



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5584

**Statistische Verfahren
zur Auswertung von
Kongenerenverteilungen
halogenierter,
organischer Verbindungen**

L. Birnbaum, K. Nagel, H. Vogg

Institut für Angewandte Informatik
Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

April 1995

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5584

Statistische Verfahren zur Auswertung
von Kongenerenverteilungen
halogenierter, organischer Verbindungen

L. Birnbaum*, K. Nagel, H. Vogg
Institut für Angewandte Informatik
Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

*Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe (TH)

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

In einer umfassenden Untersuchung wurde die Eignung der Korrelations-, Regressions-, Cluster- und Varianzanalyse sowie des Wilcoxon Rangsummentests für die Auswertung von Kongenerenverteilungen organischer Verbindungen beurteilt. Als besonders geeignet und leicht anzuwenden erwiesen sich Regressions- und Korrelationsanalyse. Diese Verfahren wurden auf die Ergebnisse einer Meßkampagne an einer großtechnischen Müllverbrennungsanlage angewandt. Dabei konnte gezeigt werden, welche Möglichkeiten dieses Vorgehen bietet:

- Zusammengehörige, in ihren Verteilungen ähnliche Messungen wurden erkannt; mittlere Kongenerenverteilungen konnten berechnet werden.
- Untypische Verteilungsmuster bei einzelnen Messungen wurden identifiziert und konnten auf die Analysenwerte einzelner Substanzen zurückgeführt werden.
- Versuche mit außergewöhnlichen Verhältnissen PCDD/PCDF oder PCBz/PCP wurden gefunden. Die Ursachen konnten identifiziert werden.

Entscheidend für den Erfolg der statistischen Untersuchungen ist es, eine dem jeweiligen Problem angepaßte Art der Normierung der Meßdaten zu verwenden. Die verschiedenen Möglichkeiten wurden ausführlich diskutiert.

Die Betrachtung der Kongenerenverteilungen besitzt eine grundlegende Bedeutung. Das Auftreten bestimmter Verteilungen und Konzentrationen einzelner Komponenten hängt mit dem Mechanismus der Bildung in den Anlagen selbst zusammen. Die Kenntnis dieser Vorgänge ist jedoch bei weitem nicht detailliert genug, um alle beobachteten Phänomene zu erklären. Die Betrachtung von Kongenerenverteilungen ist hier sicher hilfreich. Statistische Verfahren sind die einzige zuverlässige Methode zu deren Auswertung.

Statistical methods for the analysis of congener patterns of halogenated, aromatic compounds

Several statistical methods were evaluated for their suitability for analyzing the congener patterns of halogenated aromatic compounds. The best results were achieved with regression or correlation analysis. These procedures were used to examine the results of a measurement campaign at a large scale municipal solid waste incinerator. The results were as follows:

- related measurements, with similar congener patterns, were identified in a reproducible way; average distributions could be calculated.
- atypical pattern distributions were recognized; the reasons were found to be the analytical results of single compounds.
- experiments with extraordinary ratios of PCDD to PCDF or PCBz to PCP were found; the reasons were identified.

The results of a pattern analysis are highly dependent on the way in which the distributions are normalized. Different possibilities were extensively discussed.

The statistical evaluation of such measurements showed to be the only reliable way of analyzing congener patterns and helps to develop an understanding of the underlying mechanisms which are responsible for the formations of different congener patterns.

1. EINLEITUNG.....	3
2. VORGEHENSWEISE	4
3. MATHEMATISCHE GRUNDLAGEN	5
3.1 Regression.....	5
3.2 Korrelation	7
3.3 Wilcoxon-Rangsummentest.....	7
3.4 Varianzanalyse.....	8
3.5 Test auf Normalverteilung	9
3.6 Clusteranalyse.....	9
TEIL I - Untersuchung verschiedener, statistischer Verfahren.....	10
4. Analyse der Daten aus verschiedenen MVA	10
4.1 Varianzanalyse.....	10
4.2 Test auf Normalverteilung	10
4.3 Wilcoxon-Rangsummentest.....	11
4.4 Korrelation	11
4.5 Regression.....	12
4.6 Clusteranalyse.....	12
4.7 Diskussion der Ergebnisse	13
TEIL II - Statistische Analyse der Verteilungen aus einer Meßkampagne	18
5. Analyse von Rohgasdaten aus einer Meßkampagne.....	18
5.1 Vorstellung der Versuchsbedingungen	18
5.2 Ergebnisse der Korrelations- und Regressionsanalysen	19
6. ZUSAMMENFASSUNG	23
7. LITERATURHINWEISE	24
DANKSAGUNG	25
ANHANG	26

1. EINLEITUNG

Bei der Messung halogenerter, organischer Verbindungen, wie z.B. polychlorierter Dioxine (PCDD), Furane (PCDF), Benzole (PCBz) oder Phenole (PCP), erhält man als Ergebnis neben den absoluten Konzentrationen auch sogenannte Kongenerenverteilungen. Diese Verteilungen beschreiben den prozentualen Anteil einzelner Kongenere an der gemessenen Gesamtkonzentration. Tabelle 1 zeigt als Beispiel die bei einer Probenahme gemessenen Konzentrationen an tetra- bis octachlorierten Dioxinen in ng/Nm^3 , sowie die daraus berechnete Kongenerenverteilung.

	T4CDD	P5CDD	H6CDD	H7CDD	O8CDD	Summe
Konzentration [ng/Nm^3]	2,4	3,2	6,6	6,5	9,4	28,1
Anteil	8,5 %	11,4 %	23,5 %	23,1 %	33,5 %	100%

Tabelle 1: Beispiel für die gemessenen, absoluten Konzentrationen an tetra- bis octachlorierten Dibenzodioxinen [ng/Nm^3] bei einer Beprobung und die daraus resultierende Verteilung [%].

Mißt man mit einer entsprechend umfangreichen Analytik darüber hinaus noch einzelne Dioxine, erhält man auf analoge Weise detailliertere Verteilungen. Tabelle 2 zeigt die Meßwerte von PCDD in einer Flugstaubprobe, wie sie mittels hochauflösender Gaschromatographie gefunden wurden, sowie die daraus resultierende Verteilung.

	2,3,7,8-4CDD	1,2,3,7,8-5CDD	1,2,3,4,7,8-6CDD	1,2,3,6,7,8-6CDD	1,2,3,7,8,9-6CDD	1,2,3,4,6,7,8-7CDD
Konz. [ng/g]	0,06	0,29	0,29	1,51	0,2	5,86
Anteil	0,1 %	0,3 %	0,3 %	1,8 %	0,2 %	6,9 %

	Sonstige 4CDD	Sonstige 5CDD	Sonstige 6CDD	Sonstige 7CDD	OCDD	SUMME
Konz. [ng/g]	2,76	8,28	19,87	7,46	38,56	85,14
Anteil	3,2 %	9,7 %	23,3 %	8,8 %	45,3 %	100 %

Tabelle 2: Beispiel für die gemessenen, absoluten Konzentrationen an verschiedenen Dibenzodioxinen [ng/g] in einer Flugstaubprobe und die daraus resultierende Verteilung [%].

Völlig analog ergeben sich Verteilungen für alle anderen organischen Stoffklassen, wie polychlorierte Furane, Benzole, Phenole, Biphenyle etc. Es besteht auch die Möglichkeit, Stoffklassen, die in Konzentrationen gleicher Größenordnung auftreten, zusammen zu normieren. So könnte man PCDD + PCDF als eine Verteilung auf 100% normieren. Auf diese Weise geht neben dem Muster, z.B. der PCDD und PCDF, auch deren Konzentrationsverhältnis PCDD/PCDF in die Verteilung ein. Ebenso könnte man auch bei PCBz und PCP verfahren. Die verschiedenen Möglichkeiten der Normierung werden in Kapitel 5.2 noch eingehend diskutiert.

Die Bedeutung dieser Verteilungen besteht darin, daß sie über die Konzentrationen hinaus, die zudem oft stark schwanken, zusätzliche Informationen liefern. So ist z.B. bekannt, daß die Betrachtung dieser Verteilungen die Identifikation von Emissionsquellen ermöglicht, da unterschiedliche Quellen verschiedene "typische" Muster aufweisen [1]. Abbildung 1 zeigt

qualitativ die typischen Verteilungen an PCDD und PCDF, wie man sie im Rohgas von Müllverbrennungsanlagen findet. Typisch ist der Anstieg der PCDD Konzentrationen zu den höher chlorierten Kongeneren, während sich bei den PCDF genau das umgekehrte Verhalten zeigt.

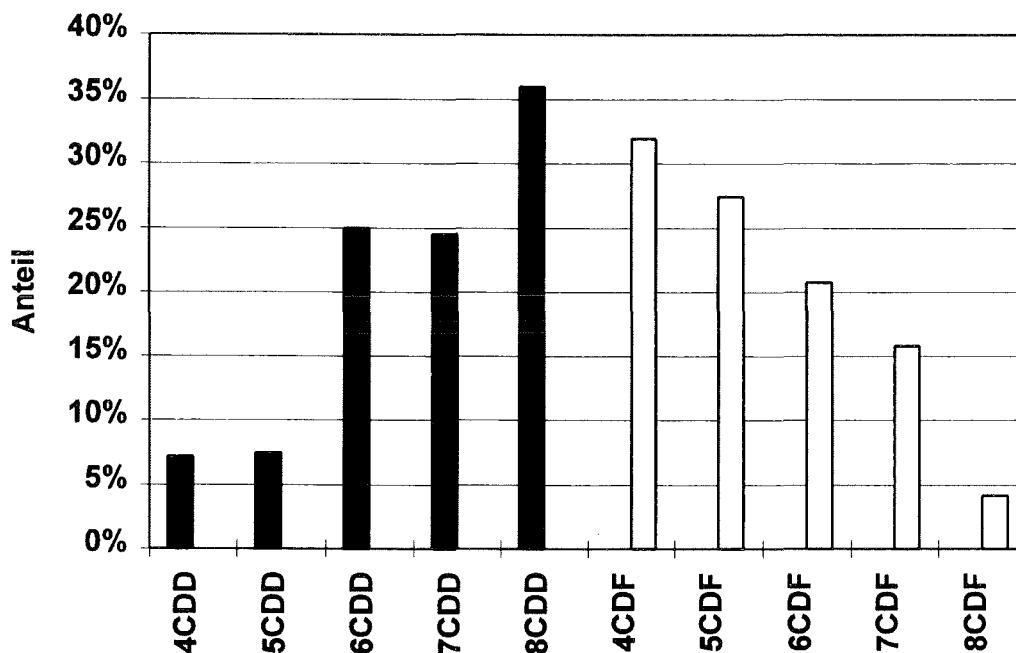


Abbildung 1: Typisches Verteilungsmuster der tetra- bis octachlorierten PCDD und PCDF im Rohgas thermischer Abfallbehandlungsanlagen.

Haglund und Olsen [2] fanden in baltischem Hering so stabile Verteilungsmuster, daß sie sogar vorschlagen, nicht alle Dioxine und Furane zu messen, sondern über die Messung lediglich eines, in größerer Konzentration auftretenden Kongeneres, auf die Konzentrationen der anderen Kongenere zu schließen.

Untersuchungen der Verteilungen helfen auch bei der Interpretation von Vorgängen, wie sie z.B. bei der Staubabscheidung in der Rauchgasreinigung von thermischen Abfallbehandlungsanlagen beobachtet werden [3,4].

Eine graphische Auftragung der Meßergebnisse ist zwar für die Beurteilung der Kongenerenverteilungen hilfreich, ermöglicht jedoch aus zwei Gründen keine zuverlässige Auswertung. Erstens kennt man zu Beginn nicht das "typische" Muster, mit dem man die gefundenen Verteilungen vergleichen muß. Zweitens ist es nicht möglich, ohne ein zuverlässiges, mathematisches Verfahren zu entscheiden, wann eine Verteilung signifikant von der "typischen" Verteilung abweicht. Über die Anwendung einzelner solcher Verfahren wurde in der Literatur bereits mehrfach berichtet [5,6,7,8].

2. VORGEHENSWEISE

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile.

Teil I (Kapitel 4) dient zur Beantwortung einer ganz allgemeinen Fragestellung. Es soll untersucht werden, welche statistischen Verfahren besonders geeignet sind, Kongenerenverteilungen auszuwerten. Betrachtet werden dazu die Verfahren der Regressions-, Korrelations-, Varianz- und Clusteranalyse sowie der Wilcoxon-Rangsummentest. Es wurde zur Bewertung der betrachteten statistischen Verfahren untersucht, ob es möglich ist, allein aufgrund der Meßer-

gebnisse aus verschiedenen Kampagnen an unterschiedlichen Müllverbrennungsanlagen auf deren gemeinsame bzw. unterschiedliche Herkunft zu schließen.

In Teil II (Kapitel 5) werden exemplarisch drei Versuchsreihen aus Messungen an einer großtechnischen Verbrennungsanlage untersucht. Dabei wurden die statistischen Verfahren angewandt, die sich aufgrund der Bewertung in Teil I als geeignet erwiesen. Von besonderem Interesse war die Frage, inwieweit es möglich ist, aus der statistischen Analyse der Kongenerenverteilungen zusätzliche Informationen auf eine reproduzierbare Weise zu gewinnen.

Solche Informationen sind z.B.:

- Die objektive Identifikation von atypischen Messungen, deren Ergebnisse kritisch zu hinterfragen sind.
- Die bessere Identifikation entscheidender Versuchsparameter.
- Die Identifikation von signifikanten Verschiebungen im PCDD/PCDF Verhältnis.
- Typische Verteilungsmuster für PCDD, PCDF und/oder andere Komponenten wie PCBz und PCP.

Der Untersuchung lagen die Meßwerte von 42 Messungen an verschiedenen Stellen von drei Müllverbrennungsanlagen zugrunde. Jede Messung umfaßte je 5 Werte für PCDD, PCDF, PCBz und PCP (insgesamt 20 Werte). Um eine Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden, wurden die Messungen numeriert und keine weiteren Angaben über Entstehung und Herkunft gemacht. Eine detaillierte Auflistung der bei den Messungen gefundenen Verteilungen findet sich im Anhang.

3. MATHEMATISCHE GRUNDLAGEN

Im folgenden Kapitel werden zunächst die mathematischen Grundlagen der angewendeten statistischen Verfahren vorgestellt, bevor auf die erhaltenen Ergebnisse eingegangen wird.

Bei der Analyse der Kongenerenverteilungen wurde jedes Meßergebnis zunächst als eindimensionale Stichprobe vom Umfange 20 einer Zufallsvariablen aufgefaßt. Die Proben konnten dann mit Hilfe des Softwaresystems SAS (Statistical Analysis System) untersucht und den verschiedenen Prozeduren aus der Statistiksoftware SAS/STAT unterworfen werden.

3.1 Regression

Bei diesem Verfahren wird die funktionale Abhängigkeit einer als abhängig verstandenen Zufallsvariablen (= Ergebnis einer Messung) von einer zweiten Zufallsvariablen mit Hilfe linearer Regressionsmodelle untersucht [9]:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_i$$

mit Y_i als abhängiger Variable.

Die unbekanntenen Regressionsparameter β_0 und β_1 werden nach der Methode der kleinsten Quadrate geschätzt. Dazu müssen je 2 Beobachtungen als unabhängige und abhängige Varia-

blen zu zweidimensionalen Stichproben zusammengefaßt werden $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$. Die Methode der kleinsten Quadrate bedeutet die Minimierung des folgenden Ausdrucks:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 \cdot x_i)^2$$

Daraus ergeben sich die Schätzwerte $\hat{\beta}_0$ und $\hat{\beta}_1$ zu:

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \cdot \bar{x} \qquad \hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

mit den arithmetischen Mittelwerten:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \qquad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

Die Gleichung der geschätzten Regressionsgeraden erhält man dadurch, daß man die unbekannt Modellparameter durch ihre Schätzungen ersetzt:

$$\hat{y}_i(x) = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \cdot x_i = \bar{y} + \hat{\beta}_1 \cdot (x_i - \bar{x})$$

Die Güte der Schätzung ergibt sich aus der Quadratsummenzerlegung:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\bar{y} - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

Total = *Modell* + *Rest*

Ist die Regressionsgerade eine ideale Ausgleichsgerade der Beobachtungen y_i , so verschwindet die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen Beobachtungen und Gerade, d.h. der Rest ist null. In allen anderen Fällen ist der Rest > 0 . Als ein Maß der Güte wird folgender Quotient benutzt:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{y} - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Dieser Quotient wird 1 bei idealer Regression und variiert sonst zwischen 0 und 1 je nach Abhängigkeit der beiden Zufallsvariablen.

3.2 Korrelation

Ausgehend von einer zweidimensionalen Stichprobe $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$, ergibt sich ein möglicher Zusammenhang zwischen den Merkmalen x und y mit Hilfe der empirischen Kovarianz [10]:

$$S_{xy} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

wobei \bar{x} und \bar{y} die arithmetischen Mittelwerte sind. Dividiert man die Kovarianz durch die empirischen Standardabweichungen S_x und S_y :

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad S_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

so ergibt sich die dimensionslose Maßzahl R_{xy} :

$$R_{xy} = \frac{S_{xy}}{S_x \cdot S_y}$$

der sogenannte empirische Pearson-Korrelationskoeffizient. Aufgrund der Normierung gilt:

$$-1 \leq R_{xy} \leq +1$$

$R_{xy} = \pm 1$ tritt genau dann ein, wenn alle Punkte (x_i, y_i) auf einer Geraden liegen. Dies zeigt sich auch in den Ähnlichkeiten der Ausdrücke für den Korrelationskoeffizienten und den geschätzten Steigungsparameter $\hat{\beta}_1$ der Regressionsgeraden. Allerdings wird bei diesem Verfahren keine Abhängigkeit vorausgesetzt.

3.3 Wilcoxon-Rangsummentest

Zwei unabhängige Stichproben x_1, \dots, x_{n_1} und y_1, \dots, y_{n_2} werden zu einer Stichprobe z_1, \dots, z_N mit $N = n_1 + n_2$ zusammengefaßt und der Größe nach geordnet [11]:

$$z_1 \leq z_2 \leq \dots \leq z_N$$

Den geordneten Werten werden Ränge zugewiesen, so daß der kleinste Wert Rang 1 erhält, der zweitkleinste Rang 2 usw. Treten gleiche Werte auf, so sind Durchschnittsränge zu bilden. Die Summe der Rangzahlen der i -ten Stichprobe wird mit R_i bezeichnet und ist die Realisierung einer Zufallsvariablen. Für diese gilt unter der Annahme, daß beide Stichproben derselben Grundgesamtheit angehören:

$$E(R_i) = \frac{n_i}{2} \cdot (N+1) \quad \text{Var}(R_i) = \frac{n_1 \cdot n_2}{12} \cdot (N+1) \quad i = 1, 2$$

Zur Überprüfung der Annahme wird folgende Teststatistik verwendet:

$$H_k = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^k \frac{1}{n_i} \cdot (R_i - E(R_i))^2$$

Die Variable ist unter der gemachten Annahme näherungsweise χ^2 -verteilt mit $k-1$ Freiheitsgraden.

3.4 Varianzanalyse

Die Varianzanalyse dient dazu, Erwartungswerte miteinander zu vergleichen [12]. Bezeichnet y_{ij} die j -te Beobachtung der i -ten Gruppe, dann wird im Rahmen dieses Modells unterstellt, daß diese Beobachtung die Realisation einer $N(\mu_i, \sigma_i^2)$ -verteilten Zufallsvariablen Y_{ij} mit den unbekanntem Parametern μ_i und σ_i^2 ist.

$$Y_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad j = 1, 2, \dots, n_i \quad N = \sum n_i$$

$\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k \in \mathfrak{R}$: *Unbekannte Erwartungswerte der k Gruppen*

ε_{ij} : *unabhängige $N(0, \sigma_i^2)$ -verteilte Zufallsvariablen*

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2 = \sigma^2, \quad \sigma^2 \text{ unbekannt.}$$

Wesentliche Voraussetzungen dieses Modells sind die fixen (festen) Parameter $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k$ und dieselbe Varianz in jeder Gruppe:

$$\text{Var}(Y_{ij}) = \text{Var}(\varepsilon_{ij}) = \sigma_i^2 = \sigma^2$$

Die Analyse beruht nun ähnlich der Regression auf der Zerlegung der Totalquadratsumme in die Quadratsummen Modell und Rest:

$$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^k n_i \cdot (\bar{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

$$\text{Total} = \text{Modell} + \text{Rest}$$

dabei sind das arithmetische Mittel der i -ten Gruppe (\bar{y}_i) und das Mittel aller Beobachtungen (\bar{y}) gegeben durch:

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{y}_i$$

mit k der Anzahl der Gruppen, n_i dem Stichprobenumfang der i -ten Gruppe und N dem Gesamtstichprobenumfang.

Mit Hilfe der Quadratsummen Modell und Rest läßt sich folgende Zufallsvariable F angeben :

$$F = \frac{\frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k n_i \cdot (\bar{y}_i - \bar{y})^2}{\frac{1}{N-k} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}$$

Sie folgt unter den gegebenen Voraussetzungen einer zentralen F-Verteilung und findet als Teststatistik Anwendung.

3.5 Test auf Normalverteilung

Eine wesentliche Modellannahme im vorigen Abschnitt war, daß die Zufallsvariablen der Residuen ε_{ij} stochastisch unabhängig $N(0, \sigma^2)$ -verteilt sind. Die Realisationen ε_{ij} sind jedoch nicht beobachtbar. An deren Stelle verwendet man deshalb die beobachtbaren Residuen:

$$\varepsilon_{ij} = y_{ij} - \bar{y}_i$$

Ein solcher Test kann aufbauend auf einer Arbeit von Shapiro und Wilk implementiert werden [13]. Er zählt zu den sogenannten Regressions-Tests, da die Regression im Aufbau der Teststatistik eine wesentliche Rolle spielt.

Die von Shapiro und Wilk vorgeschlagene Teststatistik W besteht bis auf einen Normierungsfaktor aus dem Quotienten $\hat{\sigma}^2/S^2$. Dabei ergibt sich der Schätzer $\hat{\sigma}$ aus dem linearen Regressionsmodell mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate. S stellt die empirische Standardabweichung dar. Für W gilt $0 \leq W \leq 1$ und seine Verteilung ist nahe dem Wert 1 konzentriert. Sein Ablehnungsbereich liegt bei kleinen Werten und als Signifikanzniveau wird 0.1 empfohlen.

3.6 Clusteranalyse

Bei dieser Methode werden die Abstände der einzelnen Stichproben bestimmt. Dazu werden die Beobachtungen z.B. als Punkte im R^n aufgefaßt und ihre euklidischen Abstände ermittelt. Die so gefundenen Abstände je zweier Stichproben werden hierarchisch geordnet. Die beiden Stichproben mit minimalem Abstand werden zu einem Cluster zusammengefaßt und ihr Abstand zu allen anderen Beobachtungen ermittelt und geordnet. Im nächsten Schritt wird mit benachbarten Objekte auf dieselbe Weise verfahren, bis zum Schluß ein Cluster übrigbleibt. Die verschiedenen Methoden der Clusteranalyse unterscheiden sich in der Art und Weise der Berechnung der Clusterabstände [14].

TEIL I - Untersuchung verschiedener, statistischer Verfahren

4. Analyse der Daten aus verschiedenen MVA

Für die Untersuchung wurden Meßwerte aus 42 Messungen an verschiedenen Stellen von drei Müllverbrennungsanlagen verwendet. Der Diskussion der Ergebnisse sollen zunächst zum besseren Verständnis Anlage und Beprobungsstelle der einzelnen Messungen vorangestellt werden:

Messungen 1-5	TAMARA / Rohgas (vor Gewebefilter)
Messungen 6-8	TAMARA / Reingas (nach Gewebefilter und nasser Rauchgasreinigung)
Messungen 9-16	MVA A / Reingas (nach Elektrofilter und nasser Rauchgasreinigung)
Messungen 17-40	MVA A / Rohgas (unterschiedliche Probenahmetechniken) - diese Messungen werden im Teil II noch eingehend analysiert
Messungen 41-42	MVA B / Reingas (nach trockener Rauchgasreinigung mit Gewebefilter)

Die erzielten Resultate besitzen entweder die Form von Koeffizienten bei Regression und Korrelation bzw. eines Maßes für den Abstand beim Cluster-Verfahren oder aber liegen als sogenannte Überschreitungswahrscheinlichkeiten im Fall des Rangsummentestes, der Varianzanalyse und dem Test auf Normalverteilung der Residuen vor.

Zwei Dinge sind bei der Beurteilung der im folgenden vorgestellten Ergebnisse zu beachten.

Erstens tritt bei der Überprüfung jeder statistischen Hypothese das Problem auf, ein geeignetes Signifikanzniveau festzulegen. Diese Festlegung ist in gewissem Rahmen willkürlich und beeinflusst natürlich die gefundenen Aussagen.

Zweitens hängen die Ergebnisse davon ab, welche Verteilungen zugrunde gelegt werden. Für die Untersuchungen in Teil I wurden PCDD, PCDF, PCBz und PCP jeweils einzeln auf 100% normiert. Das Verhältnis PCDD/PCDF, das temperaturabhängig ist, wurde ausgeklammert, ebenso das Verhältnis PCBz/PCP. Die Verhältnisse können aber auch berücksichtigt werden, indem man PCDD+PCDF sowie PCBz+PCP zusammen auf jeweils 100% normiert. Diese Vorgehensweise wurde z.B. in Teil II der Arbeit gewählt. Welche Methode „richtig“ ist, hängt von der jeweiligen Fragestellung ab.

4.1 Varianzanalyse

Die Ergebnisse der einfachen Varianzanalyse zeigen durchgehend kleine F-Werte bzw. große Überschreitungswahrscheinlichkeiten, so daß die Testvoraussetzungen auch auf hohem Signifikanzniveau nicht abzulehnen sind. Das bedeutet allerdings auch, daß diese Analyse keine ausgeprägten Abhängigkeitskonturen in die 42 Stichproben bringt.

4.2 Test auf Normalverteilung

Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich durch den Test auf Normalverteilung der Residuen (ϵ_{ij}) des einfaktoriellen Modells der Varianzanalyse. Auch hier kann auf hohem Niveau die angenommene $N(0, \sigma_1^2)$ -Verteilung nicht abgelehnt werden und spricht für die Modellvoraussetzungen der Varianzanalyse.

4.3 Wilcoxon-Rangsummentest

Im Fall des Wilcoxon-Rangsummentestes, dessen Teststatistik einer χ^2 -Verteilung folgt, zeigen sich auf ähnlichem Signifikanzniveau stärkere Unterschiede als bei der Varianzanalyse. Es lassen sich aber auch hier keine klaren Zusammengehörigkeitsmuster erkennen.

4.4 Korrelation

Als Maß für die Güte der Korrelation soll der empirische Pearson-Korrelationskoeffizient benutzt werden. Trägt man die Pearson-Koeffizienten in einer Matrix auf und kennzeichnet alle bivalenten Werte mit z.B. $R_{xy} > 0.8$, so werden vier unterschiedliche Gruppen erkennbar:

1. eine recht geschlossene Gruppe der Stichproben 1-8 (TAMARA Roh- und Reingaswerte);
2. eine kompakte Gruppe der Stichproben 9-16 (Reingaswerte MVA A);
3. der größte Block der Stichproben 17-40 (Rohgas MVA A) mit nur geringen Korrelationskoeffizienten für die Proben 25, 30 und 38;
4. der Rest mit den Stichproben 41 und 42 (Reingas MVA B), die untereinander den größten Wert annehmen, zu allen anderen Proben aber geringe Korrelation zeigen.

Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
17	1	.97	.97	.96	.96	.91	.91	.95	.75	.91	.91	.96	.85	.62	.91	.82	.81	.93	.92	.86	.73	.59	.81	.79
18	.97	1	.96	.97	.98	.89	.89	.97	.71	.93	.95	.97	.88	.69	.93	.86	.76	.95	.92	.87	.74	.64	.82	.8
19	.97	.96	1	.96	.97	.92	.93	.96	.78	.92	.93	.97	.85	.64	.9	.83	.85	.94	.96	.91	.77	.62	.83	.81
20	.96	.97	.96	1	.98	.93	.92	.98	.8	.95	.97	.98	.88	.68	.94	.89	.84	.97	.93	.91	.79	.65	.83	.84
21	.96	.98	.97	.98	1	.89	.95	.99	.78	.96	.96	.99	.9	.6	.92	.86	.82	.97	.93	.89	.76	.56	.79	.79
22	.91	.89	.92	.93	.89	1	.83	.88	.75	.9	.91	.91	.79	.79	.89	.9	.83	.87	.95	.92	.85	.77	.9	.83
23	.91	.89	.93	.92	.95	.83	1	.93	.82	.9	.89	.95	.82	.41	.82	.75	.86	.92	.85	.85	.69	.38	.68	.67
24	.95	.97	.96	.98	.99	.88	.92	1	.81	.96	.97	.98	.93	.63	.94	.89	.83	.98	.93	.89	.77	.59	.79	.83
25	.75	.71	.78	.8	.78	.75	.82	.81	1	.84	.82	.82	.81	.49	.73	.79	.96	.87	.79	.84	.76	.48	.67	.77
26	.91	.93	.92	.95	.96	.9	.9	.96	.84	1	.97	.96	.9	.65	.88	.92	.89	.97	.93	.91	.78	.58	.77	.84
27	.91	.95	.93	.97	.96	.91	.89	.97	.82	.97	1	.97	.89	.72	.9	.93	.87	.98	.96	.94	.8	.67	.82	.87
28	.96	.97	.97	.98	.99	.91	.95	.98	.82	.96	.97	1	.91	.64	.93	.88	.86	.98	.94	.94	.81	.61	.83	.82
29	.85	.88	.85	.88	.9	.79	.82	.93	.81	.9	.89	.91	1	.64	.94	.9	.78	.94	.84	.85	.86	.61	.81	.83
30	.62	.69	.64	.68	.6	.79	.41	.63	.49	.65	.71	.64	.64	1	.75	.85	.55	.65	.78	.76	.8	.97	.88	.83
31	.91	.93	.9	.94	.92	.89	.82	.94	.73	.88	.9	.93	.94	.75	1	.91	.74	.92	.88	.88	.88	.74	.9	.83
32	.82	.86	.83	.89	.86	.9	.75	.89	.79	.92	.93	.88	.9	.85	.91	1	.81	.91	.92	.91	.9	.8	.88	.91
33	.81	.76	.85	.84	.82	.83	.86	.83	.96	.89	.87	.86	.78	.55	.74	.81	1	.88	.88	.91	.76	.52	.7	.8
34	.93	.95	.94	.97	.97	.87	.93	.98	.87	.97	.98	.98	.94	.65	.92	.91	.88	1	.93	.92	.81	.61	.81	.84
35	.92	.92	.96	.93	.93	.95	.85	.93	.79	.95	.96	.94	.84	.78	.88	.92	.88	.93	1	.94	.83	.73	.86	.89
36	.86	.87	.91	.91	.89	.92	.85	.89	.84	.91	.94	.94	.85	.76	.88	.91	.91	.92	.94	1	.9	.75	.9	.86
37	.73	.74	.77	.79	.76	.85	.69	.77	.76	.78	.8	.81	.86	.8	.88	.9	.76	.81	.83	.9	1	.83	.95	.86
38	.59	.64	.62	.65	.56	.77	.38	.59	.48	.58	.67	.61	.61	.97	.74	.8	.52	.61	.73	.75	.83	1	.91	.79
39	.81	.82	.83	.83	.79	.9	.68	.79	.67	.77	.82	.83	.81	.88	.9	.88	.7	.81	.86	.9	.95	.91	1	.83
40	.79	.8	.81	.84	.79	.85	.67	.83	.77	.84	.87	.82	.83	.83	.83	.91	.8	.84	.89	.86	.84	.79	.83	1

Tabelle 3: Matrix der Pearson Korrelationskoeffizienten für die Messungen 17-40 auf der Rohgasseite der großtechnischen MVA A. Koeffizienten mit einem Wert größer 0.8 sind schattiert. Deutlich sind die „untypischen“ Messungen 25, 30 und 38 zu erkennen.

Tabelle 3 zeigt zur Veranschaulichung die Matrix der Pearson-Korrelationskoeffizienten für die Messungen 17-40 auf der Rohgasseite der MVA A. Koeffizienten > 0.8 sind grau unterlegt. Diese Form der Auftragung ermöglicht die schnelle Identifikation von Messungen mit untypischen Kongenerenmustern. Deutlich sind z.B. in diesem Fall die geringen Korrelationskoeffizienten der Versuche 25, 30 und 38 zu fast allen anderen Messungen zu erkennen. Auf die Ursachen für diese niedrigen Werte wird in der Diskussion in Kapitel 4.7 eingegangen.

4.5 Regression

Die erzielten Resultate mit Hilfe der Regressionsanalyse stimmen im wesentlichen mit den Ergebnissen der Korrelationsanalyse überein. Es ergeben sich jedoch einige graduelle Unterschiede in den 4 Anordnungen:

1. Probe 4 fällt aus dem Block der Stichproben 1-8 (TAMARA Roh- und Reingaswerte) ganz heraus, die Proben 1 und 5 weisen relativ geringe Regressionskoeffizienten auf;
2. die Stichproben 9-16 (Reingaswerte MVA A) bilden wieder einen kompakten Block;
3. beim Block mit den Stichproben 17-40 (Rohgas MVA A) sind ebenfalls deutliche Abweichungen bei den Proben 25, 30 und 38 zu erkennen (wie bei Korrelation) aber darüber hinaus auch bei den Proben 33 und 40;
4. ganz ähnlich zur Korrelation.

Tendentiell liegen die Regressionskoeffizienten niedriger als die Pearson-Korrelationskoeffizienten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Regressions- und Korrelationsanalyse im Gegensatz zu dem nichtparametrischen Rangsummentest und zur Varianzanalyse auf unterscheidbare Merkmale unter den 42 Stichproben hindeuten. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 4.7 noch eingehend diskutiert.

4.6 Clusteranalyse

In der Clusteranalyse wurden sieben der in SAS/STAT insgesamt möglichen elf Optionen gerechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind bis auf kleine Unterschiede gut vergleichbar:

- den kleinsten Abstand haben die Stichproben 21 und 28;
- die Beobachtungen 41 und 42 treten immer als 2er Cluster auf und haben zu allen anderen Stichproben größere Abstände;
- es gibt mindestens einen acht Beobachtungen umfassenden Cluster, der die Stichproben 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 und 16 umfaßt;
- sie ergeben bis auf eine Ausnahme einen Cluster mit folgenden zehn Beobachtungen 17, 18, 19, 20, 21, 24, 26, 27, 28 und 34. Die Ausnahme enthält zusätzlich noch Probe 35;
- die im letzten Spiegelstrich beschriebenen Cluster werden in vier Fällen auf 25, in einem Fall auf 19 und in zwei Fällen auf 13 Beobachtungen erweitert (siehe Tabelle 4).

Cluster mit 13 Beobachtungen	Cluster mit 19 Beobachtungen	Cluster mit 25 Beobachtungen
17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 28 33 34	17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 31 32 33 35 36	1 2 4 5 17 18 19 20 21 22 24 26 27 28 29 30 31 32 34 35 36 37 38 39 40

Tabelle 4: Aus der Clusteranalyse resultierende Cluster unterschiedlichen Umfanges.

Damit läßt sich das Ergebnis der Clusteranalyse wie folgt zusammenfassen: Während die Gruppen 2 und 4 wie auch bei der Regressions- und Korrelationsanalyse vollständig erkannt werden, wird Gruppe 3 nur unvollständig identifiziert, und bei größer werdenden Clustern läßt sich Gruppierung 1 von 3 nicht trennen.

4.7 Diskussion der Ergebnisse

Regressions- und Korrelationsanalyse erweisen sich als die geeignetsten Instrumente zur Beantwortung der gestellten Frage. Beide Verfahren identifizieren jeweils vier getrennte Gruppen, die in beiden Fällen die Stichproben 1-8 (TAMARA Roh- und Reingaswerte), 9-16 (Reingaswerte MVA A), 17-40 (Rohgaswerte MVA A) und 41-42 (Reingaswerte MVA B) umfaßten. Allein aufgrund der Kongenerenverteilungen können die Anlagen voneinander unterschieden werden.

Die Ergebnisse sollen im folgenden noch etwas detaillierter diskutiert werden.

Der Versuch, diese Gruppen allein durch statistische Analysen der PCDD und PCDF bzw. PCBz und PCP Verteilungen (Stichproben mit je 10 Werten), sowie der PCDD Verteilung (Stichprobe mit 5 Werten) zu finden, schlug fehl. Eine Differenzierung in verschiedene Gruppen erfolgt hierbei nicht mehr. Das bedeutet, daß die Berücksichtigung von zusätzlichen chlorierten Komponenten (PCBz und PCP) bei bestimmten Fragestellungen zu einer höheren Informationsdichte führt und die Selektivität der Analysen vergrößert.

Sowohl Regressions- als auch Korrelationsanalyse sind nicht in der Lage, die Kongenerenverteilungen des Rohgases der Versuchsanlage TAMARA und des Reingases nach Gewebefilter/Wäschern (Messungen 1-5 bzw. 6-8) voneinander zu unterscheiden. Allerdings liegen bei TAMARA geringe Staubfrachten mit einem niedrigen Adsorptionsvermögen (sehr guter Ausbrand) vor; die schwer flüchtigen PCDD und PCDF befinden sich bereits im Rohgas zu mehr als 95% in der Gasphase. Dies gilt erst recht für die PCBz und PCP mit ihren niedrigeren Dampfdrücken. Außer bei den PCDD kommt es durch die Rauchgasreinigung zu keiner nennenswerten selektiven Abscheidung bestimmter Kongenere, so daß die entsprechenden Verteilungsmuster vor und nach Rauchgasreinigung sich sehr ähnlich sind. Bei den PCDD ergibt sich zwischen Rohgas und Reingas eine Verschiebung zu den niedriger chlorierten Kongeneren (siehe dazu Abbildung 2).

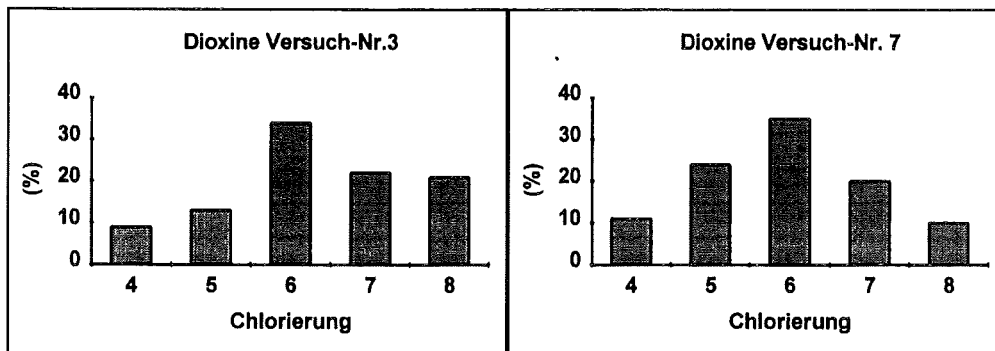


Abbildung 2: PCDD Kongenerenverteilungen für den Versuch 3 (TAMARA Rohgas) und den Versuch 7 (TAMARA Reingas).

Unterwirft man nur die Dioxinverteilungen dieser Versuche einer Korrelationsanalyse, so gelingt in der Tat eine Unterscheidung der Rohgas- und der Reingaswerte.

Sowohl Regressions- als auch Korrelationsanalyse erkannten den Block der Messungen 9-16, die emissionsseitig an einer deutschen Hausmüllverbrennungsanlage (MVA A) durchgeführt wurden. Interessant ist die Tatsache, daß die Kongenerenverteilungen trotz der betrieblichen Schwankungen der Konzentrationsniveaus (PCDD 18-53 ng/Nm³, PCDF 75-237 ng/Nm³, PCBz 11490-25350 ng/Nm³, PCP 6010-17550 ng/Nm³) einander ähnlich blieben. Ein anormaler Betriebszustand ließe sich daher eventuell eher über die Veränderung der Verteilung als über die Veränderung der sowieso weiten Schwankungen unterworfenen absoluten Konzentrationen identifizieren. Abbildung 3 verdeutlicht diesen Zusammenhang; hier sind die Kongenerenverteilungen für PCDD und PCDF der Messungen 12 und 13 aufgetragen.

Die Konzentrationen bei Messung 12 waren sowohl für PCDD als auch PCDF etwa dreimal höher als bei Messung 13; die Verteilungen sind einander trotzdem sehr ähnlich. Lediglich die tetrachlorierten PCDD sind bei Messung 13 etwas geringer im Anteil, dieser verteilt sich auf die höheren Chlorierungsstufen. Berücksichtigt man nur die PCDD und PCDF, berechnet sich für diese beiden Messungen ein Pearson-Korrelationskoeffizient von $R_{xy} = 0,97$. Abbildung 3 zeigt auch deutlich die Problematik, Kongenerenverteilungen "optisch" zu beurteilen. Die Entscheidung, ob die Unterschiede zwischen den Versuchen 12 und 13 signifikant sind, kann ohne ein mathematisches Hilfsmittel nicht getroffen werden.

Ebenfalls korrekt wurden die beiden Messungen 41 und 42 an einer zweiten westdeutschen Müllverbrennungsanlage B erkannt. Eine weitere Diskussion ist hier nicht möglich, da nur zwei Messungen vorlagen.

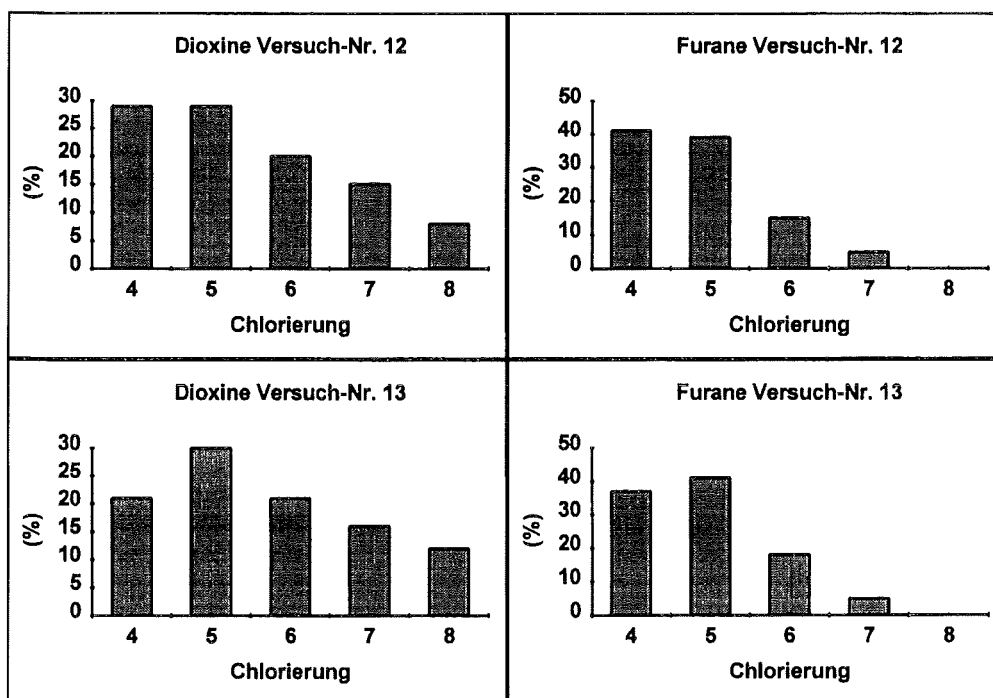


Abbildung 3: Kongenerenverteilungen für PCDD und PCDF der Messungen 12 und 13. Die Konzentrationen bei Messung 12 waren sowohl für PCDD als auch PCDF dreimal höher als bei Messung 13; die Verteilungen sind trotzdem einander relativ ähnlich.

Die weitaus meisten Analysen (Nr.17-40) stammen aus umfangreichen Versuchsreihen auf der Rohgasseite der MVA A. Auch dieser Sachverhalt wurde durch Regression und Korrelation richtig erkannt. Beide Verfahren identifizierten jedoch deutlich geringere Koeffizienten für einzelne Messungen, wie z.B. Versuch 30 (siehe auch Tabelle 3). Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden die Korrelationsanalysen herangezogen, die lediglich auf den Verteilungen von PCDD und PCDF bzw. PCBz und PCP basierten. Tabelle 5 zeigt die so berechneten Pearson-Korrelationskoeffizienten für Versuch 30.

Pearson Korrelationskoeffizienten nur für PCDD und PCDF auf jeweils 100% normiert

Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
30	.95	.92	.99	.94	.96	.97	.94	.96	.64	.88	.9	.95	.96	1	.97	.94	.68	.93	.95	.89	.93	.97	.97	.95

Pearson Korrelationskoeffizienten nur für PCBz und PCP auf jeweils 100% normiert

Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
30	.38	.5	.47	.5	.37	.62	.2	.4	.31	.44	.57	.42	.32		.51	.73	.42	.43	.65	.66	.66	.98	.78	.71

Tabelle 5: Pearson-Korrelationskoeffizienten für Versuch 30. Zur Berechnung wurden einmal nur die PCDD und PCDF Werte herangezogen und einmal nur die PCBz und PCP Werte.

Aus diesen Rechnungen geht hervor, daß Messung Nr.30 in den Verteilungen von PCDD und PCDF in den Block der Messungen 17-40 hineinpaßt, aber nur sehr geringe Korrelationskoeffizienten für PCBz und PCP aufweist. Abbildung 4 zeigt zur Verdeutlichung die gemessenen Verteilungen für PCDD, PCDF, PCBz und PCP für Versuch 30 gegenüber den Verteilungen von Versuch 35, der das typische beobachtete Muster für die Versuche 17-40 (Rohgas MVA

A) aufwies. Die Verteilungen ähneln sich für den Fall der PCDD und PCDF, unterscheiden sich aber deutlich für PCP und besonders PCBz.

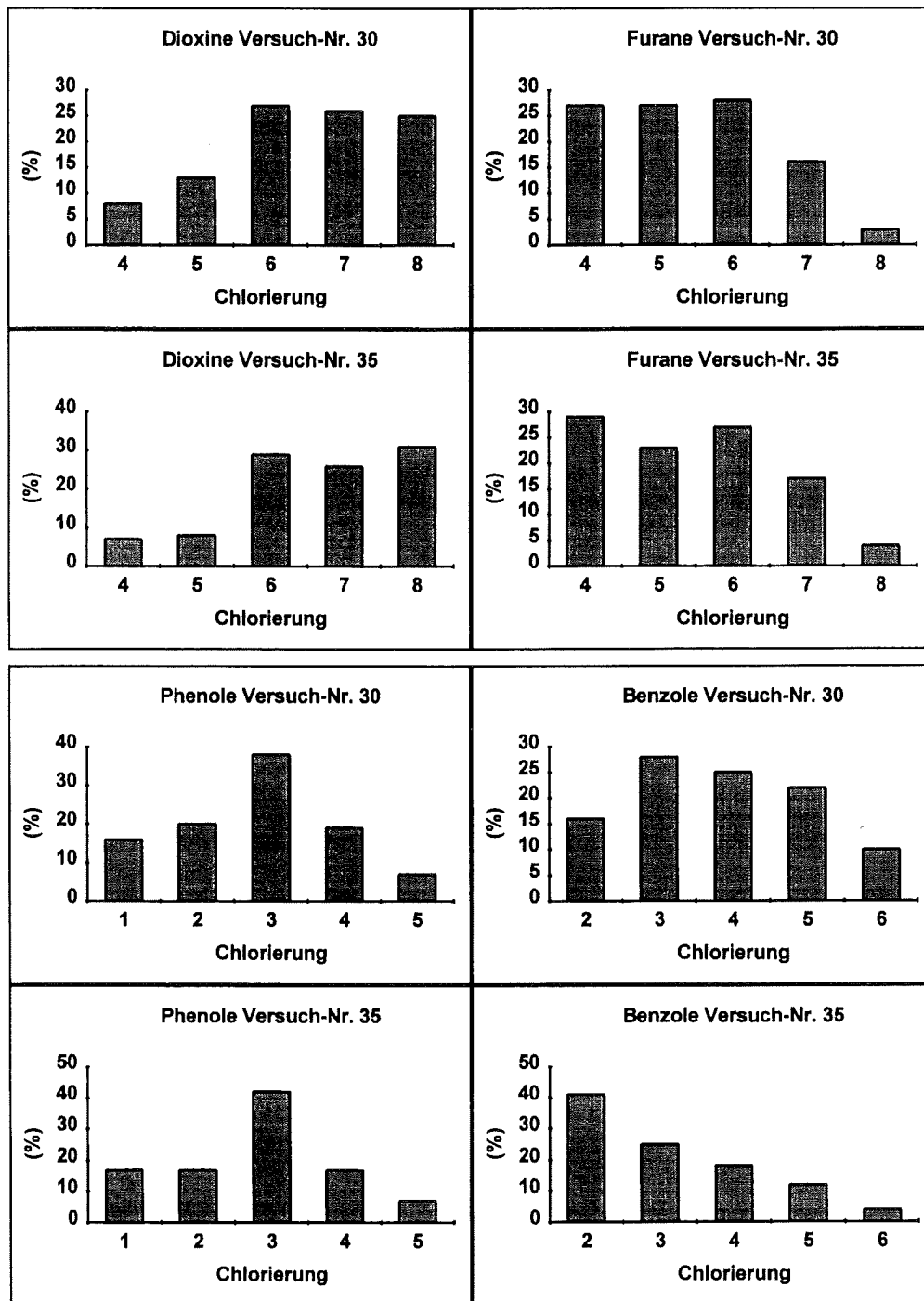


Abbildung 4: Gemessene Verteilungen von PCDD, PCDF, PCBz und PCP für die aus dem Rahmen fallende Messung 30 und die „typische“ Messung 35. Deutlich wird, daß die schlechte Korrelation vor allem durch die untypische PCBz Verteilung verursacht wird.

Auf analoge Weise lassen sich die PCBz und PCP Werte für Messung 38 sowie die PCDD und PCDF Werte der Messungen 25 und 33 als problematisch identifizieren.

Die Korrelationsanalyse (und Regressionsanalyse) liefert also ein Instrument zur Identifikation aus dem Rahmen fallender Analysenwerte.

Eine tiefergehende Analyse der Verteilungen der Versuche 17-40 erfolgt exemplarisch im folgenden Teil II (Kapitel 5).

TEIL II - Statistische Analyse der Verteilungen aus einer Meßkampagne

Um die Vorteile einer statistischen Analyse von Kongenerenverteilungen aufzuzeigen, wurden die Verteilungen der Versuche 17-40 (Rohgasmessungen MVA A) eingehend analysiert. Angewendet wurden aufgrund der Ergebnisse aus Teil I die Regressions- und die Korrelationsanalyse.

5. Analyse von Rohgasdaten aus einer Meßkampagne

5.1 Vorstellung der Versuchsbedingungen

Im folgenden sollen das Versuchsprogramm und die verschiedenen Parametereinstellungen der Messungen 17-40 vorgestellt werden. Eine Beurteilung der statistischen Analysen ist ohne diese Angaben nicht möglich.

Die Verteilungen wurden aus den Meßwerten der Experimente von Hunsinger et al. [3,4,15] berechnet. Für die Berechnungen der Verteilungen wurde jeweils die Summe aus partikelgebundenen und gasförmigen PCDD, PCDF, PCBz und PCP herangezogen. Hunsinger beprobte zeitgleich das Rohgas am Kesselaustritt einer großtechnischen Hausmüllverbrennungsanlage mit drei getrennten Probenahmesystemen. Insgesamt wurden acht Experimente durchgeführt, bei denen als Versuchsparameter die Temperatur der Staubabscheider variiert wurde. Probenahmesystem A (Staubabscheider Planfilter) wurde als Referenzmessung bei allen Versuchen mit konstant 180°C betrieben. Bei den Probenahmesystemen B (Planfilter) und C (Zyklon und Planfilter in Serie) wurde die Abscheidetemperatur zwischen 150°C und 240°C variiert. Für Temperaturen oberhalb 200°C wurde eine Zunahme von PCDD und PCP und weniger ausgeprägt von PCDF und PCBz gefunden. Zwischen den Probenahmesystemen B und C ergaben sich dabei keine signifikanten Unterschiede.

Tabelle 6 zeigt welche Temperaturen und Probenahmestrecken den einzelnen Versuchen 17-40 zuzuordnen sind.

Strecke A [V.Nr.]	24	17	18	19	20	21	22	23
Temperatur [°C]	180	180	180	180	180	180	180	180
Strecke B [V.Nr.]	32	25	26	27	28	29	30	31
Temperatur [°C]	150	160	180	180	200	220	230	240
Strecke C [V.Nr.]	40	33	34	35	36	37	38	39
Temperatur [°C]	150	160	180	180	200	220	230	240

Tabelle 6: Abscheidetemperaturen und Probenahmestrecke der einzelnen Versuche. Die Staubabscheidung erfolgte in Strecke A und B durch ein Planfilter, in Strecke C durch eine Kombination Zyklon+Filter.

Lediglich in den Versuchen 29/30/31 sowie 37/38/39 wurde der Staub bei einer Temperatur über 200°C abgeschieden. In allen anderen Versuchen lag die Staubabscheidetemperatur unterhalb 200°C. Weitere, detaillierte Angaben finden sich in [3,4].

5.2 Ergebnisse der Korrelations- und Regressionsanalysen

Die Ergebnisse der Analysen sind, wie bereits ausgeführt wurde, abhängig von der Wahl des Signifikanzniveaus und der Art der Normierung der Verteilungen. Für eine detaillierte Analyse ist es sinnvoll, mehrere Varianten durchzuspielen.

Tabelle 7 zeigt verschiedene Normierungsmöglichkeiten für die Verteilungen. Variante 1 besteht darin, alle Stoffklassen einzeln auf 100% zu normieren. Es ergeben sich Stichproben vom Umfang 5 bis 20. Als Information ist in ihnen die Form der einzelnen Verteilungen enthalten. Dieses Vorgehen wurde in Teil I bereits vorgeführt. Es besteht auch die Möglichkeit PCDD + PCDF sowie PCBz + PCP zusammen auf jeweils 100% zu normieren (Variante 2). Als zusätzliche Information gehen so die Verhältnisse PCDD/PCDF und PCBz/PCP in die Analyse ein, die Stichproben haben einen Umfang von 20. Verwendet man dagegen nur die PCDD + PCDF bzw. die PCBz + PCP Werte und normiert diese auf jeweils 100% (Varianten 3 bzw. 4), so erhält man Stichproben vom Umfang 10, die wie Variante 2 die jeweilige Form der Verteilung und das Verhältnis PCDD/PCDF bzw. PCBz/PCP enthalten. Die Analyse dieser Verteilungen reagiert jedoch sensibler auf Unterschiede als Variante 2. Eine Normierung aller Meßwerte zusammen auf 100% (Variante 5) ist dagegen sinnlos, da PCDD und PCDF in viel niedrigeren Konzentrationen als PCBz und PCP auftreten, so daß Unterschiede in den PCDD und PCDF Verteilungen „überdeckt“ werden würden.

Nr.	PCDD	PCDF	PCBz	PCP	Informationsgehalt
1	100%	100%	100%	100%	Form der 4 Verteilungen
2	100%		100%		Form der Verteilungen Verhältnisse PCDD/PCDF, PCBz/PCP
3	100%		-	-	Form der Verteilungen Verhältnis PCDD/PCDF Sensibler als Nr.2 für DD und DF
4	-	-	100%		Form der Verteilungen Verhältnis PCBz/PCP Sensibler als Nr.2 für PCBz und PCP
5	100%				Unsinnig, da Konz. PCBz und PCP viel höher als Konz. PCDD und PCDF

Tabelle 7: Fünf verschiedene Normierungsmöglichkeiten für die Verteilungen; die Tabelle zeigt, welche Stoffklassen jeweils einzeln oder zusammen auf 100% normiert werden können, den resultierenden Umfang der Stichprobe und den für die jeweilige Variante analysierten Informationsgehalt.

Die Vorgehensweise nach Variante 1 wurde bereits in Teil I der Arbeit durchgeführt (siehe Kapitel 4). Als Ergebnis wurde mit wenigen Ausnahmen keine Differenzierung zwischen den Versuchen 17-40 gefunden. Das bedeutet, daß die Form der Verteilungen in allen Fällen recht ähnlich ist. Die Ausnahmen konnten auf einzelne problematische Analysenwerte zurückgeführt werden. Das waren die PCBz für Versuch 30, PCBz und PCP für Versuch 38, PCDD und PCDF für Versuch 25 und 33.

Wie in Kapitel 5.1 ausgeführt wurde, ist jedoch bekannt, daß sich bei Temperaturen im Staubabscheider oberhalb 200°C eine bevorzugte Bildung von PCDD und PCP gegenüber PCDF und PCBz ergibt. Eine Differenzierung kann daher erfolgen, wenn man PCDD + PCDF sowie

PCBz + PCP jeweils zusammen auf 100% normiert (Variante 2 in Tabelle 7). Auf diese Weise gehen die Verhältnisse PCDD/PCDF und PCBz/PCP in die Analyse ein.

Die Korrelationsanalyse dieser so normierten Verteilungen ergab eine durchgängig sehr schlechte Korrelation für Versuch 23 (Referenzmessung bei 180°C, siehe auch Tabelle 6), im Gegensatz zu allen bisherigen Analysen. Tabelle 8 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Ähnlich schlechte Korrelationen wurden zudem wieder für die Versuche 25 und 33, sowie für die Versuche 29-31 und 37-39 gefunden (siehe Tabelle 9). Diese Ergebnisse sollen im folgenden diskutiert werden.

Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
23	.82	.76	.81	.74	.85	.62	.72	.65	.73	.71	.77	.44	.16	.51	.66	.67	.77	.61	.45	.30	.19	.46	.61	

Tabelle 8 : Pearson-Korrelationskoeffizienten für Versuch 23. Zur Berechnung wurden PCDF + PCDF sowie PCBz + PCP jeweils auf 100% normiert. Koeffizienten > 0.9 sind grau markiert.

Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
29	.51	.56	.56	.49	.61	.43	.51	.67	.62	.76	.67	.71	.64	.83	.77	.76	.82	.56	.56	.8	.58	.63	.65	
30	.73	.68	.87	.65	.69	.84	.75	.63	.64	.8	.88	.88	.64	.87	.77	.78	.83	.86	.89	.87	.96	.94	.72	
31	.72	.67	.78	.64	.7	.73	.7	.71	.64	.82	.78	.85	.83	.87	.79	.67	.84	.73	.74	.86	.82	.83	.71	

Tabelle 9 : Pearson-Korrelationskoeffizienten für die Versuche 29-31. Zur Berechnung wurden PCDF + PCDF sowie PCBz + PCP jeweils auf 100% normiert. Koeffizienten > 0.9 sind grau markiert.

Bei Versuch 23 handelt es sich um eine Referenzbeprobung bei 180°C, ihr Abweichen kann daher nicht durch die Versuchsbedingungen erklärt werden. Durch eine Korrelationsanalyse gemäß den Varianten 3 und 4 (nur PCDD + PCDF bzw. nur PCBz + PCP) wurde gefunden, daß diese Abweichung in einem völlig untypischen Verhältnis PCBz/PCP begründet ist. D.h. die Form der Verteilungen ist ähnlich zu den anderen Versuchen bei 180°C, aber die Konzentrationsniveaus der PCBz und PCP sind außergewöhnlich. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 5 die Verhältnisse PCBz/PCP für die Versuche 17-40. Eingetragen ist auch das arithmetische Mittel der Verhältnisse PCBz/PCP. In dieser Darstellung ist das abweichende Verhalten von Versuch 23 gut zu erkennen. Die Ursache für diesen Sachverhalt ist nicht bekannt. Die Unterschreitungen bei den Versuchen 29,30 sowie 37,38 zeigen die bevorzugte Bildung von PCP gegenüber PCBz bei höheren Filtrationstemperaturen (siehe unten).

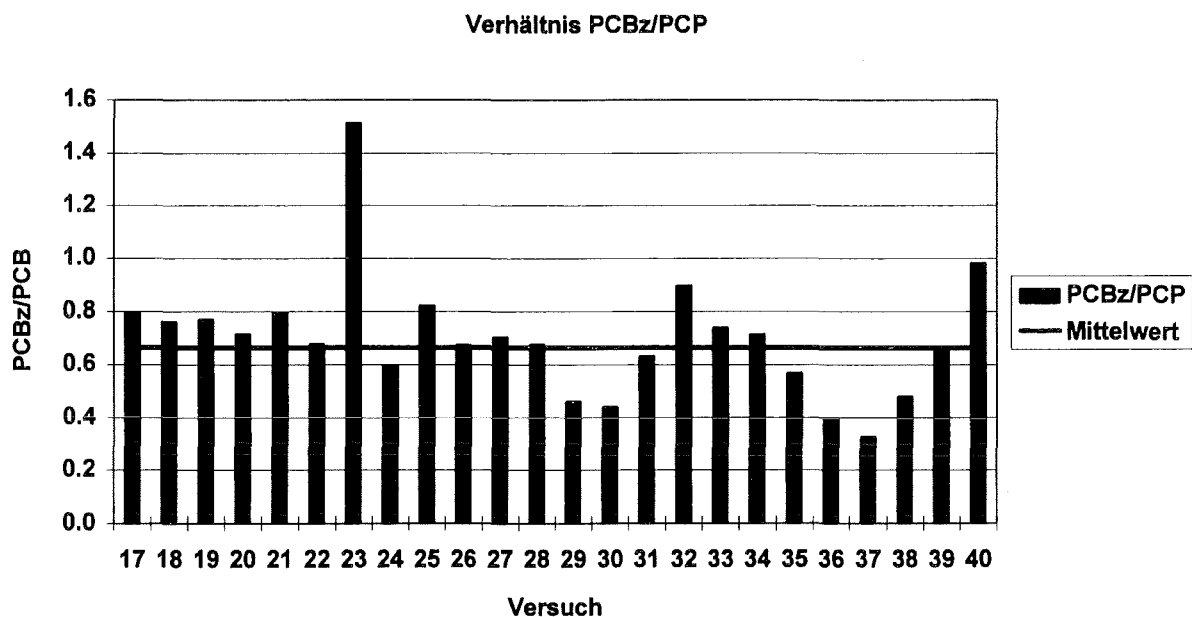


Abbildung 5: Verhältnisse PCBz/PCP für die Versuche 17-40, sowie arithmetisches Mittel der Konzentrationsverhältnisse PCBz/PCP. Deutlich ist das abweichende Verhalten von Versuch 23 zu erkennen.

Die Versuche 25 und 33 zeigen Abweichungen, die aufgrund der schon diskutierten untypischen PCDD und PCDF Verteilungen zu erwarten waren (vergl. Kapitel 4, Tabelle 3). Die Abscheidetemperatur bei diesen beiden Versuchen lag bei 160°C. Da die Versuche bei 150°C und 180°C jedoch sehr gut miteinander korrelieren, muß es sich um Analysenwerte handeln, die mit großer Vorsicht zu beurteilen sind. Eine genauere Betrachtung der gemessenen Konzentrationen ergab vergleichsweise zu hohe Werte für Octachlorodibenzodioxin.

Am interessantesten jedoch sind die Abweichungen bei den Versuchen 29-31 und 37-39. Diese Versuche korrelierten schlecht mit den Referenzmessungen bei 180°C (Strecke A) und den Messungen mit Temperaturen bis 200°C. Es sind die einzigen Messungen, die bei einer Abscheidetemperatur oberhalb 200°C gefahren wurden (220-240°C - siehe Tabelle 6). Das bedeutet, daß es bei der Staubabscheidung bei solchen Temperaturen nicht zu einer signifikanten Verschiebung der Verteilungsmuster der einzelnen Stoffklassen (PCDD, PCDF, etc.) kommt, wohl aber zu einer signifikanten Änderung der Verhältnisse PCDD/PCDF und PCBz/PCP. Für das Verhältnis PCBz/PCP verdeutlicht dies wiederum Abbildung 5. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich für die Versuche 29 und 30 (nicht aber 31) sowie 37 und 38 (nicht aber 39) eine Verschiebung zu den PCP ergibt. Für die Versuche 28 und 36, bei denen bei einer Temperatur von 200°C abgeschieden wurde, kam es dagegen noch nicht zu einer statistisch relevanten Veränderung. Zu dieser Aussage steht auch nicht die Tatsache im Widerspruch, daß sich bei Versuch 36 ein sehr niedriges Verhältnis PCBz/PCP einstellte (siehe Abbildung 5).

Abbildung 6 zeigt eine berechnete mittlere Verteilung von PCDD + PCDF für Abscheidetemperaturen oberhalb 200°C (Versuche 29-31) und eine für Abscheidetemperaturen unterhalb 200°C (alle Versuche außer 23, 25, 29-31, 33, 37-39). Die Verschiebung zu den PCDD bei gleichzeitig ähnlichen Mustern ist zu erkennen.

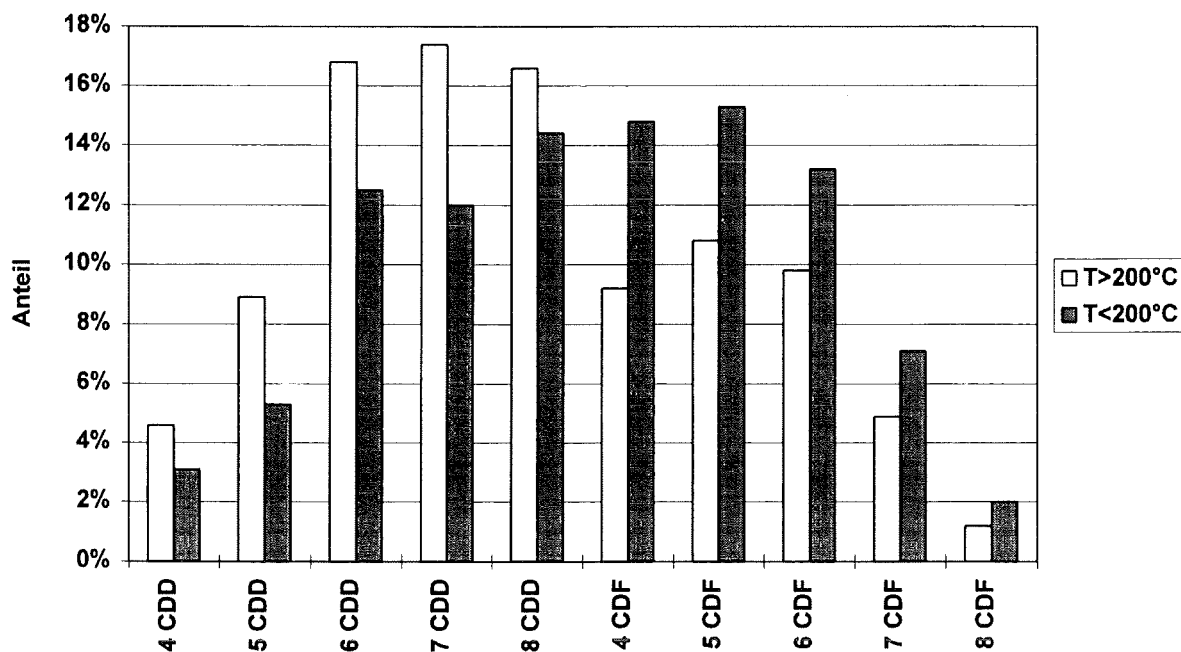


Abbildung 6: Mittlere Kongenerenverteilung bei Abscheidetemperaturen oberhalb 200°C (dunkel schattiert) sowie unterhalb 200°C (hell schattiert).

6. ZUSAMMENFASSUNG

In einer umfassenden Untersuchung wurde die Eignung der Korrelations-, Regressions-, Cluster- und Varianzanalyse sowie des Wilcoxon Rangsummentest für die Auswertung von Kongenerenverteilungen organischer Verbindungen beurteilt. Als besonders geeignet und leicht anzuwenden erwiesen sich Regressions- und Korrelationsanalyse. Die Clusteranalyse war nur bedingt geeignet, Wilcoxon-Rangsummentest und Varianzanalyse waren ungeeignet.

An dem konkreten Beispiel einer Meßkampagne an einer großtechnischen Müllverbrennungsanlage konnte gezeigt werden, welche Möglichkeiten die Auswertung von Kongenerenverteilungen mit Hilfe der Korrelations- oder der Regressionsanalyse bietet:

- Zusammengehörige, in ihren Verteilungen ähnliche Messungen wurden erkannt; beeinflußt wurden die Verteilungen vor allem durch die Betriebstemperatur des Staubabscheiders. Mittlere Kongenerenverteilungen für verschiedene Staubabscheidertemperaturen konnten berechnet werden.
- Untypische Verteilungsmuster bei einzelnen Messungen wurden identifiziert und konnten auf die Analysenwerte einzelner Substanzen (z.B. der PCBz-Werte) zurückgeführt werden. Diese Analysen sind nach Möglichkeit erneut durchzuführen oder mit Vorsicht zu beurteilen.
- Versuche mit außergewöhnlichen Verhältnissen PCDD/PCDF oder PCBz/PCP wurden gefunden. Bei einzelnen Versuchen waren dafür wahrscheinlich analytische Schwierigkeiten verantwortlich. Bei den Versuchen mit einer Betriebstemperatur des Staubabscheiders oberhalb 200°C wurde dagegen die bekannte bevorzugte Bildung von PCDD und PCP gefunden.

Entscheidend für den Erfolg der statistischen Untersuchungen ist es, eine dem jeweiligen Problem angepaßte Art der Normierung der Meßdaten zu verwenden. Die verschiedenen Möglichkeiten wurden ausführlich diskutiert.

Eine graphische Auftragung der Meßergebnisse ist zwar für die Beurteilung der Kongenerenverteilungen hilfreich, ermöglicht jedoch aus zwei Gründen keine zuverlässige Auswertung. Erstens kennt man zu Beginn nicht das "typische" Muster, mit dem man die gefundenen Verteilungen vergleichen muß. Zweitens ist es nicht möglich ohne ein zuverlässiges mathematisches Verfahren zu entscheiden, wann eine Verteilung signifikant von der "typischen" Verteilung abweicht. Korrelations- und Regressionsanalyse sind dafür geeignete Verfahren.

Die Betrachtung der Kongenerenverteilungen besitzt eine grundlegende Bedeutung. Die Tatsache, daß sich bei unterschiedlichen Anlagen unterscheidbare Verteilungen einstellen ist zunächst erstaunlich und wirft die Frage nach der Ursache für dieses Phänomen auf. Eine Antwort kann darauf jedoch zur Zeit ebenso wenig gegeben werden, wie auf die Frage, warum sich bestimmte Verhältnisse zwischen den absoluten Konzentrationen an PCDD und PCDF einstellen. Natürlich hängt das Auftreten bestimmter Verteilungen und Konzentrationen einzelner Komponenten mit dem Mechanismus der Bildung in den Anlagen selbst zusammen. Die Kenntnis dieser Vorgänge ist jedoch bei weitem nicht detailliert genug, um alle beobachteten Phänomene zu erklären. Die Betrachtung von Kongenerenverteilungen ist hier sicher hilfreich. Statistische Verfahren sind die einzige zuverlässige Methode zu deren Auswertung.

7. LITERATURHINWEISE

- (1) Rappe, C.: „Sources of PCDDs and PCDFs. Introduction, Reactions, Levels, Patterns, Profiles and Trends“; *Chemosphere* 25 (1992), 1-2, 41-44
- (2) Haglund, P.; Olsson, M.: „Selection and Analysis by LC/LC/GC-ECD of Indicator Congeners of Mono- and non-ortho PCBs and PCDD/Fs“; *Organohalogen Compounds* 19 (1994), 49-54
- (3) Hunsinger, H.; Kreis, H.; Vogg, H.: „Erfahrungen mit der Beprobung von Rohgasen im Abgas von Abfallbehandlungsanlagen“; *Staub - Reinhaltung der Luft* 54 (1994), 369-377
- (4) Hunsinger, H.; Kreis, H.; Vogg, H.: „Experiences gained from the sampling of chlorine aromatics in the raw gas of waste incineration plants-Conclusions with regard to dedusting technology“; *Organohalogen Compounds* 19 (1994), 299-303
- (5) Bacher, R.: „Quellen und Muster der Polyhalogenierten (Brom/Chlor) Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane in Umweltproben“; *Dissertation Universität Ulm* 1992
- (6) Bauer, K.M. et al.: „Pattern Recognition Analysis of VA/EPA PCDD and PCDF Data“; *Chemosphere* 23 (1991), 8-10, 971-980
- (7) Ding, W.H. et al.: „Application of Multivariate Data Analysis to evaluate total PCDDs and PCDFs in Municipal Incinerator Emissions“; *Chemosphere* 18 (1989), 9-10, 1935-1942
- (8) Stalling, D.L. et al.: „Use of Pattern Recognition in the Evaluation of PCDD and PCDF Residue Data from GC/MS Analyses“; *Chemosphere* 15 (1986), 9-12, 1435-1443
- (9) Freund, R.J.; Littell, R.C. (1991): „SAS System for Regression“; 2nd ed., SAS Institute Inc., Cary, NC, USA
- (10) Dufner, J.; Jensen, U.; Schumacher, E. (1992): „Statistik mit SAS.“; B.G. Teubner, Stuttgart
- (11) Büning, H., Trenkler, G. (1978): „Nichtparametrische Methoden“; De Gruyter, Berlin
- (12) Bosch, K. (1987): „Elementare Einführung in die angewandte Statistik“; 4. Aufl., Vieweg, Braunschweig
- (13) Shapiro, S.S.; Wilk, M.B.: „An analysis of variance test for normality (complete samples)“; *Biometrika*, 52 (1965), 591-611
- (14) Stoyan, D. (1993): „Stochastik für Ingenieure und Naturwissenschaftler“; Akademie Verlag, Berlin
- (15) Hunsinger, H.: *Persönliche Mitteilung* 1994

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Meßergebnisse von Herrn Hunsinger, für deren Bereitstellung die Autoren sehr dankbar sind.

ANHANG

Im folgenden sind für alle betrachteten 42 Versuche die Kongenerenmuster für PCDD, PCDF, PCBz und PCP aufgeführt. Zusätzlich ist der Chlorierungsgrad angegeben. Bei den PCDD und PCDF wurden die Summenwerte für die tetra- bis octachlorierten Kongenere, bei den PCP die Summenwerte der mono- bis pentachlorierten Kongenere und bei den PCBz die Summenwerte der bi- bis hexachlorierten Kongenere für die Berechnung der Verteilungen herangezogen. Es wurden keine isomerenspezifischen Verteilungen berechnet. Bei Kenntnis der absoluten Konzentrationsniveaus lassen sich aus den aufgeführten Verteilungen auch die Verteilungen PCDD + PCDF und PCBz + PCP (jeweils zusammen auf 100% normiert) berechnen.

VERSUCH	ANLAGE	Stoffklassen und Chlorierungsgrad							
		Cl	PCDD	PCDF	Cl	PCP	Cl	PCBz	
1	TAMARA Rohgas (vor Gewebe- filter)	4	0.07	0.29	1	0.05	2	0.26	
		5	0.15	0.29	2	0.09	3	0.27	
		6	0.33	0.26	3	0.40	4	0.21	
		7	0.23	0.14	4	0.26	5	0.19	
		8	0.22	0.01	5	0.20	6	0.07	
2		4	0.11	0.22	1	0.06	2	0.29	
		5	0.14	0.29	2	0.15	3	0.27	
		6	0.28	0.27	3	0.45	4	0.18	
		7	0.25	0.14	4	0.27	5	0.18	
		8	0.23	0.09	5	0.08	6	0.08	
3		4	0.09	0.13	1	0.02	2	0.25	
		5	0.13	0.34	2	0.04	3	0.24	
		6	0.34	0.31	3	0.60	4	0.22	
		7	0.22	0.17	4	0.18	5	0.20	
		8	0.21	0.04	5	0.16	6	0.09	
4		4	0.06	0.21	1	0.11	2	0.25	
		5	0.08	0.29	2	0.18	3	0.26	
		6	0.20	0.28	3	0.43	4	0.25	
		7	0.22	0.19	4	0.19	5	0.14	
		8	0.45	0.03	5	0.09	6	0.10	
5		4	0.12	0.31	1	0.04	2	0.24	
		5	0.17	0.33	2	0.12	3	0.31	
		6	0.23	0.23	3	0.52	4	0.23	
		7	0.20	0.11	4	0.25	5	0.16	
		8	0.28	0.02	5	0.06	6	0.06	
6	TAMARA Reingas (nach Gewebe- filter und nasser Rauch- gasreinigung)	4	0.15	0.24	1	0.04	2	0.46	
		5	0.25	0.41	2	0.08	3	0.16	
		6	0.36	0.24	3	0.73	4	0.22	
		7	0.17	0.11	4	0.11	5	0.11	
		8	0.07	0.00	5	0.04	6	0.04	
7		4	0.11	0.28	1	0.03	2	0.33	
		5	0.24	0.36	2	0.08	3	0.24	
		6	0.35	0.23	3	0.72	4	0.18	
		7	0.20	0.12	4	0.10	5	0.21	
		8	0.10	0.02	5	0.06	6	0.04	
8		4	0.10	0.24	1	0.01	2	0.25	
		5	0.24	0.35	2	0.04	3	0.24	
		6	0.35	0.28	3	0.75	4	0.20	
		7	0.19	0.12	4	0.11	5	0.28	
		8	0.12	0.02	5	0.08	6	0.03	

VERSUCH	ANLAGE	Stoffklassen und Chlorierungsgrad						
		Cl	PCDD	PCDF	Cl	PCP	Cl	PCBz
9	MVA A Reingas (nach Elektrofilter und nasser Rauch- gasreinigung)	4	0.25	0.38	1	0.11	2	0.35
		5	0.30	0.39	2	0.34	3	0.24
		6	0.21	0.18	3	0.36	4	0.21
		7	0.14	0.05	4	0.08	5	0.13
		8	0.10	0.00	5	0.10	6	0.07
10		4	0.31	0.40	1	0.13	2	0.27
		5	0.23	0.41	2	0.23	3	0.27
		6	0.16	0.13	3	0.36	4	0.22
		7	0.18	0.06	4	0.10	5	0.17
		8	0.12	0.00	5	0.19	6	0.07
11		4	0.21	0.38	1	0.08	2	0.25
		5	0.29	0.35	2	0.21	3	0.30
		6	0.21	0.19	3	0.43	4	0.25
		7	0.18	0.06	4	0.17	5	0.16
		8	0.11	0.00	5	0.11	6	0.04
12		4	0.29	0.41	1	0.10	2	0.21
		5	0.29	0.39	2	0.18	3	0.27
		6	0.20	0.15	3	0.38	4	0.25
		7	0.15	0.05	4	0.21	5	0.22
		8	0.08	0.00	5	0.12	6	0.04
13		4	0.21	0.37	1	0.09	2	0.47
		5	0.30	0.41	2	0.19	3	0.21
		6	0.21	0.18	3	0.56	4	0.18
		7	0.16	0.05	4	0.11	5	0.10
		8	0.12	0.00	5	0.06	6	0.04
14		4	0.26	0.42	1	0.07	2	0.40
		5	0.33	0.37	2	0.16	3	0.24
		6	0.19	0.17	3	0.60	4	0.22
		7	0.14	0.04	4	0.12	5	0.11
		8	0.07	0.00	5	0.05	6	0.04
15		4	0.17	0.43	1	0.05	2	0.24
		5	0.24	0.37	2	0.13	3	0.28
		6	0.27	0.14	3	0.44	4	0.25
		7	0.17	0.06	4	0.24	5	0.18
		8	0.16	0.00	5	0.13	6	0.05
16		4	0.14	0.39	1	0.10	2	0.35
		5	0.26	0.37	2	0.20	3	0.28
		6	0.24	0.17	3	0.46	4	0.21
		7	0.19	0.07	4	0.16	5	0.12
		8	0.17	0.01	5	0.08	6	0.04
17	MVA A Rohgas (unterschiedliche Probenahme- techniken)	4	0.07	0.26	1	0.17	2	0.50
		5	0.12	0.31	2	0.16	3	0.21
		6	0.35	0.25	3	0.35	4	0.16
		7	0.24	0.14	4	0.23	5	0.07
		8	0.23	0.03	5	0.09	6	0.05
18		4	0.09	0.30	1	0.20	2	0.46
		5	0.14	0.34	2	0.18	3	0.24
		6	0.30	0.22	3	0.37	4	0.16
		7	0.23	0.11	4	0.17	5	0.11
		8	0.23	0.03	5	0.08	6	0.04
19		4	0.09	0.25	1	0.18	2	0.51
		5	0.12	0.27	2	0.15	3	0.21
		6	0.30	0.27	3	0.42	4	0.15
		7	0.25	0.16	4	0.18	5	0.09
		8	0.24	0.04	5	0.07	6	0.04

VERSUCH	ANLAGE	Stoffklassen und Chlorierungsgrad						
		Cl	PCDD	PCDF	Cl	PCP	Cl	PCBz
20	MVA A Rohgas (unterschiedliche Probenahme- techniken)	4	0.11	0.28	1	0.18	2	0.45
		5	0.14	0.32	2	0.17	3	0.21
		6	0.24	0.25	3	0.36	4	0.18
		7	0.23	0.11	4	0.22	5	0.12
		8	0.28	0.04	5	0.08	6	0.04
21		4	0.09	0.32	1	0.21	2	0.53
		5	0.12	0.30	2	0.18	3	0.19
		6	0.26	0.23	3	0.36	4	0.15
		7	0.26	0.12	4	0.18	5	0.10
		8	0.27	0.03	5	0.07	6	0.03
22		4	0.07	0.29	1	0.13	2	0.38
		5	0.10	0.26	2	0.12	3	0.18
		6	0.30	0.27	3	0.41	4	0.20
		7	0.23	0.15	4	0.24	5	0.18
		8	0.30	0.03	5	0.10	6	0.06
23		4	0.09	0.28	1	0.17	2	0.72
		5	0.11	0.28	2	0.15	3	0.11
		6	0.23	0.26	3	0.39	4	0.09
		7	0.23	0.14	4	0.20	5	0.07
		8	0.33	0.04	5	0.08	6	0.02
24		4	0.08	0.30	1	0.24	2	0.50
		5	0.13	0.31	2	0.17	3	0.22
		6	0.25	0.26	3	0.34	4	0.16
		7	0.25	0.10	4	0.19	5	0.09
		8	0.29	0.03	5	0.06	6	0.03
25		4	0.03	0.10	1	0.21	2	0.51
		5	0.06	0.31	2	0.15	3	0.21
		6	0.15	0.34	3	0.32	4	0.16
		7	0.25	0.22	4	0.22	5	0.08
		8	0.51	0.04	5	0.10	6	0.05
26		4	0.07	0.32	1	0.22	2	0.46
		5	0.07	0.27	2	0.17	3	0.23
		6	0.25	0.21	3	0.33	4	0.16
		7	0.24	0.16	4	0.20	5	0.12
		8	0.36	0.04	5	0.07	6	0.04
27		4	0.05	0.31	1	0.19	2	0.45
		5	0.11	0.31	2	0.19	3	0.24
		6	0.24	0.23	3	0.40	4	0.18
		7	0.25	0.10	4	0.16	5	0.10
		8	0.35	0.06	5	0.06	6	0.04
28		4	0.06	0.28	1	0.20	2	0.50
		5	0.13	0.32	2	0.18	3	0.18
		6	0.25	0.23	3	0.37	4	0.17
		7	0.27	0.14	4	0.18	5	0.11
		8	0.29	0.05	5	0.07	6	0.04
29		4	0.05	0.24	1	0.32	2	0.41
		5	0.13	0.31	2	0.20	3	0.18
		6	0.25	0.27	3	0.26	4	0.19
		7	0.27	0.14	4	0.16	5	0.16
		8	0.30	0.04	5	0.05	6	0.07
30		4	0.08	0.27	1	0.16	2	0.16
		5	0.13	0.27	2	0.20	3	0.28
		6	0.27	0.28	3	0.38	4	0.25
		7	0.26	0.15	4	0.19	5	0.22
		8	0.25	0.03	5	0.07	6	0.10

VERSUCH	ANLAGE	Stoffklassen und Chlorierungsgrad						
		Cl	PCDD	PCDF	Cl	PCP	Cl	PCBz
31	MVA A Rohgas (unterschiedliche Probenahme- techniken)	4	0.07	0.26	1	0.24	2	0.37
		5	0.16	0.32	2	0.16	3	0.18
		6	0.26	0.27	3	0.31	4	0.19
		7	0.28	0.12	4	0.22	5	0.18
		8	0.23	0.03	5	0.07	6	0.08
32		4	0.06	0.30	1	0.23	2	0.31
		5	0.09	0.28	2	0.19	3	0.22
		6	0.24	0.28	3	0.34	4	0.20
		7	0.26	0.12	4	0.18	5	0.17
		8	0.35	0.03	5	0.06	6	0.09
33		4	0.02	0.17	1	0.15	2	0.50
		5	0.06	0.22	2	0.15	3	0.22
		6	0.18	0.29	3	0.38	4	0.16
		7	0.28	0.24	4	0.23	5	0.07
		8	0.46	0.07	5	0.09	6	0.05
34		4	0.06	0.25	1	0.23	2	0.47
		5	0.12	0.32	2	0.21	3	0.22
		6	0.24	0.24	3	0.34	4	0.15
		7	0.25	0.14	4	0.17	5	0.11
		8	0.33	0.05	5	0.06	6	0.04
35		4	0.07	0.29	1	0.17	2	0.41
		5	0.08	0.23	2	0.17	3	0.25
		6	0.29	0.27	3	0.42	4	0.18
		7	0.26	0.17	4	0.17	5	0.12
		8	0.31	0.04	5	0.07	6	0.04
36		4	0.05	0.23	1	0.15	2	0.39
		5	0.11	0.28	2	0.18	3	0.18
		6	0.21	0.24	3	0.42	4	0.20
		7	0.31	0.18	4	0.18	5	0.15
		8	0.33	0.06	5	0.06	6	0.07
37		4	0.06	0.20	1	0.22	2	0.30
		5	0.12	0.27	2	0.20	3	0.12
		6	0.23	0.31	3	0.35	4	0.24
		7	0.29	0.18	4	0.18	5	0.24
		8	0.30	0.04	5	0.05	6	0.10
38		4	0.07	0.22	1	0.15	2	0.15
		5	0.15	0.31	2	0.19	3	0.24
		6	0.27	0.30	3	0.41	4	0.27
		7	0.27	0.15	4	0.19	5	0.24
		8	0.24	0.02	5	0.07	6	0.10
39		4	0.06	0.21	1	0.17	2	0.29
		5	0.14	0.30	2	0.20	3	0.16
		6	0.29	0.30	3	0.39	4	0.22
		7	0.27	0.16	4	0.18	5	0.23
		8	0.24	0.03	5	0.07	6	0.09
40		4	0.06	0.25	1	0.21	2	0.31
		5	0.10	0.26	2	0.18	3	0.25
		6	0.25	0.32	3	0.35	4	0.34
		7	0.26	0.15	4	0.18	5	0.08
		8	0.33	0.03	5	0.07	6	0.03

VERSUCH	ANLAGE	Stoffklassen und Chlorierungsgrad						
		Cl	PCDD	PCDF	Cl	PCP	Cl	PCBz
41	MVA B Reingas (nach trockener Rauch- gasreinigung mit Gewebefilter)	4	0.12	0.47	1	0.10	2	0.04
		5	0.13	0.31	2	0.09	3	0.35
		6	0.37	0.17	3	0.13	4	0.43
		7	0.24	0.04	4	0.51	5	0.15
		8	0.14	0.00	5	0.17	6	0.03
42		4	0.13	0.45	1	0.22	2	0.01
		5	0.18	0.35	2	0.24	3	0.35
		6	0.20	0.16	3	0.23	4	0.47
		7	0.25	0.04	4	0.22	5	0.12
		8	0.24	0.00	5	0.08	6	0.04