Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH

qu**o** dat**a**

Statistische Analyse der Schadstoffbelastung in der Elbe während und nach der Flut Sommer 2002

von PD Dr. habil. Steffen Uhlig

Fachliche Begleitung: Dr. Burkhard Stachel

Im Auftrag der

Wassergütestelle Elbe

quo data Siedlerweg 20 01465 Dresden-Langebrück

Tel.: +49-35201-70387 Fax: +49-35201-80687 www.quodata.de

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Datenbasis	4
2.1 Chemische Analysen von Flutsediment und Schwebstoffproben d	ler
Elbe	4
2.2 Chemische Analysen von Schwebstoffproben der Mulde	7
2.3 Chemische Analysen von tierischen Lebensmitteln	8
3 Analytische Unsicherheit	9
3.1 Horwitz-Funktion	q
3.2 Erweiterung der Horwitz-Funktion	
3 3 Das statistische Modell für die Messabweichungen	
4 Statistische Modellierung Einzelserien	13
4.1 Finleitung	13
4 2 Flutsedimente Spolana vor der Flut	
4.3 Flutsedimente Oberes Flbtal	22
4.4 Schwebstoffproben Wittenberg	
4.5 Schwebstoffe Mulde	
4.6 Schwebstoffproben Mulde (ohne Mündung)	
4.7 Schwebstoffproben Magdeburg 16.8-20.8 (BfG)	43
4.8 Schwebstoffproben Magdeburg 2129.8.2002	50
4.9 Schwebstoffproben und Flutsediment Magdeburg 21.8-28.8	
(ohne BfG-Proben)	57
4.10 Schwebstoffproben Bunthaus	63
4.11 Schwebstoffproben Seemannshöft	70
4.12 Tierische Rückstände	77
4.13 Tierische Rückstände (ohne Rahmproben)	84

5 Statistische Modellierung von Einleitungen im Verdünnungsmodell	91
5.1 Einleitung 5.2 Auswertung der Flutsediment-Daten 5.2.1 Datenbasis	91 94 94
5.2.2 Modellanpassung	95
5.2.3 Kongenerenprofile	96
5.2.4 Vergleich von Modell und gemessenen Konzentrationen	98
5.3 Kombinierte Auswertung von Schwebstoff- und Flutsedimentdaten 5.3.1 Modellanpassung	107 107
5.3.2 Kongenerenprofile	111
5.3.3 Vergleich von Modell und gemessenen Konzentrationen	112
6 Statistische Modellierung Flussabschnitte	.122
 6.1 Statistisches Modell 6.2 Modellanpassung 6.3 Abschätzungen der eingetragenen Dioxinlast 6.3.1 Vergleich Magdeburg – Hamburg 	122 124 126 127
6.3.2 Vergleich oberhalb und unterhalb von Hamburg	128
6.3.3 Vergleich oberhalb und unterhalb von Dresden	129
6.4 Kongenerenprofile 6.5 Vergleich der Flussabschnitte bezüglich der relativen Massenanteile	131
der Kongenere	136
6.6 Flussabschnitt C: Roudnice nad Labem – Pirna	144
6.7 Flussabschnitt E: Coswig – Kurzer Wurf Altarm	150
	.130
8 Zusammenfassung	.158
9 Danksagung	.159

1 Einleitung

Um die Auswirkungen der Flut der Elbe im Sommer 2002 zu dokumentieren, wurden im Sommer und Herbst 2002 Flutsedimente und Schwebstoffproben entlang der Elbe entnommen und u.a. bezüglich der Konzentration von Dioxinen und Furanen analysiert. Weiterhin wurden tierische Lebensmittel (Schaf- und Rindfleisch sowie Milch und Rahm) von Tieren, welche auf zuvor überfluteten Flächen gegrast hatten, auf ihre Schadstoffgehalte untersucht.

Gegenstand des vorliegenden Berichtes ist die statistische Untersuchung möglicher Zusammenhänge und möglicher Unterschiede zwischen den Kongenerenverteilungen verschiedener Proben, mit dem Ziel, Kontaminationsquellen abgrenzen zu können.

Eine Übersicht über die zugrundeliegenden Daten gibt das folgende Kapitel. Da die analytische Unsicherheit eine wesentliche Grundlage der weiteren statistischen Analyse bildet, wird in Kapitel 3 eine Funktion zur Quantifizierung der analytischen Unsicherheit in Abhängigkeit von Kongener und Konzentration hergeleitet. Diese Funktion bildet die Basis für die Auswertung der Einzelserien in Kapitel 4, der Verdünnungsmodelle in Kapitel 5, sowie des Flussabschnittsmodells in Kapitel 6. In Kapitel 7 werden die Ergebnisse diskutiert.

2 Datenbasis

2.1 Chemische Analysen von Flutsediment und Schwebstoffproben der Elbe

Die folgende Tabelle listet alle Flutsediment- und Schwebstoffproben der Elbe auf, deren Kongenerenverteilung statistisch ausgewertet wurden. Die Analysen sind durchnummeriert, wobei die Sortierreihenfolge durch folgende Hierarchie bestimmt ist:

- 1) vor der Flut / nach der Flut (betrifft nur die beiden ersten Analysen, vorgenommen bei Spolana am 13.5.2002)
- 2) Flusskilometer
- 3) Probenart: 1. Flutsediment, 2. Schwebstoff
- 4) Datum der Probenahme

-							
Ana- lyse -Nr.	Strom- km	Ort	Bemerkung	Labor	Proben/Analysen- Bezeichnungen	Probenart	Probe- nahme- datum (2002)
1	-118	Spolana 13.5.02		UBA	H-02-05-0441 "Probe 2"	Sediment Mischprobe	13.5
2	-117	Spolana 13.5.02		UBA	H-02-05-0440 "Probe 1"	Sediment Mischprobe	13.5
3	-118	Spolana	Hub- schrauber	ERGO	H-02-08-0318 "Spolana Chem. Dioxin A, Flaschen 45, 46, 47, 48, 49, 50"	Schwebstoff	16.8
4	-115	Obristvi		UBA	F-UBA 1	Flutsediment	11.9
5	-114	Obristvi	Hub- schrauber	ERGO	H-02-08-0320 "Obristvi, Probenahme am 16.08.02 (Hubschrauber)"	Schwebstoff	16.8
6	-104	Dolni	Berkovice	UBA	F-UBA 2	Flutsediment	11.9
7	-83	Roudnice nad Labem		UBA	F-UBA 3	Flutsediment	11.9
8	-67	Litomerice	oberhalb der Stadt	UBA	F-UBA 4	Flutsediment	11.9
9	-41	Vanov	Strekov	UBA	F-UBA 5	Flutsediment	12.9
10	-14	Decin		UBA	F-UBA 6	Flutsediment	12.9
11	-0.5	Hrensko		UBA	F-UBA 7	Flutsediment	11.9
12	0	Schmilka	Messstation	UBA	F-UBA 1H	Schwebstoff	
13	0	Schmilka	Hub- schrauber	ERGO	H-02-08-0321 "Schmilka, Probe- nahme am 16.08.02 (Hubschrauber)"	Schwebstoff	16.8
14	8	Bad Schandau	"Oberes Elbtal"		DX RA 3 "02-2491-03"	Flutsediment	
15	11	Rathmannsdorf	"Oberes Flbtal"		DX RA 2 "02-2491-02"	Flutsediment	

Tabelle 1: Übersicht der Flutsediment- und Schwebstoffproben der Elbe

	Fortsetzung Tabelle 1						
Ana- lyse -Nr.	Strom- km	Ort	Bemerkung	Labor	Proben/Analysen- Bezeichnungen	Probenart	Probe- nahme- datum (2002)
16	13	Prossen	Hafen	UBA	F-UBA 12	Flutsediment	12.9
17	24	Rathen	"Oberes Elbtal"		DX RA 4 "02-2491-04"	Flutsediment	
18	32	Pirna	"Oberes Elbtal"		DX RA 5 "02-2491-05"	Flutsediment	
19	43	Pillnitz		UBA	F-UBA 13	Flutsediment	10.9
20	43	Dresden-Wostra	"Oberes Elbtal"		DX RA 1 "02-2491-01"	Flutsediment	
21	73	Coswig	Altarm	UBA	F-UBA 14	Flutsediment	10.9
22	83	Meißen	Hafen	UBA	F-UBA 15	Flutsediment	10.9
23	90	Zehren	Messstation	UBA	F-UBA 2H	Schwebstoff	
24	97	Althirschstein	Altarm	UBA	F-UBA 16	Flutsediment	10.9
25	220	Wittenberg	Buhne	UBA	F-UBA 17	Flutsediment	14.9
26	220	Wittenberg	Buhne	LUA Sachsen- Anhalt	02081603 (57702) Schwebstoffe Oberflächenwasser Elbe Wittenberg	Schwebstoff	16.8
27	220	Wittenberg	Buhne	LUA Sachsen- Anhalt	02081703 (57902) Schwebstoffe Oberflächenwasser Elbe Wittenberg	Schwebstoff	17.8
28	220	Wittenberg	Buhne	LUA Sachsen- Anhalt	02081805 (58102) Schwebstoffe Oberflächenwasser Elbe Wittenberg	Schwebstoff	18.8
29	220	Wittenberg	Buhne	LUA Sachsen- Anhalt	02081903 (61702) Schwebstoffe Oberflächenwasser Elbe Wittenberg	Schwebstoff	19.8
30	220	Wittenberg	Buhne	LUA Sachsen- Anhalt	02082003 (62502) Schwebstoffe Oberflächenwasser Elbe Wittenberg	Schwebstoff	20.8
31	220	Wittenberg	Buhne	LUA Sachsen- Anhalt	Mischprobe Schweb- stoffe Oberflächen- wasser Elbe (63402/65502) Mischprobe Oberflächenwasser	Schwebstoff	22-25.8
32	250	Kurzer Wurf		UBA	F-UBA 18	Flutsediment	
33	290	Breitenhagen		UBA	F-UBA 20	Flutsediment	14.9
34	326	Magdeburg		LUA Sachsen- Anhalt	40203638 (69102) "Sediment Elbe Magdeburg (links)"	Flutsediment	28.8
35	326	Magdeburg		BFG1		Schwebstoff	16.8
36	326	Magdeburg		BFG2		Schwebstoff	17.8
37	326	Magdeburg		BFG3		Schwebstoff	18.8
38	326	Magdeburg		BFG4		Schwebstoff	19.8
39	326	Magdeburg		BFG5		Schwebstoff	20.8
40	326	Magdeburg		LUA Sachsen- Anhalt	40203317 (62702) Schwebstoffe Oberflächenwasser Elbe Magdeburg (links)	Schwebstoff	21.8

	Fortsetzung Tabelle 1						
Ana- lyse -Nr.	Strom- km	Ort	Bemerkung	Labor	Proben/Analysen- Bezeichnungen	Probenart	Probe- nahme- datum (2002)
41	326	Magdeburg		LUA Sachsen- Anhalt	40203496 (66102) Schwebstoffe Oberflächenwasser Elbe Magdeburg (links) vom 25.08.2002	Schwebstoff	25.8
42	326	Magdeburg		LUA Sachsen- Anhalt	40203500 (66502) Schwebstoffe Oberflächenwasser Elbe Magdeburg (links)	Schwebstoff	26.8
43	326	Magdeburg		BFG+G1 4		Schwebstoff	29.8
44	336	Lostau	Hafen	UBA	F-UBA 21	Flutsediment	14.9
45	363	Sandfurth	Hafen	UBA	F-UBA 22	Flutsediment	14.9
46	390	Tangermünde	Werkhafen	UBA	F-UBA 23	Flutsediment	15.9
47	409	Arneburg	Hafen	UBA	F-UBA 24	Flutsediment	15.9
48	423	Havelschleuse	Buhne	UBA	F-UBA 25	Flutsediment	15.9
49	455	Wittenberge	Buhne	UBA	F-UBA 26	Flutsediment	15.9
50	470	Cumlosen	Sportboot- hafen	UBA	F-UBA 27	Flutsediment	15.9
51	490	Laasche	Camping- platz	UBA	F-UBA 3H	Flutsediment	29.8
52	510	Damnatz	Sportboot- hafen	UBA	F-UBA 28	Flutsediment	16.9
53	522	Hitzacker	Altstadt	UBA	F-UBA 4H	Flutsediment	29.8
54	579	Tespe	Sportboot- hafen	UBA	F-UBA 29	Flutsediment	16.9
55	583	Geesthacht	Hafen	UBA	F-UBA 30	Flutsediment	16.9
56	610	Bunthaus		UBA	F-UBA 31	Flutsediment	9.9
57	610	Bunthaus		ERGO	G0201151	Schwebstoff	2122.08
58	610	Bunthaus		ERGO	G0201222	Schwebstoff	2324.08
59	610	Bunthaus		ERGO	G0201278	Schwebstoff	2728.08
60	610	Bunthaus		ERGO	G0201388	Schwebstoff	0405.09
61	610	Bunthaus		ERGO	G0201403	Schwebstoff	1011.09
62	620	Reiherstieg		UBA	F-UBA 32	Flutsediment	9.9
63	625	Vorhafen		UBA	F-UBA 33	Flutsediment	9.9
64	629	Seemannshöft		ERGO	G0201152	Schwebstoff	2122.08
65	629	Seemannshöft		ERGO	G0201223	Schwebstoff	24.8
66	629	Seemannshöft		ERGO	G0201251	Schwebstoff	26.8
67	629	Seemannshöft		ERGO	G0201297	Schwebstoff	28.8
68	629	Seemannshoft		ERGO	G0201326	Schwebstoff	30.8
69	629	Seemannsnott	11-6	ERGO	G0201389	Schwebstoff	4.9
70	630	Konifieet	Haten Hamburg	UBA		Flutsediment	9.9
/1	643	vvedel	HH- Sportboot- hafen	UBA	F-UBA 35	Flutsediment	8.9
72	697	Brunsbüttel	Schleuse	UBA	F-UBA 36	Flutsediment	8.9
73	730	Trischendamm	Watt	UBA	F-UBA 37	Flutsediment	8.9

2.2 Chemische Analysen von Schwebstoffproben der Mulde

Die folgende Tabelle 2 listet alle Schwebstoffproben der Mulde auf, deren Kongenerenverteilung statistisch ausgewertet wurden:

Ana- lyse- Nr.	Ort	Bemerkung	Labor	Proben/Analysen- Bezeichnungen	Probenart	Probe- nahme- datum
M1	Dessau		LUA Sachsen- Anhalt	02081604 (57802)	Schwebstoffe Oberflächenwasser	16.8
M2	Dessau		LUA Sachsen- Anhalt	02081704 (58002)	Schwebstoffe Oberflächenwasser	17.8
М3	Dessau		LUA Sachsen- Anhalt	02081806 (58202)	Schwebstoffe Oberflächenwasser	18.8
M4	Dessau		LUA Sachsen- Anhalt	02081904 (61802)	Schwebstoffe Oberflächenwasser	19.8
M5	Dessau		LUA Sachsen- Anhalt	02082004 (62602)	Schwebstoffe Oberflächenwasser	20.8
M6	Dessau		LUA Sachsen- Anhalt	02082202 (63502)	Schwebstoffe Oberflächenwasser	22.8
M7	Dessau		LUA Sachsen- Anhalt	02082606 (67302)	sedimentierte Schwebstoffe	2326.8
M8			LUA Sachsen- Anhalt	02082815 (68902)	sedimentierte Schwebstoffe	2628.8
M9	Muldemündung	Hubschrauber	ERGO	H-02-08-0319	Schwebstoffe	16.08

Tabelle 2: Übersich	ht der Schwebstoffprober	n der Mulde

2.3 Chemische Analysen von tierischen Lebensmitteln

Die folgende Tabelle 3 listet alle Lebensmittelproben auf, die statistisch ausgewertet wurden:

Analyse-Nr.	Probennummer	Probenmatrix	Labor
L1	P2044A	Rindfleisch	LVL Potsdam
L2	P2022	Rindfleisch	LVL Potsdam
L3	P2021	Schaffleisch	LVL Potsdam
L4	P1936	Rohmilch	LVL Potsdam
L5	P1938	Rohmilch	LVL Potsdam
L6	P1938W1	Rohmilch	LVL Potsdam
L7	P1939W2	Rohmilch	LVL Potsdam
L8	P1940	Rohmilch	LVL Potsdam
L9	P1942	Rohmilch	LVL Potsdam
L10	P1942W3	Rohmilch	LVL Potsdam
L11	P1960	Rohmilch	LVL Potsdam
L12	P1988	Rohmilch	LVL Potsdam
L13	P1989	Rohmilch	LVL Potsdam
L14	P1990	Rindfleisch	LVL Potsdam
L15	P1991	Rohmilch	LVL Potsdam
L16	P1990W1	Rindfleisch	LVL Potsdam
L17	P1997	Rindfleisch	LVL Potsdam
L18	P1998	Rindfleisch	LVL Potsdam
L19	P2014	Rindfleisch	LVL Potsdam
L20	A-201102-3 Samp 2	Rahm	CVUA Freiburg
L21	A-201102-2 Samp 3	Rahm	CVUA Freiburg
L22	A-201102-2 Samp 25	Rahm	CVUA Freiburg

Tabelle 3: Übersicht der Lebensmittelproben

3 Analytische Unsicherheit

3.1 Horwitz-Funktion

Gemäß der Vorgehensweise von Horwitz (Analytical Chemistry 54 (1982), 67A-76A) kann – unabhängig vom Analyten und unabhängig von der untersuchten Matrix – die relative

Vergleichstandardabweichung $\frac{S_R}{M} \times 100\%$ grob angenähert werden durch

$$\frac{s_R}{M} \times 100\% = 2^{1-0.5\log(M)}$$

wobei $\log(M)$ den dekadischen Logarithmus der Konzentration *M* bezeichnet. *M* wird dabei in relativen Massenanteilen eingesetzt. So entspricht eine Konzentration von 1ng/kg einem Massenanteil von *M*=10⁻⁹, d.h. $\log(M)$ =-9. Logarithmiert man beide Seiten dieser Gleichung, ergibt sich

$$\ln \frac{s_R}{M} + \ln 100 = (1 - 0.5 \log(M)) \ln 2$$

und weiter

$$\log s_{R} = \log M - \log 100 + (1 - 0.5 \log(M)) \log 2 = -1.7000 + 0.8495 \log M$$

Diese Darstellung ist für beliebige Maßeinheiten gültig, solange die Vergleichstandardabweichung s_R und die Konzentration M in der gleichen Maßeinheit ausgedrückt werden. Die gleiche Beziehung, ausgedrückt durch den natürlichen Logarithmus In, hat die Gestalt

$$\ln s_R = -3,9120 + 0,8495 \ln M$$
.

3.2 Erweiterung der Horwitz-Funktion

Die Horwitz-Funktion berücksichtigt nicht, dass bei unterschiedlichen Analyten und Matrices selbst bei identischen Konzentrationen unterschiedliche Vergleichstandardabweichungen auftreten können. Es liegt daher nahe, im zugehörigen statistischen Modell die Konstante -3,9120 durch einen vom jeweiligen Kongener *j* abhängigen Faktor zu ersetzen:

$$\ln \sqrt{Var(c_j)} = \ln(\sigma_0 \gamma_j) + \lambda \ln E(c_j),$$

oder gleichwertig hierzu

$$\frac{\sqrt{Var(c_j)}}{E(c_j)} = \sigma_0 \gamma_j E(c_j)^{\lambda^{-1}},$$

wobei c_j die gemessene Konzentration von Kongener *j* bezeichnet. γ_j ist ein vom Kongener *j* abhängiger Parameter, der umso größer ist, je größer die analytische Unsicherheit für dieses Kongener ist. σ_0 ist eine Konstante, die im Regelfall den Wert 1 annimmt und nur bei besonderen analytischen Schwierigkeiten größer als 1 sein kann. Der Parameter λ beschreibt die Abhängigkeit der analytischen Unsicherheit vom jeweiligen Konzentrationsniveau. Entsprechend der Horwitz-Funktion wird hierfür der Wert λ =0,8495 verwendet.

In der folgenden Darstellung sind für die 17 Dioxine und Furane nach WHO die in einem Ringversuch der Umweltbehörde Hamburg ermittelten logarithmierten Vergleichstandardabweichungen gegen die logarithmierten Mittelwerte der einzelnen Kongenere aufgetragen. Diese Darstellung zeigt deutlich den linearen Zusammenhang und bestätigt damit die obige Annahme. Insbesondere ergibt sich bei Durchführung einer Regressionsanalyse für den Parameter λ die Schätzung 0,8433. Dieser Wert weicht nicht signifikant von dem von Horwitz ermittelten Wert 0,8495 ab.





$$\gamma_j = \frac{\sqrt{Var(c_j)}}{E(c_j)^{\lambda}} ,$$

wobei für $\sqrt{Var(c_j)}$ die Vergleichstandardabweichung und für $E(c_j)$ der Mittelwert eingesetzt wird. Mit λ =0,85 ergeben sich – bei Verwendung der Maßeinheit ng/kg – folgende Werte:

Kongener	γj
2,3,7,8-TCDD	0,24850
1,2,3,7,8-PeCDD	0,30050
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,26917
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,27269
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,31260
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,29892
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,45550
2,3,7,8-TCDF	0,29258
1,2,3,7,8-PeCDF	0,35149
2,3,4,7,8-PeCDF	0,31017
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,25487
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,23656
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,90425
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,60053
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,26057
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,45564
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,55030

Tabelle 4: Übersicht der ermittelten kongenerspezifischen Schwierigkeitsgrade γ_i

Die geringsten Vergleichstandardabweichungen sind bei 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF und 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF festzustellen. Hingegen liegt bei 1,2,3,7,8,9-HxCDF bei gleichen Konzentrationen die Vergleichstandardabweichung um den Faktor 3-3,5 höher.

3.3 Das statistische Modell für die Messabweichungen

Für alle weiteren in diesem Bericht beschriebenen statistischen Analysen soll der in Abschnitt 3.2 beschriebene erweiterte Ansatz verwendet werden. Hierzu wird angenommen, dass die gemessenen Konzentrationen log-normalverteilt sind, d.h. die logarithmierten Konzentrationsmesswerte $Y_j = \ln c_j$ werden als normalverteilte Zufallsvariablen mit Erwartungswert μ_i und Standardabweichung σ_i aufgefasst. Da näherungsweise gilt

$$\mu_{j} = E(Y_{j}) = E(\ln c_{j}) \approx \ln E(c_{j}) \qquad \text{und}$$
$$\sigma_{j} = \sqrt{Var(Y_{j})} = \sqrt{Var(\ln c_{j})} \approx \frac{\sqrt{Var(c_{j})}}{E(c_{j})} ,$$

wird für die logarithmierte Standardabweichung der logarithmierten Konzentrationsmesswerte wegen

$$\ln \sigma_{j} \approx \ln \frac{\sqrt{Var(c_{j})}}{E(c_{j})} = \ln \left\{ \sigma_{0} \gamma_{j} E(c_{j})^{\lambda-1} \right\} = \ln \left(\sigma_{0} \gamma_{j} \right) + (\lambda - 1) \ln E(c_{j})$$
$$\approx \ln \left(\sigma_{0} \gamma_{j} \right) + (\lambda - 1) \mu_{j}$$

folgendes Modell verwendet:

$$\ln \sigma_{j} = \ln(\sigma_{0}\gamma_{j}) + (\lambda - 1)\mu_{j} \qquad \text{oder äquivalent hierzu}$$
$$\sigma_{j} = \sigma_{0}\gamma_{j} \exp[(\lambda - 1)\mu_{j}].$$

Dies bedeutet zum Beispiel für 2,3,7,8-TCDD bei σ_0 =1:

ng/kg	σ_{j}
1	0,2485
10	0,1759
100	0,1245

Näherungsweise ist somit bei einer Konzentration von 1ng/kg mit einer relativen Vergleichstandardabweichung von nahezu 25% zu rechnen, während bei einer Konzentration von 100ng/kg noch ein Wert von 12,5% zu erwarten ist.

4 Statistische Modellierung Einzelserien

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel erfolgt eine Untersuchung einzelner Serien insbesondere im Hinblick auf die Homogenität der zugehörigen Kongenerenverteilungen. Dabei wird überprüft, ob die Annahme eines identischen Kongenerenprofils innerhalb der Messserie zulässig ist. Es wird angenommen, dass bei identischen Bedingungen und ohne Einleitungen von Probe zu Probe einerseits erhebliche Schwankungen bei den Konzentrationen auftreten können, aber innerhalb der Proben die Konzentrationsverhältnisse verschiedener Kongenere gleich bleiben sollten. Wenn diese Konzentrationsverhältnisse stärker schwanken als es – bei bekannter analytischer Unsicherheit – zu erwarten gewesen wäre, spricht dies dafür, dass zwischen den untersuchten Probenahmestellen zusätzliche Emittenden existieren oder strukturelle Veränderungen aufgetreten sind (z.B. Veränderungen der Korngrößenverteilung, unterschiedliche Sedimentierungsraten u.ä.).

Folgende Serien werden untersucht:

Bezeichnung	Analysen-Nr.
Flutsedimente Spolana vor der Flut	1, 2
Flutsedimente Oberes Elbtal	14-18, 20
Schwebstoffe Wittenberg	26-31
Schwebstoffe Muldemündung	M1-M9
Schwebstoffe Mulde ohne Mündung	M1-M8
Schwebstoffe Magdeburg 1620.8.02 (nur BFG-Proben)	35-39
Schwebstoffe/Flutsediment Magdeburg 2129.8.02 (LUA-Proben+BFG-Probe)	34, 40-43
Schwebstoffe/Flutsediment Magdeburg 21.8-28.8.02 (nur LUA-Proben)	34, 40-42
Schwebstoffe Bunthaus	57-61
Schwebstoffe Seemannshöft	64-69
Tierische Rückstände	L1-L22
Tierische Rückstände ohne Rahmproben	L1-L19

Tabelle 5: Übersicht der untersuchten Einzelserien

Es wird unterstellt, dass die Konzentrationsmesswerte c_{ij} bei Analyse i=1,...,n für Kongener j=1,...,m log-normalverteilt sind. Für die logarithmierten Konzentrationen $Y_{ij} = \ln c_{ij}$ wird das folgende lineare Modell verwendet:

$$Y_{ij} = \mu_i + \alpha_j + \varepsilon_{ij},$$

wobei $\sum_{i=1}^{n} \mu_i = 0$. Die Parameter μ_i und α_j sind feste, unbekannte Größen, während ε_{ij} eine normalverteilte Größe ist mit einer Varianz σ_{ij}^2 , die entsprechend der Darstellung in Abschnitt 3.3 bestimmt ist durch den Erwartungswert von Y_{ij} und das Kongener *j*:

$$\ln \sigma_{ij} = \ln(\sigma_0 \gamma_j) + (\lambda - 1)(\mu_i + \alpha_j) \text{ oder äquivalent hierzu}$$
$$\sigma_{ij} = \sigma_0 \gamma_j \exp[(\lambda - 1)(\mu_i + \alpha_j)]$$

Der multiplikative Faktor σ_0 bzw. die relative Varianz σ_0^2 wird als unbekannt vorausgesetzt. Jedoch sollte der Wert nicht deutlich über Eins liegen. Ansonsten ist davon auszugehen, dass der Gesamtfehler nicht durch den analytischen Fehler dominiert wird.

Unterstellt man noch, dass alle Zufallsvariablen Y_{ij} stochastisch unabhängig sind, hat die Log-Likelihood-Funktion für das genannte Modell die folgende Gestalt:

$$\ln L = l = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \ln \sigma_{ij}^2 - \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{(y_{ij} - \mu_i - \alpha_j)^2}{\sigma_{ij}^2}$$

Die Maximierung dieser Funktion erfolgt numerisch mittels eines iterativen Verfahrens. Resultat ist einerseits das Kongenerenprofil ($\alpha_1,...,\alpha_m$) mit den Konzentrationsniveaus ($\mu_1,...,\mu_n$), andererseits die relative Varianz σ_0^2 . Wenn σ_0^2 bei Eins liegt, entsprechen die ermittelten Abweichungen der gemessenen Werte zu den erwarteten Werten genau dem, was man angesichts der vorgegebenen analytischen Unsicherheit erwarten würde. Wenn σ_0^2 größer als Eins ist, spricht dies dafür, dass die verschiedenen Proben hinsichtlich der relativen Kongenerenverteilung nicht gleich sind, sondern dass möglicherweise zusätzliche Unterschiede zwischen den analysierten Proben vorliegen.

4.2 Flutsedimente Spolana vor der Flut

Die relative Varianz liegt bei σ_0^2 =1,5, der Likelihood-Wert bei –21. Dies bedeutet, dass die Übereinstimmung der beiden Proben nicht sehr hoch ist, aber als noch tolerabel einzustufen ist. Abbildung 2 zeigt das über beide Proben gemittelte Kongenerenprofil, wobei die Mittelung unter Verwendung der Maximum-Likelihood-Methode anhand des im vorigen Abschnitt beschriebenen Modells erfolgte. In den Abbildungen 3-17 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet. Dabei fällt speziell bei OCDD und OCDF trotz vergleichsweise hoher Konzentrationen ein deutliches Missverhältnis zwischen Schätz- und Messwert auf. Auch bei den übrigen Kongeneren ist die Übereinstimmung nicht sonderlich gut, und dies könnte bedeuten, dass das Kongenerenprofil vor der Flut nicht völlig homogen gewesen ist. Da jedoch nur zwei Proben analysiert wurden, lassen sich weitergehende Aussagen nicht treffen.











































Abbildung 13: 1,2,3,6,7,8-HxCDF









Abbildung 16: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF







Zusammenfassung: Die Übereinstimmung der beiden Proben ist als noch tolerabel einzustufen, wobei jedoch speziell bei OCDD und OCDF trotz vergleichsweise hoher Konzentrationen ein deutliches Missverhältnis zwischen Schätz- und Messwert festzustellen ist. Dies deutet auf Inhomogenitäten des Kongenerenprofils im Spolana-Sediment vor der Flut hin.

4.3 Flutsedimente Oberes Elbtal

Mit einer relativen Varianz von 1,22 und einem Likelihood-Wert von –35,9 ergibt sich eine noch befriedigende Modellanpassung. Abbildung 18 zeigt das über alle fünf Proben gemittelte Kongenerenprofil, wobei die Mittelung unter Verwendung der Maximum-Likelihood-Methode erfolgte. In den Abbildungen 19-30 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet. Dabei fällt auf, dass speziell bei Dresden-Wostra mit auffällig hohen Werten einiger Hexa-Furane und in einigen Fällen auch bei Rathmannsdorf deutlichere Abweichungen zwischen Schätz- und Messwert en festzustellen sind.



Abbildung 18: Profil Messproben Oberes Elbtal





















Abbildung 25: 2,3,4,7,8-PeCDF







Abbildung 27: 1,2,3,6,7,8-HxCDF









Zusammenfassung: Die Übereinstimmung der fünf Proben liegt im Rahmen dessen, was angesichts der analytischen Unsicherheit zu erwarten ist. Gleichwohl zeigen sich speziell bei Dresden-Wostra deutlichere Abweichungen des Kongenerenprofils.

4.4 Schwebstoffproben Wittenberg

Mit einer relativen Varianz von 0,39 und einem Likelihood-Wert von –1,4 ermöglicht das Modell für die Schwebstoffproben von Wittenberg eine sehr gute Anpassung. Die sehr geringe relative Varianz bedeutet insbesondere, dass die ermittelten Abweichungen zwischen Modell und Messwert deutlich unterhalb dessen liegen, was angesichts der analytischen Unsicherheit zu erwarten gewesen wäre.

Abbildung 31 zeigt das über alle Proben gemittelte Kongenerenprofil, wobei die Mittelung wiederum unter Verwendung der Maximum-Likelihood-Methode erfolgte. In den Abbildungen 32-38 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet. Offenbar sind keinerlei Inhomogenitäten im Kongenerenprofil festzustellen. Festzuhalten ist jedoch, dass für alle Kongenere die Belastungsspitze am 19.08.2002 erreicht wurde, also ein Tag, bevor der Pegel sein Maximum erreichte. Danach nahm die Belastung sehr schnell wieder ab, während der Pegel nur sehr langsam zurückging. Diesen Zusammenhang zeigt Abbildung 39.







Abbildung 33: OCDD



Abbildung 34: 2,3,7,8-TeCDF





Abbildung 36: 1,2,3,4,7,8+7,9-HxCDF



Abbildung 37: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF







Abbildung 39: Zusammenhang von Pegel und Konzentrationsfaktor

Zusammenfassung: Die ermittelten Abweichungen zwischen Modell und Messwert liegen deutlich unterhalb dessen, was angesichts der analytischen Unsicherheit zu erwarten gewesen wäre. Somit sind keinerlei Inhomogenitäten im Kongenerenprofil festzustellen. Bemerkenswert ist auch der deutliche Zusammenhang zwischen Konzentration und Pegel.

4.5 Schwebstoffe Mulde

Die Anpassung des Modells an die Schwebstoffproben der Mulde ist mit einer relativen Varianz von 2,5 unbefriedigend. Der Likelihood-Wert liegt bei –111,9. Eine wesentliche Ursache besteht in Abweichungen bei einigen Kongeneren bei der in der Mündung mit einem Hubschrauber entnommenen Probe.

Abbildung 40 zeigt das über alle Proben gemittelte Kongenerenprofil, wobei zur Mittelung die Maximum-Likelihood-Methode verwendet wurde. In den Abbildungen 41-53 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet. Sehr auffällige Inhomogenitäten sind neben der in der Mündung entnommenen Probe auch bei einer der beiden absedimentierten Schwebstoffproben (23.-26.8.) sowie bei der am 20.8. entnommenen Probe festzustellen.



Abbildung 41: 1,2,3,7,8,9-HxCDD







Abbildung 43: OCDD



Abbildung 44: 2,3,7,8-TeCDF







Abbildung 46: 2,3,4,7,8-PeCDF



Abbildung 47: 1,2,3,4,7,8+7,9-HxCDF







Abbildung 49: 1,2,3,7,8,9-HxCDF



Abbildung 50: 2,3,4,6,7,8-HxCDF





Abbildung 52: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF






Zusammenfassung: Die Anpassung des Modells an die Schwebstoffproben der Mulde ist nicht befriedigend. Die Ursachen liegen möglicherweise in der Inhomogenität des Probenkollektivs, wobei speziell die vom Hubschrauber entnommene Probe deutliche Abweichungen aufweist.

4.6 Schwebstoffproben Mulde (ohne Mündung)

Die Anpassung des Modells an die Schwebstoffproben der Mulde verbessert sich erheblich, wenn die in der Mündung mit einem Hubschrauber entnommene Probe weggelassen wird. In diesem Fall liegt die relative Varianz bei 1,5 und ist damit als befriedigend zu bezeichnen. Der Likelihood-Wert liegt bei –76,3.

Abbildung 54 zeigt das über alle Proben gemittelte Kongenerenprofil, wobei zur Mittelung die Maximum-Likelihood-Methode verwendet wurde. In den Abbildungen 55-67 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet. Die Abbildungen zeigen, dass selbst bei weiterer Einschränkung der Proben kaum homogene Teilmengen identifiziert werden können.



Abbildung 54: Profil der Schwebstoffproben Mulde (ohne Mündung)

Abbildung 55: 1,2,3,7,8,9-HxCDD





Abbildung 57: OCDD











Abbildung 60: 2,3,4,7,8-PeCDF



Abbildung 61: 1,2,3,4,7,8+7,9-HxCDF





Abbildung 63: 1,2,3,7,8,9-HxCDF



Abbildung 64: 2,3,4,6,7,8-HxCDF





Abbildung 66: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF







Zusammenfassung: Auch bei Einschränkung der Proben auf homogenere Teilpopulationen ergibt sich noch keine befriedigende Modellanpassung. Dies bedeutet, dass die der Mulde entnommenen Proben deutlich unterschiedliche Kongenerenprofile aufweisen.

4.7 Schwebstoffproben Magdeburg 16.8-20.8 (BfG)

Für die durch die BfG in Magdeburg entnommenen Schwebstoffproben ergibt sich eine sehr gute Modellanpassung. Die relative Varianz liegt bei 0,55, der Likelihood-Wert bei -17,1. Abbildung 68 zeigt das über alle Proben gemittelte Kongenerenprofil, wobei zur Mittelung die Maximum-Likelihood-Methode verwendet wurde. In den Abbildungen 69-85 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet. Die Abbildungen zeigen eine gute Übereinstimmung, wobei zu vermerken ist, dass sich auch das Konzentrationsniveau zwischen den einzelnen Proben nicht sehr unterscheidet. Dieses Konzentrationsniveau steht in engem Zusammenhang mit dem Pegelstand, wie aus Abbildung 86 zu ersehen ist.





Abbildung 69: 2,3,7,8-TeCDD





 7
 6

 6
 5

 4
 3

 2
 1

 1
 0

 16.08.2002 17.08.2002 18.08.2002 19.08.2002 20.08.2002

Abbildung 71: 1,2,3,4,7,8-HxCDD







Abbildung 74: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD



Abbildung 75: OCDD









Abbildung 78: 2,3,4,7,8-PeCDF















Abbildung 83: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

Abbildung 84: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF







Zusammenfassung: Für die durch die BfG in Magdeburg entnommenen Schwebstoffproben ergibt sich eine sehr gute Modellanpassung, wobei das allgemeine Konzentrationsniveau in engem Zusammenhang mit dem Pegelstand steht.

4.8 Schwebstoffproben Magdeburg 21.-29.8.2002

Für die nach dem Pegelhöchststand am 20.08.2002 in Magdeburg entnommenen Schwebstoff-Flutsedimentproben ergibt und sich wiederum eine sehr gute Modellanpassung. Die relative Varianz liegt bei 0,53, der Likelihood-Wert bei -10,9. Abbildung 87 zeigt das über alle Proben gemittelte Kongenerenprofil, wobei zur Mittelung wiederum die Maximum-Likelihood-Methode verwendet wurde. In den Abbildungen 88-100 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet. Die Abbildungen zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung, wobei zu vermerken ist, dass für die am 29.9. entnommene Probe (Nr.43) bei einigen Kongeneren deutliche Abweichungen festzustellen sind – es handelt sich hierbei im Gegensatz zu den übrigen Proben um eine von der BFG untersuchte Probe. Gleichwohl ist mit einer relativen Varianz von 0,53 insgesamt eine sehr gute Modellanpassung festzustellen. Wie aus Abbildung 100 ersichtlich wird, lässt sich eine deutliche Abhängigkeit zwischen Pegel und Konzentration nachweisen.



Abbildung 87: Profil der Schwebstoffproben Magdeburg





Abbildung 89: OCDD



Abbildung 88: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD



Abbildung 92: 2,3,4,7,8-PeCDF ng/kg Messwert Schätzw ert



















Abbildung 98: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

25.09.2002

Abbildung 99: OCDF

2^{1, 10, 12, 12, 10, 1}

20.002

21.08.709 28.08 28.09 19.09 19.09 19.09 19.09 19.09 19.09 19.09 19.09 19.09 19.09 19.09 19.09 19.09 19.09 19.09

300

250

200

150

100

50

0

21,08,2002

1500 1000

500

0

22.08.2092

Messwert

23.08.2002

Messw ert

Schätzw ert

24.08.2002

Schätzw ert

ng/kg

ng/kg

Abbildung 97: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF



Zusammenfassung: Für die nach dem Pegelhöchststand in Magdeburg entnommenen Schwebstoffproben ergibt sich eine sehr gute Modellanpassung, wenn man einmal von der einzelnen, durch die BfG entnommene Probe absieht. Das allgemeine Konzentrationsniveau steht in engem Zusammenhang mit dem Pegelstand.

4.9 Schwebstoffproben und Flutsediment Magdeburg 21.8-28.8 (ohne BfG-Proben)

Aufgrund der deutlichen Abweichungen bei der durch die BFG untersuchten Probe Nr.43 erfolgte eine zweite Auswertung der in Magdeburg durch das LUA Sachsen-Anhalt entnommenen Schwebstoffproben auf der Grundlage der untersuchten Proben. Für diese Proben ergibt sich mit einer relativen Varianz von 0,25 eine besonders gute Modellanpassung, wobei allerdings zu beachten, dass wichtige Kongenere nicht detektiert wurden. Der Likelihood-Wert liegt bei 9,1.

Abbildung 101 zeigt das über alle Proben gemittelte Kongenerenprofil, wobei zur Mittelung wiederum die Maximum-Likelihood-Methode verwendet wurde. In den Abbildungen 102-113 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet. Pegelstand und allgemeines Konzentrationsniveau sind in Abbildung 114 wiedergegeben.













Abbildung 105: 1,2,3,7,8+4,8-PeCDF



























Abbildung 113: OCDF







Zusammenfassung: Beschränkt man sich bei der Untersuchung der Magdeburger Schwebstoffproben auf die vier durch das LUA Sachsen-Anhalt entnommenen Proben, ergibt sich mit einer relativen Varianz von 0,25 eine besonders gute Modellanpassung.

4.10 Schwebstoffproben Bunthaus

Für die bei Bunthaus entnommenen Schwebstoffproben ist wiederum eine sehr gute Modellanpassung festzustellen. Die relative Varianz liegt bei 0,49, der Likelihood-Wert bei -12,2. Abbildung 115 zeigt das über alle Proben gemittelte Kongenerenprofil, wobei zur Mittelung die Maximum-Likelihood-Methode verwendet wurde. In den Abbildungen 116-132 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet. Die Abbildungen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messwerten. Nur bei 1,2,3,7,8-PeCDD ist eine gewisse Abweichung im Trendverlauf festzustellen.



Abbildung 115: Profil der Schwebstoffproben Bunthaus

Abbildung 116: 2,3,7,8-TeCDD





Abbildung 118: 1,2,3,4,7,8-HxCDD



Abbildung 119: 1,2,3,6,7,8-HxCDD





Abbildung 121: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD









Abbildung 124: 1,2,3,7,8+4,8-PeCDF



Abbildung 125: 2,3,4,7,8-PeCDF





 180

 160

 140

 120

 80

 60

 40

 20





27.-28.08

04.-05.09

10.-11.09

23.-24.08

0

21.-22.08







Abbildung 130: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF







Zusammenfassung: Die Untersuchung der bei Bunthaus entnommenen Schwebstoffproben zeigt eine sehr gute Modellanpassung. Nur bei 1,2,3,7,8-PeCDD fällt die im zeitlichen Verlauf zurückgehende Konzentration auf, die sich nicht mit dem Konzentrationsverlauf der übrigen Kongenere deckt.

4.11 Schwebstoffproben Seemannshöft

Für die bei Seemannshöft entnommenen Schwebstoffproben ist eine befriedigende Modellanpassung festzustellen. Die relative Varianz liegt bei 1,23, der Likelihood-Wert bei -61,5. Abbildung 133 zeigt das über alle Proben gemittelte Kongenerenprofil, wobei zur Mittelung die Maximum-Likelihood-Methode verwendet wurde. In den Abbildungen 134-150 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet. Die Abbildungen zeigen bis auf 1,2,3,7,8,9-HxCDD eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messwerten.



Abbildung 133: Profil der Schwebstoffe Seemannshöft

Abbildung 134: 2,3,7,8-TeCDD





Abbildung 136: 1,2,3,4,7,8-HxCDD



Abbildung 137: 1,2,3,6,7,8-HxCDD






Abbildung 139: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD









Abbildung 142: 1,2,3,7,8+4,8-PeCDF



Abbildung 143: 2,3,4,7,8-PeCDF





Abbildung 145: 1,2,3,6,7,8-HxCDF









Abbildung 148: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF









Zusammenfassung: Für die bei Seemannshöft entnommenen Schwebstoffproben ist bei allen Kongeneren, abgesehen von 1,2,3,7,8,9-HxCDD, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messwerten festzustellen.

4.12 Tierische Rückstände

Abbildung 151 zeigt das über alle Lebensmittelproben gemittelte Kongenerenprofil, wobei zur Mittelung die Maximum-Likelihood-Methode verwendet wurde. In den Abbildungen 151-168 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet. Das Modell erlaubt kein befriedigende Anpassung der Daten; zwar ist zweifelhaft, inwieweit die für Sediment ermittelten Messfehler auch für tierische Rückstände gelten, doch zeigt bereits ein Blick in die grafischen Darstellungen, dass große Abweichungen zwischen Messwerten und Modell festzustellen sind. Auffällig sind insbesondere die starken Abweichungen bei den durch die CVUA Freiburg untersuchten Rahmproben. Die relative Varianz liegt für das untersuchte Modell bei 4,1, der Likelihood-Wert bei –448,9. Dies bedeutet, dass die tatsächlichen Messabweichungen die analytische Unsicherheit um den Faktor 2 überschreiten.



Abbildung 152: 2,3,7,8-TeCDD







Abbildung 154: 1,2,3,4,7,8-HxCDD

Abbildung 155: 1,2,3,6,7,8-HxCDD





Abbildung 156: 1,2,3,7,8,9-HxCDD





Abbildung 158: OCDD





Abbildung 159: 2,3,7,8-TeCDF

Abbildung 160: 1,2,3,7,8+4,8-PeCDF



Abbildung 161: 2,3,4,7,8-PeCDF





Abbildung 163: 1,2,3,6,7,8-HxCDF



Abbildung 164: 1,2,3,7,8,9-HxCDF





Abbildung 165: 2,3,4,6,7,8-HxCDF



Abbildung 167: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF





Zusammenfassung: Fasst man alle Lebensmittelproben zusammen, ist keine befriedigende Anpassung der Daten möglich, wobei insbesondere deutliche Abweichungen bei den durch die CVUA Freiburg untersuchten Rahmproben auffallen.

4.13 Tierische Rückstände (ohne Rahmproben)

Betrachtet man die Ergebnisse der Rückstandsuntersuchungen unter Weglassung der Rahmproben, die durch die CVUA Freiburg untersucht worden sind, ergibt sich für die relative Varianz mit 0,77 und einem Likelihood-Wert von –119,5 rechnerisch eine wesentlich bessere Anpassung. Da jedoch die zugrundeliegende analytische Unsicherheit nur unzureichend bekannt ist – die Vergleichstandardabweichungen basieren nicht auf Lebensmittelproben, sondern auf Sedimentproben – haben die Angaben zur relativen Varianz nur orientierenden Charakter.

Abbildung 169 zeigt das über alle Lebensmittelproben gemittelte Kongenerenprofil, wobei zur Mittelung die Maximum-Likelihood-Methode verwendet wurde. In den Abbildungen 170-186 sind die Modellschätzwerte den zugehörigen Messwerten zugeordnet.



Abbildung 170: 2,3,7,8-TeCDD





Abbildung 172: 1,2,3,4,7,8-HxCDD







Abbildung 175: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD



Abbildung 176: OCDD





Abbildung 178: 1,2,3,7,8+4,8-PeCDF



Abbildung 179: 2,3,4,7,8-PeCDF











Abbildung 182: 1,2,3,7,8,9-HxCDF





Abbildung 184: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF



Abbildung 185: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF





Zusammenfassung: Die Modellierung der Rückstandsuntersuchungen unter Weglassung der Rahmproben, die durch die CVUA Freiburg untersucht worden sind, ergibt eine sehr befriedigende Modellanpassung.

5 Statistische Modellierung von Einleitungen im Verdünnungsmodell

5.1 Einleitung

Gegenstand dieses Kapitels ist ein statistisches Modell, mit dem Verdünnungseffekte und Veränderungen des Kongenerenprofils durch zusätzliche Einleitungen dargestellt werden können. Eingesetzt wird dieses Modell, um die Veränderungen des Kongenerenprofils der vom UBA gemessenen Flutsedimentproben zu erfassen. Darüber hinaus wird das Modell eingesetzt, um Veränderungen des Kongenerenprofils bei allen 73 Flutsediment- und Schwebstoffproben der Elbe Verdünnungseffekte und Einleitungen nachweisen zu können. Grundlage des Modells bildet wie in Kapitel 4 die Annahme, dass bei identischen Bedingungen und ohne Einleitungen von Probe zu Probe einerseits erhebliche Schwankungen bei den Konzentrationen auftreten können, aber innerhalb der Proben die Konzentrationsverhältnisse verschiedener Kongenere gleich bleiben sollten. Wenn diese Konzentrationsverhältnisse signifikant stärker schwanken als es - bei bekannter analytischer Unsicherheit - zu erwarten gewesen wäre, spricht dies dafür, dass zwischen den untersuchten Probenahmestellen zusätzliche Emittenden existieren oder strukturelle Veränderungen aufgetreten sind (z.B. Veränderungen der Korngrößenverteilung, unterschiedliche Sedimentierungsraten u.ä.). Zusätzlich wird unterstellt, dass beim Auftreten solcher Veränderungen das ursprüngliche Imissionsmuster in verdünnter Form ebenfalls fortbesteht, so dass sich das resultierende Kongenerenmuster als Überlagerung bzw. Summe verschiedener Schadstoffverteilungen erklärt.

Das zugrundeliegende statistische Modell basiert auf der Annahme, dass jeweils vor den Messstellen $k_1, k_2, ..., k_r$, mit $k_1=1 \le k_2 \le ... \le k_r$, eine Kontaminationsquelle liegt, welche eine signifikante Veränderung des Kongenerenspektrums verursacht. Wenn z.B. in Messstelle $k_1=1$ die Konzentrationen der 17 Dioxine und Furane der Klärschlammverordnung durch den Vektor $\mu^{(1)} = \eta^{(1)} = (\eta_1^{(1)}, ..., \eta_{17}^{(1)})^T$ bestimmt sind und bis zu den nachfolgenden Messstellen keine weiteren Schadstoffeinträge erfolgen, ist aufgrund von Verdünnungseffekten stromabwärts mit geringeren Konzentrationen zu rechnen, deren relative Verhältnisse gleichwohl weitgehend identisch bleiben sollten. Wenn nun vor Messstelle k_2 ein zusätzlicher Eintrag von Dioxinen und Furanen erfolgt ist, mit den Konzentrationen $\delta_2 \eta^{(2)} = (\delta_2 \eta_1^{(2)}, ..., \delta_2 \eta_{17}^{(2)})^T$, ergibt sich in der Summe bei Messstelle k_2 der Konzentrationsvektor $\mu^{(2)} = \delta_2 \eta^{(2)} + \delta_2 \eta^{(1)}$. Dabei bezeichnet δ_2 den Verdünnungsfaktor bei

Messstelle k_2 . Dieser Verdünnungsfaktor δ_2 wirkt für alle Kongenere gleich und kann im Einzelfall auch größer als 1 sein, insbesondere dann, wenn ein deutlicher Probenahmefehler festzustellen ist. In analoger Weise ergibt sich die Konzentration bei Messstelle k_3 wiederum durch Kombination des verdünnten Konzentrationprofils $\mu^{(2)}$ mit dem zusätzlichen Eintrag $\delta_3 \eta^{(3)} = (\delta_3 \eta_1^{(3)}, ..., \delta_3 \eta_{17}^{(3)})^T$, so dass sich in der Summe bei Messstelle k_3 der Konzentrationsvektor $\mu^{(3)} = \delta_3 \eta^{(3)} + \delta_2 \eta^{(2)} + \delta_2 \eta^{(1)}$ ergibt. Analog erfolgt die Modellierung der weiteren Messstellen $k_4 < ... < k_r$, vor denen jeweils ein Schadstoffeintrag erfolgt ist. Für die übrigen Messstellen $i, k_s < i < k_t$, wird unterstellt, dass die erwarteten Konzentrationen bis auf einen Verdünnungsfaktor mit dem Spektrum in Messstelle k_s übereinstimmen.

Das allgemeine Modell für den Erwartungswert der logarithmierten Konzentration $Y_{ij} = \ln c_{ij}$ bei Analyse *i*=1,...,*n* für Kongener *j*=1,...,*m* hat die Gestalt

$$\mu_{ij} = \ln \left(\sum_{p:k_p \leq i} \frac{d_i}{q_i} \eta_j^{(p)} \right).$$

Dabei wird die Summe über alle p=1,...,r gebildet, für die k_p nicht größer als *i* ist, d.h. über alle Kontaminationsquellen, die flussaufwärts, vor Messstelle *i*, liegen. $\frac{d_i}{q_i}\eta_j^{(p)}$ bezeichnet jene Konzentration des Kongeners *j*, die auf die Einleitung vor der Messstelle k_p zurückzuführen ist. d_i bezeichnet die relative Konzentration bei Messstelle *i*. Diese relative Konzentration liegt im Mittel bei 1 und wird als lognormalverteilte Zufallsvariable aufgefasst:

$$\ln d_i \sim N(0, \sigma_d^2)$$
 für *i*=2,...,*n*.

Für i=1 wird $d_1 = 1$ gesetzt. q_i bezeichnet den relativen Durchfluss bei Messstelle *i* bezogen auf Messstelle 1, d.h. $q_i = Q_i/Q_1$. q_i entspricht somit der relativen Verdünnung bei Messstelle *i*. Da realistische Werte für den relativen Durchfluss aufgrund der atypischen Verhältnisse während der Flut nicht zur Verfügung stehen, wird für q_i ein vom jeweiligen Flusskilometer exponentiell abhängiger Funktionswert eingesetzt.

Die Berechnung der Parameter dieses Modells, also der Kongenerenspektren und der Verdünnungsfaktoren, sowie die Spezifizierung der Messstellen $k_1=1 < k_2 < ... < k_r$, basiert auf der Maximum-Likelihood-Methode. Damit diese Methode angewandt werden kann, müssen allerdings noch eine ganze Reihe von Festlegungen zur Verteilung der Messwerte getroffen werden. Diese Verteilung ist insbesondere durch den analytischen Fehler und den Probenahmefehler bestimmt. Da der Probenahmefehler im Wesentlichen durch die Verdünnungsfaktoren erfasst wird, muss die Differenz zwischen Modell und Messwerten durch die analytische Unsicherheit erklärt werden. Letzte ist sowohl parameterabhängig als

auch von der jeweiligen Konzentration. Im hier verwendeten statistischen Modell wird Lognormalverteilung angenommen. Das allgemeine Modell für die Varianz σ_{ij}^2 der logarithmierten Konzentration $Y_{ij} = \ln c_{ij}$ bei Analyse *i*=1,...,*n* für Kongener *j*=1,...,*m* hat entsprechend der Darstellung in Abschnitt 3.3 die Gestalt:

$$\ln \sigma_{ij} = \ln(\sigma_0 \gamma_j) + (\lambda - 1)\mu_{ij} \text{ oder äquivalent hierzu}$$
$$\sigma_{ij} = \sigma_0 \gamma_j \exp[(\lambda - 1)\mu_{ij}]$$

Der multiplikative Faktor σ_0 bzw. die relative Varianz σ_0^2 wird als unbekannt vorausgesetzt. Jedoch sollte der Wert nicht deutlich über Eins liegen. Ansonsten ist davon auszugehen, dass der Gesamtfehler nicht durch den analytischen Fehler dominiert wird.

Unterstellt man noch, dass alle Zufallsvariablen Y_{ij} stochastisch unabhängig sind, hat die Log-Likelihood-Funktion für das genannte Modell die folgende Gestalt:

$$\ln L = l = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \ln \sigma_{ij}^{2} - \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{(y_{ij} - \mu_{i} - \alpha_{j})^{2}}{\sigma_{ij}^{2}} - \frac{n}{2} \ln \sigma_{d}^{2} - \frac{1}{2\sigma_{d}^{2}} \sum_{i} (\ln d_{i})^{2}.$$

/

Die Maximierung dieser Funktion erfolgt numerisch mittels eines iterativen Verfahrens.

5.2 Auswertung der Flutsediment-Daten

5.2.1 Datenbasis

Das in Abschnitt 5.1 beschriebene Vorgehen wurde zunächst auf Basis der durch vom UBA veröffentlichten Messdaten von Flutsedimenten durchgeführt, wie in folgender Tabelle aufgelistet. Nicht berücksichtigt wurde Probe 3H (Laasche), die aufgrund einer extrem niedrigen Kontamination eine Sonderrolle spielt.

Analyse-Nr.	Strom- km	Ort	Bemerkung	Proben/Analysen- Bezeichnungen	Probenahmedatum (2002)
4	-115	Obristvi		F-UBA 1	11.9
6	-104	Dolni	Berkovice	F-UBA 2	11.9
7	-83	Roudnice nad Labem		F-UBA 3	11.9
8	-67	Litomerice	oberhalb der	F-UBA 4	11.9
9	-41	Vanov	Strekov	F-UBA 5	12.9
10	-14	Decin		F-UBA 6	12.9
11	-0.5	Hrensko		F-UBA 7	11.9
12	0	Schmilka	Messstation	F-UBA 1H	
16	13	Prossen	Hafen	F-UBA 12	12.9
19	43	Pillnitz		F-UBA 13	10.9
21	73	Coswig	Altarm	F-UBA 14	10.9
22	83	Meißen	Hafen	F-UBA 15	10.9
23	90	Zehren	Messstation	F-UBA 2H	
24	97	Althirschstein	Altarm	F-UBA 16	10.9
25	220	Wittenberg	Buhne	F-UBA 17	14.9
32	250	Kurzer Wurf		F-UBA 18	
33	290	Breitenhagen		F-UBA 20	14.9
44	336	Lostau	Hafen	F-UBA 21	14.9
45	363	Sandfurth	Hafen	F-UBA 22	14.9
46	390	Tangermünde	Werkhafen	F-UBA 23	15.9
47	409	Arneburg	Hafen	F-UBA 24	15.9
48	423	Havelschleuse	Buhne	F-UBA 25	15.9
49	455	Wittenberge	Buhne	F-UBA 26	15.9
50	470	Cumlosen	Sportboothafen	F-UBA 27	15.9
52	510	Damnatz	Sportboothafen	F-UBA 28	16.9
53	522	Hitzacker	Altstadt	F-UBA 4H	29.8
54	579	Tespe	Sportboothafen	F-UBA 29	16.9
55	583	Geesthacht	Hafen	F-UBA 30	16.9
56	610	Bunthaus		F-UBA 31	9.9
62	620	Reiherstieg		F-UBA 32	9.9
63	625	Vorhafen		F-UBA 33	9.9
70	630	Köhlfleet		F-UBA 34	9.9
71	643	Wedel	HH-	F-UBA 35	8.9
72	697	Brunsbüttel	Schleuse	F-UBA 36	8.9
73	730	Trischendamm	Watt	F-UBA 37	8.9

5.2.2 Modellanpassung

Die Festlegung des Modells bzw. der Messstellen k_1 , k_2 , ..., k_r , vor denen jeweils eine Kontaminationsquelle liegt, erfolgte über sequentiell durchgeführte Likelihood-Ratio-Tests:

relativen varianzen und Likelihood-Werten								
Modell	Emittenten	Relative Varianz	Likelihood-Wert					
1	1	6,01	-794,7					
2	1,33	2,61	-503,6					
3	1,33,47	2,38	-478,2					
4	1,33,47,16	2,26	-460,5					
5	1,17,21,16,56	2,15	-448,0					

Tabelle 7: Zusammenstellung der Modelle mit den zugehörigen relativen Varianzen und Likelihood-Werten

Das Verfahren erlaubt den Nachweis, dass vor den Messstellen 33 (Breitenhagen, unterhalb der Muldemündung), 47 (Arneburg) und 16 (Prossen) aufgrund eines veränderten Kongenerprofils ein Eintrag von verschiedenen Quellen erfolgt sein muss (Signifikanzniveau=5%). Bei Messstelle 56 (Bunthaus) liegt der P-Wert bei 10%. Bei allen Modellen liegt die relative Varianz oberhalb von 2. Dies bedeutet, dass neben dem analytischen Fehler noch andere Ursachen für abweichende Konzentrationsverhältnisse vorliegen, die dem analytischen Fehler mindestens gleichkommen.

Wenn jedoch Modell 5 zutrifft, ergeben sich die in folgendem Diagramm dargestellten TEQ-Anteile. Danach spielt der Anteil des Tschechien zuzuordnenden TEQ-Anteil (Spolana) ab der Muldemündung nur noch eine untergeordnete Rolle. Der Eintrag ab der Muldemündung dominiert die Gesamtbelastung, doch ab Arneburg und noch stärker ab Bunthaus wirken sich weitere Kontaminationsquellen stark belastend aus.





5.2.3 Kongenerenprofile

Eine Übersicht über die Kongenerenprofile auf Basis von Modell 5 (jeweils nach den betreffenden Messstellen) geben die folgenden Diagramme.



Abbildung 188: Kongenerprofil Spolana

Abbildung 189: Kongenerprofil Mulde







Abbildung 192: Kongenerprofil Bunthaus



5.2.4 Vergleich von Modell und gemessenen Konzentrationen

Die folgende Darstellung zeigen für jedes der 17 Kongenere Messwert und Schätzwert (für jedes der 5 Modelle).



Abbildung 193: 2,3,7,8-TeCDD

Abbildung 194: 1,2,3,7,8-PeCDD





Abbildung 195:1,2,3,4,7,8-HxCDD

Abbildung 196: 1,2,3,6,7,8-HxCDD







Abbildung 198: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD





Abbildung 200: 2,3,7,8-TeCDF





Abbildung 201: 1,2,3,7,8+4,8-PeCDF

Abbildung 202: 2,3,4,7,8-PeCDF





Abbildung 203: 1,2,3,4,7,8+7,9-HxCDF

Abbildung 204: 1,2,3,6,7,8-HxCDF





Abbildung 205: 1,2,3,7,8,9-HxCDF

Abbildung 206: 2,3,4,6,7,8-HxCDF





Abbildung 207: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

Abbildung 208: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF





5.3 Kombinierte Auswertung von Schwebstoff- und Flutsedimentdaten

5.3.1 Modellanpassung

Die Festlegung des Modells bzw. der Messstellen k_1 , k_2 , ..., k_r , vor denen jeweils eine Kontaminationsquelle liegt, erfolgte wiederum über sequentiell durchgeführte Likelihood-Ratio-Tests.

In 13 Schritten werden folgende Messstellen identifiziert, ab denen jeweils signifikant veränderte Kongenerenprofile festgestellt werden:

Tabelle 8										
Analyse-Nr.	Strom- km	Ort	Bemerkung	Labor	Proben/Analysen- Bezeichnungen	Probenart	Probenahmedatum			
1	-118	Spolana 13.5.02		ERGO	H-02-05-0441 "Probe 2"	Sediment Mischprobe	13.5			
3	-118	Spolana	Hubschrauber	ERGO	H-02-08-0318 "Spolana Chem. Dioxin A, Flaschen 45, 46, 47, 48, 49, 50"	Schwebstoff	16.8			
6	-104	Dolni	Berkovice	UBA	F-UBA 2	Flutsediment	11.9			
9	-41	Vanov	Strekov	UBA	F-UBA 5	Flutsediment	12.9			
19	43	Pillnitz		UBA	F-UBA 13	Flutsediment	10.9			
25	220	Wittenberg	Buhne	UBA	F-UBA 17	Flutsediment	14.9			
33	290	Breitenhagen		UBA	F-UBA 20	Flutsediment	14.9			
44	336	Lostau	Hafen	UBA	F-UBA 21	Flutsediment	14.9			
45	363	Sandfurth	Hafen	UBA	F-UBA 22	Flutsediment	14.9			
47	409	Arneburg	Hafen	UBA	F-UBA 24	Flutsediment	15.9			
53	522	Hitzacker	Altstadt	UBA	F-UBA 4H	Flutsediment	29.8			
54	579	Tespe	Sportboot- hafen	UBA	F-UBA 29	Flutsediment	16.9			
70	630	Köhlfleet		UBA	F-UBA 34	Flutsediment	9.9			

Die relative Varianz für dieses Modell beträgt 1,54. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Wert für das Modell in Abschnitt 5.2, doch bedeutet er, dass die ermittelte Heterogenität in den Kongenerprofilen nicht vollständig durch die analytische Unsicherheit erklärt werden kann.

Festgehalten werden sollte an dieser Stelle, dass nicht bei allen hier identifizierten Messstellen das Ergebnis völlig eindeutig ist. Vielmehr erweist sich in manchen Fällen eine exakte Lokalisierung der Kontaminationsquellen nicht als möglich. Gleichwohl erklärt das verwendete Modell den TEQ bereits sehr genau, wie anhand des folgenden Diagramms nachvollzogen werden kann:


Mittels Z-Scores lassen sich die ermittelten Abweichungen den einzelnen Analysen zuordnen. Ein Z-Score von 1 besagt, dass die Abweichungen im Rahmen dessen liegen, was angesichts der analytischen Unsicherheit zu erwarten wäre. Ein Z-Score von 2 besagt, dass die Abweichungen bereits doppelt so groß sind, so dass die zugehörige relative Varianz bereits bei 4 liegt.



Abbildung 211: Verallgemeinertes Z-Scores

Wenn das ermittelte Modell zutrifft, ergeben sich die im Diagramm auf der folgenden Seite dargestellten TEQ-Anteile. Danach spielt der Anteil des Tschechien zuzuordnenden TEQ-Anteil (Spolana) ab der Muldemündung nur noch eine untergeordnete Rolle. Der Eintrag ab der Muldemündung dominiert die Gesamtbelastung, doch ab Arneburg und insbesondere ab

Tespe wirken sich weitere Kontaminationsquellen so stark belastend aus, dass ab Tespe selbst der der Mulde zuzuordnende Eintrag nur noch von untergeordneter Bedeutung ist.

Abbildung 212

5.3.2 Kongenerenprofile

Eine Übersicht über die Kongenerenprofile auf Basis des oben beschriebenen Modells gibt folgende Tabelle.

Tabelle 9: Geschätzte Konzentrationen bei 13 Messstellen, für die jeweils eine signifikante Veränderung des Kongenerenspektrums ermittelt wurde. (Die Konzentrationsschätzung erfolgte auch in jenen Fällen, in denen Messwerte wegen fehlender Identifizierung oder bei Ergebnissen unter der Bestimmungsgrenze nicht vorlagen). Spolana 13.5 Spolana 16.8 Dolni Vanov Pillnitz Wittenberg Breiten- Lostau Sandfurth Arneburg Hitzacker Tespe Köhlfleet

						0	hagen			0			
2,3,7,8-TeCDD	0,67	0,85	5,09	5,77	2,11	1,86	8,65	7,19	5,00	4,98	9,64	1,72	1,91
1,2,3,7,8-PeCDD	0,39	0,98	1,00	1,13	1,72	2,65	12,33	11,42	5,76	5,50	3,69	2,76	3,42
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,20	1,25	1,17	1,32	1,79	2,87	13,36	8,09	13,28	29,57	14,67	2,83	15,69
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,54	1,96	1,82	2,07	1,88	2,41	25,62	18,29	12,49	20,10	26,79	5,93	7,72
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,41	1,47	1,90	2,17	1,50	2,68	27,17	14,97	7,56	45,39	22,51	4,02	5,59
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	9,26	27,38	25,29	32,70	23,89	28,17	219,82	408,43	206,13	196,29	405,29	72,38	77,16
OCDD	61,46	225,18	217,55	246,07	235,94	394,60	1834,0	4037,9	2037,5	1940,2	3196,5	570,82	490,17
2,3,7,8-TeCDF	5,63	5,90	9,48	17,19	12,04	11,51	98,08	82,14	41,45	48,75	24,18	21,82	18,74
1,2,3,7,8+4,8-PeCDF	1,76	3,07	5,46	10,72	8,46	7,42	112,40	121,92	61,52	94,52	46,88	31,50	34,42
2,3,4,7,8-PeCDF	2,11	3,73	5,57	8,33	5,39	6,45	64,83	48,27	24,36	26,99	16,09	10,80	12,69
1,2,3,4,7,8+7,9-HxCDF	4,28	6,13	5,67	12,87	11,16	10,36	264,55	117,07	93,20	168,77	83,71	80,21	68,88
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,14	3,07	2,85	4,66	4,10	3,65	176,97	73,22	43,58	92,70	45,98	42,66	36,64
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,55	0,57	1,26	1,42	0,65	06'0	38,74	27,69	19,39	28,20	14,00	17,63	15,14
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,39	3,09	2,87	3,26	2,41	2,23	56,98	23,58	11,92	20,94	12,49	9,17	10,83
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4,23	14,48	16,11	18,23	15,95	13,99	864,41	512,04	258,39	449,04	269,59	195,86	219,33
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,83	1,51	1,89	3,38	3,25	2,86	325,62	134,71	68,00	163,13	80,93	87,67	75,29
OCDF	9,20	24,15	28,26	50,81	32,07	60,32	3122,8	1912,7	965,14	1572,3	779,83	856,20	735,23

111

Wie auch den tatsächlichen Messergebnissen entnommen werden kann, unterscheidet sich das Kongenerenmuster der drei am 16.8.2002 bei Spolana und Obristvi genommenen Proben (3..5) signifikant von dem der vor dem Hochwasser entnommenen Proben (1+2) dadurch, dass sich die Konzentration fast aller Kongenere fast verdoppelt hat, die Werte bei 2,3,7,8-TeCDF jedoch nahezu gleichgeblieben sind. Man kann daraus folgern, dass durch das Hochwasser eine zweite Schadstoffquelle aktiviert wurde. Der Anteil beider Kongenerenmuster am Summenwert TEQ ist nahezu gleich.

Ebenso unterscheiden sich die flussabwärts entnommenen Proben (6...8) signifikant in ihrem Kongenerenmuster, da ihre Furankonzentrationen im Mittel etwas größer als bei den vorangegangenen Proben sind. Bei diesen Proben lassen sich nun drei Kongenerenmuster unterscheiden, die mit unterschiedlichen Beiträgen zum TEQ-Summenwert beitragen.

Auch bei den Proben 19, 25, 33, 44, 45, 47, 53, 54 und 70 sind jeweils signifikante Änderungen im Verhältnis zu den Konzentrationsverteilungen der vorangegangenen Proben festzustellen. Am augenfälligsten ist dies bei Probe 33: Sieht man von OCDD einmal ab, sind bei allen Kongeneren die Konzentrationen um ein Vielfaches höher als bei den flussaufwärts entnommenen Proben. Erst bei Probe 45 und den folgenden ziehen die OCDD-Konzentrationen nach, während bei den übrigen Kongeneren bereits Rückgänge zu verzeichnen sind. Diese unterschiedlichen Verhaltensweisen lassen sich unter der Annahme konstanter Konzentrationsverhältnisse nur durch weitere Emittenten und extreme Verdünnungseffekte erklären. Besonders deutlich wird dies bei Probe 54. Abweichende Konzentrationsverhältnisse insbesondere bei HepCDD und OCDD implizieren extreme Verdünnungen, die allerdings wenig plausibel erscheinen, zumal die Kongenerenverhältnisse in Hamburg teilweise gut mit jenen bei Magdeburg übereinstimmen. Somit könnten die beobachteten statistisch signifikanten Strukturbrüche weniger auf weitere Emittenten zurückzuführen sein, sondern primär auf variierende Sedimentierungsbedingungen.

5.3.3 Vergleich von Modell und gemessenen Konzentrationen

Die folgenden Darstellungen zeigen für jedes der 17 Kongenere Messwert und Schätzwert im Vergleich.





Abbildung 214: 1,2,3,7,8-PeCDD





Abbildung 216: 1,2,3,6,7,8-HxCDD





Abbildung 218: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD





Abbildung 220: 2,3,7,8-TeCDF





Abbildung 222: 2,3,4,7,8-PeCDF 3/10 Messwert Modell Probe



Abbildung 224: 1,2,3,6,7,8-HxCDF





Abbildung 226: 2,3,4,6,7,8-HxCDF ng/kg Messwert Modell 0,1 35 40 **Probe**



Abbildung 228: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF





6 Statistische Modellierung Flussabschnitte

6.1 Statistisches Modell

Es wird unterstellt, dass die Konzentrationsmesswerte c_{ij} bei Analyse *i* für Kongener *j* lognormalverteilt sind, wobei die Reihe der Analysen i=1,...,73 nach Messstelle und Messzeitpunkt bzw. Probenart (Schwebstoff bzw. Flutsediment) sortiert ist. Weiterhin wird unterstellt, dass diese Reihe durch die Indizes $1 < n_1 < ... < n_{k-1} < 73$ in *k* Abschnitte geteilt wird, in denen jeweils die gleiche relative Kongenerenverteilung wirksam ist. Damit lassen sich die logarithmierten Konzentrationen $Y_{ij} = \ln c_{ij}$ im linearen Modell wie folgt darstellen:

$$Y_{ij} = \mu_i + \alpha_{j,r(i)} + \varepsilon_{ij},$$

wobei r(i) definiert ist durch r(i)=r für $n_{r-1} < i \le n_r$, mit n_0 =0 und n_k =n=73. Die Parameter μ_i und $\alpha_{j,r(i)}$ sind feste, unbekannte Größen, während ε_{ij} eine normalverteilte Größe ist mit einer Varianz σ_{ij}^2 , die entsprechend der Darstellung in Abschnitt 3.3 bestimmt ist durch den Erwartungswert von Y_{ij} und das Kongener *j*:

$$\ln \sigma_{ij} = \ln(\sigma_0 \gamma_j) + (\lambda - 1)(\mu_i + \alpha_{j,r(i)}) \text{ oder äquivalent hierzu}$$
$$\sigma_{ij} = \sigma_0 \gamma_j \exp[(\lambda - 1)(\mu_i + \alpha_{j,r(i)})]$$

Der multiplikative Faktor σ_0 wird als unbekannt vorausgesetzt. Er sollte im Regelfall den Wert 1 nicht deutlich überschreiten. Ansonsten ist davon auszugehen, dass der Gesamtfehler nicht durch den analytischen Fehler dominiert wird.

Unterstellt man noch, dass alle Zufallsvariablen Y_{ij} stochastisch unabhängig sind, hat die Log-Likelihood-Funktion für das genannte Modell die folgende Gestalt:

$$\ln L = l = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \ln \sigma_{ij}^2 - \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\left(y_{ij} - \mu_i - \alpha_{j,r(i)}\right)^2}{\sigma_{ij}^2}.$$

Mit $\sigma_{ij}^2 / \sigma_0^2 = \gamma_j^2 \exp[2(\lambda - 1)(\mu_i + \alpha_{j,r(i)})]$ ergibt sich die Darstellung

$$\ln L = l = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \left[\ln \left\{ \sigma_{ij}^2 / \sigma_0^2 \right\} + \ln \sigma_0^2 \right] - \frac{1}{2\sigma_0^2} \sum_{ij} \frac{\left(y_{ij} - \mu_i - \alpha_{j,r(i)} \right)^2}{\sigma_{ij}^2 / \sigma_0^2}$$

Leitet man diesen Ausdruck nach dem unbekannten Parameter σ_0^2 ab, ergibt sich die Nullstelle

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{N} \sum_{ij} \frac{(y_{ij} - \mu_i - \alpha_{j,r(i)})^2}{\gamma_j^2 \exp[2(\lambda - 1)(\mu_i + \alpha_{j,r(i)})]}$$

wobei *N* die Anzahl aller Messwerte bezeichnet. Setzt man diesen Ausdruck wiederum in die Likelihood-Funktion ein, ergibt sich

$$\ln L = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \left\{ \ln \gamma_j^2 + 2(\lambda - 1) (\mu_i + \alpha_{j,r(i)}) \right\} - \frac{1}{2} \ln \sum_{ij} \frac{(\gamma_{ij} - \mu_i - \alpha_{j,r(i)})^2}{\gamma_j^2 \exp[2(\lambda - 1) (\mu_i + \alpha_{j,r(i)})]} - \frac{N}{2}$$

Diese Funktion kann bezüglich der relativen Kongenerenverteilungen und der analysenspezifischen Konzentrationen nach einem approximativen Verfahren maximiert werden. Dabei wird die Zerlegung $1 < n_1 < ... < n_{k-1} < 73$ jeweils vorgegeben.

Für die Ermittlung dieser Zerlegung wird ein sequentieller LR-Test eingesetzt. Ausgehend von der Likelihood-Funktion von k=1 wird zunächst für k=2 jener Index n_1 ermittelt, bei der die Likelihood-Funktion maximal wird. Es wird nun die Differenz zur Likelihood-Funktion für k=1 ermittelt und geprüft, ob diese Differenz statistisch signifikant ist. Die Prüfung erfolgt unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der Index n_1 nicht fest vorgegeben ist, indem die kritischen Werte nicht aus der Tabelle der Chi-Quadrat-Verteilung entnommen werden, sondern anhand einer Simulationsrechnung bestimmt werden. Weiterhin wird eine Bonferroni-Korrektur des Signifikanzniveaus vorgenommen, um die Wirkung des multiplikativen Testens (in Iterationsschritt k werden parallel k Tests für jeden der k Flussabschnitte durchgeführt) auszugleichen.

Das beschriebene Verfahren wird dann so oft wiederholt, bis keine weiteren signifikanten Brüche in der Reihe ermittelt werden.

6.2 Modellanpassung

Im Rahmen der Prozedur wurde bei allen 73 Analysen überprüft, ob ein statistisch signifikanter Bruch vorliegt. Dabei wurde die Sortierung der oben beschriebenen Datenmatrix verwendet. Folgende Tabelle enthält das Protokoll der Modellermittlung.

		Tabelle 10	Tabelle 10							
Iterationsschritt	Analyse-Nr.	Kritischer Wert	LR-Teststatistik	Relative Varianz						
				σ_0^2						
0				6,975						
1	33	21,23	485,8	2,685						
2	54	21,89	39,91	2,487						
3	44	21,84	103,5	2,039						
4	47	21,54	53,65	1,840						
5	53	21,43	43,57	1,681						
6	34	22,22	44,49	1,538						
7	7	23,46	37,31	1,433						
8	19	23,47	46,02	1,316						
9	70	23,30	39,69	1,221						
10	3	22,27	35,41	1,135						
11	21	23,27	30,87	1,031						
12	45	21,43	25,49	0,979						
13	36	23,23	18,83	0,944						

Bis einschließlich Iterationsschritt 12 erweisen sich alle ermittelten Analysen als statistisch signifikant. Analysen-Nr. 36 hingegen ist nicht signifikant und wird daher nicht weiter berücksichtigt.

Nach Abschluss des iterativen Verfahrens wurde nochmals für jede identifizierte Messstelle untersucht, ob auch in Bezug auf das endgültige Modell Signifikanz vorliegt. Das Ergebnis ist in folgender Tabelle wiedergegeben.

Analysen-Nr.	Fluss-km	Kritischer Wert	LR-Teststatistik
3	Spolana nach der Flut (-118)	22.43	41.25
7	-83	23.56	91.72
19	43	23.43	59.52
21	73	23.43	33.4
33	290	23.35	295.8
34	326	23.17	69.18
44	336	23.17	93.54
45	363	21.43	25.49
47	409	22.79	69.51
53	522	22.63	74.76
54	579	23.62	121.4
70	630	23.78	48.89

Es ist festzuhalten, dass bei allen statistisch signifikanten Analysen die jeweils vorhergehende Analyse zu einem niedrigeren Fluss-Kilometer gehört. Dies kann als

deutlicher Beleg gewertet werden dafür, dass (1) keine auffälligen Unterschiede zwischen Flutsediment und Schwebstoff bestehen, und (2) die Schwankungen zwischen verschiedenen Flusskilometern gegenüber temporären Schwankungen bzw. Schwankungen bei Wiederholung der Probenahme an der gleichen Messstelle auch bei unterschiedlichem Probenehmer bzw. unterschiedlichem Labor dominieren. Festzuhalten ist auch, dass die relative Varianz mit einem Wert von 0,979 mit dem theoretischen Wert von 1 nahezu übereinstimmt. Daraus kann gefolgert werden, dass die Abweichungen zwischen Modell und Messwerten mit der analytischen Unsicherheit sehr gut übereinstimmen.

Mit dieser Modellierung ergeben sich folgende Flussabschnitte mit jeweils unterschiedlichen relativen Kongenerverteilungen:

Tabelle 12						
Flussabschnitt	Analysen-Nr.	von	bis	Ort		
А	1-2	-118 km	-117 km	Spolana vor der Flut		
В	3-6	-118 km	-104 km	Spolana – Dolni Berkovice		
С	7-18	-83 km	32 km	Roudnice nad Labem – Pirna		
D	19-20	43 km		Dresden Pillnitz / Wostra		
E	21-32	73 km	250 km	Coswig – Kurzer Wurf Altarm (oberhalb der Muldemündung)		
F	33	290 km		Breitenhagen (unterhalb der Muldemündung)		
G	34-43	326 km		Magdeburg		
Н	44	336 km		Lostau		
1	45-46	363 km	390 km	Sandfurth – Tangermünde		
J	47-52	409 km	510 km	Arneburg – Damnatz		
к	53	522 km		Hitzacker		
L	54-69	579 km	629 km	Tespe – Seemannshöft		
М	70-73	630 km	730 km	Köhlfleet – Watt		

Es fällt auf, dass neben 5 vergleichsweise langen Flussabschnitten mit jeweils identischem Kongenerenprofil (C, E, J, K und M) einzelne Messstellen mit stark abweichenden Kongenerenprofilen (in Dresden und nach der Muldemündung) festzustellen sind.

Um zu überprüfen, ob es sich bei diesen Messstellen möglicherweise um nur lokale Abweichungen handelt und die davor bzw. danach liegenden Messstellen ein jeweils identisches Kongenerenprofil aufweisen, wird eine Ähnlichkeitsanalyse durchgeführt, bei der alle Flussabschnitte hinsichtlich ihres Profils paarweise verglichen werden. Grundlage dieser Analyse sind die hinsichtlich der analytischen Unsicherheit normierten Quadratsummen der Differenzen. Die Anwendung des Chi-Quadrat-Tests zeigt, dass in allen Fällen die Kongenerenprofile statistisch signifikant verschieden sind (auf dem 1%-Niveau). Dies bedeutet, dass sich die ermittelten Abweichungen bei einzelnen Messstellen sich nicht nur lokal ausgewirkt haben. Auf eine Darstellung der Ergebnisse im Einzelnen wird verzichtet.

Dioxinlast
ingetragenen
ingen der ei
Abschätzu
6.3

Eine Übersicht über die Kongenerenprofile auf Basis des in Kapitel 6.2 beschriebenen Modells gibt folgende Tabelle.

			- H C F : - 1 C F		fire allo ione		070071:J: 0001	1/0-2-0	- 100 Joo				
	Spolana 13.5	Spolana- Dolni Berkovice	Pirna	Dresden	Coswig- Kurzer Wurf	Breiten- hagen	Magde- burg	Lostau	Sandfurth- Tanger- miinde	Arneburg- Damnatz	Hitzacker	Tespe- Seemanns- höff	Köhlfleet- Watt
	A	B	U	Ω	Ш	ш	U	Т	_	L	¥		Σ
2,3,7,8-TeCDD	0.8	1.0	4.5	0.7	3.4	6.4	3.8	7.2	5.1	3.7		3.3	1.9
1,2,3,7,8-PeCDD	0.4	0.9	0.8		2.1		5.3		5.9	4.2	3.7	6.0	1.9
1,2,3,4,7,8-HxCDD		1.5	0.9	1.8		41.3	4.8	8.1	13.4	18.7	13.3	5.8	15.7
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.6	2.0	1.4	1.4	3.0	30.7	11.3	18.3	12.6	14.9	26.8	10.6	4.5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.5	1.6	1.6	1.2	3.5	60.8	11.0	16.6	6.7	33.8		7.4	5.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	11.2	28.5	19.7	18.6	40.7	205.2	97.3	406.7	229.1	113.3	489.8	129.2	44.4
OCDD	76.2	259.6	151.6	165.8	501.7	893.4	877.4	4213.3	2497.4	1063.2	3633.7	982.4	330.6
2,3,7,8-TeCDF	10.6	5.2	10.6	11.8	15.9	154.6	40.8	115.4	34.5	36.9	21.2	39.2	10.5
1,2,3,7,8+4,8-PeCDF	2.1	3.3	6.6	10.0	10.4	176.4	46.6	135.6	58.2	72.5	38.6	56.4	19.7
2,3,4,7,8-PeCDF	2.5	4.1	5.2	5.2	7.4	47.0	29.9	53.6	23.1	20.0	16.1	19.3	7.3
1,2,3,4,7,8+7,9-HxCDF	5.1	5.9	7.6	14.3	13.9	319.3	113.1	117.1	94.0	99.7	77.5	144.0	38.4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.4	3.1	2.9	5.7	4.2	186.2	78.8	58.1	43.9	54.7	43.4	75.8	21.6
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0.7	1.4		1.2	55.5	16.4	27.7	19.6	21.5	12.1	33.7	6.8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.6	3.4	2.0	3.1	2.1	30.4	29.7	15.2	12.1	12.3	12.5	16.4	6.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	5.0	14.7	12.8	14.7	20.0	749.9	385.3	522.2	257.5	261.4	269.6	350.0	125.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.0	1.7	2.5	2.2	3.8	361.0	148.9	79.6	69.0	95.2	80.7	161.6	36.3
OCDF	10.9	25.8	31.0	20.3	73.3	1622.9	1508.7	2090.2	922.4	6.906	832.1	1554.6	387.2

126

Die Konzentrationsschätzung erfolgt wie in Kapitel 5 auch in jenen Fällen, in denen Messwerte wegen fehlender Identifizierung oder bei Ergebnissen unter der Bestimmungsgrenze nicht vorlagen.

Sowohl die Flussabschnitte als auch die ermittelten Konzentrationen stimmen im Wesentlichen mit den Resultaten für das Verdünnungsmodell überein. Kleinere Abweichungen betreffen die exakte Abgrenzung der einzelnen Flussabschnitte, die mit einer gewissen statistischen Unsicherheit behaftet ist.

Beim Vergleich der Kongenerenprofile fällt auf, dass die zu den Flussabschnitten C und E Kongenerenprofile recht ähnlich sind, ebenso die zu den Flussabschnitten G ("Magdeburg") und L ("Hamburg"). Es wurde bereits nachgewiesen, dass die Kongenerenprofile signifikant unterschiedlich sind, doch bleibt die Frage offen, welchen Anteil beispielsweise die Schadstofffracht in Abschnitt C an der Fracht in Abschnitt E hat. Ebenso stellt sich die Frage nach dem Anteil, den die bereits in Magdeburg gemessene Schadstofffracht an der Belastung der Hamburger Elbe hat.

6.3.1 Vergleich Magdeburg – Hamburg

Diese Frage kann anhand eines Vergleichs der jeweiligen relativen TEQ-Anteile der Einzelkongenere beantwortet werden, die in der folgenden Tabelle sowohl für Magdeburg (TEQ=63,5ng/kg) als auch für Hamburg (TEQ=61,7ng/kg) wiedergegeben sind:

	Tabelle	14	
	Magdeburg %TEQ	Hamburg %TEQ	Hamburg %TEQ Magdeburg %TEQ
2,3,7,8-TeCDD	5,97%	5,28%	88,51%
1,2,3,7,8-PeCDD	8,34%	9,71%	116,40%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,75%	0,93%	124,72%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,77%	1,72%	96,94%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,73%	1,20%	69,55%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,53%	2,09%	136,60%
OCDD	0,14%	0,16%	115,25%
2,3,7,8-TeCDF	6,43%	6,35%	98,80%
1,2,3,7,8+4,8-PeCDF	3,67%	4,57%	124,60%
2,3,4,7,8-PeCDF	23,53%	15,66%	66,56%
1,2,3,4,7,8+7,9-HxCDF	17,81%	23,35%	131,11%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	12,41%	12,29%	99,00%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,59%	5,46%	210,83%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	4,67%	2,66%	57,00%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	6,07%	5,68%	93,51%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,34%	2,62%	111,73%
OCDF	0,24%	0,25%	106,07%

Der Tabelle 14 ist zu entnehmen, dass in Magdeburg das Kongener 2,3,4,7,8-PeCDF mit einem Wert von 23,53% den größten Anteil am TEQ hat. Hingegen liegt dieser Anteil in Hamburg nur noch bei 15,66%, hat sich also auf 66,56% des ursprünglichen Anteils reduziert. Diese relative Verdünnung von 2,3,4,7,8-PeCDF kann nur dadurch zustande gekommen sein, dass im Elbeabschnitt zwischen Magdeburg und Hamburg noch andere Schadstoffemittenten vorhanden gewesen sind. Man könnte daraus schließen, dass die Elbe bei Magdeburg höchstens für 2/3 des in Hamburg ermittelten TEQ verantwortlich sein kann. Ein noch deutlicheres Ergebnis würde man mit dieser Argumentation mit 2,3,4,6,7,8-HxCDF erhalten: demnach dürfte die Elbe bei Magdeburg nur zu 57% für die Dioxinbelastung der Elbe in Hamburg verantwortlich sein.

Das vorgetragene Argument ist jedoch nur dann zutreffend, wenn die prozentualen Anteile exakt, d.h. ohne Messfehler ermittelt worden sind. Liegen Messfehler vor, ist das Ergebnis unter Umständen verzerrt, insbesondere dann, wenn bei anderen Kongeneren ähnliche Ergebnisse ermittelt worden sind. Dies ist im vorliegenden Falle bei noch zwei weiteren Kongeneren der Fall (2,3,7,8-TeCDD und 1,2,3,7,8,9-HxCDD). Berücksichtigt man diese, ergibt sich für den maximalen Anteil der Elbe bei Magdeburg an der Belastung bei Hamburg

$$\frac{\% TEQ(Magdeburg)}{\% TEQ(Hamburg)} \le \exp\left\{-0.42 + z_p \sqrt{\sigma_{Magdeburg}^2 + \sigma_{Hamburg}^2}\right\} = 0.66 = 66\%$$

wobei $p=0,5^{1/4}$ und $z_p = z_{0,84} = 0,998$. $\sigma_{Magdeburg}^2$ sowie $\sigma_{Hamburg}^2$ bezeichnen die Standardvarianzen für den logarithmierten Quotienten. Das Ergebnis besagt, dass mehr als ein Drittel der Dioxin-Belastung der Elbe bei Hamburg nicht auf Einträge der Mulde oder anderer Emittenten oberhalb von Magdeburg zurückzuführen ist, sondern auf Emissionen unterhalb von Magdeburg.

6.3.2 Vergleich oberhalb und unterhalb von Hamburg

Vergleicht man die Kongenerprofile oberhalb (61,7ng/kg) und unterhalb (21,6ng/kg) von Hamburg, ergibt sich folgendes Resultat:

	Tabelle	15	
	oberhalb Hamburg %TEQ	unterhalb Hamburg %TEQ	oberhalb %TEQ unterhalb %TEQ
2,3,7,8-TeCDD	5,28%	9,01%	170,62%
1,2,3,7,8-PeCDD	9,71%	8,93%	92,00%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,93%	7,28%	779,20%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,72%	2,08%	120,94%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,20%	2,60%	215,57%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,09%	2,06%	98,23%
OCDD	0,16%	0,15%	96,18%
2,3,7,8-TeCDF	6,35%	4,85%	76,42%
1,2,3,7,8+4,8-PeCDF	4,57%	4,58%	100,01%
2,3,4,7,8-PeCDF	15,66%	16,90%	107,91%
1,2,3,4,7,8+7,9-HxCDF	23,35%	17,81%	76,27%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	12,29%	10,02%	81,55%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	5,46%	3,15%	57,76%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,66%	2,89%	108,56%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	5,68%	5,83%	102,64%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,62%	1,68%	64,28%
OCDF	0,25%	0,18%	71,18%

Für den maximalen Belastungsanteil der Elbe oberhalb von Hamburg an der Belastung unterhalb von Hamburg ergibt sich

$$\frac{\% TEQ(oberhalb)}{\% TEQ(unterhalb)} \le \exp\left\{-0.45 + z_p \sqrt{\sigma_{oberhalb}^2 + \sigma_{unterhalb}^2}\right\} = 0.81 = 81\%$$

wobei $p=0,5^{1/12}$ und $z_p = z_{0,943} = 1,588$. Dies könnte darauf hindeuten, dass Einleitungen in Hamburg in einem Umfang von zumindest 20% der Gesamtbelastung aufgetreten sind.

6.3.3 Vergleich oberhalb und unterhalb von Dresden

Vergleicht man die Kongenerprofile oberhalb (11,4ng/kg) und unterhalb (14,6ng/kg) von Dresden, ergibt sich folgendes Resultat:

	Tabelle	16	
	oberhalb Dresden %TEQ	unterhalb Dresden %TEQ	oberhalb %TEQ unterhalb %TEQ
2,3,7,8-TeCDD	39,72%	22,73%	57,23%
1,2,3,7,8-PeCDD	7,32%	14,23%	194,50%
1,2,3,4,7,8-HxCDD			
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,25%	2,02%	161,41%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,39%	2,40%	173,22%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,72%	2,76%	160,32%
OCDD	0,13%	0,34%	256,50%
2,3,7,8-TeCDF	9,28%	10,78%	116,18%
1,2,3,7,8+4,8-PeCDF	2,90%	3,52%	121,53%
2,3,4,7,8-PeCDF	22,73%	24,99%	109,96%
1,2,3,4,7,8+7,9-HxCDF	6,69%	9,45%	141,34%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,49%	2,84%	113,77%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,22%	0,81%	66,31%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,79%	1,45%	81,10%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,12%	1,35%	121,04%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,22%	0,25%	114,43%
OCDF	0,03%	0,05%	183,12%

Für den maximalen Belastungsanteil der Elbe oberhalb von Dresden an der Belastung unterhalb von Dresden ergibt sich

$$\frac{\% TEQ(oberhalb)}{\% TEQ(unterhalb)} \le \exp\left\{-0.56 + z_p \sqrt{\sigma_{oberhalb}^2 + \sigma_{unterhalb}^2}\right\} = 0.64 = 64\%$$

wobei $p=0,5^{1/3}$ und $z_p = z_{0,794} = 0,82$.

Dies bedeutet, dass zumindest ein gutes Drittel der Gesamtbelastung der Elbe unterhalb von Dresden auf Einleitungen im Einzugsgebiet von Dresden zurückzuführen ist.

6.4 Kongenerenprofile



Abbildung 230: Spolana vor der Flut

Abbildung 231: Spolana – Dolni Berkovice









Abbildung 234: Coswig – Kurzer Wurf Altarm





Abbildung 236: Magdeburg











Abbildung 239: Arneburg - Damnatz



Abbildung 240: Hitzacker







Abbildung 242: Köhlfleet - Watt



6.5 Vergleich der Flussabschnitte bezüglich der relativen Massenanteile der Kongenere

Die folgenden Diagramme 243-258 zeigen für alle 17 Kongenere für alle 13 Flussabschnitte den jeweiligen Massenanteil des Kongeners. Zusätzlich eingetragen ist das jeweilige 95%-Konfidenzintervall für den Massenanteil. Auffällig sind die unterschiedlichen Längen der Konfidenzintervalle, die sich jedoch dadurch erklären, dass bei einigen Flussabschnitten sehr viel mehr Analysen in die Berechnungen eingehen, als bei einigen anderen Abschnitten, die auf einer oder zwei Analysen basieren.



Abbildung 243: 2,3,7,8-TCDD: Relativer Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF

Abbildung 244: 1,2,3,7,8-PeCDD: Relativer Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF





Abbildung 245: 1,2,3,4,7,8-HxCDD: Relativer Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF







Abbildung 247: 1,2,3,7,8,9-HxCDD: Relativer Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF

Abbildung 248: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD: Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF





Abbildung 249: OCDD: Relativer Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF

Abbildung 250: 2,3,7,8-TeCDF: Relativer Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF





Abbildung 252: 2,3,4,7,8-PeCDF: Relativer Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF





Abbildung 253: 1,2,3,4,7,8+7,9-HxCDF: Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF







Abbildung 255: 2,3,4,6,7,8-HxCDF: Relativer Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF

Abbildung 256: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF: Relativer Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF





Abbildung 257: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF: Relativer Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF

Abbildung 258: OCDF: Relativer Gewichtsanteil an Summe PCDD+PCDF


6.6 Flussabschnitt C: Roudnice nad Labem – Pirna



Abbildung 260: 1,2,3,7,8-PeCDD













Abbildung 265: OCDD



Abbildung 266: 2,3,7,8-TeCDF









Abbildung 269: 1,2,3,4,7,8+7,9-HxCDF







Abbildung 271: 1,2,3,7,8,9-HxCDF 3,5 3 2,5 2 2 **63/6u** 1,5 1 - Messwert 0,5 Modell 0 -83 -67 -41 -0,5 8 24 32 -14 0 0 11 13 km

Abbildung 272: 2,3,4,6,7,8-HxCDF







Abbildung 274: 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF



Abbildung 275: OCDF



6.7 Flussabschnitt E: Coswig – Kurzer Wurf Altarm



Abbildung 277: 1,2,3,7,8-PeCDD













Abbildung 283: 1,2,3,7,8+4,8-PeCDF







Abbildung 286: 1,2,3,6,7,8-HxCDF



Abbildung 284: 2,3,4,7,8-PeCDF





Abbildung 289: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF





Abbildung 291: OCDF **6)/bu** Messwert Modell -0,5 -83 -67 -41 -14 km

7 Diskussion

Während der Hochwassersituation im August 2002 stand das Vorkommen von "Dioxinen" und dioxinähnlichen PCB im Fokus des öffentlichen Interesses. Bestimmt wurden diese Kontaminanten in Schwebstoffen und oberflächennahen Sedimenten der Elbe und Muldemündung und in landseitig abgelagerten Hochwassersedimenten. Auf der Basis der Analysenergebnisse erfolgen mit Hilfe eines neu entwickelten statistischen Verdünnungsmodells eine Strukturanalyse der Kongenerenmuster und die Zuordnung von Schwebstoff- und Sedimentproben zu möglichen Emittenten. Ausgehend von der analytischen Unsicherheit werden eine Reihe von Methoden vorgestellt, die es ermöglichen festzustellen, ob eine Analysenserie ein homogenes Kongenerenprofil aufweist bzw. ob – im Rahmen der analytischen Unsicherheit – davon ausgegangen werden muss, dass sich das relative Kongenerenprofil für die verschiedenen Proben bzw. Analysen unterscheidet.

Mit der in Kapitel 4 beschriebenen Methodik lässt sich anhand des sogenannten relativen Varianzfaktors ermitteln, inwieweit die ermittelten Abweichungen mit der analytischen Unsicherheit in Übereinstimmung stehen. Ferner ist es mit dieser Methode möglich, räumliche und zeitliche Trends auf der Basis des jeweils ermittelten relativen Konzentrationsniveaus (μ_i) zu bestimmen. Diese Trends gelten dann kongenerenübergreifend und erlauben eine statistisch optimierte Abschätzung des tatsächlichen TEQ, die auch noch dann eingesetzt werden kann, wenn einige Messungen unter der Bestimmungs- oder Nachweisgrenze liegen.

Sofern nicht von homogenen relativen Kongenerenprofilen ausgegangen werden kann, stellt sich die Frage, bei welchen Messstellen signifikante Unterschiede festzustellen sind. Hierzu dienen die beiden in Kapitel 5 und Kapitel 6 beschriebenen Methoden. Die Methode in Kapitel 5 basiert einerseits auf einem Vergleich der relativen Kongenerprofile, andererseits auf den ermittelten Trends (μ_i). Grundlage dieser Strukturanalyse ist die Annahme, dass bei identischen Bedingungen und ohne Einleitungen von Probe zu Probe einerseits erhebliche Schwankungen bei den Konzentrationen auftreten können, aber innerhalb der Proben die Konzentrationsverhältnisse verschiedener Kongenere gleich bleiben sollten. Wenn diese Konzentrationsverhältnisse signifikant stärker schwanken als es – bei bekannter analytischer Unsicherheit – zu erwarten gewesen wäre, spricht dies dafür, dass zwischen den untersuchten Probenahmestellen zusätzliche Emittenden existieren oder strukturelle Veränderungen aufgetreten sind (z.B. Veränderungen der Korngrößenverteilung, unterschiedliche Sedimentierungsraten u.ä.). Zusätzlich wird unterstellt, dass beim Auftreten solcher Veränderungen das ursprüngliche Imissionsmuster in verdünnter Form ebenfalls

fortbesteht, so dass sich das resultierende Kongenerenmuster als Überlagerung bzw. Summe verschiedener Schadstoffverteilungen erklärt. Es gelingt mit dieser Methode, eine ganze Reihe von Messstellen zu identifizieren, bei denen offenbar signifikante Veränderungen aufgetreten sind. Allerdings sind die vorliegenden Kenntnisse hinsichtlich der tatsächlichen Durchflüsse während der Flut mangelhaft, so dass die Ergebnisse nicht in allen Fällen als sicher einzustufen sind. Besonders hervorzuheben ist allerdings der Umstand, dass gemäß der Modellrechnungen jener TEQ-Anteil, der aus der Mulde resultiert, in der Elbmündung nahezu vernachlässigbar ist. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt könnte darin bestehen, dass der Eintrag der Mulde zu großen Teilen auf den überfluteten Flächen in Sachsen-Anhalt und Niedersachsen sedimentiert ist und zugleich im Flussbett der Elbe durch die extrem starke Strömung alte Sedimente in hohem Umfang remobilisiert worden sind. Sofern jedoch landseitige Sedimentierung in nennenswertem Umfang (also etwa mehr als 10-15% des gesamten Transports) aufgetreten ist, ist eine wesentliche Voraussetzung des Modells nicht mehr erfüllt: Somit sind die Ergebnisse in Zweifel zu ziehen.

Das in Kapitel 5 beschriebene Verdünnungsmodell ist numerisch sehr aufwändig und benötigt sehr viel Rechenleistung. Daher wurde – auch um die Modellergebnisse zu überprüfen – das in Kapitel 6 beschriebene Flussabschnittsmodell erarbeitet, welches Verdünnungseffekte außer Acht lässt und nur die relativen Kongenerenverhältnisse beschreibt. Die Ergebnisse des letztgenannten Modells bestätigen die Ergebnissen des Verdünnungsmodells. Allerdings liegen im Detail einige Abweichungen vor. So erkennt das Modell von Kapitel 6 zum Beispiel nicht, dass im Verlauf der Elbe von Roudnice bis Pirna vermutlich wenigstens eine weitere Kontaminationsquellen existiert haben muss, da ansonsten der Anstieg der Werte flussabwärts kaum erklärt werden könnte. Dies liegt daran, dass das Kongenerenprofil in diesem Flussabschnitt vergleichsweise homogen ist. Andererseits ist das Flussabschnittsmodell aus Kapitel 6 sehr gut in der Lage, einzelne Messstellen mit abweichenden Kongenerprofilen zu identifizieren, so die beiden Messstellen in Dresden sowie einige Messstellen nach der Muldemündung.

Für weitere Auswertungen könnte es sich als sehr hilfreich erweisen, die beiden Modelle zu kombinieren, wobei die Kenntnis der tatsächlichen Durchflusswerte noch sehr viel stärkere Aussagen erlauben würde. Daneben empfiehlt sich auch die verstärkte Entwicklung explorativer Methoden auf Basis der analytischen Unsicherheit, um ohne aufwändige numerische Berechnungen schnell feststellen zu können, welche Kongenerenprofile zusammen passen oder welche Mischungsverhältnisse bestehen können.

8 Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht enthält eine statistische Analyse der Kongenerenprofile von Dioxinen und Furanen während des Elbehochwassers im August 2002. Einbezogen wurden insgesamt 73 Analysen von Flutsediment- und Schwebstoffproben der Elbe, die seitens unterschiedlicher Einrichtungen und Labors entnommen und untersucht worden sind. Daneben erfolgte die statistische Auswertung von 9 Analysen von Schwebstoffproben der Mulde sowie von 22 Lebensmittelproben (Rind- und Schafffleisch sowie diverse Milchprodukte) von Tieren, die auf überfluteten Elbwiesen geweidet hatten.

Ausgehend von der analytischen Unsicherheit werden zwei Methoden vorgestellt, die es ermöglichen festzustellen, ob eine Analysenserie ein homogenes Kongenerenprofil aufweist bzw. ob – im Rahmen der analytischen Unsicherheit – davon ausgegangen werden muss, dass sich das relative Kongenerenprofil für die verschiedenen Proben bzw. Analysen unterscheidet. Dies spricht dann dafür, dass zwischen den untersuchten Probenahmestellen zusätzliche Emittenden existieren oder strukturelle Veränderungen aufgetreten sind (z.B. Veränderungen der Korngrößenverteilung, unterschiedliche Sedimentierungsraten u.ä.). Ferner ist es mit diesen Methoden möglich, räumliche und zeitliche Trends auf der Basis des jeweils ermittelten relativen Konzentrationsniveaus (µi) zu bestimmen. Diese Trends gelten dann kongenerenübergreifend und erlauben eine statistisch optimierte Abschätzung des tatsächlichen TEQ, die auch noch dann eingesetzt werden kann, wenn einige Messungen unter der Bestimmungs- oder Nachweisgrenze liegen. Die Untersuchung der Konzentrationsverhältnisse erlaubt außerdem die quantitative Abschätzung der in einem bestimmten Flussabschnitt eingetragenen Schadstoffkonzentrationen. Die Abschätzung dieser Emissionen ist von der Kenntnis der jeweiligen Durchflussmenge abhängig. Jedoch läßt sich auch ohne Kenntnis von Durchflusswerten zumindest eine grobe Abschätzung der eingetragenen Schadstoffanteile realisieren.

Die Auswertungen der Ergebnisse zeigen, dass eine ganze Reihe von Elbabschnitten mit unterschiedlichen Kongenerprofilen abgegrenzt werden können. Auffällig sind neben den Emissionen in Tschechien und dem hohen Eintrag aus der Mulde auch die bei Dresden und bei Hamburg festzustellenden Einträge. Bei den Lebensmittelproben ist – abgesehen von dem Effekt durch abweichende Analysenmethoden in einem zweiten Labor – ein einheitliches Kongenerenprofil festzustellen, welches sowohl für Rind- und Schaffleisch als auch für Milchprodukte gültig ist, und welches den Schluss nahelegt, dass die zugrundeliegende Kontamination die gleiche Ursache hat.

9 Danksagung

Wir danken Herrn Frank Krüger (ELENA), Herrn Gerdt Burghardt (Wassergütestelle Elbe) und Herrn Dr. Aulinger (GKSS) für die Probenahme. Frau Dr. Sievers (BUG Hamburg), Herrn Dr. Knoth (Umweltbundesamt, POP-Labor), Herrn Dr. Heininger (Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz) und Herrn Dr. Rauhut (LUA Sachsen-Anhalt) und Herrn Lay, Bez. Reg. Lüneburg) für die Überlassung der Analyseergebnisse.