OCDF	269,21	165,13	393,70
Total PCDDs	350,84	170,64	328,68
Total PCDFs	864,61	520,00	1254,87
<b>Total PCDD/Fs</b>	<b>1215,46</b>	<b>690,64</b>	<b>1583,56</b>

**Abkürzungen:**

SPM = suspended particulate matter (centrifuge)

EP = Einzelprobe

FDS = freshly deposited sediment (composite sample)

## Appendix III

### Analysenergebnisse DL-PCBs

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-251-070409-11	DP-08-271-200409-8	DP-08-253-120509-5B	DP-08-272-200409-9	DP-08-252-070409-12
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Pardubice-Semtin, km -237</b>	<b>Valy, km -228</b>	<b>Klavary, km -186</b>	<b>Lysa nad Labem, km -151</b>	<b>Cerinovsko, km -115</b>
<b>Sampling</b>	30.09.2008	28.08.-02.10.08	30.09.2008	28.09.-01.10.08	30.09.2008
<b>Type of sample:</b>	Sediment, EP	FDS	Sediment, EP	FDS	Sediment, EP
<b>Mass Analysed:</b>	5,02	5,04	5,01	5,05	5,05
<b>Data analysed:</b>	25.04.2009	01.05.2009	26.05.2009	01.05.2009	25.04.2009
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>DL-PCBs</b>					
PCB-81	275,06	68,16	19,98	42,48	22,90
PCB-77	2664,32	1378,61	587,70	1245,01	367,58
PCB-126	178,60	30,84	11,70	39,09	64,28
PCB-169	39,54	4,61	2,05	5,45	8,14
PeCB-105	1784,22	1074,09	287,68	1196,01	791,27
PeCB-114	452,21	141,21	39,68	165,99	124,71
PeCB-118	4043,81	2539,84	900,37	3995,10	3870,49
PeCB-123	253,53	50,60	13,64	46,15	25,85
HxCB-156	1864,23	736,18	244,22	1742,86	1890,19
HxCB-157	188,44	75,87	24,38	136,17	181,28
HxCB-167	598,07	326,05	111,25	694,56	892,42
HpCB-189	444,81	146,17	47,14	384,71	338,56
<b>Total DL-PCBs</b>	12786,831	6572,220	2289,800	9693,586	8577,695
<b>WHO-TEQ-2005</b>	19,68	3,53	1,35	4,46	6,96
<b>WHO-TEQ-1998</b>	20,46	4,14	1,53	5,68	8,16

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-270-120509-9	DP-08-268-200409-5	DP-08-254-070409-14	DP-08-269-200409-6	DP-08-246-070409-6
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Obristvy, km -114</b>	<b>Vltava, Zelcin, km -110</b>	<b>Zernoseky, km -52</b>	<b>Decin, km -14</b>	<b>Schmilka, km 4</b>
<b>Sampling</b>	26.08.-23.09.08	26.08.-30.09.08	30.09.2008	28.08.-02.10.08	01.09.-29.09.08
<b>Type of sample:</b>	FDS	FDS	Sediment, EP	FDS	FDS
<b>Mass Analysed:</b>	5	5	5	5,02	5
<b>Data analysed:</b>	23.05.2009	01.05.2009	25.04.2009	01.05.2009	25.04.2009
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>		<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>DL-PCBs</b>					
PCB-81	26,40	21,12	16,66	33,20	23,87
PCB-77	781,59	508,89	435,18	826,17	628,69
PCB-126	32,68	50,02	41,91	50,81	47,23
PCB-169	5,11	6,94	6,19	7,11	6,72
PeCB-105	902,98	689,94		1326,24	1051,59
PeCB-114	151,78	111,87		306,51	207,11
PeCB-118	3356,68	3071,29		5922,48	4659,24
PeCB-123	32,72	19,82		39,92	28,87
HxCB-156	1735,90	1832,55		3375,74	2684,29
HxCB-157	130,37	152,15		248,36	209,58
HxCB-167	714,89	773,65		1316,83	1175,46
HpCB-189	358,13	398,49		645,67	535,19
<b>Total DL-PCBs</b>	<b>8229,238</b>	<b>7636,741</b>	<b>499,938</b>	<b>14099,045</b>	<b>11257,850</b>
<b>WHO-TEQ-2005</b>	<b>3,73</b>	<b>5,48</b>	<b>4,43</b>	<b>5,78</b>	<b>5,31</b>
<b>WHO-TEQ-1998</b>	<b>4,88</b>	<b>6,60</b>	<b>4,30</b>	<b>8,01</b>	<b>7,05</b>

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-247-070409-7	DP-08-248-120509-3	DP-08-258-200409-1	DP-08-255-200409-13	DP-08-257-240409-1
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Zehren, km 89,7 (links)</b>	<b>Domnitzsch, km 173 (links)</b>	<b>Spittelwasser</b>	<b>Mulde, Dessau, km 7,6</b>	<b>Bode, Neugattersleben</b>
<b>Sampling</b>	03.09.-01.10.08	03.09.-29.09.08	03.09.-01.10.08	27.08.-01.10.08	01.10.2008
<b>Type of sample:</b>	FDS	FDS	FDS	FDS	SPM
<b>Mass Analysed:</b>	5,07	5,06	5,17	5,07	5,18
<b>Data analysed:</b>	25.04.2009	22.05.2009	30.04.2009	01.05.2009	09.05.2009
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>DL-PCBs</b>					
PCB-81	14,39	14,91	226,69	6,54	11,88
PCB-77	380,32	384,15	3418,44	133,32	225,65
PCB-126	30,09	31,12	300,21	14,51	26,31
PCB-169	4,69	4,87	61,97	3,94	5,47
PeCB-105	715,33	719,64	2245,51	366,12	1138,63
PeCB-114	99,58	83,52	411,40	48,75	113,44
PeCB-118	2738,96	2601,01	7086,31	1172,82	4049,65
PeCB-123	21,78	22,68	175,92	13,33	47,35
HxCB-156	1399,22	1248,69	2351,18	400,51	750,58
HxCB-157	132,03	122,65	420,78	72,84	164,12
HxCB-167	622,30	560,46	983,04	183,92	332,84
HpCB-189	269,58	266,60	519,43	84,76	111,92
<b>Total DL-PCBs</b>	<b>6428,259</b>	<b>6060,320</b>	<b>18200,883</b>	<b>2501,362</b>	<b>6977,847</b>
<b>WHO-TEQ-2005</b>	<b>3,37</b>	<b>3,47</b>	<b>32,72</b>	<b>1,66</b>	<b>3,02</b>
<b>WHO-TEQ-1998</b>	<b>4,29</b>	<b>4,29</b>	<b>33,61</b>	<b>1,93</b>	<b>3,76</b>



<b>Lab. Code:</b>	DP-08-256-200409-14	DP-08-242-070409-4	DP-08-241-070409-3	DP-08-240-070409-2	DP-08-244-070409-5
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	Saale, Rosenberg, km 3,8	Magdeburg, km 318	Cumlosen, km 470	Schnackenburg, km 474	Geesthacht, km 586
<b>Sampling</b>	27.08.-01.10.08	08.09.-29.09.08	08.09.-30.09.08	28.08.-02.10.08	01.09.-30.09.08
<b>Type of sample:</b>	FDS	FDS	FDS	FDS	FDS
<b>Mass Analysed:</b>	5,16	5,02	5,06	4,99	5,02
<b>Data analysed:</b>	01.05.2009	25.04.2009	25.04.2009	24.04.2009	25.04.2009
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>DL-PCBs</b>					
PCB-81	6,75	9,68	8,85	6,19	3,89
PCB-77	156,77	240,71	241,83	161,68	100,99
PCB-126	16,54	24,99	19,72	16,43	10,33
PCB-169	2,94	5,37	3,76	3,45	2,17
PeCB-105	1055,87	930,94	897,54	468,06	294,12
PeCB-114	91,71	100,94	85,80	54,08	33,70
PeCB-118	3541,16	3731,08	3377,78	1820,01	1134,54
PeCB-123	33,10	31,73	27,98	16,40	12,26
HxCB-156	718,26	1226,82	1114,56	581,40	315,06
HxCB-157	131,83	157,08	138,73	78,17	47,43
HxCB-167	327,48	523,22	465,17	263,28	142,98
HpCB-189	101,53	237,82	192,90	123,34	59,81
<b>Total DL-PCBs</b>	<b>6183,958</b>	<b>7220,384</b>	<b>6574,610</b>	<b>3592,491</b>	<b>2157,270</b>
<b>WHO-TEQ-2005</b>	<b>1,94</b>	<b>2,90</b>	<b>2,30</b>	<b>1,87</b>	<b>1,17</b>
<b>WHO-TEQ-1998</b>	<b>2,65</b>	<b>3,82</b>	<b>3,16</b>	<b>2,30</b>	<b>1,42</b>

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-259-120509-6	DP-08-238-200409-11	DP-08-260-200409-3	DP-08-261-120509-7	DP-08-239-200409-12B
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Buhnenfeld, Bullenhausen, km 599</b>	<b>Bunthaus, km 609</b>	<b>Süderelbe, km 619,5</b>	<b>Köhlbrand, km 623</b>	<b>Seemannshöft, km 629</b>
<b>Sampling</b>	26.06.2008	01.09.-01.10.08	24.06.2008	24.09.2008	01.09.-01.10.08
<b>Type of sample:</b>	Sediment, EP	FDS	Sediment, EP	Sediment, EP	FDS
<b>Mass Analysed:</b>	5,05	5,08	5,12	5,08	5,08
<b>Data analysed:</b>	22.05.2009	01.05.2009	08.05.2009	23.05.2009	26.05.2009
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>DL-PCBs</b>					
PCB-81	6,43	4,18	4,71	2,98	8,28
PCB-77	170,56	110,48	134,16	76,42	199,03
PCB-126	20,02	10,29	12,92	7,04	15,31
PCB-169	3,64	2,36	2,61	1,26	2,89
PeCB-105	568,86	301,34	379,43	269,21	406,80
PeCB-114	60,40	30,19	42,22	35,17	67,88
PeCB-118	1855,34	1098,27	1367,86	942,99	1556,69
PeCB-123	16,81	10,22	12,77	8,37	16,77
HxCB-156	629,53	310,63	412,64	291,15	729,27
HxCB-157	78,81	48,51	60,31	40,25	91,01
HxCB-167	282,77	147,79	197,58	139,85	316,44
HpCB-189	121,52	63,17	77,36	56,76	191,47
<b>Total DL-PCBs</b>	<b>3814,705</b>	<b>2137,425</b>	<b>2704,544</b>	<b>1871,454</b>	<b>3601,844</b>
<b>WHO-TEQ-2005</b>	<b>2,24</b>	<b>1,17</b>	<b>1,46</b>	<b>0,80</b>	<b>1,74</b>
<b>WHO-TEQ-1998</b>	<b>2,70</b>	<b>1,41</b>	<b>1,78</b>	<b>1,04</b>	<b>2,25</b>

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-262-200409-4	DP-08-249	DP-08-235-070409-1	DP-08-237-200409-10	DP-08-250-120509-4
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Wedel, km 643</b>	<b>Grauerort, km 661</b>	<b>Stör, Heiligenstedten</b>	<b>Brunsbüttel, Elbehafen, km 693</b>	<b>Cuxhaven, km 725</b>
<b>Sampling</b>	01.09.-30.09.08	05.09.-02.10.08	11.09.2008	11.09.2008	15.09.-16.09.08
<b>Type of sample:</b>	FDS	FDS	Sediment, EP	Sediment, EP	SPM
<b>Mass Analysed:</b>	5,13	5,02	5	5,17	5,04
<b>Data analysed:</b>	01.05.2009	25.04.2009	24.04.2009	01.05.2009	22.05.2009
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>DL-PCBs</b>					
PCB-81	3,24	3,79	3,01	4,99	3,26
PCB-77	82,08	111,56	92,40	196,31	114,61
PCB-126	8,51	9,19	13,81	15,76	11,02
PCB-169	2,49	2,02	2,92	3,88	2,07
PeCB-105	207,75	242,68	245,37	437,91	220,05
PeCB-114	24,28	30,87	32,03	69,05	23,29
PeCB-118	733,97	911,96	927,28	1927,99	818,58
PeCB-123	7,20	9,74	10,45	23,01	9,15
HxCB-156	225,61	348,40	329,67	630,19	216,58
HxCB-157	34,31	43,38	48,51	103,62	35,21
HxCB-167	112,95	162,48	164,92	336,04	118,09
HpCB-189	47,50	72,15	71,94	130,43	50,82
<b>Total DL-PCBs</b>	<b>1489,894</b>	<b>1948,228</b>	<b>1942,316</b>	<b>3879,175</b>	<b>1622,752</b>
<b>WHO-TEQ-2005</b>	<b>0,98</b>	<b>1,05</b>	<b>1,53</b>	<b>1,82</b>	<b>1,22</b>
<b>WHO-TEQ-1998</b>	<b>1,13</b>	<b>1,29</b>	<b>1,75</b>	<b>2,29</b>	<b>1,38</b>

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-267-270409-7	DP-08-263-270409-3	DP-08-265-270409-5	DP-08-266-120509-8	DP-08-264-270409-4
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Nordsee, KS8</b>	<b>Nordsee, KS11</b>	<b>Nordsee Messstelle 21; 2 km von Verklappstelle</b>	<b>Nordsee Messtelle 69; 12 km von Verklappstelle</b>	<b>Nordsee Messtelle 90; Referenzgebiet</b>
<b>Sampling</b>	15.08.2008	15.08.2008	16.08.2008	19.08.2008	18.08.2008
<b>Type of sample:</b>	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP
<b>Mass Analysed:</b>	5,07	5,1	5	5,03	5,02
<b>Data analysed:</b>	09.05.2009	09.05.2009	09.05.2009	23.05.2009	09.05.2009
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>DL-PCBs</b>					
PCB-81	6,82	2,27	1,43	0,90	1,58
PCB-77	204,83	83,73	43,86	30,04	53,70
PCB-126	15,49	8,33	3,62	2,76	5,11
PCB-169	3,08	1,61	0,65	0,48	1,11
PeCB-105	295,45	167,55	77,09	81,46	97,16
PeCB-114	35,15	23,56	6,74	7,84	9,27
PeCB-118	1218,21	745,02	265,10	269,35	338,81
PeCB-123	13,42	8,71	2,55	3,45	3,68
HxCB-156	170,20	116,76	42,40	58,12	52,08
HxCB-157	35,01	22,62	8,56	8,72	10,52
HxCB-167	111,91	78,75	25,50	28,65	31,47
HpCB-189	39,15	26,32	7,69	11,12	9,38
<b>Total DL-PCBs</b>	<b>2148,724</b>	<b>1285,232</b>	<b>485,188</b>	<b>502,884</b>	<b>613,879</b>
<b>WHO-TEQ-2005</b>	<b>1,72</b>	<b>0,93</b>	<b>0,40</b>	<b>0,31</b>	<b>0,57</b>
<b>WHO-TEQ-1998</b>	<b>1,88</b>	<b>1,03</b>	<b>0,44</b>	<b>0,36</b>	<b>0,61</b>

<b>Lab. Code:</b>	P-09-114-101109-5	P-09-115-101109-6	P-09-116-101109-7	P-09-117-101109-8	P-09-118-101109-9
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>North Sea KS8/1</b>	<b>North Sea KS8/2</b>	<b>North Sea KS8/3</b>	<b>North Sea KS8/4</b>	<b>North Sea KS11/1</b>
<b>Sampling</b>	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009
<b>Type of sample:</b>	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP
<b>Mass Analysed:</b>					
<b>Data analysed:</b>	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>DL-PCBs</b>					
PCB-81	1,1773	1,5249	0,9258	1,0188	1,0398
PCB-77	37,1331	35,0200	72,2574	26,3667	27,0221
PCB-126	3,0234	3,2156	2,9783	2,2777	5,7083
PCB-169	0,7017	0,5323	0,3205	0,3084	1,5961
PeCB-105	99,784	98,889	80,671	84,753	180,684
PeCB-114	8,302	9,787	5,944	7,446	25,088
PeCB-118	361,565	347,339	253,627	244,589	803,925
PeCB-123	3,6342	3,9849	2,9208	2,8119	9,1112
HxCB-156	50,114	42,762	39,840	33,756	99,959
HxCB-157	10,066	10,524	6,635	5,968	19,819
HxCB-167	32,202	29,781	19,155	20,085	74,778
HpCB-189	8,8432	8,8589	7,1569	5,6037	22,3351
<b>Total DL-PCBs</b>	<b>574,510</b>	<b>551,925</b>	<b>415,949</b>	<b>405,011</b>	<b>1235,699</b>
<b>WHO-TEQ-2005</b>	<b>0,39513</b>	<b>0,40828</b>	<b>0,36919</b>	<b>0,29116</b>	<b>0,76438</b>
<b>WHO-TEQ-1998</b>	<b>0,34469</b>	<b>0,35804</b>	<b>0,32743</b>	<b>0,25212</b>	<b>0,65880</b>

<b>Lab. Code:</b>	P-09-119-101109-10	P-09-120-101109-11	P-09-121-101109-12
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>North Sea KS11/2</b>	<b>North Sea KS11/3</b>	<b>North Sea KS11/4</b>
<b>Sampling</b>	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009
<b>Type of sample:</b>	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP
<b>Mass Analysed:</b>			
<b>Data analysed:</b>	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010
<b>Concentration:</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>	<b>pg/g</b>
<b>DL-PCBs</b>			
PCB-81	2,1329	0,9981	1,3332
PCB-77	76,5537	30,5231	46,8089
PCB-126	8,6083	3,7097	6,6362
PCB-169	1,7262	0,9036	1,7043
PeCB-105	303,901	107,019	154,820
PeCB-114	37,550	16,247	30,689
PeCB-118	1202,739	451,379	925,907
PeCB-123	11,7514	5,9284	9,5655
HxCB-156	199,325	65,172	115,808
HxCB-157	36,965	12,831	20,731
HxCB-167	115,309	45,768	81,149
HpCB-189		13,7364	29,1302
<b>Total DL-PCBs</b>	1907,540	718,080	1367,799
<b>WHO-TEQ-2005</b>	1,17987	0,48855	0,88185
<b>WHO-TEQ-1998</b>	0,97934	0,42297	0,76086

Abkürzungen: EP = Einzelprobe, SPM = suspended particulate matter (centrifuge), FDS = freshly deposited sediment (composite sample)

## Appendix IV

### Analysenergebnisse Indikator PCBs

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-251-070409-11	DP-08-271-200409-8	DP-08-253-120509-5B	DP-08-272-200409-9	DP-08-252-070409-12
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Pardubice-Semtin, km -237</b>	<b>Valy, km -228</b>	<b>Klavary, km -186</b>	<b>Lysa nad Labem, km -151</b>	<b>Cerinovsko, km -115</b>
<b>Sampling</b>	30.09.2008	28.08.-02.10.08	30.09.2008	28.09.-01.10.08	30.09.2008
<b>Type of sample:</b>	Sediment, EP	FDS	Sediment, EP	FDS	Sediment, EP
<b>Mass Analysed:</b>	5,02	5,04	5,01	5,05	5,05
<b>Data analysed:</b>	25.04.2009	01.05.2009	26.05.2009	01.05.2009	25.04.2009
<b>Concentration:</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>
<b>Indicator PCBs</b>					
TriCB-28	22,931	21,472	8,292	18,480	7,353
TeCB-52	12,948	45,930	5,976	19,781	5,258
PeCB-101	9,370	11,832	2,651	11,900	10,259
PeCB-118	4,044	2,540	0,900	3,995	3,870
HxCB-138	15,772	9,223	2,990	23,325	22,638
HxCB-153	19,387	12,595	4,549	35,690	33,022
HpCB-180	14,994	9,874	3,423	29,399	22,826
<b>Total Indicator PCBs</b>	99,446	113,465	28,782	142,571	105,227

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-270-120509-9	DP-08-268-200409-5	DP-08-254-070409-14	DP-08-269-200409-6	DP-08-246-070409-6
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Obristvy, km-114</b>	<b>Vltava, Zelcin, km-110</b>	<b>Zernoseky, km-52</b>	<b>Decin, km-14</b>	<b>Schmilka, km 4</b>
<b>Sampling</b>	26.08.-23.09.08	26.08.-30.09.08	30.09.2008	28.08.-02.10.08	01.09.-29.09.08
<b>Type of sample:</b>	FDS	FDS	Sediment, IP	FDS	FDS
<b>Mass Analysed:</b>	5,00	5,00	5,00	5,02	5,00
<b>Data analysed:</b>	23.05.2009	01.05.2009	25.04.2009	01.05.2009	25.04.2009
<b>Concentration:</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>		<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>
<b>Indicator PCBs</b>					
TriCB-28	11,474	4,405		7,771	6,276
TeCB-52	13,094	1,905		7,163	6,204
PeCB-101	10,175	7,827		16,822	13,455
PeCB-118	3,357	3,071		5,922	4,659
HxCB-138	20,329	23,158		42,090	34,924
HxCB-153	28,142	32,864		53,577	50,318
HpCB-180	23,659	29,546		46,902	39,801
<b>Total Indicator PCBs</b>	110,230	102,776		180,249	155,636



<b>Lab. Code:</b>	DP-08-247-070409-7	DP-08-248-120509-3	DP-08-257-240409-1	DP-08-255-200409-13	DP-08-258-200409-1
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Zehren, km 89,7 (links)</b>	<b>Domnitzsch, km 173 (links)</b>	<b>Spittelwasser</b>	<b>Mulde, Dessau, km 7,6</b>	<b>Bode, Neugattersleben</b>
<b>Sampling</b>	03.09.-01.10.08	03.09.-29.09.08	03.09.-01.10.08	27.08.-01.10.08	01.10.2008
<b>Type of sample:</b>	FDS	FDS	FDS	FDS	SPM
<b>Mass Analysed:</b>	5,07	5,06	5,18	5,07	5,17
<b>Data analysed:</b>	25.04.2009	22.05.2009	09.05.2009	01.05.2009	30.04.2009
<b>Concentration:</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>
<b>Indicator PCBs</b>					
TriCB-28	3,493	3,174	7,941	0,932	3,852
TeCB-52	3,900	3,642	8,617	1,278	6,558
PeCB-101	7,355	6,263	9,926	1,960	6,795
PeCB-118	2,739	2,601	7,086	1,173	4,050
HxCB-138	18,053	15,678	17,760	3,781	6,796
HxCB-153	24,033	21,594	19,530	4,382	7,346
HpCB-180	20,001	17,454	13,179	3,218	2,935
<b>Total Indicator PCBs</b>	<b>79,574</b>	<b>70,406</b>	<b>84,038</b>	<b>16,722</b>	<b>38,331</b>

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-256-200409-14	DP-08-242-070409-4	DP-08-241-070409-3	DP-08-240-070409-2	DP-08-244-070409-5
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	Saale, Rosenberg, km 3,8	Magdeburg, km 318	Cumlosen, km 470	Schnackenburg, km 474	Geesthacht, km 586
<b>Sampling</b>	27.08.-01.10.08	08.09.-29.09.08	08.09.-30.09.08	28.08.-02.10.08	01.09.-30.09.08
<b>Type of sample:</b>	FDS	FDS	FDS	FDS	FDS
<b>Mass Analysed:</b>	5,16	5,02	5,06	4,99	5,02
<b>Data analysed:</b>	01.05.2009	25.04.2009	25.04.2009	24.04.2009	25.04.2009
<b>Concentration:</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>
<b>Indicator PCBs</b>					
TriCB-28	2,337	2,857	2,376	1,553	1,106
TeCB-52	3,386	4,425	2,855	1,954	1,250
PeCB-101	5,126	7,103	5,865	3,343	2,024
PeCB-118	3,541	3,731	3,378	1,820	1,135
HxCB-138	6,609	12,803	11,876	6,418	3,527
HxCB-153	6,969	16,859	15,534	8,529	4,514
HpCB-180	3,745	13,730	10,896	6,087	3,076
<b>Total Indicator PCBs</b>	31,714	61,508	52,780	29,704	16,632

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-259-120509-6	DP-08-238-200409-11	DP-08-260-200409-3	DP-08-261-120509-7	DP-08-239-200409-12B
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Buhnenfeld, Bullenhausen, km 599</b>	<b>Bunthaus, km 609</b>	<b>Süderelbe, km 619,5</b>	<b>Köhlbrand, km 623</b>	<b>Seemannshöft, km 629</b>
<b>Sampling</b>	26.06.2008	01.09.-01.10.08	24.06.2008	24.09.2008	01.09.-01.10.08
<b>Type of sample:</b>	Sediment, IP	FDS	Sediment, IP	Sediment, IP	FDS
<b>Mass Analysed:</b>	5,05	5,08	5,12	5,08	5,08
<b>Data analysed:</b>	22.05.2009	01.05.2009	08.05.2009	23.05.2009	26.05.2009
<b>Concentration:</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>
<b>Indicator PCBs</b>					
TriCB-28	1,756	1,023	1,209	0,930	2,091
TeCB-52	2,001	1,328	1,382	1,057	2,004
PeCB-101	3,544	1,991	2,406	1,993	3,256
PeCB-118	1,855	1,098	1,368	0,943	1,557
HxCB-138	6,788	3,405	4,584	3,262	6,713
HxCB-153	9,013	4,254	5,594	4,246	8,540
HpCB-180	6,467	2,809	3,805	2,747	8,714
<b>Total Indicator PCBs</b>	<b>31,423</b>	<b>15,908</b>	<b>20,348</b>	<b>15,177</b>	<b>32,874</b>

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-262-200409-4	DP-08-249	DP-08-235-070409-1	DP-08-237-200409-10	DP-08-250-120509-4
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Wedel, km 643</b>	<b>Grauerort, km 661</b>	<b>Stör, Heiligenstedten</b>	<b>Brunsbüttel, Elbehafen, km 693</b>	<b>Cuxhaven, km 725,5</b>
<b>Sampling</b>	01.09.-30.09.08	05.09.-02.10.08	11.09.2008	11.09.2008	15.09.-16.09.08
<b>Type of sample:</b>	FDS	FDS	Sediment, IP	Sediment, IP	SPM
<b>Mass Analysed:</b>	5,13	5,02	5	5,17	5,04
<b>Data analysed:</b>	01.05.2009	25.04.2009	24.04.2009	01.05.2009	22.05.2009
<b>Concentration:</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>
<b>Indicator PCBs</b>					
TriCB-28	0,552	0,949	0,637	1,253	0,716
TeCB-52	0,660	1,072	0,614	2,244	0,599
PeCB-101	1,480	2,047	1,735	4,937	1,329
PeCB-118	0,734	0,912	0,927	1,928	0,819
HxCB-138	2,590	4,292	3,551	7,462	2,579
HxCB-153	3,366	5,905	4,615	9,935	3,588
HpCB-180	2,137	4,400	3,151	5,932	2,228
<b>Total Indicator PCBs</b>	<b>11,518</b>	<b>19,578</b>	<b>15,230</b>	<b>33,691</b>	<b>11,858</b>

<b>Lab. Code:</b>	DP-08-267-270409-7	DP-08-263-270409-3	DP-08-265-270409-5	DP-08-266-120509-8	DP-08-264-270409-4
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>Nordsee, KS8</b>	<b>Nordsee, KS11</b>	<b>Nordsee, Messstelle 21, 2 km von Verklappstelle</b>	<b>Nordsee, Messstelle 69, 12 km von Verklappstelle</b>	<b>Nordsee, Messstelle 90, Referenzgebiet</b>
<b>Sampling</b>	15.08.2008	15.08.2008	16.08.2008	19.08.2008	18.08.2008
<b>Type of sample:</b>	Sediment, IP	Sediment, IP	Sediment, IP	Sediment, IP	Sediment, IP
<b>Mass Analysed:</b>	5,07	5,10	5,00	5,03	5,02
<b>Data analysed:</b>	09.05.2009	09.05.2009	09.05.2009	23.05.2009	09.05.2009
<b>Concentration:</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>
<b>Indicator PCBs</b>					
TriCB-28	1,235	0,449	0,258	0,388	0,303
TeCB-52	1,012	0,710	0,163	0,309	0,187
PeCB-101	1,806	1,153	0,336	0,398	0,423
PeCB-118	1,218	0,745	0,265	0,269	0,339
HxCB-138	1,993	1,294	0,511	0,647	0,627
HxCB-153	3,416	2,414	0,691	0,811	0,863
HpCB-180	1,383	0,954	0,268	0,447	0,328
<b>Total Indicator PCBs</b>	12,063	7,719	2,492	3,270	3,070

<b>Lab. Code:</b>	P-09-114-101109-5	P-09-115-101109-6	P-09-116-101109-7	P-09-117-101109-8	P-09-118-101109-9
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>North Sea KS8/1</b>	<b>North Sea KS8/2</b>	<b>North Sea KS8/3</b>	<b>North Sea KS8/4</b>	<b>North Sea KS11/1</b>
<b>Sampling</b>	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009
<b>Type of sample:</b>	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP
<b>Mass Analysed:</b>					
<b>Data analysed:</b>	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010
<b>Concentration:</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>
<b>Indicator PCBs</b>					
TriCB-28	0,259	0,250	0,205	0,225	0,154
TeCB-52	0,265	0,266	0,200	0,218	0,872
PeCB-101	0,443	0,416	0,327	0,285	1,273
PeCB-118	0,362	0,347	0,254	0,245	0,804
HxCB-138	0,588	0,530	0,419	0,398	1,112
HxCB-153	0,881	0,768	0,613	0,502	2,462
HpCB-180	0,337	0,273	0,267	0,202	0,690
<b>Total Indicator PCBs</b>	<b>3,135</b>	<b>2,851</b>	<b>2,284</b>	<b>2,074</b>	<b>7,366</b>

<b>Lab. Code:</b>	P-09-119-101109-10	P-09-120-101109-11	P-09-121-101109-12
<b>Project:</b>	ELBE RIVER	ELBE RIVER	ELBE RIVER
<b>Sampling Location:</b>	<b>North Sea KS11/2</b>	<b>North Sea KS11/3</b>	<b>North Sea KS11/4</b>
<b>Sampling</b>	30.09.2009	30.09.2009	30.09.2009
<b>Type of sample:</b>	Sediment, EP	Sediment, EP	Sediment, EP
<b>Mass Analysed:</b>			
<b>Data analysed:</b>	22.01.2010	22.01.2010	22.01.2010
<b>Concentration:</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>	<b>ng/g</b>
<b>Indicator PCBs</b>			
TriCB-28	0,457	0,215	0,310
TeCB-52	1,036	0,490	1,158
PeCB-101	1,710	0,696	1,543
PeCB-118	1,203	0,451	0,926
HxCB-138	2,166	0,776	1,528
HxCB-153	3,583	1,321	3,059
HpCB-180	1,779	0,449	1,027
<b>Total Indicator PCBs</b>	11,933	4,399	9,551

Abkürzungen: EP = Einzelprobe, SPM = suspended particulate matter (centrifuge), FDS = freshly deposited sediment (composite sample)

## Appendix V

### Begleitende Qualitätssicherungsmaßnahme

<b>Lab. Code:</b>	DP-QC-070409-15	DP-QC-200409-15	DP-QC-270409-8	DP-QC-120509-2		
<b>Project:</b>	QC	QC	QC	QC	QC	QC
<b>Sampling Location:</b>						
<b>Type of sample:</b>	SEDIMENT BVB	SEDIMENT BVB	SEDIMENT BVB	SEDIMENT BVB		
<b>Mass Analysed:</b>	5	5	5	5		
<b>Data analysed:</b>	25.04.2009	09.05.2009	09.05.2009	23.05.2009		
<b>Concentration:</b>	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	Average	%RSD
<b>2,3,7,8 - substituted PCDD/Fs</b>						
2378-TCDD	0,0060	0,0078	0,0066	0,0081	0,0071	13,79
12378-PeCDD	0,0022	0,0024	0,0021	0,0024	0,0023	7,54
123478-HxCDD	0,0027	0,0030	0,0027	0,0032	0,0029	9,99
123678-HxCDD	0,0060	0,0067	0,0058	0,0066	0,0063	6,84
123789-HxCDD	0,0036	0,0042	0,0036	0,0042	0,0039	7,98
1234678-HpCDD	0,069	0,077	0,071	0,081	0,0743	7,20
OCDD	0,727	0,844	0,777	0,901	0,8124	9,39
2378-TCDF	0,012	0,011	0,010	0,013	0,0115	7,96
12378-PeCDF	0,013	0,013	0,013	0,014	0,0132	5,90
23478-PeCDF	0,014	0,014	0,013	0,016	0,0141	7,98
123478-HxCDF	0,044	0,050	0,047	0,062	0,0507	15,66
123678-HxCDF	0,022	0,025	0,024	0,030	0,0251	13,77
234678-HxCDF	0,016	0,018	0,017	0,019	0,0176	8,58
123789-HxCDF	0,009	0,010	0,010	0,011	0,0098	8,89
1234678-HpCDF	0,149	0,186	0,171	0,278	0,1959	29,06
1234789-HpCDF	0,025	0,030	0,029	0,043	0,0317	25,39
OCDF	0,641	0,758	0,722	1,010	0,7828	20,37
<b>Upper-bound</b>						
I-TEQ	0,030	0,034	0,031	0,039	0,0334	11,70
1998 WHO-TEQ	0,030	0,034	0,031	0,038	0,0331	11,37
2005 WHO-TEQ	0,027	0,031	0,028	0,035	0,0303	11,86
<b>Middle-bound</b>						
I-TEQ	0,03	0,03	0,03	0,04	0,0334	11,70
1998 WHO-TEQ	0,03	0,03	0,03	0,04	0,0331	11,37
2005 WHO-TEQ	0,03	0,03	0,03	0,04	0,0303	11,86
<b>Lower-bound</b>						
I-TEQ	0,03	0,03	0,03	0,04	0,0334	11,70
1998 WHO-TEQ	0,03	0,03	0,03	0,04	0,0331	11,37
2005 WHO-TEQ	0,03	0,03	0,03	0,04	0,0303	11,86
<b>Total PCDD/Fs</b>						
TCDD	0,08	0,10	0,08	0,11	0,0918	12,55
PeCDD	0,07	0,07	0,07	0,09	0,0752	10,48
HxCDD	0,11	0,12	0,11	0,13	0,1157	8,40
HpCDD	0,14	0,15	0,15	0,16	0,1500	7,62
OCDD	0,73	0,84	0,78	0,90	0,8124	9,39
TCDF	0,21	0,21	0,20	0,24	0,2158	7,52
PeCDF	0,20	0,21	0,20	0,22	0,2088	4,22
HxCDF	0,21	0,24	0,23	0,27	0,2368	11,24
HpCDF	0,24	0,30	0,28	0,41	0,3083	23,64
OCDF	0,64	0,76	0,72	1,01	0,7828	20,37
Total PCDDs	1,13	1,29	1,18	1,38	1,2451	9,21
Total PCDFs	1,50	1,73	1,63	2,15	1,7524	15,91
Total PCDD/Fs	2,62	3,02	2,82	3,53	2,9975	13,01



**Project:**

QC

QC

used for the 13th Intercalibration Study  
Final Results 13th Round International Intercalibration  
2008 about Sediment A  
Participants n.: 86

**Concentration:**

	Bias % calculated Vs Average	Bias % calculated Vs Median	ng/g Average	ng/g Median	ng/g Min	ng/g Max	SD	%RSD
<b>2,3,7,8 - substituted PCDD/Fs</b>								
2378-TCDD	80,52	82,70	0,0089	0,0086	0,0003	0,0296	0,0037	42%
12378-PeCDD	59,99	85,21	0,0038	0,0027	0,0003	0,0440	0,0062	163%
123478-HxCDD	63,54	87,57	0,0046	0,0033	0,0002	0,0653	0,0078	172%
123678-HxCDD	75,10	93,29	0,0084	0,0067	0,0003	0,1352	0,0151	181%
123789-HxCDD	57,59	77,84	0,0068	0,0050	0,0002	0,0800	0,0100	148%
1234678-HpCDD	78,50	81,48	0,095	0,091	0,001	0,820	0,091	96%
OCDD	94,98	91,59	0,855	0,887	0,000	1,529	0,281	33%
2378-TCDF	73,90	76,28	0,016	0,015	0,001	0,068	0,008	52%
12378-PeCDF	81,59	87,76	0,016	0,015	0,001	0,098	0,011	69%
23478-PeCDF	78,04	81,04	0,018	0,017	0,001	0,080	0,010	56%
123478-HxCDF	102,18	98,42	0,050	0,052	0,001	0,111	0,019	39%
123678-HxCDF	96,19	94,56	0,026	0,027	0,001	0,073	0,010	40%
234678-HxCDF	92,00	97,77	0,019	0,018	0,001	0,170	0,019	101%
123789-HxCDF	114,86	175,39	0,009	0,006	0,000	0,029	0,007	83%
1234678-HpCDF	110,03	109,78	0,178	0,178	0,001	0,531	0,075	42%
1234789-HpCDF	80,92	102,20	0,039	0,031	0,000	0,640	0,071	181%
OCDF	100,56	101,66	0,778	0,770	0,000	2,025	0,261	34%
<b>Upper-bound</b>								
1998 WHO-TEQ	84,17	87,10	0,039	0,038	0,006	0,174	0,020	50%

Bias % calculated Vs Average=average "round robin" dev. average analysis Elbe samples

## **Appendix VI**

### **Analysis method**

#### **Overview**

A multi residual sample preparation method for determination of PCDD/Fs, indicator-PCBs, DL-PCBs. The analysis of all compounds was done using isotope dilution and HRGC/HRMS techniques starting from one extract.

#### **Standards and Chemicals**

68-CVS and 68-LCS were native and <sup>13</sup>C-labelled internal standards for 12 congeners DL-PCBs (Wellington Laboratories Guelph, Ontario, Canada). EC-4058 was native for indicator-PCBs (CIL, Andover, Massachusetts, USA). <sup>13</sup>C-labelled PCB-111 and PCB-170 were used as recovery standards (Wellington Laboratories Guelph, Ontario, Canada).

EPA-1613CVS, EPA1613LCS and EPA-1613ISS were native, <sup>13</sup>C-labelled internal and recovery standards respectively for 17 PCDDs/Fs. The standards were obtained from Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada).

All organic solvents used were Dioxin analysis grade (Sigma-Aldrich, Buchs SG, Switzerland). Sulphuric acid was 98% extra pure (VWR International s.r.l., Milan, Italy). Cleanup of PCDD/F, PCBs and PBDEs was conducted on ready to use multi-layer (acidic silica, basic alumina and carbon) columns (Fluid Management Systems (FMS) Inc., Watertown, MA, USA).

#### **Extraction**

The samples were lyophilized, disaggregated and homogenised in a mortar, and finally sieved < 2 mm.

5g of dry sample was extracted with a mixture of n-hexane/acetone (v/v, 220/30) by Soxhlet for 24 h after spiking with isotope-labelled surrogate standards. Copper powder was added to the solvent during the extraction to remove Sulphur.

#### **Clean up**

After treatment of the raw extract with conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extract purification was executed with an automated clean-up system (Power-Prep P6, Fluid Management Systems (FMS) Inc., Watertown, MA, USA). This system was previously described (Abad et al., 2000; Covaci et al, 2003; Pirard et al., 2003; Thomsen et al., 2004) uses a multi-layer silica column (acid/neutral), basic alumina and carbon column combination. Two fractions were collected, one containing Mono-ortho PCBs, Indicator-PCBs and one for Non-ortho PCBs and PCDD/Fs. After evaporation of the solvents to near dryness, the syringe standards were added and a final volume of 30 µl was adjusted.

#### **Instrumental**

All instrumental analysis of PCDD/Fs and PCBs were based on isotope dilution using HRGC-HRMS (high resolution gas chromatography – high resolution mass spectrometry) for quantification on the basis of EPA1613, EPA 1668 and EPA 1614 methods.

**Non-ortho PCBs, PCDD/Fs** were analyzed on double HRGC (Thermo Trace GC Ultra, Thermo Electron, Bremen, Germany), coupled with a DFS high resolution mass spectrometer HRMS (Thermo Electron, Bremen, Germany) operating in the EI-mode at 45 eV with a resolution of >10000. For Non-ortho PCBs, PCDD/Fs the two most abundant ions of the isotopic molecular cluster were recorded for both native and labelled congeners.

The Non-ortho PCBs, PCDD/Fs were separated on a BP-DXN 60 m long with 0.25 mm i.d. (inner diameter) and 0.25  $\mu\text{m}$  film (SGE, Victoria, Australia). The following gas-chromatographic conditions were applied for non-ortho PCBs, PCDD/Fs: split/splitless injector at 280 °C, constant flow at 1.0 ml min<sup>-1</sup> of He, GC-MS interface at 300 °C and a GC program rate: 160 °C with a 1 min. hold, then 2.5 °C min<sup>-1</sup> to 300 °C and a final hold at 300 °C for 8 min.

Gas chromatographic conditions for OCPs were: Split/splitless injector at 250 °C, constant flow at 1.0 ml min<sup>-1</sup> of He, GC-MS interface at 270 °C and a GC program rate: 100 °C with a 1 min. hold, then 10 °C min<sup>-1</sup> to 300 °C and a final hold at 300 °C for 9 min.

were analyzed on a Sol-Gel-1ms, 15 m with 0.25 mm i.d. and 0.1  $\mu\text{m}$  film GC column (SGE, Victoria, Australia). The following gas-chromatographic conditions were applied: PTV injector with temperature program from 110 to 300 °C at 14.5 °C sec<sup>-1</sup>, constant flow at 1.0 ml min<sup>-1</sup> of He, GC-MS interface at 300 °C and a GC program rate: 110 °C with a 1 min. hold, then 20 °C min<sup>-1</sup> to 300 °C and a final hold at 300 °C for 6 min. The selection of the chromatographic conditions was optimized following the literature indications (Sjödín et al., 1998; Covaci et al., 2003; Björklund et al., 2004; Korytár et al., 2005).

**Mono-ortho PCBs and Indicator PCBs** were analyzed on a GC (HP-6890, Hewlett Packard, Waldbronn, Germany) coupled with a VG Autospec Ultima high resolution mass spectrometer (Micromass, Manchester, UK) operating in EI-mode at 34 eV with a resolution of >10000.

Mono-ortho PCBs were separated on HT-8 capillary columns, both columns types were 60 m long with 0.25 mm i.d. (inner diameter) and 0.25  $\mu\text{m}$  film (SGE, Victoria, Australia).

Gas chromatographic conditions for Mono-ortho PCBs were: Split/splitless injector at 280 °C, constant flow at 1.5 ml min<sup>-1</sup> of He, GC-MS interface at 280 °C and a GC program rate: Starting from 120 °C with 20 °C min<sup>-1</sup> to 180 °C, 2 °C min<sup>-1</sup> to 260 °C, and 5 °C min<sup>-1</sup> to 300 °C isotherm for 4 min.

### **Quality Assurance and Quality Control**

The quantified compounds were identified through retention time comparison of the corresponding standard and the isotopic ratios between two ions was recorded for all halogenated compounds analyzed.

Reference materials (RM) were analyzed in parallel with sediments and SPM samples for PCDD/Fs and DL-PCBs. The concentrations detected were in accordance with the reference values.

Levels of analytical blanks obtained during the sample preparation were at least 10 times lower of the reported concentrations for all compounds studied. The blank level was not subtracted. The reported detection limits were calculated on the bases of a signal to noise ratio of 3/1.

## References

- Abad E., Saulo J., Caixach J. and Rivera J. (2000). Evaluation of a new automated cleanup system for the analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in environmental samples. *J. Chromatography A* 893, 383-391
- Björklund, J., Tollbäck, P., Dyremark, E., Hiärne, C., Östman, C. (2004). Influence of the injection technique and the column system on fast chromatographic determination of polybrominated diphenyl ethers. *J. Chromatogr. A* 1041, 201-210
- Covaci, A., Voorspoels, S., de Boer, J. (2003). Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in environmental and human samples - a review. *Environ. Int.* 29, 735-756
- EPA (1994b). Method 1613: Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS
- EPA (1999). Method 1668, revision A: Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS
- EPA (August 2003) Method 1614: Brominated diphenyl ethers in water, soil, sediment, and tissue by HRGC/HRMS, Draft.
- Korytár, P., Covaci, A., de Boer, J., Gelbin, A., Brinkman, U. A. Th. (2005). Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary gas chromatographic columns. *J. Chromatogr. A* 1065, 239-249
- Pirard, C., De Pauw, E., Focant, J.F. (2003). New strategy for comprehensive analysis of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls by gas chromatography coupled with mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 998, 169-181
- Sjödin, A., Jakobsson, E., Kierkegaard, A., Marsh, G., Sellström, U. (1998). Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE. *J. Chromatogr. A* 822, 83-89
- Thomsen, C., Nicolaysen, T., Broadwell, S.L., Huag, L.S., Becher, G. (2004). Simultaneous extraction of PCDDs/PCDFs, PCBs and PBDE – Extension of a sample preparation method for determination of PCDDs/PCDFs. *Organohalogen Compd.* 66, 145-152