



Gesellschaft  
für Qualitätsmanagement  
und Statistik mbH

---

# Statistische Analyse der zeitlichen Entwicklung der Schadstoffbelastung von Fischen in der Elbe vor und nach der Flut Sommer 2002

von  
PD Dr. habil. Steffen Uhlig  
unter Mitarbeit von  
Karin Lochmann

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](http://www.quodata.de)

# Inhalt

1. Einführung .....	3
2. Daten .....	3
3. Modellbeschreibung .....	6
3.1. Analytische Unsicherheit .....	6
3.1.1. Horwitz-Funktion .....	6
3.1.2. Erweiterung der Horwitz-Funktion .....	6
3.1.3. Voruntersuchungen .....	7
3.2. Statistisches Modell .....	16
4. Auswertung .....	18
4.1. Ausreißer .....	18
4.2. Identifizierung unterschiedlicher Teilpopulationen .....	23
4.2.1. Brassen, Schollen und Graubutt in Elbe, Weser und Trave 1989 .....	23
4.2.2. Brassen 1990 .....	29
4.2.3. Brassen 1995 .....	30
4.2.4. Aale 1999 .....	31
4.2.5. Aale und Weißfische 2002 .....	32
4.2.6. Aale 2003 .....	35
5 Vergleich zwischen den Jahren .....	40
5.1 Aale .....	40
5.2. Brassen .....	43
6 Zusammenfassung .....	44
7 Danksagung .....	45

# 1. Einführung

Der vorliegende Bericht stellt die Ergebnisse einer statistischen Analyse von Dioxin- und Furankonzentrationen von insgesamt Fischproben vor. Mittels einer multivariaten Analyse der Kongenerenverteilungen soll ermittelt werden, ob diese einem oder mehreren unterschiedlichen Mustern und ggf. Fangorten zugeordnet werden können. Die besondere Schwierigkeit bei der Durchführung dieser Analyse besteht darin, dass die Ergebnisse nicht nur vom jeweiligen Fangort, sondern auch von individuellen Unterschieden der Fische (z.B. Alter, Geschlecht und Wanderungsverhalten) abhängig sind und zudem analytisch bedingte zufällige und systematische Messabweichungen einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse haben können. Es wird daher die Ausarbeitung eines Modells angestrebt, welches eine Vorhersage der Kongenerenverteilung in Abhängigkeit von individuellen Unterschieden und vom Zeitpunkt des Fangs ermöglicht. Dieses Modell soll auch die analytische Unsicherheit der Ergebnisse berücksichtigen, um zufällig auftretende Effekte von tatsächlich relevanten Effekten unterscheiden zu können. Mit einem solchen Modell lassen sich statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Teilpopulationen und hinsichtlich individueller Unterschiede der Fische erfassen. Auch wird es dadurch ermöglicht festzustellen, ob bzw. inwieweit die im Jahr 2002 gefangenen Fische tatsächlich signifikant stärkerer Schadstoffbelastung ausgesetzt waren und ob inzwischen wieder von einer Normalisierung gesprochen werden kann.

## 2. Daten

Diese statistische Untersuchung basiert auf Daten unterschiedlicher Quellen. Die folgende Tabelle listet die Quellenangaben für alle in der statistischen Analyse verwendeten Proben auf. Dabei handelt es sich um Analysen an Fischen (Aale, Weißfische, Brassen u.a.), die an verschiedenen Orten gefangen wurden. Es liegen Daten aus den Jahren 1989, 1990, 1995, 1999, 2000 und 2003 vor, also sowohl vor als auch nach der großen Elbeflut 2002. Bei 19 der untersuchten Proben handelte es sich um Mischproben (MP), bei den übrigen 74 Proben um Einzelproben (EP).

Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Daten. EP=Einzelprobe, MP=Mischprobe

Bezeichnung im Original- Datensatz	Fischart	Fangort	Fangdatum	Typ
1, 4, 5	Elb-Brasse	Oortkaten	1989	EP
2/3	Elb-Brasse	Oortkaten	1989	MP
1, 2	Elb-Brasse	Moorburger Kühlwasserkanal		MP
1, 2	Graubutt	Travemündung	1989	MP
1, 2, 3	Trave- Brasse	Dassower See	1989	EP
1, 6	Graubutt	Wesermündung bei Bremerhaven	1989	MP
2, 4, 7	Weser- Brassen	hinten Stahlhütte Klöckner, Bremen	1989	EP
1, 2	Elb-Scholle	Elbmündung bei Helgoland	1989	MP
1, 2, 4, 5	Elb-Brasse	Fährmannsand	1989	EP
1, 3, 4	Elb-Brasse	Mühlenberger Loch	1989	EP
1, 4	Elb-Brasse	Altonaer Fischereihafen	1989	EP
2	Elb-Brasse	Altonaer Fischereihafen	1989	MP
n.a.	Brasse	Königstein	1990	MP
n.a.	Brasse	Dresden Pillnitz	1990	MP
n.a.	Brasse	Dresden	1990	MP
n.a.	Brasse	Wittenberge	1990	MP
n.a.	Brasse	Gorleben	1990	MP
n.a.	Brasse	Meißen	1995	MP
n.a.	Brasse	oberhalb Wittenberg	1995	MP
n.a.	Brasse	unterhalb Wittenberge	1995	MP
n.a.	Brasse	Gorleben	1995	MP
n.a.	Brasse	Moorburg	1995	MP
n.a.	Brasse	Mühlenberger Loch	1995	MP

Bezeichnung im Original- Datensatz	Fischart	Fangort	Fangdatum	Typ
n.a.	Brasse	Fährmannsand	1995	MP
n.a.	Brasse	Haseldorfer Binnenelbe	1995	MP
Fisch 10	Brasse	Meißen	1995	EP
Fisch 17	Brasse	Gorleben	1995	EP
Fisch 13	Brasse	Moorburg	1995	EP
Fisch 5	Brasse	Fährmannsand	1995	EP
Fisch 12	Brasse	Gorleben	1995	EP
Fisch 2	Brasse	Moorburg	1995	EP
Lab. 9240	Aal	Rethe/Kattwykhafen	7.6.1999	EP
Lab. 9241	Aal	Rethe/Kattwykhafen	7.6.1999	EP
Lab. 9242	Aal	Rethe/Kattwykhafen	7.6.1999	EP
Lab. 9245	Aal	Rethe/Kattwykhafen	7.6.1999	EP
Lab. 9247	Aal	Rethe/Kattwykhafen	7.6.1999	EP
Lab. 9256	Aal	Rethe/Kattwykhafen	7.6.1999	EP
G1-G24	Aal	Gorleben	19.9.2002	EP
MD1, MD2	Döbel	Meißen	29.10.2002	EP
MA1, MA2	Aland	Meißen	29.10.2002	EP
S1, S3	Aland	Schmilka	27.10.2002	EP
S1 – S6	Aal	Balje-Freiburg Brunsbüttel-Süd-Rede	14.06.2003	EP
C1 – C9	Aal	Höhe Medemsand	13.06.03	EP
H1 – H5	Aal	Elbe, bis LK Grenze	k.A.	EP
LD1 – LD5	Aal	k.A.	24. KW	EP

## 3. Modellbeschreibung

### 3.1. Analytische Unsicherheit

#### 3.1.1. 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  $s_R / M \times 100\%$  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  $\ln$ , hat die Gestalt

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

#### 3.1.2. 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  $j$  ( $j=1, \dots, q$ ) abhängigen Faktor zu ersetzen:

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

oder gleichwertig hierzu

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

wobei  $c_j$  die gemessene Konzentration bei dem  $j$ -ten Kongener bezeichnet.  $\gamma_j$  ist ein vom Kongener  $j$  abhängiger Parameter, der um so größer ist, je größer die analytische Unsicherheit für dieses Kongener ist.  $\sigma_0$  ist eine Konstante, die im Regelfall den Wert 1 annimmt und nur bei besonderen analytischen Schwierigkeiten größer als 1 sein kann. Der Parameter  $\lambda$  beschreibt die Abhängigkeit der analytischen Unsicherheit vom jeweiligen Konzentrationsniveau. Bei  $\lambda=0$  ist die analytische Unsicherheit, ausgedrückt durch die Vergleichstandardabweichung, von der Konzentration unabhängig, während bei  $\lambda=1$  Proportionalität zwischen Vergleichstandardabweichung und Konzentration gegeben ist, d.h. in diesem Falle ist die relative Vergleichstandardabweichung konstant. In der Horwitz-Funktion wird  $\lambda=0,8495$  verwendet. Dies bedeutet, dass die relative Vergleichstandardabweichung mit wachsenden Konzentrationen langsam abnimmt: Vergrößert sich die Konzentration um den Faktor 100, reduziert sich die relative Standardabweichung um den Faktor  $100^{0,8495-1}=0,5$ , d.h. auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes.

Mit  $\sigma_0=1$  erhält man den vom Kongener  $j$  abhängigen Unsicherheitsparameter  $\gamma_j$  aus

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

wobei für  $\sqrt{\text{Var}(c_i)}$  die Vergleichstandardabweichung und für  $E(c_i)$  der Mittelwert der Konzentrationen eingesetzt wird. Dies zeigt, dass der Unsicherheitsparameter  $\gamma_j$  der Vergleichstandardabweichung für den Fall entspricht, dass die Konzentration bei 1 liegt.

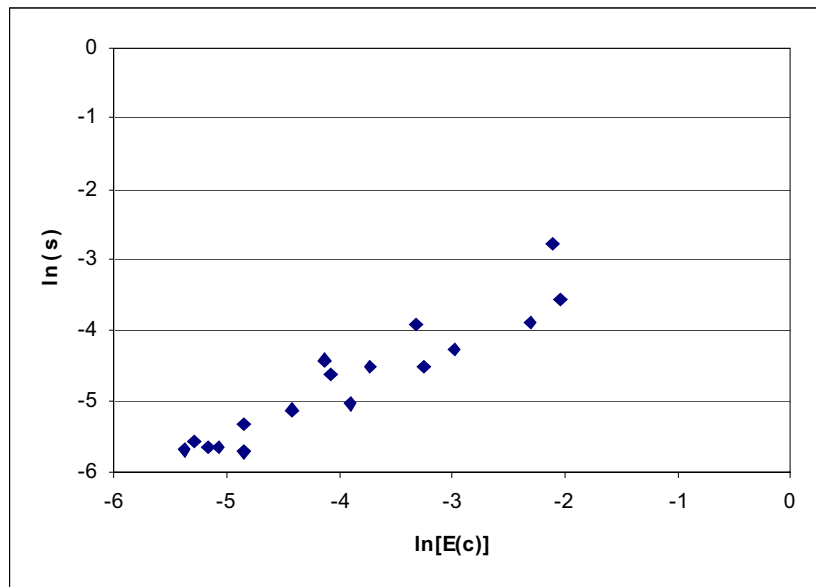
### 3.1.3. Voruntersuchungen

Um den Unsicherheitsparameter  $\gamma_j$  für die verschiedenen Kongenere zu bestimmen, wurden Daten aus zwei Ringversuchen verwendet, in welchem tierische Lebensmittel (Putenfleisch, Lachs, Käse und Milch) auf ihre Schadstoffgehalte untersucht wurden. Da die Lebensmittel sehr unterschiedliche Fettgehalte aufweisen, kann diese Untersuchung gleichzeitig als Test dienen, ob der Unsicherheitsparameter  $\gamma_j$  evtl. vom Fettgehalt abhängen.

### 3.1.3.1. Putenfleisch

In der folgenden Darstellung sind die logarithmierten Vergleichsstandardabweichungen für die Matrix Putenfleisch gegen die logarithmierten Mittelwerte der einzelnen Kongenere in der Maßeinheit [ng/kg] aufgetragen. Diese Darstellung zeigt deutlich den linearen Zusammenhang und bestätigt damit die obige Annahme. Insbesondere ergibt sich bei Durchführung einer Regressionsanalyse für den Parameter  $\lambda$  die Schätzung 0,7253. Dieser Wert bedeutet, dass mit steigenden Konzentrationen von einer deutlich stärkeren Abnahme der relativen Vergleichsstandardabweichung als bei Horwitz ausgegangen werden muss: Vergrößert sich die Konzentration um den Faktor 100, reduziert sich die relative Standardabweichung um den Faktor  $100^{0,7253-1}=0,5$ , d.h. auf 28% des ursprünglichen Wertes.

Abbildung 1: Horwitz-Abhängigkeit der 17 PCDD/PCDF-Kongenere für die Matrix Putenfleisch



Mit  $\lambda=0,85$  ergeben sich – bei Verwendung der Maßeinheit ng/kg – folgende Werte:



Tabelle 2 Übersicht der ermittelten kongenerenspezifischen Unsicherheitsfaktoren  $\gamma_j$  für die Matrix Putenfleisch.  $\gamma_j$  beschreibt die Vergleichstandardabweichung bei einer angenommenen Konzentration von 1 ng/kg.

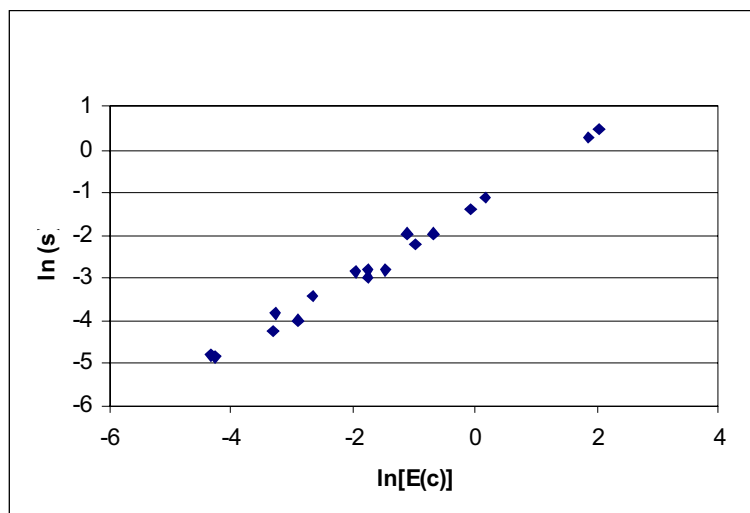
Kongener	Mittelwert	Standardabw.	$\gamma_j$
2,3,7,8-TCDD	0,1	0,021	0,149
1,2,3,7,8-PeDD	0,13	0,028	0,159
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,039	0,011	0,173
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,051	0,014	0,176
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,02	0,0065	0,181
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,036	0,02	0,337
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,12	0,063	0,382
2,3,7,8-TCDF	0,024	0,011	0,262
1,2,3,7,8-PeCDF	0,0078	0,0033	0,204
2,3,4,7,8-PeCDF	0,012	0,0059	0,253
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,0079	0,0049	0,300
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,0062	0,0035	0,263
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,0057	0,0035	0,283
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,005	0,0038	0,343
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,016	0,012	0,403
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,0046	0,0034	0,330
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,017	0,01	0,319

Bemerkenswert ist der Umstand, dass bei TeCDD, PeCDD und HxCDD die analytische Unsicherheit mit Werten unter 0,2 vergleichsweise gering ist, während bei den übrigen Kongeneren deutlich höhere Messabweichungen zu erwarten sind, mit Werten teilweise bis 0,4. Bei diesen Angaben ist allerdings zu berücksichtigen, dass die gemessenen Konzentrationen durchweg unterhalb von 1ng/kg lagen. Die Berechnungen basieren daher auf einer Extrapolation.

### 3.1.3.2. Lachs

Durch Regressionsanalyse ergibt sich für die Matrix Lachs bei Verwendung der Maßeinheit ng/kg Frischgewicht für  $\lambda$  die Schätzung 0,8412. Dieser Wert weicht nicht signifikant von dem von Horwitz ermittelten Wert 0,8495 ab.

Abbildung 2: Horwitz-Abhängigkeit der 17 PCDD/PCDF-Kongenerere für die Matrix Lachs



Mit  $\lambda=0,85$  erhält man folgende Werte für  $\gamma_j$ , die in Abschnitt 4 verwendet werden:

Tabelle 3: Übersicht der ermittelten kongenerenspezifischen Unsicherheitsfaktoren  $\gamma_j$  für die Matrix Lachs.  $\gamma_j$  beschreibt die Vergleichsstandardabweichung bei einer angenommenen Konzentration von 1 ng/kg.

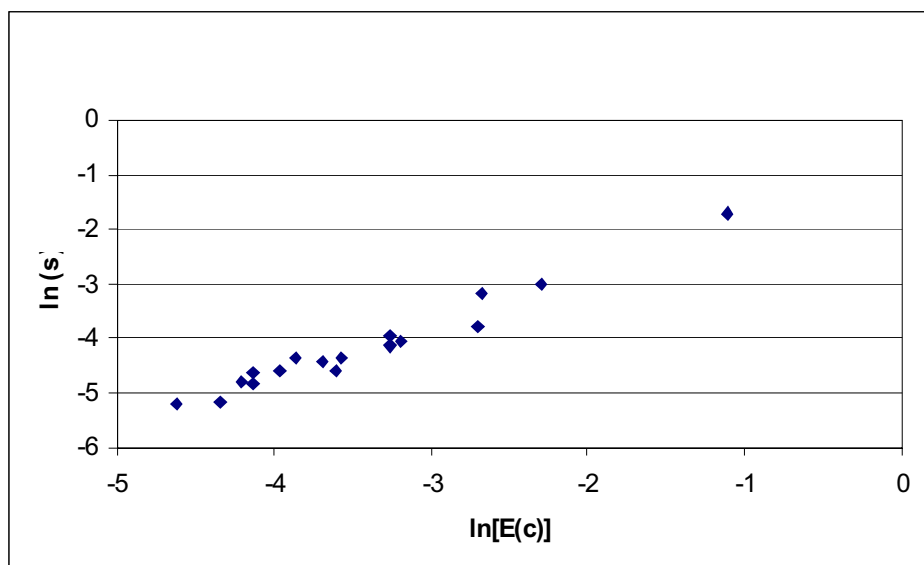
Kongener	Mittelwert	Standardabw.	$\gamma_j$
2,3,7,8-TCDD	0,51	0,14	0,248
1,2,3,7,8-PeCDD	0,93	0,25	0,266
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,055	0,018	0,212
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,38	0,11	0,250
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,037	0,014	0,231
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,14	0,058	0,308
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,33	0,14	0,359
2,3,7,8-TCDF	7,7	1,6	0,282
1,2,3,7,8-PeCDF	1,2	0,33	0,283
2,3,4,7,8-PeCDF	6,4	1,3	0,268
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,17	0,051	0,230
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,23	0,06	0,209
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,17	0,059	0,266
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,014	0,0078	0,294
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,038	0,021	0,338
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,013	0,008	0,321
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,069	0,032	0,311

Die ermittelten Unsicherheitsparameter liegen durchweg im Bereich von 0,21 bis 0,36. Dieses Intervall ist so klein, dass hier auch schon zufallsbedingte Schwankungen verantwortlich sein können. Es ist daher davon auszugehen, dass die kongenerspezifischen Unsicherheiten mehr oder weniger gleich sind. Ein großer Vorteil des Datensatzes besteht darin, dass die gemessenen Konzentrationen ein sehr großen Bereich, von 0,01 ng/kg bis 8 ng/kg, abdecken.

### 3.1.3.3. Käse

Regression ergibt eine Schätzung von 0,9743 für  $\lambda$ . Dieser Wert bedeutet, dass mit steigenden Konzentrationen von einer kaum merklichen Abnahme der relativen Vergleichsstandardabweichung ausgegangen werden muss: Vergrößert sich die Konzentration um den Faktor 100, reduziert sich die relative Standardabweichung um den Faktor  $100^{0,9743-1}=0,89$ , d.h. auf 89% des ursprünglichen Wertes.

Abbildung 3: Horwitz-Abhängigkeit der 17 PCDD/PCDF-Kongenere für die Matrix Käse



Für  $\gamma_j$  ergeben sich mit  $\lambda=0,85$  folgende Werte:

Tabelle 4: Übersicht der ermittelten kongenerenspezifischen Unsicherheitsfaktoren  $\gamma_j$  für die Matrix Käse.  $\gamma_j$  beschreibt die Vergleichsstandardabweichung bei einer angenommenen Konzentration von 1 ng/kg.

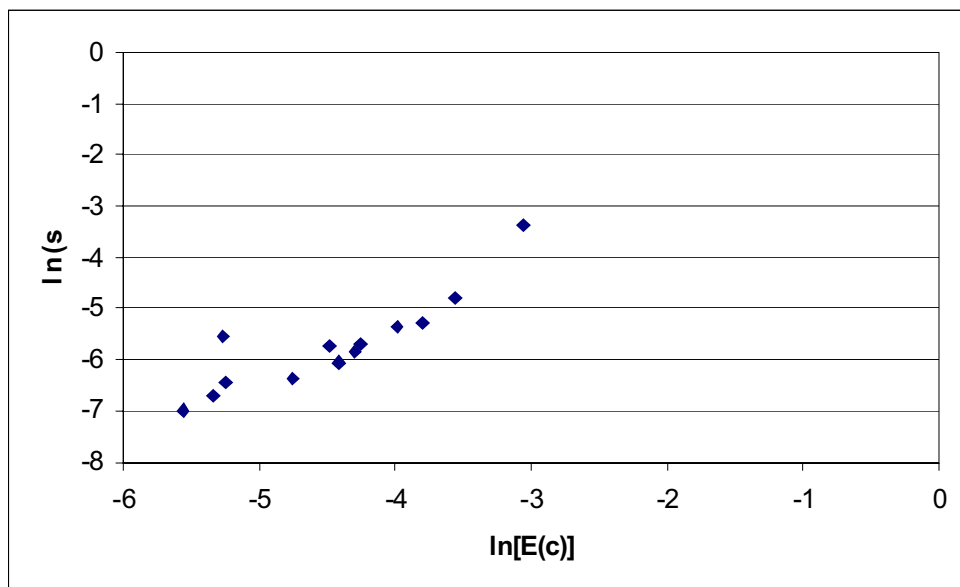
Kongener	Mittelwert	Standardabw.	$\gamma_j$
2,3,7,8-TCDD	0,013	0,0058	0,233
1,2,3,7,8-PeCDD	0,025	0,012	0,276
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,016	0,0078	0,262
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,041	0,017	0,257
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,019	0,01	0,290
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,1	0,049	0,347
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,33	0,18	0,462
2,3,7,8-TCDF	0,021	0,013	0,347
1,2,3,7,8-PeCDF	0,015	0,0082	0,291
2,3,4,7,8-PeCDF	0,067	0,023	0,229
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,038	0,016	0,258
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,027	0,01	0,215
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,028	0,013	0,272
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,0099	0,0056	0,283
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,038	0,019	0,306
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,016	0,0097	0,326
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,069	0,041	0,398

Die ermittelten Unsicherheitsparameter liegen im Bereich von 0,21 bis 0,46. Diese im Vergleich zum Lachs teilweise höheren Werte überraschen deshalb, weil aufgrund des höheren Fettanteils mit geringeren Messabweichungen zu vermuten waren. Allerdings basieren die Angaben wiederum auf einer Extrapolation des Datensatzes, da die gemessenen Konzentrationen unterhalb von 1ng/kg lagen.

#### 3.1.3.4. Kuhmilch

Für die Matrix Kuhmilch erhält man für den Parameter  $\lambda$  den Schätzwert 1,0999. Dieser Wert bedeutet, dass mit steigender Konzentration die relative Vergleichstandardabweichung leicht zunimmt. Allerdings ist diese Zunahme statistisch nicht signifikant, so dass nicht dagegen spricht, dass bei Kuhmilch – ebenso wie bei Käse – im Bereich der betrachteten Konzentrationen die relativen Vergleichstandardabweichungen nahezu konstant sind.

Abbildung 4: Horwitz-Abhängigkeit der PCDD/PCDF-Kongenere für die Matrix Kuhmilch



Mit  $\lambda=0,85$  erhält man für  $\gamma_j$  folgende Werte:

Tabelle 5: Übersicht der ermittelten kongenerensspezifischen Unsicherheitsfaktoren  $\gamma_j$  für die Matrix Kuhmilch.  $\gamma_j$  beschreibt die Vergleichstandardabweichung bei einer angenommenen Konzentration von 1 ng/kg.

Kongener	Mittelwert	Standardabw.	$\gamma_j$
2,3,7,8-TCDD	0,00387	0,000938	1,054
1,2,3,7,8-PeCDD	0,008599	0,001703	0,097
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00479	0,0012	0,112
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,01433	0,0034	0,126
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,00525	0,00158	0,137
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,02246	0,00521	0,131
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,0468	0,03552	0,479
2,3,7,8-TeCDF	0,0052	0,00395	0,345
2,3,4,7,8-PeCDF	0,02833	0,00832	0,172
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,018681	0,004857	0,143
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,01358	0,00286	0,111
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,012125	0,00235	0,100
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01134	0,003243	0,146

Wiederum sind alle gemessenen Konzentrationen deutlich kleiner als 1 ng/kg. Somit basieren die Angaben auch in diesem Falle auf einer Extrapolation. Es ist außerdem festzuhalten, dass der zugrunde liegende Ringversuchs bereit 199x durchgeführt wurde. Dies könnte die sehr hohe analytische Unsicherheit für 2,3,7,8-TCDD plausibel machen, die mit einem Wert von 1,054 wesentlich größer ausfällt als bei den 2002 durchgeführten Ringversuchen zu Lachs, Pute und Käse.

### 3.1.3.5. Fazit

Beim Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Matrices fällt zunächst auf, dass entgegen ursprünglicher Annahmen der Fettgehalt keine große Rolle spielt, obwohl bei den Auswertungen jeweils das Frischgewicht zugrunde gelegt wurde. Weiterhin ist festzuhalten, dass die bei

weitem größte Konzentrationsbereich von dem Ringversuch für die Matrix Lachs abgedeckt wird. Da es sich hierbei außerdem um die einzige untersuchte Fischmatrix handelt, werden für die weiteren Auswertungen die kongenerspezifischen Unsicherheitsparameter anhand der Matrix Lachs festgelegt.

### 3.2. Statistisches Modell

Es wird unterstellt, dass die Konzentrationsmesswerte  $c_{ij}$  bei Analyse  $i=1,\dots,n$  für Kongener  $j=1,\dots,m$  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

$$\sum_i \mu_i = 0$$

Die Parameter  $\mu_i$  und  $\alpha_j$  sind feste, unbekannte Größen, während  $\varepsilon_{ij}$  eine normalverteilte Größe ist mit einer Varianz  $\sigma_{ij}^2$ , die bestimmt ist durch den Erwartungswert von  $Y_{ij}$  und den kongenerspezifischen Unsicherheitsparameter  $\gamma_j$ :

$$\ln \sigma_{ij} = \ln(\sigma_0 \gamma_j) + (\lambda - 1)(\mu_i + \alpha_j)$$

oder äquivalent dazu

$$\sigma_{ij} = \sigma_0 \gamma_j \exp\left[(\lambda - 1)(\mu_i + \alpha_j)\right]$$

Bei der Berechnung dieser Parameter werden – in Ermangelung besser geeigneter Ringversuchsdaten – die aus dem Ringversuch für Lachs ermittelten Ringversuchsdaten verwendet.

Der multiplikative Faktor  $\sigma_0$  bzw. die relative Varianz  $\sigma_0^2$  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  $(\alpha_1, \dots, \alpha_m)$  mit den Konzentrationsniveaus  $(\mu_1, \dots, \mu_m)$ , andererseits die relative Standardabweichung  $\sigma_0$ . Wenn  $\sigma_0$  bei 1 liegt, entsprechen die ermittelten Abweichungen der gemessenen Werte zu den erwarteten Werten genau dem, was man angesichts der vorgegebenen analytischen Unsicherheit erwarten würde. Wenn  $\sigma_0$  größer als 1 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.

Grundlage der Bestimmung der Kongenermuster sowie der Abgrenzung der verschiedenen Teilpopulationen bildet die Likelihood-Funktion, die aus dem oben beschriebenen Modell hergeleitet werden kann. Mit

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

ergibt sich folgende Darstellung für die Log-Likelihood-Funktion:

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

Leitet man diesen Ausdruck nach dem unbekanntem Parameter  $\sigma_0^2$  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

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

Zur Ermittlung der Modellparameter, insbesondere von  $\mu_i$  und  $\alpha_j$ , wird diese Likelihood-Funktion maximiert. Diese Maximierung bildet nicht nur die Grundlage der Schätzung der Konzentrationen der einzelnen Kongenere, sondern auch die Basis des Likelihood-Ratio-Tests, der zur Abgrenzung der Teilpopulationen herangezogen wird.

## 4. Auswertung

Das oben beschriebene statistische Modell wurde eingesetzt, um signifikante Unterschiede oder Gemeinsamkeiten in der Kongenerenverteilung in verschiedenen Teilpopulationen der untersuchten Fische (siehe 2) zu bestimmen. Dabei wurden insbesondere folgende Fragen untersucht:

1. **Fangort:** Lassen sich fangortspezifische Unterschiede feststellen? D.h. lassen sich bei Fischen derselben Art, die in demselben Zeitraum gefangen wurden, Unterschiede feststellen, die auf den Fangort zurückgeführt werden können?
2. **Fischart:** Lassen sich spezies-spezifische Unterschiede feststellen? D.h. lassen sich bei Fischen, die am selben Ort und in demselben Zeitraum gefangen wurden, Unterschiede feststellen, die auf die Spezies zurückgeführt werden können?
3. **Fischcluster:** Lassen sich - unabhängig von Fangort und Fischart – Cluster individueller Fische nachweisen, bei denen statistisch signifikant unterschiedliche Kongenerenprofile vorliegen?
4. **Fangjahr:** Welche Aussagen zum zeitlichen Verlauf der Schadstoffbelastung, insbesondere im Hinblick auf die Jahre vor und nach der Flut, lassen sich aus den Kongerenprofilen ableiten? Insbesondere soll überprüft werden, ob bzw. inwieweit die im Jahr 2002 gefangenen Fische tatsächlich signifikant stärkerer Schadstoffbelastung ausgesetzt waren und ob inzwischen wieder von einer Normalisierung gesprochen werden kann.

### 4.1. Ausreißer

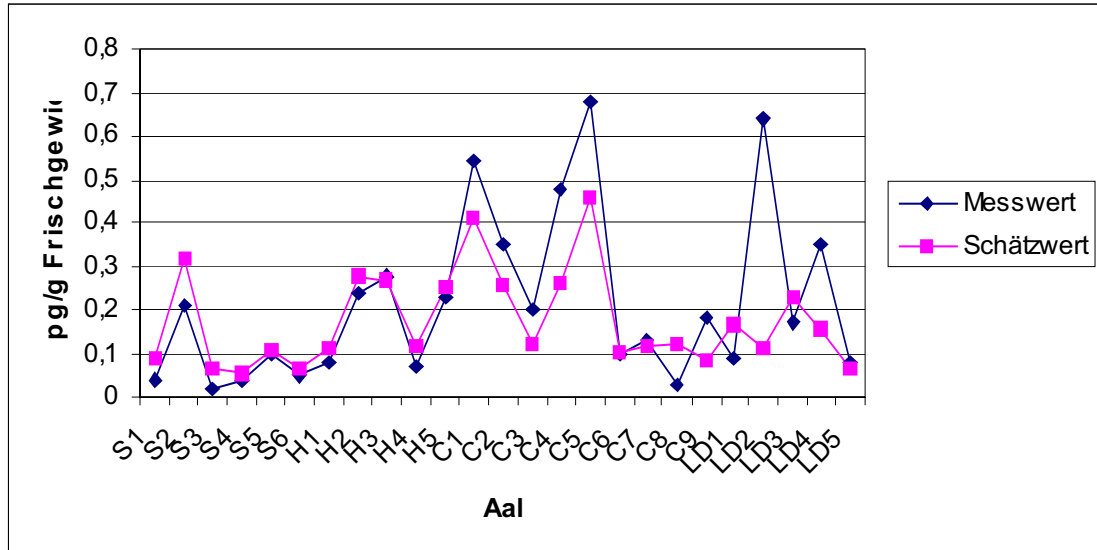
Zunächst wurde das in Abschnitt 3.2 vorgestellte statistische Modell auf die jeweils kompletten Datensätze (siehe Abschnitt 2) angewendet, um potentielle Ausreißer zu identifizieren. Soweit es sich nur um vereinzelte Ausreißerwerte handelt, die nicht für eine gesamte abgrenzbare Teilpopulation charakteristisch sind, sondern nur einzelne Fische betrifft, sollten diese aus den Daten entfernt werden, um eine Charakterisierung der verschiedenen Teilpopulationen zu ermöglichen, welche naturgemäß aus einer ganzen Gruppe verschiedener Fische zusammengesetzt sind. Ausreißer sind in diesem Zusammenhang jedoch keine fehlerhaften, zu eliminierenden Daten, sondern sollten separat betrachtet werden. In der vorliegenden Untersuchung allerdings muss auf diese sehr aufwendige Betrachtung verzichtet werden, bei

der die möglichen Ursachen für die abweichenden Werte behandelt werden müssten. Ein Ausreißer kann die verschiedensten Ursachen haben:

- Analytische Fehler und abweichende Vorgehensweise bei der Probenvorbereitung und Extraktion können u.U. starke Abweichungen bei einzelnen Resultaten zur Folge haben.
- Ausreißerfische haben sich möglicherweise in anderen Flussabschnitten aufgehalten.
- Je nach Alter und Fettgehalt stammt die Schadstoffbelastung aus unterschiedlichen Perioden.
- Individuell unterschiedliches Fressverhalten der Fische könnte ebenfalls eine unterschiedliche Akkumulation einzelner Kongenere verursachen, sofern auch im Fischfutter unterschiedliche Kongenerenmuster vorliegen.

Die Ausreißeridentifizierung erfolgte durch Gegenüberstellung der Messwerte mit den zugehörigen Modellwerten. Dabei zeigte sich, dass einzelne wenige Messwerte die Modell-Anpassung drastisch verschlechtern. Ein Beispiel ist nachfolgend in Abbildung 5 gezeigt.

Abbildung 5: geschätzte und gemessene Konzentration von 1,2,3,7,8-PeCDF für alle Fische aus dem Datensatz „Aale 2003“

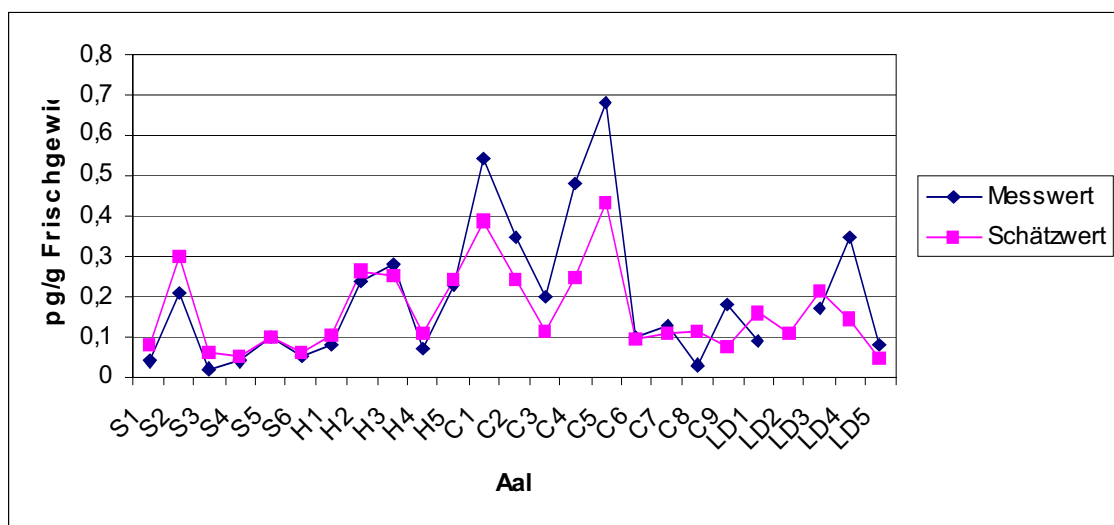


Die mittels des Modells geschätzten Konzentrationen von 1,2,3,7,8-PeCDF stimmen für alle Fische relativ gut mit den gemessenen Werten überein, mit Ausnahme von Fisch LD 2. Dort liegt der Messwert für 1,2,3,7,8-PeCDF um einen Faktor 6 höher als der Schätzwert. Ähnlich große

Abweichungen zeigen sich in diesem Datensatz bei 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (Fisch LD 5), OCDD (Fisch LD 5) und 1,2,3,7,8,9-HxCDF (Fisch S1).

Entfernt man diese vier von insgesamt 425 Messwerten aus dem Datensatz, so ergibt sich eine wesentlich bessere Anpassung. Dies zeigt sich graphisch (siehe Abbildung 6), aber auch darin, dass die relative Varianz  $\sigma_0^2$  näher bei 1 liegt.

Abbildung 6: geschätzte und gemessene Konzentration von 1,2,3,7,8-PeCDF für alle Fische aus dem Ausreißer-bereinigten Datensatz „Aale 2003“



In diesem Beispiel liegt die relative Varianz mit den vier Ausreißerwerten bei 1,76, und ohne diese Werte bei 1,17. Wenn diese relative Varianz tatsächlich nicht größer als 1 ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Abweichungen zwischen Modell und Messwerten in erster Linie durch die analytische Unsicherheit erklärt werden. Bei größeren Werten der relativen Varianz ist entweder von einem größeren analytischen Fehler auszugehen, wie dies speziell bei älteren Analysen nicht auszuschließen ist, oder, was der häufigere Fall sein dürfte, die vorliegende Fischpopulation zerfällt in verschiedene Teilpopulationen mit unterschiedlichen Kongenerenverteilungen.

Die hier vorgestellte Vorgehensweise wurde auch bei den übrigen Datensätzen angewandt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Insgesamt 47 Einzelwerte wurden aus den Daten entfernt, dies entspricht 3% der Gesamtzahl der Messungen.

Wegen der starken Heterogenität der Daten erfolgte bei dem Datensatz „Brassen, Schollen und Graubutt in Elbe, Weser und Trave 1989“ eine Ausreißereliminierung nur bei jenen Teilpopulationen, bei denen bei separater Auswertung eine sehr hohe relative Varianz festgestellt wurde. Dies betrifft die Elb-Brassen, die bei Fährmannsand, Mühlenberger Loch und Altona gefangen wurden.

Wegen der geringen Analysenzahl wurde bei den Brassen 1990 auf eine Ausreißerbereinigung verzichtet.

Die relativen Varianzen zeigen, dass sich durch die Ausreißereliminierung bei den Brassen 1995 sowie bei den Aalen 2003 eine deutliche Verbesserung der Modellanpassung ergibt. Bei den Aalen 1999 wurden keine Ausreißer ermittelt, hier liegt die relative Varianz bereits bei einem sehr niedrigen Wert.

Hingegen ist trotz Eliminierung einer ganzen Reihe von potentiellen Ausreißern bei dem Datensatz „Aale und Weißfische 2002“ keine deutliche Verbesserung der relativen Varianz festzustellen. Dies deutet darauf hin, dass die zugrundeliegende Annahme, wonach bei allen Fischen das gleiche Kongenerenmuster vorliegt, nicht zutrifft.

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse basieren auf den ausreißerbereinigten Daten. Parallel dazu erfolgte eine Auswertung unter Einbeziehung der Ausreißer, um zu ermitteln, inwieweit durch die Eliminierung von Ausreißerwerten eine Verzerrung der Ergebnisse zu befürchten ist. Diese Parallelauswertung ist hier aus Platzgründen nicht bedrückt. Es zeigte sich jedoch, dass aufgrund der Eliminierung der Ausreißer keine wesentlichen Verzerrungen zu befürchten sind.

Tabelle 6: Potentielle Ausreißer

		rel. Varianz $\sigma_0^2$	
		alle Daten	Nach Ausreißereliminierung
Jahresbericht 1989	Fährmannsand 1: OCDD Fährmannsand 2: 1,2,3,4,7,8-HxCDD, OCDF Fährmannsand 4: OCDD, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF Mühlenberger Loch 1: 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD, 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF Mühlenberger Loch 3: 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF Altona 1: OCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, OCDF Altona 2: 1,2,3,6,7,8-HxCDD Altona 3: 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3,281	2,7
Brassen 1990	Keine Ausreißer-Bereinigung (nur wenige Messdaten)	4,716	
Brassen 1995	Meißen MP: 2,3,7,8-TCDD und 2,3,7,8-TCDF Gorleben F12: OCDD und OCDF	1,83	0,961
Aale 1999	Keine Ausreißer	1,019	----
Aale + Weißfische 2002	G2: 2,3,7,8-TCDD G11: 1,2,3,6,7,8-HxCDF MA1: 2,3,7,8-TCDF und 1,2,3,7,8-PCDF MA2: OCDD, 2,3,7,8-TCDF und 1,2,3,7,8-PCDF MD1: 2,3,7,8-TCDF und 1,2,3,7,8-PCDF MD2: OCDD, 2,3,7,8-TCDF und 1,2,3,7,8-PCDF S1: 2,3,7,8-TCDF und 1,2,3,7,8-PCDF S2: 2,3,7,8-TCDF und 1,2,3,7,8-PCDF S3: 2,3,7,8-TCDF und 1,2,3,7,8-PCDF	3,57	3,496
Aale 2003	LD2: 1,2,3,7,8-PeCDF	1,76	1,17

	LD5: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD und OCDD S1:1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		
--	---	--	--

## **4.2. Identifizierung unterschiedlicher Teilpopulationen**

Im folgenden erfolgt für die oben vorgestellten Datensätze eine Abgrenzung verschiedener Teilpopulationen, die sich hinsichtlich ihres Kongenerenmusters statistisch signifikant unterscheiden. Die Überprüfung erfolgte mit dem Likelihood-Ratio-Test. Die Kongenerenprofile der signifikant unterschiedlichen Teilpopulationen finden sich in diesem Abschnitt.

### **4.2.1. Brassens, Schollen und Graubutt in Elbe, Weser und Trave 1989**

Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die relative Varianz und den zugehörigen Log-Likelihood-Wert für verschiedene Teilpopulationen. Die Aufstellung zeigt sehr deutlich, dass die relative Varianz um so größer ist, je komplexer zusammengesetzt die betrachtete Population ist: Bei Einbeziehung aller Daten liegt der Wert bei 2,726. Er reduziert sich auf 2,393, wenn nur noch die Elb-Fische betrachtet werden, und er sinkt weiter ab auf 1,545, wenn nur noch die Elb-Brassen die betrachtete Population darstellen. Auch die Population der Elb-Brassen ist hinsichtlich der Kongenerenverteilung nicht als homogen aufzufassen. So ergibt sich bei Auftrennung nach Fangorten - mit Ausnahme der Elb-Brassen im Mühlenberger Loch - für jede der betrachteten Teilpopulationen eine relative Varianz unter 1. Analog gilt dies auch für die Elb-Schollen sowie für die Fische in Trave und Weser.

Tabelle 7: Übersicht über verschiedene Teilpopulationen der 1989 gefangenen Fische

Art	Fangort	Relative Varianz $\sigma_0^2$	Log-Likelihood
alle Daten nach Ausreißereliminierung bei Fährmannsand, Mühlenberger Loch, Altonaer Fischereihafen	Alle	2,726	-299,293
Brassen, Schollen	Elbe	2,393	-156,605
Brassen	Elbe	1,545	-74,558
Schollen	Elbe	0,048	38,206
Brassen	Moorburg	0,387	4,476
Brassen	Oortkaten	0,774	-7,409
Brassen	Moorburg und Oortkaten	0,812	-16,853
Brassen	Fährmannsand	0,7	10,474
Brassen	Mühlenberger Loch	2,488	-15,336
Brassen	Altona	0,435	20,67
Brassen, Graubutt	Trave	0,881	-14,784
Brassen	Trave	0,638	-2,344
Graubutt	Trave	0,758	-1,982
Brassen, Graubutt	Weser	1,386	-36,604
Brassen	Weser	0,257	22,412
Graubutt	Weser	0,214	12,139

Bis auf wenige Ausnahmen unterscheiden sich die in der obigen Tabelle aufgelisteten Teilpopulationen statistisch signifikant. So ist auch festzustellen, dass die Brassen in Elbe, Weser und Trave jeweils statistisch signifikant unterschiedliche Kongenerenmuster aufweisen. Unterschiede liegen jedoch nicht nur bei unterschiedlichen Flüssen vor, sondern auch bei unterschiedlichen Fangorten. Dies gilt insbesondere für die in der Elbe gefangenen Brassen. Nur die bei Moorburg und Oortkaten gefangenen Brassen unterscheiden sich nicht signifikant. Bei den Brassen aus dem Mühlenberger Loch errechnet sich auch nach Ausreißereliminierung eine im Vergleich zu den anderen Fangorten sehr hohe relative Varianz von 2,488. Betrachtet man nur die zweite und die dritte Probe vom Mühlenberger Loch, erhält man eine relative



Varianz von 0,866. Das lässt darauf schließen, dass die erste Probe eine andere Kongenerenstruktur aufweist als die zweite und die dritte.

Unterschiede lassen sich auch bei den verschiedenen Fischarten feststellen, wenn man einmal von Graubutt und Brassen in der Trave absieht. Diese Unterschiede könnten allerdings zumindest teilweise auch auf die verschiedenen Fangorte zurückzuführen sein.

Die folgenden Abbildungen zeigen die ermittelten Kongenerenmuster für die verschiedenen Teilpopulationen (blauer, gepunkteter Linienzug) sowie zum Vergleich das Kongenerenmuster der Gesamtpopulation aller Arten und Flüsse (roter, durchgezogener Linienzug). Beispielsweise zeichnen sich Brassen bei Moorburg und Oortkaten (Abbildung 7) durch relativ geringe Abweichungen vom jeweiligen Kongenerenmittelwert der Gesamtpopulation aus. Im Mühlenberger Loch (Abbildung 8) weisen TCDD und 2,3,7,8-TeCDF vergleichsweise hohe Werte auf, bei Fährmannsand (Abbildung 9) liegen die Furane insgesamt auf vergleichsweise hohem Niveau. Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Brassen bei Altona (Abbildung 10). Charakteristisch für die Elbschollen (Abbildung 11) sind vergleichsweise hohe Werte bei OCDD, während die übrigen Kongenere in sehr geringen Konzentrationen vorliegen. In der Trave (Abbildung 12) ist für Brassen und Graubutt das Kongenerenmuster dem der Gesamtpopulation sehr ähnlich, während in der Weser deutliche Abweichungen festzustellen sind. So liegt z.B. bei den Brassen (Abbildung 13) die 2,3,7,8-TeCDF-sehr hoch, beim Graubutt (Abbildung 14) hingegen sehr niedrig.

Abbildung 7: Elb-Brassen bei Moorburg und Oortkaten 1989

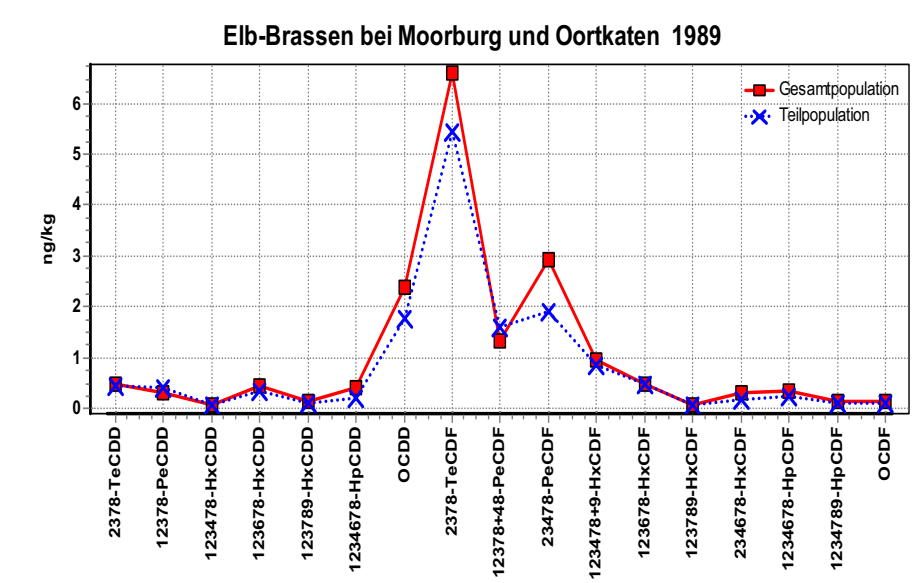


Abbildung 8: Elb-Brassen im Mühlenberger Loch 1989

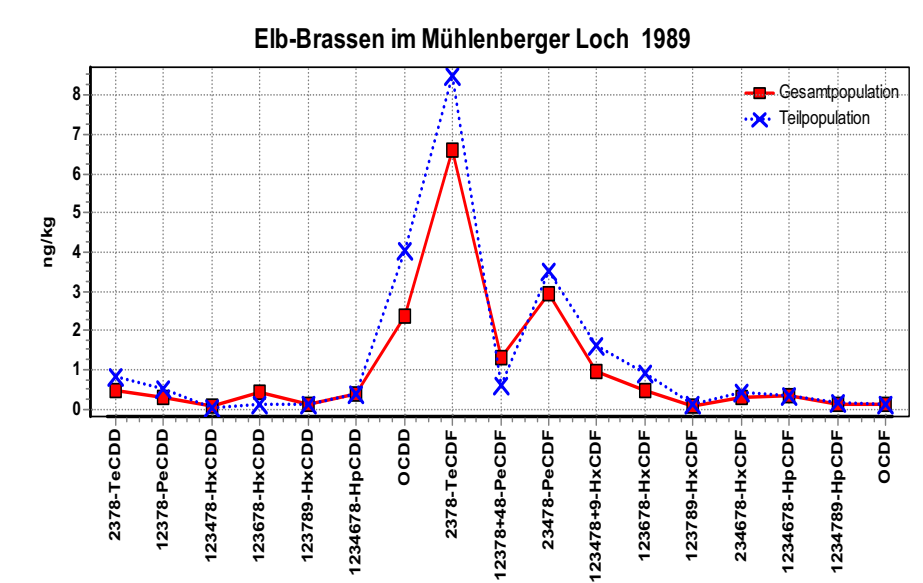


Abbildung 9: Elb-Brassen bei Fährmannsand 1989

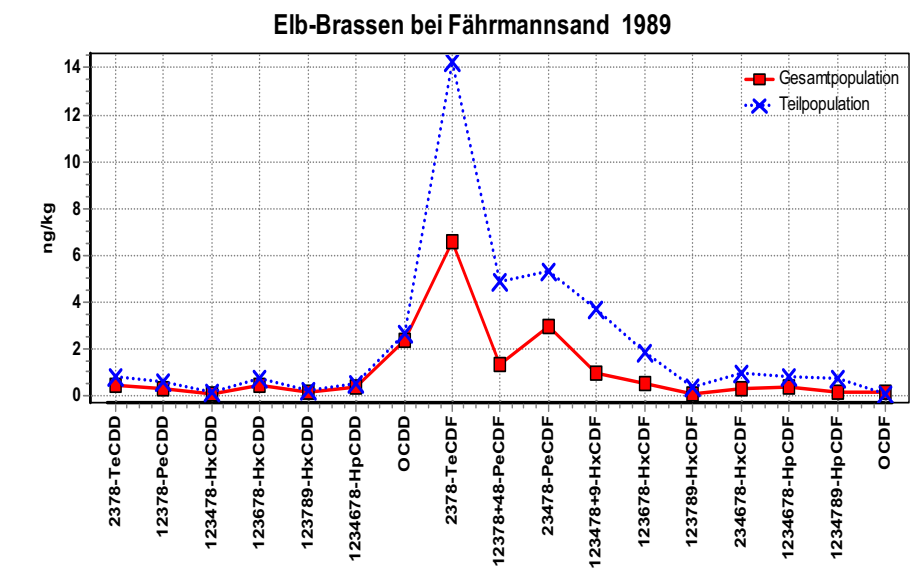


Abbildung 10: Elb-Brassen bei Altona 1989

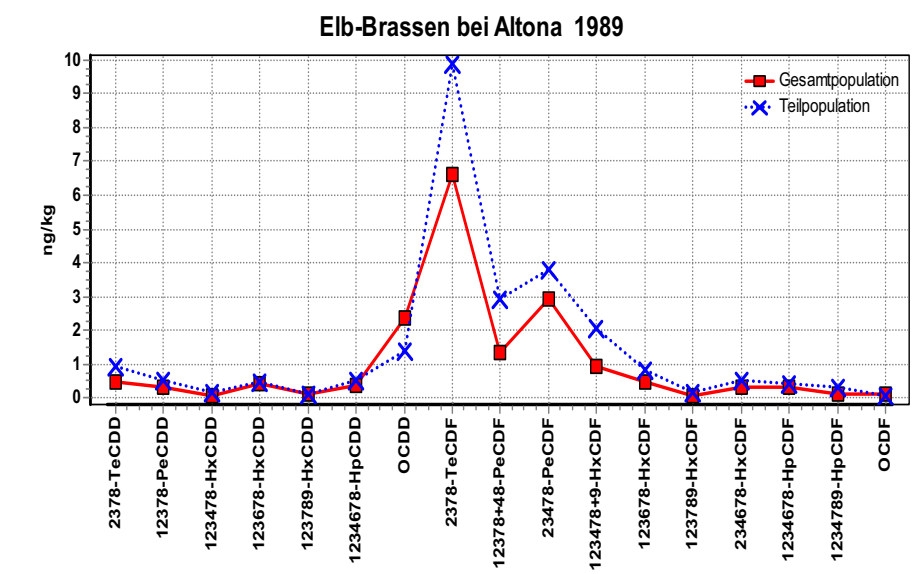


Abbildung 11: Elb-Schollen 1989

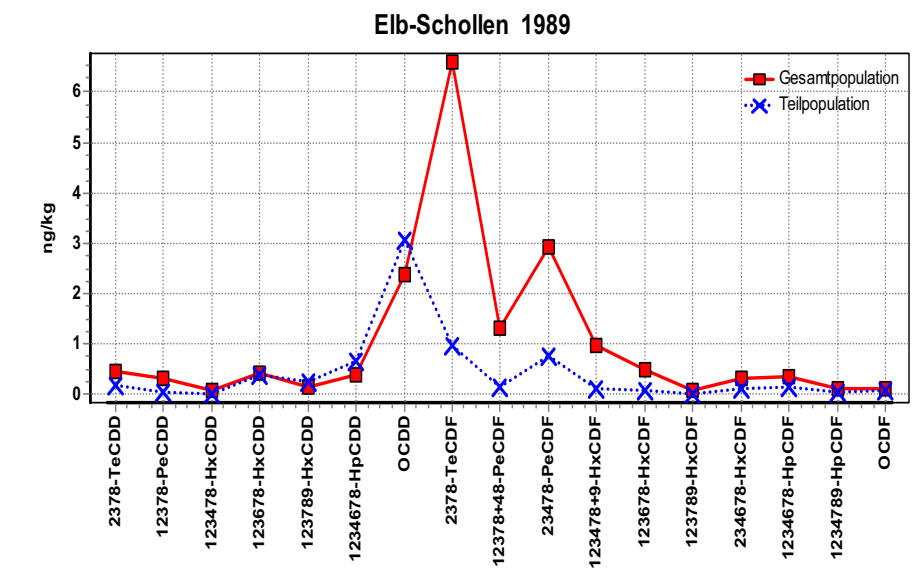


Abbildung 12: Brassen und Graubutt in der Trave 1989

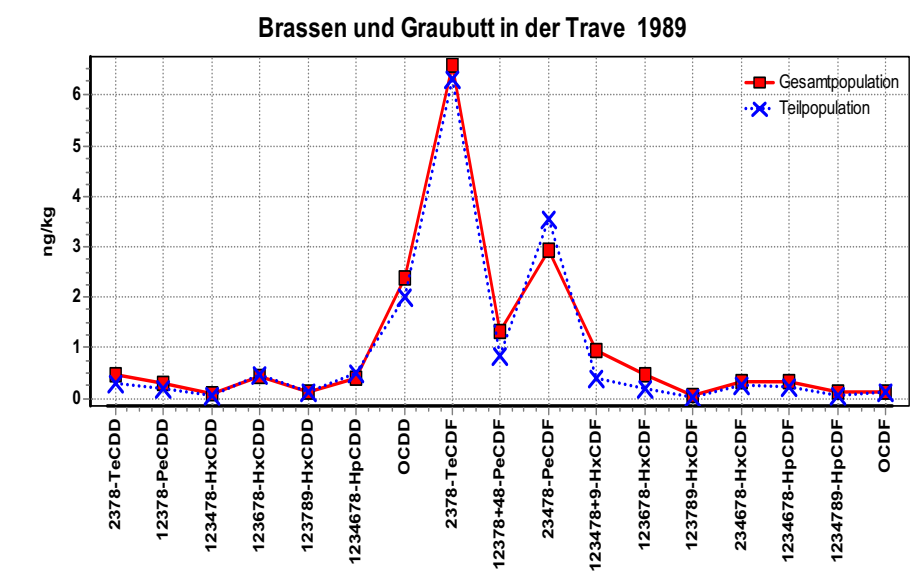


Abbildung 13: Brassen in der Weser 1989

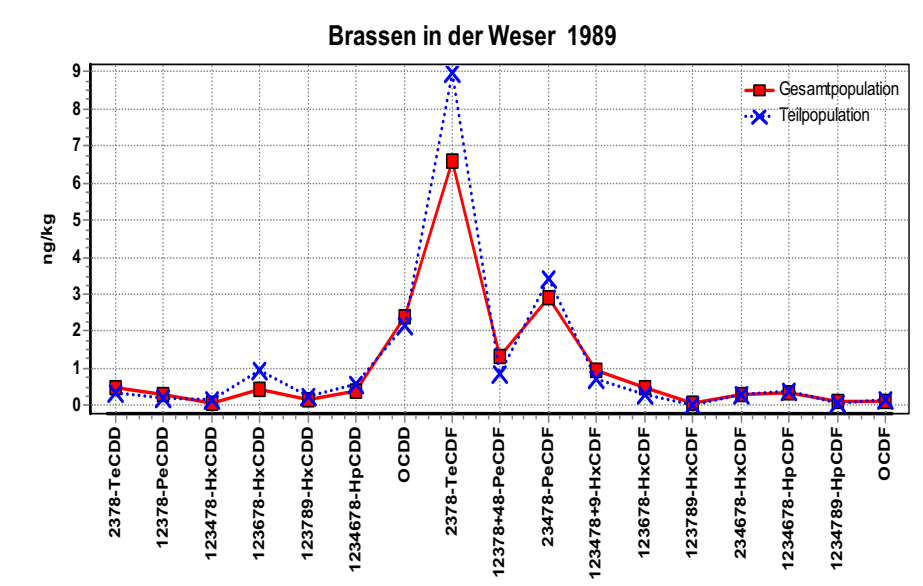
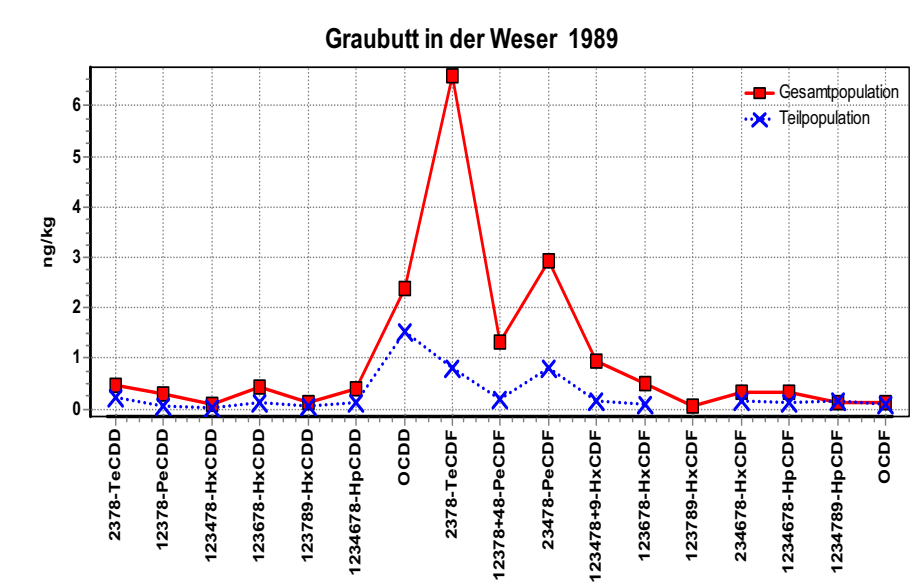


Abbildung 14: Graubutt in der Weser 1989

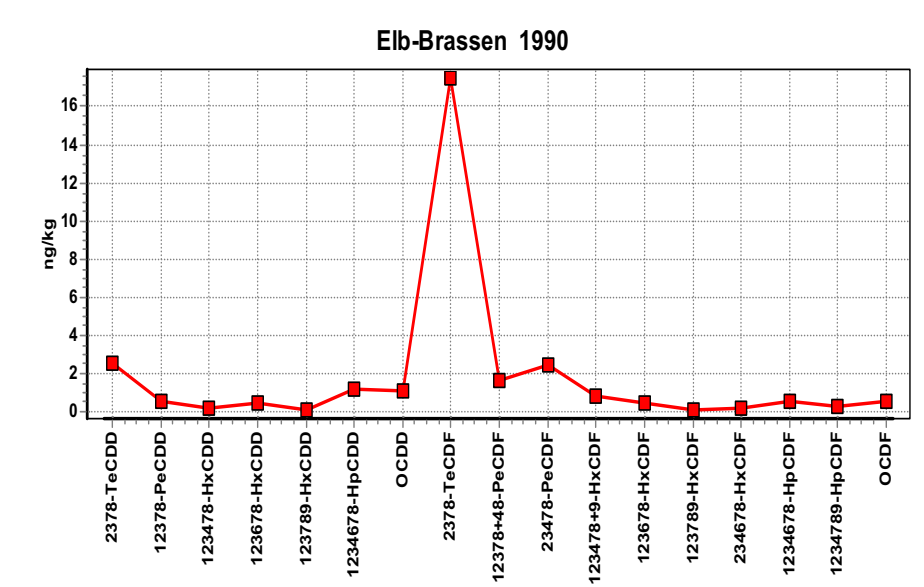


#### 4.2.2. Brassen 1990

Bei den 1990 gefangenen Elb-Brassen wurden nur fünf Mischproben analysiert, so dass eine Aufteilung in Teilpopulationen mit statistisch signifikanten Unterschieden im Kongenerenprofil

nicht sinnvoll ist. Abbildung 15 zeigt das über alle Proben gemittelte Kongenerenprofil, wobei zur Mittelung die Maximum-Likelihood-Methode verwendet wurde. Die Anpassung des Modells an die Messwerte ist mit einer relativen Varianz von 4,716 allerdings nicht befriedigend. Vor allem bei Dresden-Pillnitz – mit einem sehr hohen TCDD-Wert - und zum Teil auch bei Wittenberge – mit auffälligen Hexa-Furan-Konzentrationen - ergeben sich deutliche Abweichungen zwischen den geschätzten und den gemessenen Werten (hier nicht dargestellt). Allen Proben gemeinsam ist der sehr hohe Wert für 2,3,7,8-TeCDF.

Abbildung 15: Kongenerenprofil der Elb-Brassen 1990



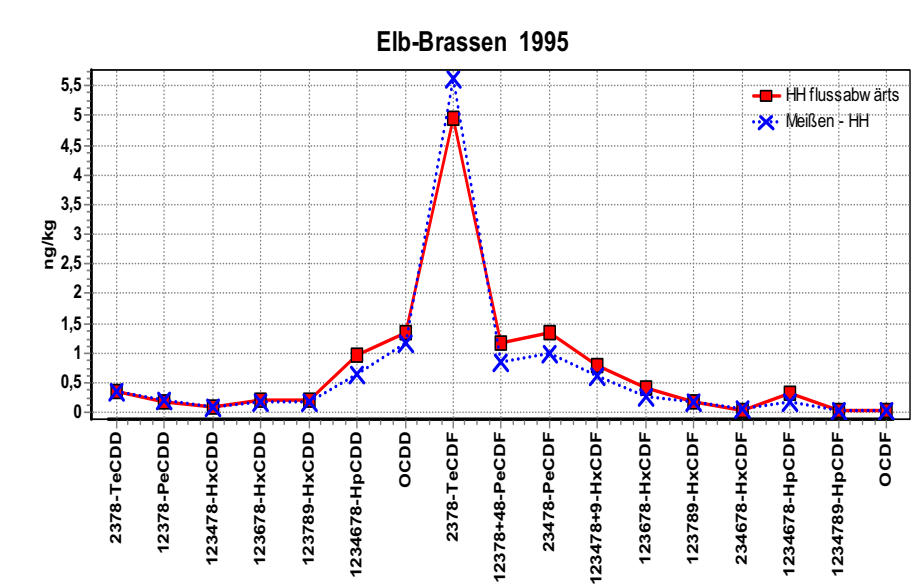
### 4.2.3. Brassen 1995

Betrachtet man die Gesamtheit aller Fische, ergibt sich für das zugehörige Modell nach Eliminierung der Ausreißer mit einer relativen Varianz von 0,961 und dem Log-Likelihood-Wert von -6,201 eine befriedigende Anpassung an die Daten. Gleichwohl wird überprüft, ob sich der Datensatz in Teilpopulationen zerlegen lässt. Hierzu wird bei jeweils benachbarten Fangorten geprüft, ob Unterschiede im Kongenerenprofil vorliegen. Dabei zeigt sich nur zwischen den Fangorten Moorburg/Mühlenberger Loch und Fähmannsand ein signifikanter Unterschied, so dass sich die Fische entsprechend ihres Fangortes in zwei Gruppen einteilen lassen:

	Fangorte	relative Varianz	Log-Likelihood
Gruppe 1	Meißen, Wittenberg, Wittenberge, Gorleben, Moorbург, Mühlenberger Loch	1,114	-5,477
Gruppe 2	Haseldorf, Fährmannsand	0,204	26,875

Der Unterschied zwischen beiden Gruppen ist statistisch signifikant, obgleich die Abweichungen nicht allzu groß sind (Abbildung 16). Dies lässt darauf schließen, dass 1995 vergleichsweise homogene Kontaminationsverhältnisse in der Elbe, unabhängig vom Fangort, bestanden.

Abbildung 16: Elb-Brassen 1995, Meißen-HH und HH flussabwärts

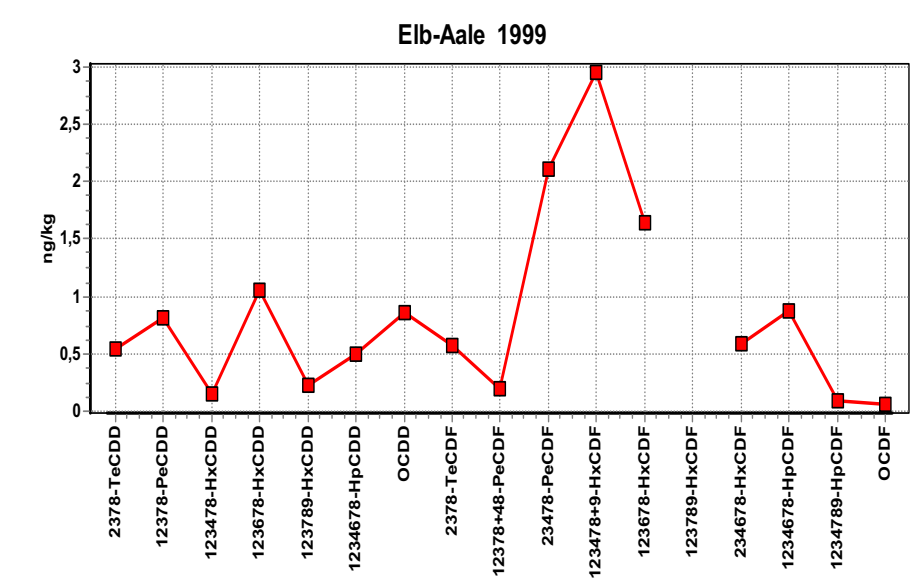


#### 4.2.4. Aale 1999

Die 1999 gefangenen Elb-Aale wurden alle am gleichen Ort (Rethe/Kattwykhafen) gefangen. Da es sich nur um 6 Fische handelt, wurde auf eine Aufteilung in Teilpopulationen verzichtet, zumal die relative Fehlervarianz bei 1 liegt und keine auffälligen Abweichungen einzelner Fische festgestellt werden können. Das Kongenerenprofil ist in Abbildung 17 dargestellt. Bei 1,2,3,7,8,9-HxCDF wurde bei keiner der Proben ein Messwert oberhalb der Bestimmungsgrenze

ermittelt. Nur bei 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8+9-HxCDF sowie 1,2,3,6,7,8 HxCDF wurden deutlich über 1 ng/kg liegende Messwerte festgestellt.

Abbildung 17: Aale 1999



#### 4.2.5. Aale und Weißfische 2002

Unterstellt man, dass alle Aale und Weißfische das gleiche Kongenerenmuster aufweisen, ergibt sich für die Daten des Jahres 2002 auch nach Eliminierung der Ausreißer eine relative Varianz von 3,5. Dieser sehr hohe Wert ist ein deutlicher Indikator davor, dass der Population zumindest zwei sehr unterschiedliche Teilpopulationen zugrunde liegen.

In einem schrittweisen Verfahren wurde hierzu überprüft, welche Fische bezüglich ihres relativen Kongenerenprofils „zusammenpassen“: Die bei Schmilka und Meißen gefangenen Alande zeigen keine signifikanten Unterschiede in ihrem Profil, so dass sie zu einer Gruppe zusammengefasst werden können. Vergleicht man nun die verschiedenen Fischarten – Aland (beide Fangorte), Döbel und Aal (jeweils nur ein Fangort) – so findet man signifikante Unterschiede zwischen Aal und Aland sowie Aal und Döbel, jedoch nicht zwischen Döbel und Aland.

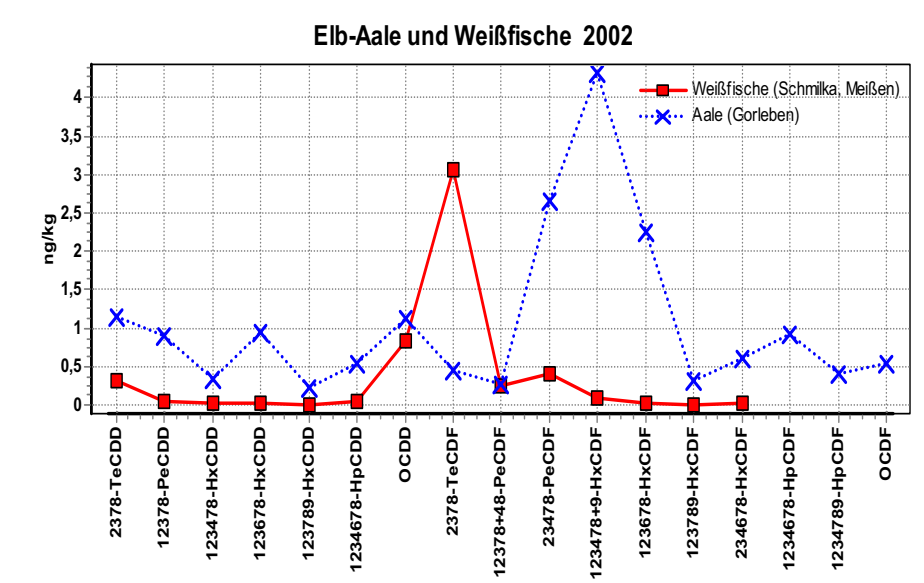


Tabelle 25: Übersicht über verschiedene Teilpopulationen der 2002 gefangenen Aale und Weißfische

Art	Fangort	Anzahl Modellparameter	Relative Varianz $\sigma_0^2$	Log-Likelihood
alle Daten	Alle	31+(17-1)	3,496	-437,190
Aale	Gorleben	24+(17-1)	0,931	-130,201
Döbel	Meißen	2+(14-1)	0,658	-3,149
Aland	Meißen, Schmilka	5+(17-1)	0,189	37,709
Aland	Meißen	2+(14-1)	0,164	14,973
Aland	Schmilka	3+(17-1)	0,116	26,582
Döbel, Aland	Meißen	4+(14-1)	0,479	8,685
Döbel, Aland	Meißen, Schmilka	7+(17-1)	0,405	21,328

Damit liegt es nahe, die Gesamtpopulation in zwei Teilpopulationen zu zerlegen, in die Gruppe der 24 bei Gorleben gefangenen Aale einerseits und in die Gruppe der 7 in Sachsen gefangenen Döbel und Alande andererseits. Die Kongenerenprofile dieser beiden Gruppen sind nachfolgend abgebildet. Die beiden Hepta-Furane sowie OCDF lagen bei den Weißfischen unter der Bestimmungsgrenze.

Abbildung 18: Aale und Weißfische in der Elbe 2002



Offenbar liegen erhebliche Unterschiede im Kongenerenmuster der Aale einerseits und bei Aland und Döbel andererseits vor. So dominieren bei den Aalen ebenso wie bei den Messungen des Jahres 1999 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8+9-HxCDF sowie 1,2,3,6,7,8 HxCDF, während bei den standorttreuen Weißfischen nur 2,3,7,8-TeCDF höhere Werte aufweist. Diese Unterschiede können teilweise durch den Fangort bedingt sein, wobei jedoch zu beachten ist, dass bei dem Wanderfisch Aal keine klare Zuordnung des Kongenerenmusters zum Fangort möglich sein sollte.

Mittels Clusteranalyse wird nun überprüft, ob die 24 Aale als homogene Population aufgefasst werden können. Dazu werden die Aale unter Anwendung des k-mean-Algorithmus so in zwei Gruppen aufgeteilt, dass die Summe der Log-Likelihood-Werte maximal wird. Mit einem LR-Test wird überprüft, ob sich die Kongenerenprofile der beiden Gruppen signifikant unterscheiden. Für die Bestimmung des kritischen Wertes wird wieder eine Bonferroni-Korrektur des Signifikanzniveaus vorgenommen. Dieses Verfahren wird dann für die ermittelten Teilpopulationen wiederholt. Ergebnis dieser Vorgehensweise sind drei Gruppen von Aalen gemäß Tabelle 34 mit signifikant unterschiedlicher Kongenerenstruktur

Tabelle 34: Signifikant unterschiedliche Teilpopulationen der 2002 gefangenen Aale

Gruppe	Daten	Mittlerer Fettgehalt (%)	Mittlerer WHO-TEQ (<NG=1*NG)	Relative Varianz	Log-Likelihood
Gruppe 1	G1-G3, G10, G11, G14-G16, G19-G21, G23, G24	31,6	5,58	0,461	10,655
Gruppe 2	G5, G6, G12, G13, G17, G22	32,2	5,64	0,156	49,846
Gruppe 3	G4, G7-G9, G18	31,6	2,40	0,242	8,988

Auf eine Darstellung der jeweiligen Kongenerenverteilung wird hier verzichtet. Es soll nur erwähnt werden, dass die zu Gruppe 3 gehörigen Individuen dadurch auffallen, dass bei ihnen der relative Anteil von 2,3,7,8-Tetra-CDD am jeweiligen TEQ höher ist als bei den übrigen Fischen, jedoch mit 2,4 ng/kg der TEQ deutlich niedriger ist. Bei Gruppe 2 liegen die TEQ-Anteile sowohl von 1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF als auch von 1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF höher, von 1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD hingegen niedriger als bei den übrigen Teilpopulationen. Auffällig ist auch der Umstand, dass in Gruppe 2 und 3 die relativen Varianz mit Werten von 0,156 bzw. 0,242 sehr niedrig sind, d.h. die individuellen Abweichungen der relativen Konzentrationen sind deutlich geringer, als es die analytische Unsicherheit erwarten lässt.

Schließlich sollte erwähnt werden, dass keine deutliche Abhängigkeit der individuellen TEQ-Werte vom Fettgehalt feststellbar ist.

#### 4.2.6. Aale 2003

Um signifikant unterschiedliche Teilpopulationen der 2003 gefangenen Aale voneinander abgrenzen zu können, werden zunächst die in benachbarten Orten gefangenen Aale hinsichtlich ihrer Kongenerenpopulation verglichen.

Tabelle 13: Übersicht über verschiedene Teilpopulationen der 2003 gefangenen Aale

Daten	Fangort	Anzahl Modellparameter	Relative Varianz $\sigma_0^2$	Log-Likelihood
alle Daten ohne Ausreißer bei S1, LD2, LD5	Alle	25+(17-1)	1,17	-138,566
S1-S6	Stade	6+(17-1)	0,534	-4,318
H1-H5	Harburg	5+(17-1)	0,907	-15,341
C1-C9	Cuxhaven	9+(17-1)	0,83	-26,160
LD1-LD5	Lüchow-Dannenberg	5+(17-1)	1,02	-12,807

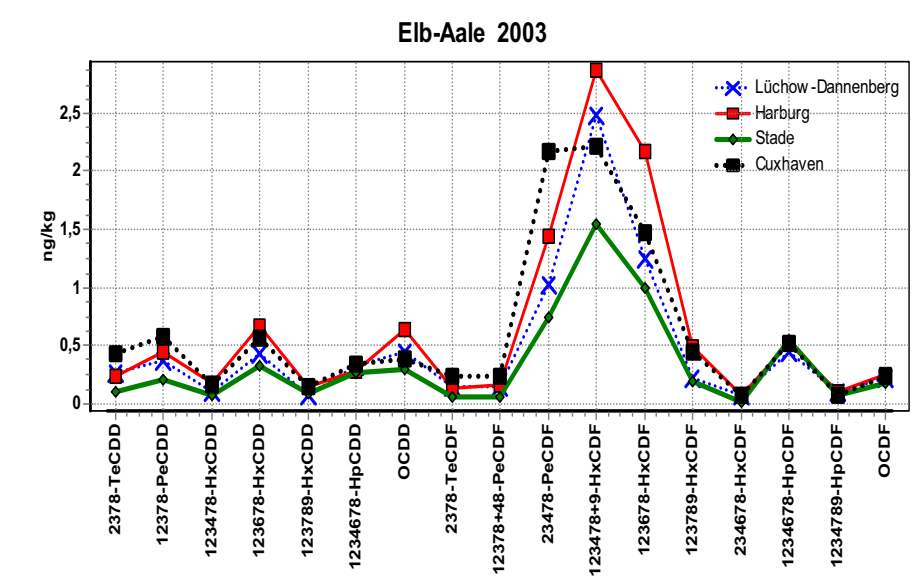
Die relativen Varianzen für die einzelnen Fangorte sind durchweg kleiner als für das Gesamtmodell. Allerdings sind die Unterschiede kleiner, als dies z.B. bei den statistischen Analysen der Brassendaten der Fall war. Ob diese Unterschiede signifikant sind, wird durch LR-Tests überprüft. Dabei wird die Differenz zwischen der Summe der Log-Likelihood-Werte der Teilpopulationen und dem Log-Likelihood-Wert des Gesamtmodells betrachtet. Der Prüfwert ist das Zweifache dieser Differenz. Es zeigt sich, dass bei den bei Harburg bzw. Lüchow-Dannenberg gefangenen Aalen keine signifikanten Unterschiede des Kongenerenprofils vorliegen. Hingegen lassen sich sowohl beim Vergleich von Harburg und Stade einerseits und beim Vergleich von Stade und Cuxhaven andererseits signifikante Unterschiede nachweisen. Somit lassen sich drei Teilpopulationen abgrenzen:

- Lüchow-Dannenberg / Harburg
- Stade
- Cuxhaven

Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass zwar tatsächlich fangortspezifische Unterschiede in der Kongenerenstruktur der Aale festgestellt werden können, diese jedoch vergleichsweise gering sind. Letzteres ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass bei den Aale als Wanderfischen eine Mischung verschiedener ortsbezogener Belastungsmuster vorliegt. Eine solche Mischung sollte generell weniger Unterschiede aufweisen als zum Beispiel die Kongenerenverteilung in den Sedimenten.

Die Kongenerenprofile der Teilpopulationen (unter separater Betrachtung von Lüchow-Dannenberg und Harburg) sind in Abbildung 19 zusammengestellt:

Abbildung 19: Elb-Aale 2003



Es fällt auf, dass die Konzentrationen bei Lüchow-Dannenberg und Harburg ähnlich sind. Bei Stade sind die Konzentrationen deutlich kleiner. Besonders der Wert für 1,2,3,7,8,9-HxCDF ist bei Stade relativ niedrig. Bei Cuxhaven dagegen sind die meisten Werte wieder wesentlich größer. Auffällig bei Cuxhaven ist insbesondere die sehr hohe Konzentration von 2,3,4,7,8-PeCDF.

Wie bei den Aalen 2002 wird auch hier eine Clusteranalyse mittels k-mean-Algorithmus durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass die Aale in drei Gruppen mit signifikant unterschiedlichen Kongenerenprofilen eingeteilt werden können:

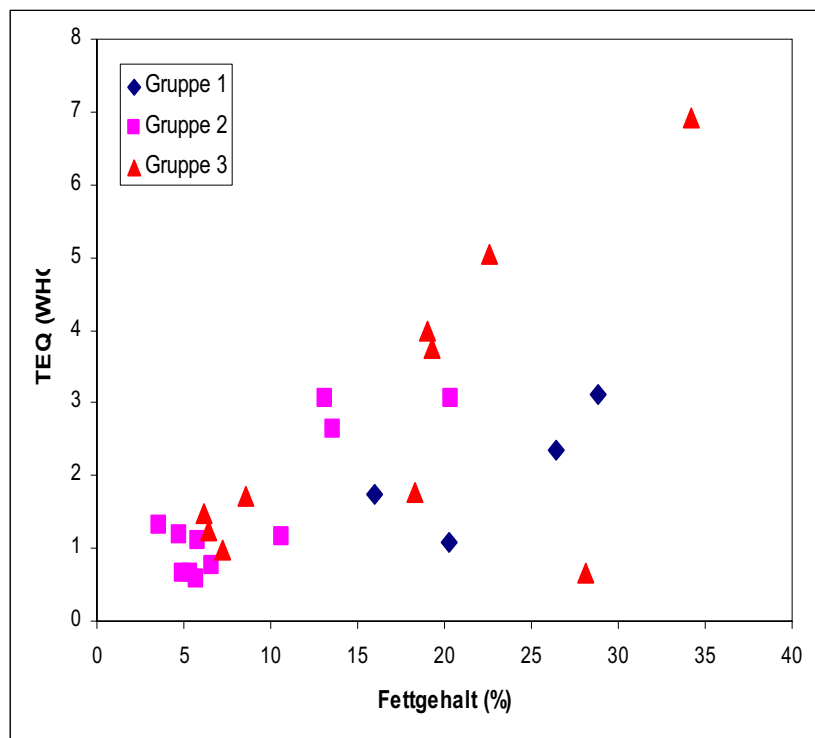
Tabelle 23: Einteilung der 2003 gefangenen Aale in drei Gruppen

Gruppe	Daten	Mittlere Länge (cm)	Mittlerer Fettgehalt (%)	Mittlerer WHO-TEQ (<NG=1*NG)	Relative Varianz	Log-Likelihood
Gruppe 1	S2 H1 LD1 LD3	57	22,9	2,1	0,513	6,9
Gruppe 2	S1 S3-S6 H2-H5 C6 C8	41,68	8,6	1,5	0,677	-24,891

	C6 C8						
Gruppe 3	C1-C5 C7 C9 LD2 LD4 LD5	43,1	16,7	2,8	0,596	9,182	

Gruppe 1 besteht aus älteren Aalen unterschiedlicher Fangorte, die einen sehr hohen Fettgehalt in Kombination mit moderaten Schadstoffbelastungen aufweisen. Gruppe 2 besteht hauptsächlich aus in Stade und Harburg gefangenen Aalen, die niedrige Fettgehalte und niedrige Schadstoffwerte auf, während bei Gruppe 3 starke Schwankungen sowohl der Fettgehalte als auch der Schadstoffbelastungen festzustellen sind. Gruppe 3 besteht hauptsächlich aus Cuxhavener Aalen, jedoch auch einigen Aalen aus Lüchow-Dannenberg. Diese Zusammenhänge sind auch anhand von Abbildung 20 ablesbar.

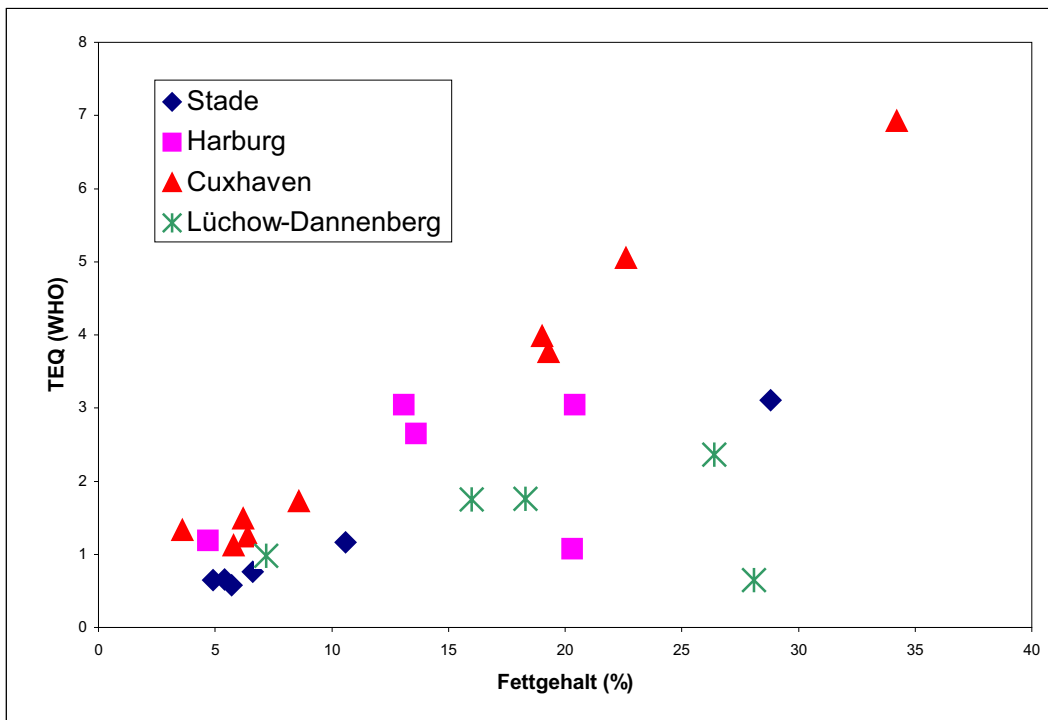
Abbildung 20: TEQ gegen Fettgehalt - Markierung nach Gruppenzugehörigkeit



Trägt man im gleichen Streudiagramm die zugehörigen Fangorte auf, fällt für die Aale, die in Cuxhaven bzw. Stade gefangen wurden, ein starker linearer Zusammenhang zwischen

Fettgehalt und TEQ auf (Abbildung 21). Für die weiter stromaufwärts liegenden Fangorte ist dieser Zusammenhang nicht mehr so deutlich. Gleichzeitig wird deutlich, dass eine eindeutige Zuordnung der Cluster zu den Fangorten nur in wenigen Fällen möglich ist: Gruppe 3 beinhaltet fast alle Cuxhavener Aale, aber auch drei Aale aus Lüchow-Dannenberg mit sehr niedrigen Gehalten, während die übrigen Gruppen stark durchmischt sind.

Abbildung 21: TEQ gegen Fettgehalt - Markierung nach Fangort



Anhand der Clusteranalysen wird deutlich, dass die Aalpopulation hinsichtlich der Kongenerenverteilung nicht eindeutig dem jeweiligen Fangort zugeordnet werden kann. Daraus folgt, dass Wanderungsbewegungen der Aale fangortspezifische Kontaminationsbedingungen teilweise aufheben. Damit ist die räumliche Zuordnung von Kongenerenmustern bei Aalen nur bedingt als sinnvoll anzusehen.

## **5 Vergleich zwischen den Jahren**

Um zu ermitteln, inwieweit sich im Verlaufe der Jahre nicht nur die Gesamtbelastung verändert hat, sondern auch signifikante Veränderungen im Kongenerenprofil aufgetreten sind, werden die Daten aus verschiedenen Jahren einer zusammenfassenden Analyse unterzogen, um signifikante Unterschiede in den Kongenerenprofilen zwischen den Jahren feststellen zu können.

### **5.1 Aale**

Bei Aalen liegen Daten aus den Jahren 1999, 2002 und 2003 vor, die in der Untersuchung berücksichtigt werden können. Fasst man alle Fische, die im selben Jahr gefangen wurden, zu einer Gruppe zusammen, so findet man signifikante Unterschiede im Kongenerenprofil der drei Gruppen, die auch im direkten Vergleich in Abbildung 22 sichtbar sind. So zeigt sich speziell für das Jahr 2002, dass die absoluten Konzentrationen meist höher als in den anderen Jahren sind. Besonders deutlich wird dies z.B. bei 2,3,7,8-TeCDD, welches 2002 eine gegenüber 1999 doppelt so hohe und gegenüber 2003 sogar viermal so hohe Konzentration aufweist. Auffällig ist der Umstand, dass im Jahr 2003 auch im Vergleich zu 1999 sehr viel niedrigere Konzentrationen festzustellen sind. Bei der Beurteilung der absoluten Höhe der Konzentrationen ist jedoch auch das Fangdatum und das Alter der Aale zu berücksichtigen. Da hierbei für die verschiedenen Jahre erhebliche Unterschiede vorliegen, ist ein direkter Vergleich der Konzentrationen nicht möglich.

Abbildung 22: Kongenerenprofile bei Elbaalen im Vergleich 1999-2003



### Kongenerenprofil bei Elbaalen 1999-2003

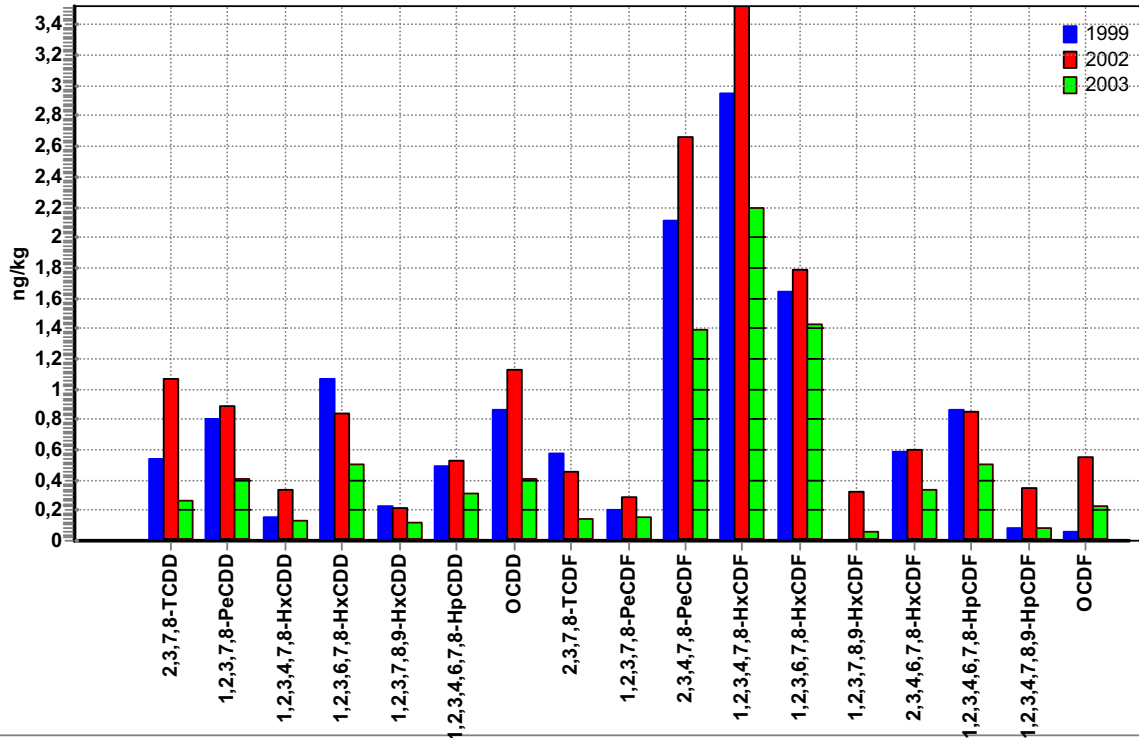
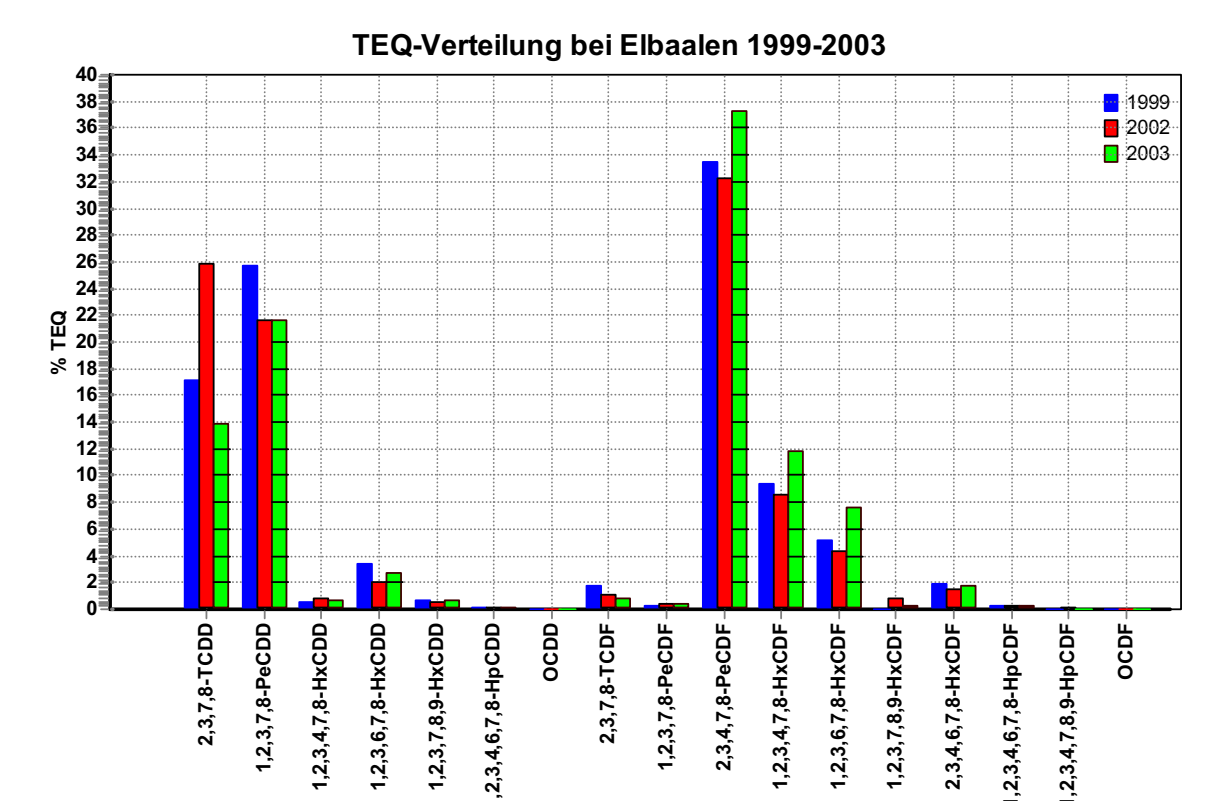


Abbildung 23: TEQ-Anteile in % bei Elbaalen im Vergleich 1999-2003



Ein Vergleich der relativen Konzentrationsverhältnisse anhand von Abbildung 23 zeigt relativ geringe Abweichungen zwischen den Jahren, die jedoch statistisch signifikant sind. Gleichwohl fällt auf, dass für die 5 Kongenere, welche die größten TEQ-Anteile haben, die TEQ-Anteile der Jahre 1999 und 2003 ähnlicher sind als die TEQ-Anteile für das Jahr 2002. Insoweit könnte also von einer Normalisierung gesprochen werden. Dabei ist auch zu beachten, dass sich nicht nur die Fangjahre, sondern auch die Fangorte unterscheiden: Nur für die Jahre 2002 und 2003 liegen Daten von den selben Fangorten vor. Gleichwohl findet man statistisch signifikante Unterschiede jedoch auch zwischen den Populationen Gorleben 2002 vs. LK Lüchow-Dannenberg 2003.

## 5.2. Brassen

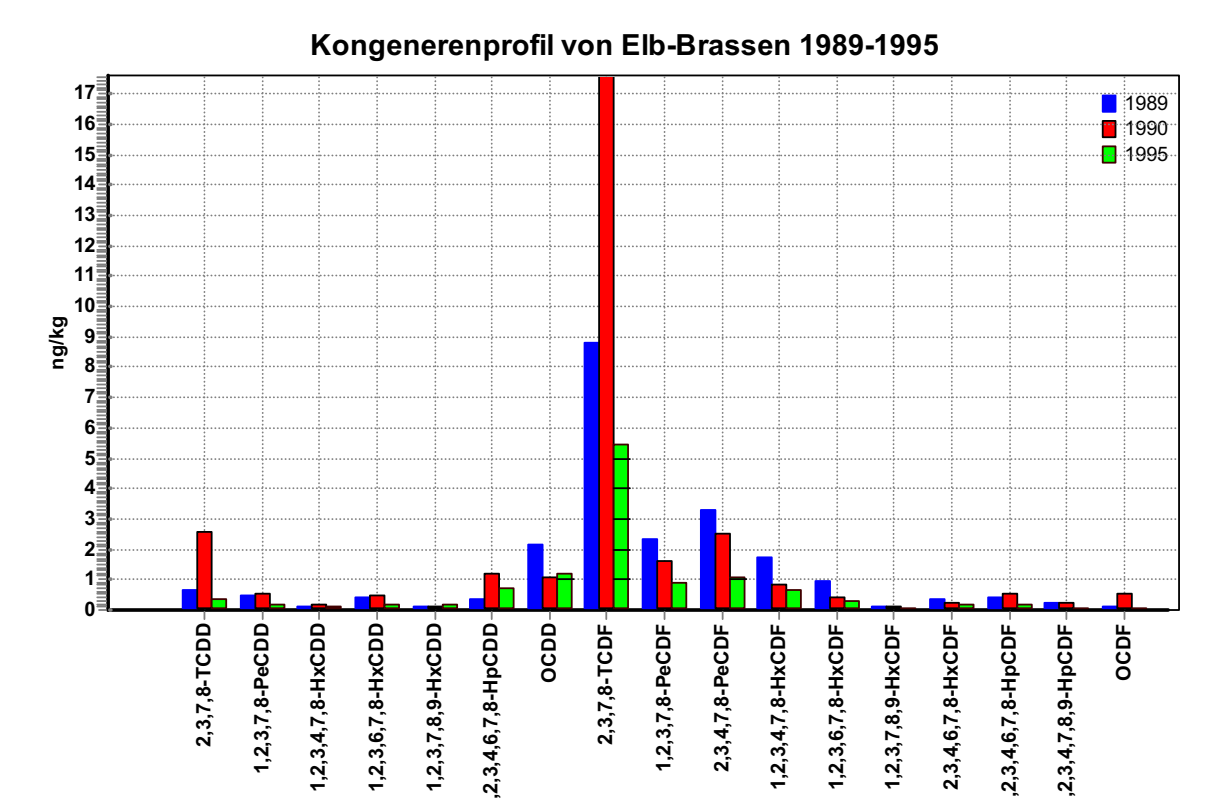
Auch bei den Brassen zeigen sich signifikante Unterschiede im Kongenerenprofil zwischen den Jahren 1989, 1990 und 1995, wenn alle Fische, die im selben Jahr gefangen wurden, zusammengefasst werden.

Die Fangort-spezifische Auswertung ergibt signifikante Unterschiede für die Paarungen:

- Moorburg 1989 vs. 1995
- Fährmannsand 1989 vs. 1995

Aufgrund der starken räumlichen Unterschiede ist es nicht überraschend, dass die über alle Proben eines Jahres gemittelten Kongenerenprofile deutliche Unterschiede aufweisen, wie in Abbildung 25 deutlich wird. Hinzuweisen ist darauf, dass die Kongenerenverteilung eine völlig andere Struktur als die der Aale aufweist, und dies zeigt, dass sich das Akkumulationsverhalten bei den Fischen sehr stark unterscheiden muss.

Abbildung 25: Kongenerenprofile von Elb-Brassen im Vergleich 1989-1995



## 6 Zusammenfassung

Durch eine statistische Analyse individueller Kongenerenverteilungen von Fischen kann ermittelt werden, ob diese einem oder mehreren unterschiedlichen Mustern und ggf. Fangorten zugeordnet werden können. Die besondere Schwierigkeit bei der Durchführung dieser Analyse besteht darin, dass die Ergebnisse nicht nur vom jeweiligen Fangort, sondern auch von individuellen Unterschieden der Fische (z.B. Alter, Geschlecht und Wanderung der Fische ebenso wie der von ihnen aufgenommenen Nahrung) abhängig sind und zudem analytisch bedingte zufällige und systematische Messabweichungen einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse haben können. Das hier vorgestellte Modell berücksichtigt die analytische Unsicherheit der Ergebnisse, und ermöglicht damit die Unterscheidung zufälliger und systematischer Unterschiede. Dabei ist hervorzuheben, dass die Basis dieses Modells nicht die absoluten Konzentrationen einzelner Kongenere bilden, sondern die relativen Konzentrationsverhältnisse. Es zeigt sich, dass diese Konzentrationsverhältnisse eine klare Abgrenzung einzelner Populationen ermöglichen. Auch lassen sich mit einem solchen Modell die individuellen Unterschiede zwischen den einzelnen Proben erfassen.

Der Vergleich der Kongenerenmuster zeigt, dass sich die Kongenerenmuster des Jahres 2003 statistisch signifikant von denen des Jahres 1999 unterscheiden. Gleichwohl kann in dem Sinne von Normalisierung nach der Flut des Jahres 2002 gesprochen werden, als sich im direkten Vergleich die relativen TEQ-Anteile der Jahre 1999 und 2003 ähnlicher sind, als die des Jahres 2002. Die starke Abschwächung der Konzentrationen im Vergleich auch zu 1999 könnte als Indiz dafür gewertet werden, dass sich die Belastungssituation insgesamt verändert bzw. möglicherweise abgeschwächt hat.

Weil sich die Kongenerenmuster der in verschiedenen Jahren bzw. an unterschiedlichen Orten gefangenen Aale und Weißfische statistisch signifikant unterscheiden, sollte es möglich sein, anhand der vorliegenden Daten mittels geeigneter Kofaktoren eine Analyse der zugrundeliegenden Ursachen für die unterschiedlichen Kongenerenmuster vorzunehmen. Diese Analyse ist jedoch nicht mehr Gegenstand des vorliegenden Berichts.

## **7 Danksagung**

Ich danke für die Überlassung der Analysenergebnisse Herrn Dr. Götz und Herrn Dr. Kühn, Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Hamburg, sowie dem Niedersächsischen Ministerium für den ländlichen Raum, Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.