

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

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

<sup>1</sup>Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt Hamburg, Amt für Umweltschutz, Abt. Gewässerschutz, Hamburg

<sup>2</sup>neurostat Hamburg

<sup>3</sup> European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, I-Ispra

### **Einführung**

Dioxine (polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und polychlorierte Dibenzofurane, PCDD/Fs) und dioxin-ähnliche polychlorierte Biphenyle (DL-PCB) gehören zur Liste der zwölf besonders gefährlichen Schadstoffe bzw. Schadstoffklassen (POPs=Persistent Organic Pollutants). Abgeschlossen wurden zwei völkerrechtliche Verträge mit dem Ziel, die POP-Emissionen in der Umwelt zu reduzieren. Es handelt sich zum einen um das POP-Protokoll unter der Genfer Luftreinhaltkonvention der UNECE (Staaten Europas und Nordamerikas) sowie um die Stockholmer Konvention zu persistenten organischen Schadstoffen - ein weltweites Abkommen unter dem Dach der UNEP. Beide Vertragswerke wurden von der Bundesrepublik Deutschland ratifiziert, ebenso von der Europäischen Union als Vertragspartei. Üblicherweise werden Dioxine und DL-PCBs als Toxizitätsäquivalente (WHO-PCDD/F-TEQ und WHO-PCB-TEQ) angegeben (Van den Berg et al. 2006).

In Fischen aus der Elbe wurden Überschreitungen von EU-Lebensmittel-Höchstmengen für Dioxine festgestellt (Stachel et al. 2007). Der Austrag dioxinbelasteter Feststoffe in die niedersächsischen Außendeichsflächen führte zur Kontamination von Weidegras und Silage, Fleisch und Rohmilch. EU-Höchstmengen für Dioxine wurden teilweise überschritten (Stachel et al. 2006). Um einen „guten Zustand“, wie in der EG-Wasserrahmenrichtlinie gefordert, für die Elbe zu erreichen, ist es h. E. notwendig, auch Maßnahmen zur Absenkung der Dioxin-Konzentrationen in Elbe-Fischen zu ergreifen.

Die vorliegende Studie wurde mit Zustimmung der Gremien der FGG Elbe durchgeführt. Die fachliche Diskussion erfolgte in der AG OW und der Ad-hoc AG Schadstoffe der FGG Elbe. Beteiligt an dieser Untersuchungsreihe waren tschechische Institutionen und das Gros der Länder innerhalb der Flussgebietsgemeinschaft (Verzeichnis, Anhang). Die chemischen Analysen wurden durchgeführt von der European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability. Dr. Rainer Götz (neurostat Hamburg) führte mit diesen Ergebnissen eine Cluster-Analyse durch. Für die Beteiligten sind durch die PCDD/F- und PCB-Längsprofilaufnahme keine Kosten entstanden, weder für die chemischen Analysen noch für die Durchführung der Cluster-Analyse.

### **Methodische Vorgehensweise**

Entnommen wurden im Zeitraum von September bis Oktober 2008 insgesamt 35 Feststoffproben aus der Elbe, ihren relevanten Nebengewässern (Spittelwasser, Mulde, Saale und Bode) und der Nordsee (Abb. 1, Anhang). Analysiert wurden die 17 WHO-PCDD/Fs, 12 WHO-PCBs und 7 nicht dioxinähnliche PCB-Kongenere (Indikator PCBs). Hierbei wurde darauf geachtet, dass es sich um frische Sedimente handelt, die somit ein aktuelles Schadstoffbild widerspiegeln. Mit den 35 Dioxin-Datensätzen wurden zusammen mit Dioxin-Datensätzen der Elbe und ihren Nebenflüssen aus dem Zeitraum 1998 bis 2007 sowie mit Dioxin-Daten von primären und sekundären Dioxin-Quellen (insgesamt 338 Dioxin-Proben) Cluster-Analysen (Neuronale Netze-Kohonen Netz und multivariate statistische Methoden) durchgeführt, um Hinweise auf die Quellen der Dioxin-Kontamination im Elbe-Gewässersystem zu erhalten. Die Cluster-Analyse verteilt die Dioxin-Proben anhand ihrer Dioxin-Muster auf verschiedene Cluster, wobei Dioxin-Proben mit ähnlichen Dioxin-Mustern in ein Cluster fallen.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Die auf Trockenmasse (dw) bezogenen Ergebnisse sind in den Abb. 2 (PCDD/Fs), 3 (DL-PCBs) und 4 (Indikator PCBs) dargestellt (Anhang), Tab. 1 (Anhang) enthält die Auswertung der Cluster-Analyse. Zur Einschätzung der Ergebnisse werden nachfolgend Orientierungswerte angeführt. Heise et al. (2008) nennen für das Schutzgut Speisefische eine Konzentration von 5,5 pg WHO- PCDD/F-TEQ/g

Schwebstoff. Der als ‚safe sediment value‘ bezeichnete Wert von 20 pg PCDD/F-I-TEQ/g (Evers et al. 1996) basiert auf der Biomagnifikation von PCDD/Fs in Seevögeln. Ein deutlich höherer Wert von 1000 pg WHO-PCDD/F/g wird für die Sanierung kontaminierter Sedimente im australischen Hafen Port Jackson genannt (Birch et al. 2007). Für 2,3,7,8-TCDD gibt die USEPA für Sedimente Richtwerte von 0,014-210 pg/g an (Iannuzzi et al. 1995). Für die Indikator PCBs (Summe 7 Kongenere) werden Richtwerte von 10 ng/g (OSPAR 2000), 20 ng/g und 60 ng/g (HABAK-WSV 1999) angeführt.

Die Dioxine (Abb. 2, Anhang) weisen in der Elbe oberhalb der Mulde in der Regel vergleichsweise niedrige Konzentrationen auf. Unterhalb der Mulde erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Dioxin-Konzentration (12 pg WHO-TEQ/g oberhalb der Mulde bei Dommitzsch; 68 pg WHO-TEQ/g unterhalb der Mulde bei Magdeburg). Danach wurden im Elbelängsprofil niedrigere Konzentrationen gemessen. Die höchste Dioxin-Konzentration wurde im Spittelwasser, einem kleinen Nebenfluss der Mulde, mit 1260 pg WHO-TEQ/g analysiert.

Für die PCBs ergibt sich ein anderes Bild. Hier sind die Konzentrationen im oberen Flussabschnitt höher, gefolgt von einem Konzentrationsrückgang im weiteren Elbeverlauf (Abb. 3 und 4, Anhang). Maximalwerte für die DL-PCBs enthalten die Proben von Pardubice-Semtin (21 pg WHO-TEQ/g) und dem Spittelwasser (35 pg WHO-TEQ/g). Für die Indikator PCBs (Summe 7 Kongenere) werden Konzentrationen von > 100 ng/g an den Messstellen Valy, Lysa nad Labem, Cerinovsko, Obristvy, Decin und Schmilka sowie in der Vltava (Moldau) erhalten.

Im Ergebnis der Cluster-Analyse befinden sich die Dioxin-Muster der Proben aus der Elbe unterhalb der Mulde, Spittelwasser und Mulde, die datierten Sedimentkernproben von Pevestorf und Heuckenlock sowie die Proben der primären Dioxin-Quellen Magnesium- und Kupferproduktion in einem Cluster (Tab. 1, Anhang).

Auffallend im Elbelängsverlauf 2008 der Dioxine und DL-PCBs sind Sprünge in den Datenreihen unterhalb der Einmündungen von Mulde und Saale im Vergleich zur Elbe oberhalb der Mulde: Sprünge bei den Dioxin-Konzentrationen und bei den Quotienten PCDF/PCDD und (PCDD+PCDF)/DL-PCB sowie beim Dioxin-Muster (Cluster-Analyse). Diese sprunghaften Konzentrationsänderungen sind bereits bei früheren Auswertungen mit Dioxin-Daten der Elbe aus den Jahren 1989 bis 1995 festgestellt worden (Götz et al. 1995, Götz et al. 1998a, Götz et al. 1998b, Götz und Lauer 2003). In dem damaligen Zeitraum lagen die Dioxin-Konzentrationen in der Mulde mit bis zu ca. 550 pg WHO-TEQ/g bedeutend höher als heute. Deshalb konnte damals, zusammen mit den Ergebnissen der Cluster-Analyse, die Region Bitterfeld-Wolfen (über die Gewässer Spittelwasser und Mulde) als wahrscheinliche Hauptquelle für die Dioxin-Belastung in der Elbe unterhalb der Mulde bezeichnet werden. Zwar liefert die Cluster-Analyse für die Dioxin-Daten aus 2008 die gleichen Resultate (Tab. 1, Anhang) wie frühere Auswertungen, in der Mulde wurde aber 2008 nur noch eine Dioxin-Konzentration von 52 pg WHO-TEQ/g analysiert, wodurch der nach wie vor vorhandene sprunghafte Anstieg der Dioxin-Konzentration in der Elbe bei Magdeburg nicht mehr hauptsächlich durch den rezenten Dioxin-Eintrag über die Mulde erklärt werden kann. Ob zu dem Dioxin-Konzentrationsprung in der Elbe unterhalb der Mulde im Jahr 2008 die Remobilisation von belasteten Altsedimenten aus Bühnenfeldern und anderen Stillwasserzonen wie z. B. Sporthäfen beiträgt, kann vorerst nicht eindeutig festgestellt werden, da Bühnenfelder in der Elbe bisher nicht auf Dioxine untersucht worden sind. Von Ablagerungszonen wie Boots- und Sporthäfen liegen keine aktuellen Dioxin-Daten vor. Es könnte aber das Auswaschen belasteter Bodenflächen für den Dioxin-Konzentrationsprung mitverantwortlich sein, da das Elbelängsprofil von Bodenproben aus Überschwemmungsbereichen der Elbe aus dem Jahr 2003 (Umlauf et al. 2005) unterhalb der Muldemündung ebenfalls einen Konzentrationsprung aufweist und im weiteren Längsverlauf sehr hohe Dioxin-Konzentrationen analysiert wurden (kurz unterhalb der Mulde 665 pg WHO-TEQ/g, bei Schnackenburg 2079 pg WHO-TEQ/g, kurz vor Hamburg 1198 und 481 pg WHO-TEQ/g).

Dioxin-Untersuchungen an Bodenproben in niedersächsischen Überschwemmungsbereichen der Elbe im Jahr 1993 (Niedersächsischer Untersuchungsbericht 1993) aus dem Bereich Gorleben (ca. Strom-

km 490) bis Rönne (gegenüber Geesthacht, Strom-km 585) erbrachten mit bis zu 2300 pg WHO-TEQ/g ähnlich hohe Dioxinbefunde wie im Jahr 2003.

Sehr hohe Dioxin-Konzentrationen wurden in datierten Elbsedimentkernen von Pevestorf (Strom-km 485) und Heuckenlock/Hamburg mit 6880 pg WHO-TEQ/g und 2050 pg WHO-TEQ/g gemessen, die den 1950er und 1940er Jahren zugeordnet werden konnten (Götz et al. 2007). In undatierten Sedimentkernen des Spittelwassers ließen sich ebenfalls sehr hohe Dioxin-Konzentrationen nachweisen: 14500 pg WHO-TEQ/g (Götz und Lauer 2003) und 11790 pg WHO-TEQ/g (Schwartz et al. 2006a). In einer Bodenprobe beim Spittelwasser wurde der ungewöhnlich hohe Wert von 157000 pg WHO-TEQ/g gefunden (Götz et al. 1996).

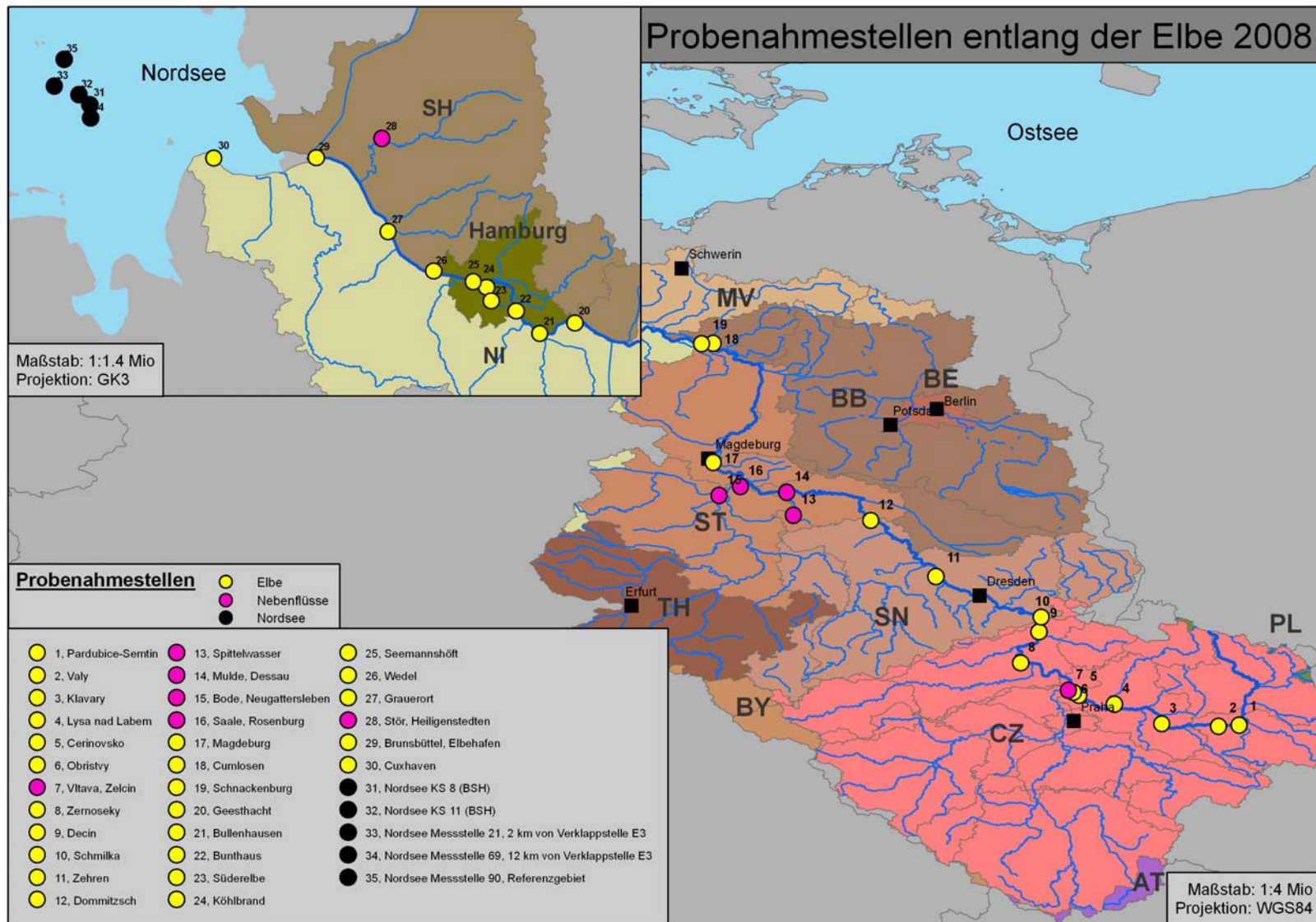
Mit früher durchgeführten Cluster-Analysen konnte gezeigt werden, dass die Schwebstoff-, Sediment- und Sedimentkernproben des Gewässersystems Spittelwasser - Mulde - Elbe unterhalb der Mulde sowie die Bodenproben mit erhöhten Dioxin-Konzentrationen aus Überschwemmungsbereichen der Elbe ein ähnliches Dioxin-Muster aufweisen (Götz und Lauer 2003, Götz et al. 2007). Das Dioxin-Muster und die Dioxin-Konzentrationen sprechen dafür, dass die Elbe (unterhalb der Mulde) seit den 1940er Jahren über die Mulde kontaminiert worden ist, wobei neben der direkten Einleitung auch Mechanismen wie Sedimentation und Remobilisation in Stillwasserbereichen (Schwartz et al. 2006) eine Rolle spielen dürften, und dass die bisher festgestellten hohen Kontaminationen in Überschwemmungsbereichen der Elbe wahrscheinlich auf alte Sedimentablagerungen zurückzuführen sind.

Die Ergebnisse dieser sowie früher durchgeführter Cluster-Analysen weisen auf metallverarbeitende Prozesse als eine Ursache der Dioxin-Belastung hin (Götz et al. 1996, Götz und Lauer 2003). Neuere Publikationen beschreiben insbesondere die Bedeutung der Magnesiumproduktion in Bitterfeld für die Dioxin-Kontamination (Bunge et al. 2007, Lechner 2007).

Mit einem ganz anderen mathematischen Ansatz kommen Uhlig et al. (2007) zu dem Ergebnis, dass die Dioxin-Kontamination des Elbesediments in Hamburg zu 70 bis 80 Prozent auf Muldesedimente zurückzuführen ist, wobei sie den direkten Transport aus der Mulde in die Elbe und den indirekten Transport über Zwischenablagerungen in Stillwasserzonen in Betracht ziehen.

Die Ergebnisse von Nordseesedimenten aus dem ehemaligen Verklappungsgebiet für Hamburger Klärschlamm (KS 8 und KS 11) unterscheiden sich deutlich von den anderen Werten aus dieser Region (Abb. 2 bis 4, Anhang). Hier wird dringender Forschungsbedarf gesehen, um die Ausbreitung dieser Kontaminanten im Küstenbereich eingrenzen zu können.

Mit einem effektiven und fachgerechten Sedimentmanagement, das im Rahmen von Maßnahmen innerhalb der FGG Elbe und der IKSE durchgeführt werden soll, besteht die Möglichkeit, die Kontamination der belasteten Gewässer zu reduzieren, verbunden mit einer Verbesserung der Schadstoffsituation in der Elbe insgesamt.



**Abbildung 1: Karte mit den Probenahmestellen**

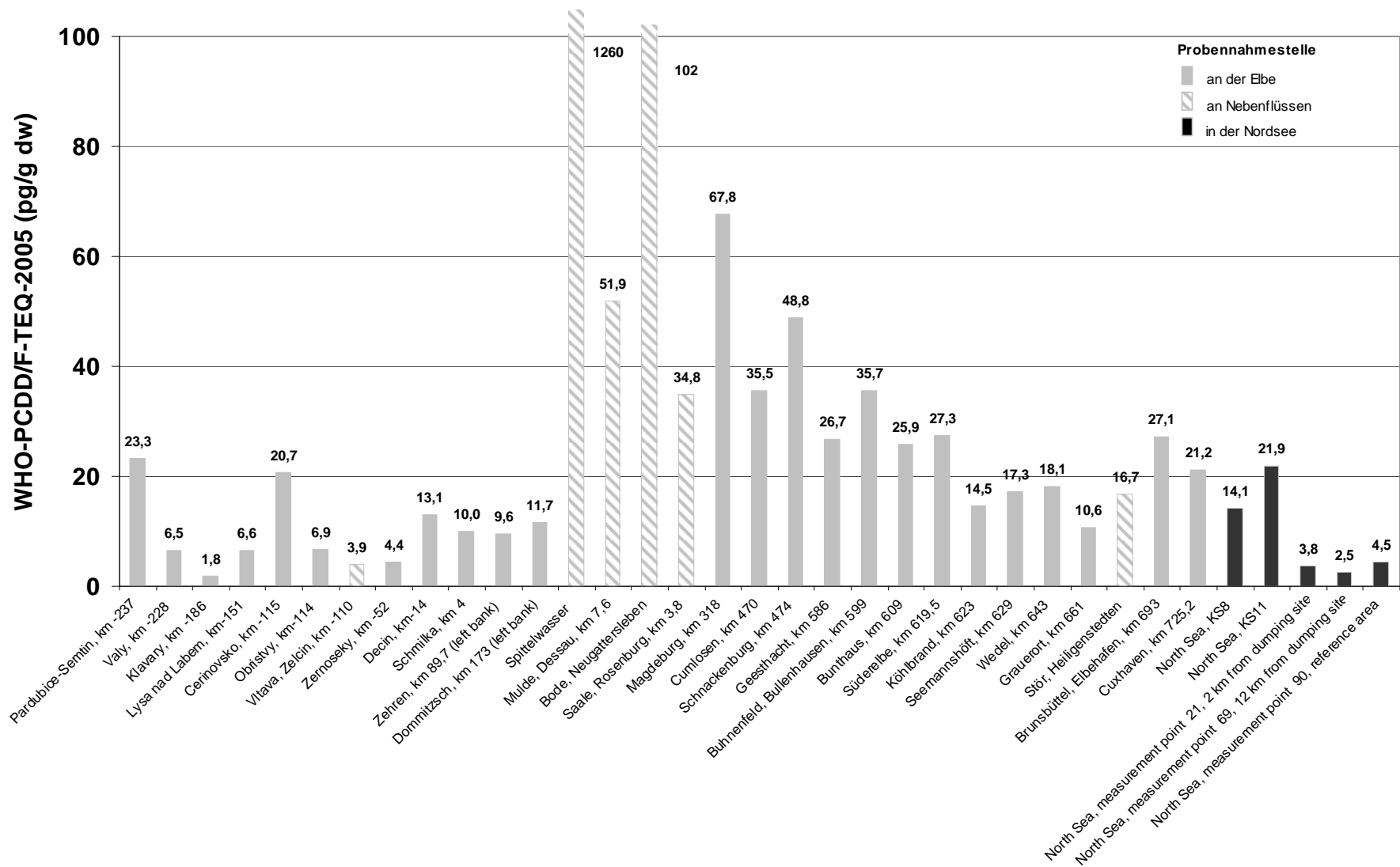


Abbildung 2: WHO-PCDD/F-TEQ-2005 in Proben aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee (2008)

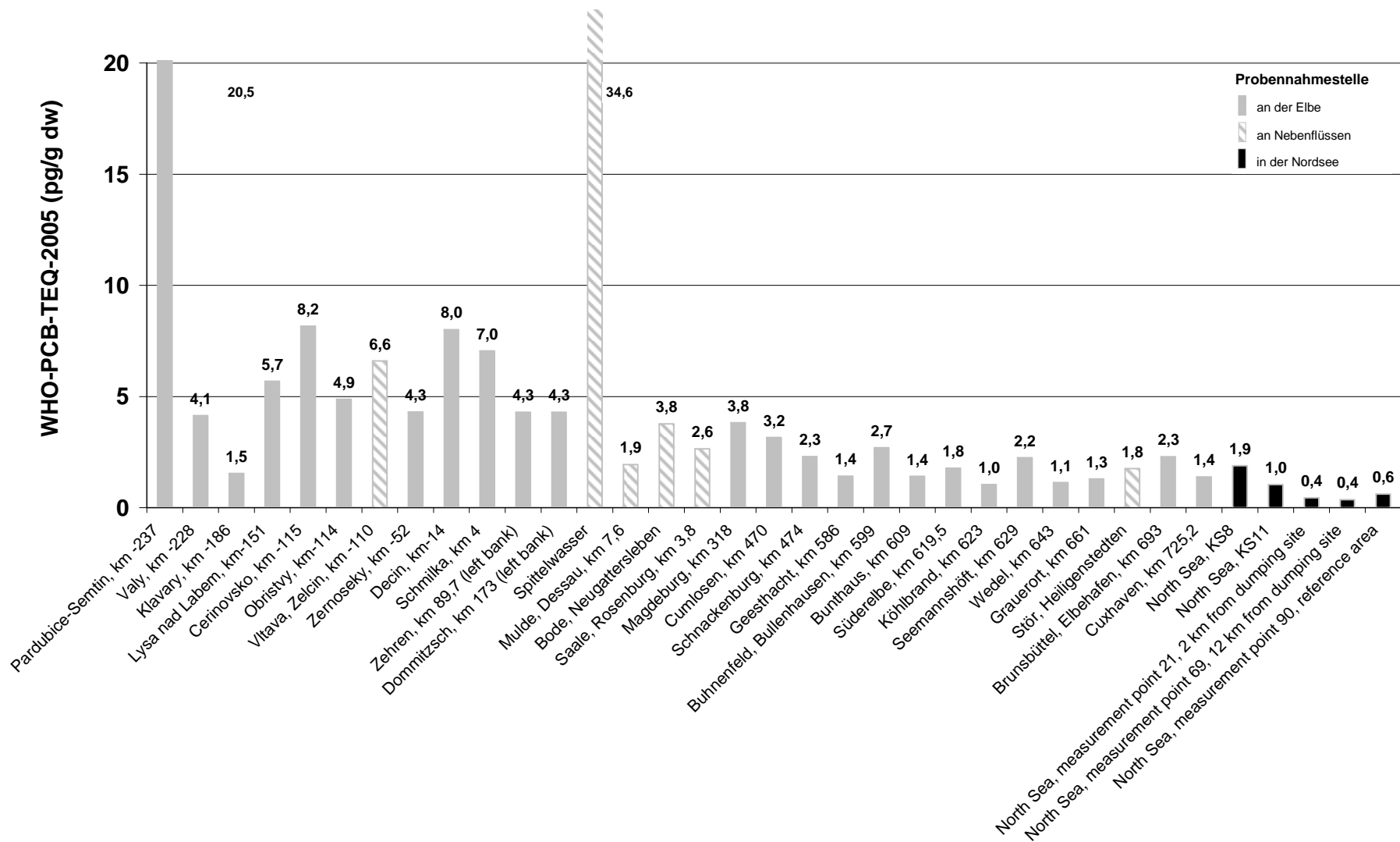


Abbildung 3: WHO-PCB-TEQ-2005 in Proben aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee (2008)

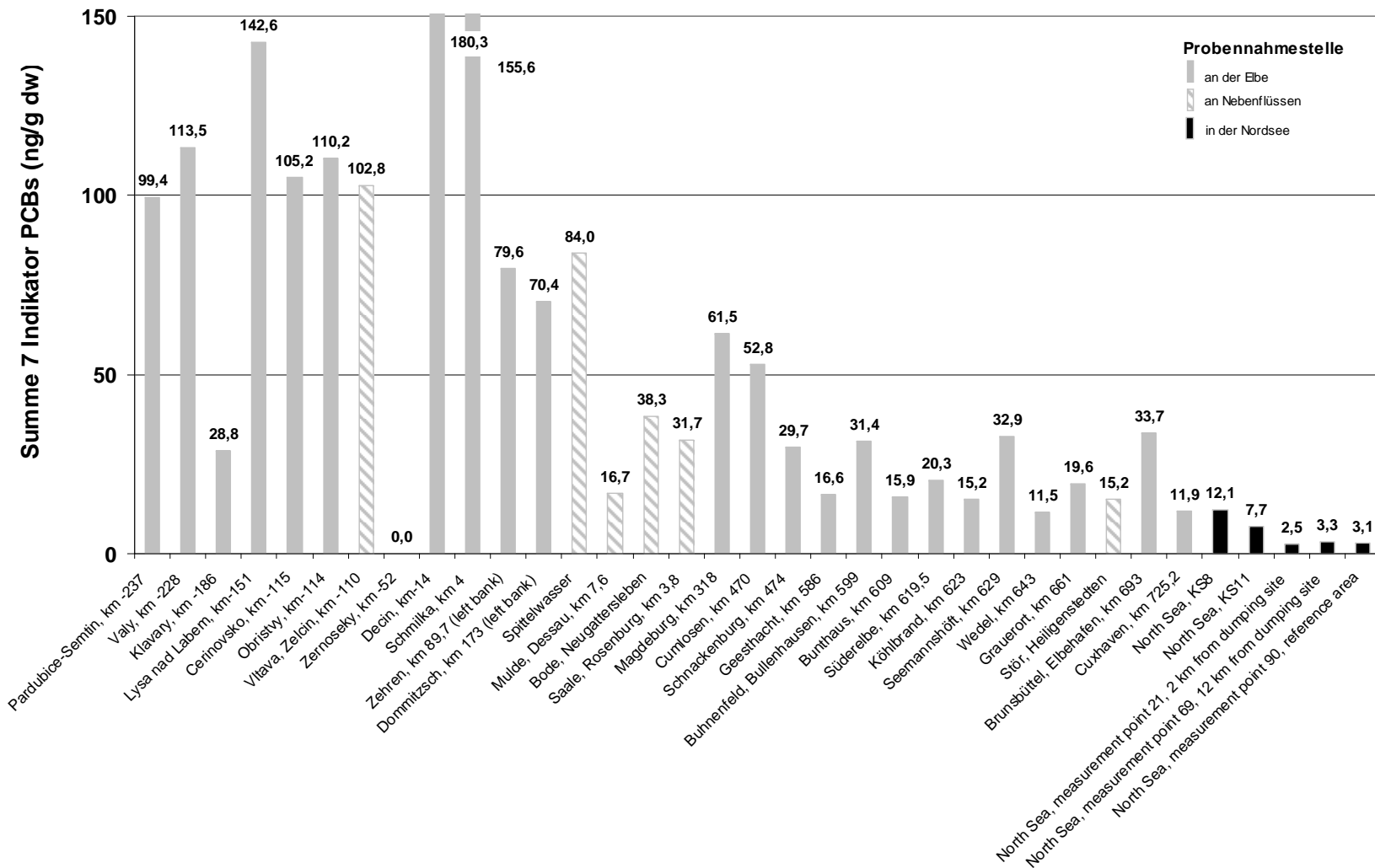


Abbildung 4: Summe 7 Indikator PCBs in Proben aus der Elbe, ihren Nebenflüssen und der Nordsee (2008)

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

<b>Ergebnisse der Clusteranalyse, 338 Dioxinproben Neuronale Netze - Kohonen Netz (49 Neuronen) 7 Cluster</b>
<b>Bitterfeld-Elbe-Cluster</b> <i>Elbe (Mulde bis Brunsbüttel)</i> Region Bitterfeld-Wolfen: Mulde und Spittelwasser Bode, Saale, Schwarze Elster Sedimentkerne: Elbauen bei Pevestorf und Heuckenlock <b>Dioxin-Quellen:</b> Magnesium Produktion Kupfer Produktion
<b>Luft-Cluster</b> <i>Elbe (oberhalb Mulde)</i> <i>Nordsee</i> Innerstädtische Gewässer, Hamburg <b>Dioxin-Quelle:</b> Deposition (Atmosphäre) Außenluft
<b>Dioxin-Quellen:</b> <b>PCP-Cluster</b> <b>PCB-Cluster</b> <b>Organochlorpestizid-Cluster</b> <b>Zellstoffindustrie-Cluster</b> <b>Chloralkalielektrolyse-Cluster</b>



## Literaturverzeichnis

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

Bunge, M., Kähkönen, M.A., Rämisch, W., Opel, M., Vogler, S., Walkow, F., Salkinoja-Salonen, M., Lechner, U. (2007). Biological activity in a heavily organohalogen-contaminated river sediment. *Env Sci Pollut Res*, 14, 3-10

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

Götz R., Steiner B., Friesel P., Roch K., Reincke H., Stachel B. (1995). Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in suspended particulate matter of the River Elbe 1994. *Fresenius J Anal Chem*, 353, 111-113

Götz R., Steiner B., Friesel P., Roch K., Walkow F., Maaß V., Reincke H., Stachel B. (1996). Dioxin (PCDD/F) in the river Elbe - investigations of their origin by multivariate statistical methods. *Organohalogen Comp.* 27, 440-444

Götz R., Steiner B., Friesel P., Roch K., Maaß V., Reincke H., Stachel B. (1998a): Dioxin (PCDD/F) in the River Elbe -investigations of their origin by multivariate statistical methods, *Chemosphere*, 37, 1987-2002

Götz R., Steiner B., Sievers S., Friesel P., Roch K., Schwörer R., Haag F. (1998b). Dioxin, dioxin-like PCBs and organotin compounds in the River Elbe and the harbour of Hamburg: Identification of sources, *Wat. Sci. Tech.*, 37, 207-215

Götz, R., Lauer, R. (2003). Analysis of sources of dioxin contamination in sediments and soils using multivariate statistical methods and neural networks. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5559-5565

Götz R., Bauer O.H., Friesel P., Herrmann T., Jantzen E., Kutzke M., Lauer R., Paepke O., Roch K., Rohweder U., Schwartz R., Sievers S., Stachel B. (2007). Vertical profile of PCDD/Fs, dioxin-like PCBs, other PCBs, PAHs, chlorobenzenes, DDX, HCHs, organotin compounds and chlorinated ethers in dated sediment/soil cores from flood-plains of the river Elbe, Germany. *Chemosphere* 67, 592-603

Heise S., Krüger F., Förstner U., Barborowski M., Götz R., Stachel, B. (2008). Bewertung von Risiken durch feststoffgebundene Schadstoffe im Elbeinzugsgebiet. Beratungszentrum für Integriertes Sedimentmanagement, TU Hamburg-Harburg

Handlungsanweisung für den Umgang mit Baggergut im Küstenbereich (HABAK-WSV). 2. Überarbeitete Fassung, BfG-Nr. 1100 (1999)

Iannuzzi T.J., Bonnevie N.L., Wenning R.J. (1995). An Evaluation of Current Methods for Developing Sediment Quality Guidelines for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin. *Arch. Environ Contam Toxicol* 28, 366-377

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **Beteiligte Institutionen**

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