

## Untersuchung/Relevanz von PCB-Quellen für Rindfleisch: Boden – Futter – (Punkt)Quellen

**Weber R<sup>1</sup>, Hollert H<sup>2</sup>, Ballschmiter KH<sup>3</sup>, Kamphues J<sup>4</sup>, Blepp M<sup>5</sup>**

<sup>1</sup> POPs Environmental Consulting, Ulmenstrasse 3, 73035 Göppingen

<sup>2</sup> RWTH Aachen, Institut für Umweltforschung (Biologie 5), Worringerweg 1, 52074 Aachen

<sup>3</sup> ehemaliger Leiter des Instituts für Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm

<sup>4</sup> Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover, Bischofsholer Damm 15, 30173 Hannover

<sup>5</sup> Öko-Institut e.V., Merzhauser Straße 173, 79100 Freiburg

Fachgespräch „Eintragspfade von PCB in Rindfleisch“

Bonn, 05. Februar 2013

## Emissionsquellen die über Luftpfad PCB in Aufwuchs/Boden eintragen?



Bild: Michael Bührket/pixelio.de



Bild: Jakob Ehrhardt/pixelio.de



Bild: Lunar Horse Media



Bild: Jochen Zellner /abfallbild.de

## PCB Exposition



Bild: Thomas Max Müller/pixelio.de



Bild: Petra Dirscherl/Pixelio



Bild: Susanne Schmich/Pixelio

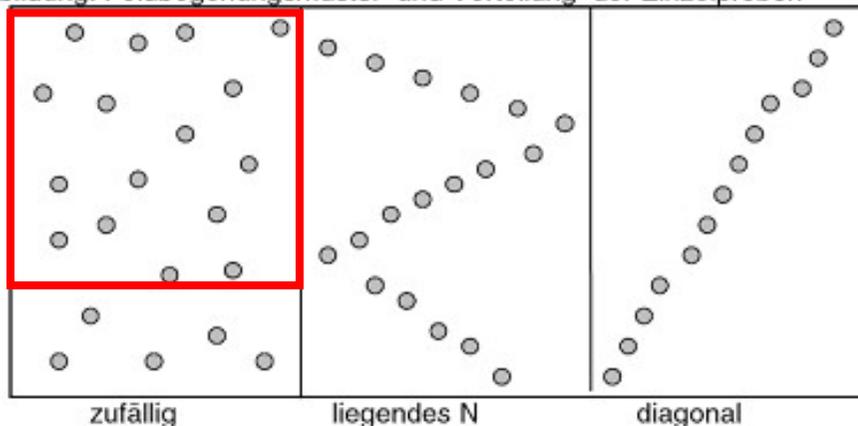
• Exposition Futter (ab welcher Belastung ursächlich für HGÜ?)

• Exposition über Boden (ab welcher Belastung ursächlich für Höchstgehaltüberschreitung?).

# Boden - Probenahme und Messprotokoll

- Ist die Probenahmestrategie und das Messprotokoll für die Untersuchung von dl-PCB von Weidearealen adäquat oder bedarf es Ergänzung?:  
(Grundlage: BBodSchV Anhang 1; Abschn 2.1.2 Wirkungspfad Boden – Nutzpflanze)
  - Repräsentative Bodenprobe (Mustercharakter; 0-10 cm).  
Bundesländer haben etwas unterschiedliche Probenahmemethoden.
  - Wie Vorgehensweise zur Aufdeckung von „Punktquellen“ bzw. einer Beprobung bei vermuteter heterogener Belastung auf Arealen?

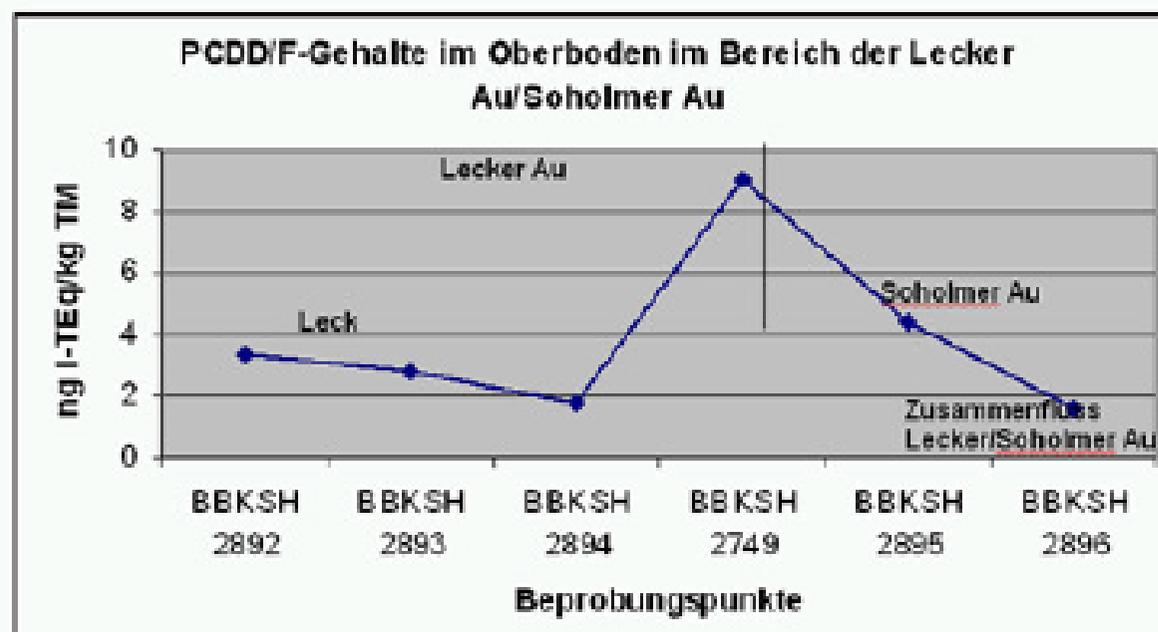
Abbildung: Feldbegehungsmuster und Verteilung der Einzelproben



**Mit Verwerfung der obersten Schicht mit Wurzelwerk**

## Inhomogenität von Bodengehalten

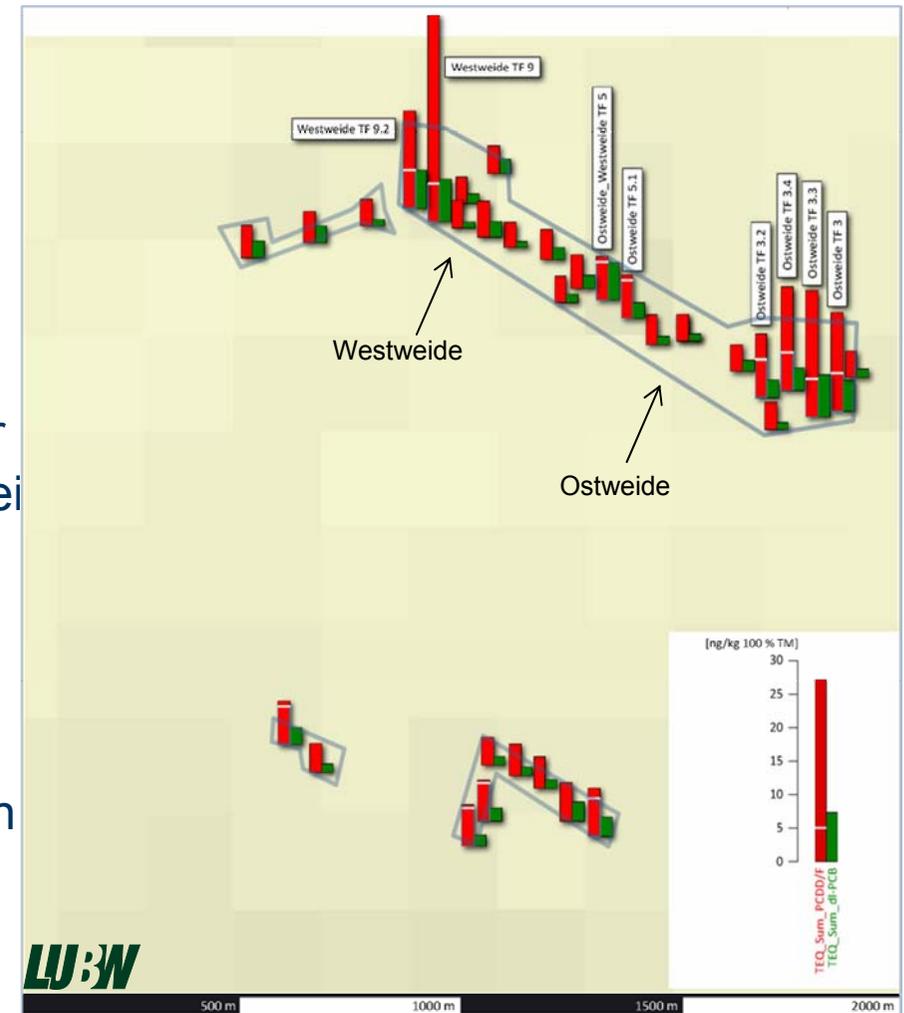
- Überflutungsgebiete Schleswig-Holstein – zum Teil relativ hohe TEQ Bodengehalte in Lecker Au. Bei Wiederholungsmessung wurden die Spitzengehalte von 2009 nicht wiedergefunden (Zeddel 2011).
- Wahrscheinlich heterogene Kontamination durch partielle Sedimentation beim Abfließen nach Überschwemmungen (“Prielbildung“/Senken)?
- Gibt es bei PCB „Nugget-Problematik“ ? (z.B. von Fugendichtungen oder Lacken). Zwei Rinder (50/360 ng PCB<sub>1998</sub>-TEQ/kg Fett) deuten darauf hin.



Zeddel A, Vortrag UBA Fachgespräch Dioxin/PCB 10/2011

# Inhomogenität der Bodenwerte auf Weide (Betrieb A; BW)

- Abhängig von Nutzungshistorie können auch Weideflächen heterogen belastet sein.
- Auf diesem Standort gab es eine vorherige militärische Nutzung (mögliche PCB-Quellen: Farbanstriche, Hydrauliköl, Kondensatoren); auch teilweise Klärschlammaufbringung.
- BBodSchV: bei einem Areal kleiner 10 Hektar mind. Mischproben aus drei Teilflächen. Dabei hätten man hier auch “nichts“ finden können.
- Der Aufwand, der in diesem Fall getrieben wurde, um die Bodengehalte belastbar zu messen (insgesamt 25 Messungen; Median etwa 2 ng PCB-TEQ), ist normal nicht möglich
- Probenahmestrategie in solchen Fällen?



eingezeichnete Flächen nicht maßstabsgerecht!

# dl-PCB in Boden als relevanter Expositionspfad

- Untersuchung BW (BÜP): Boden ist vermutlich ursächlich für Kontamination in zwei Betrieben. Dabei waren, bei dl-PCB Gehalten von 2 - 6 ng PCB-TEQ/kg im Boden, die Fleischgehalte bei MKH bei 5 bis 10 pg TEQ/g Fett.
  - Überschwemmungsgebiete NRW (2010): Bei dl-PCB Gehalten im Boden von 1,25 und 2,3 ng TEQ/kg waren Gehalte im Fleisch 6,9 – 9,3 pg TEQ/g Fett.
- ⇒ Diese 4 Herden hatten bei Bodengehalten unter 5 ng PCB-TEQ/kg Höchstgehaltüberschreitungen mit kleiner Variation. Das deutet darauf hin, dass es keine spezifischen „Hot Spots“ auf diesen Arealen gab, sondern dass Bodengehalte von <5 ng PCB-TEQ/kg für MKH schon problematisch sind.

Aktueller Vorschlag für Novellierung des BBodSchV (Giese FG Mainz 2012):

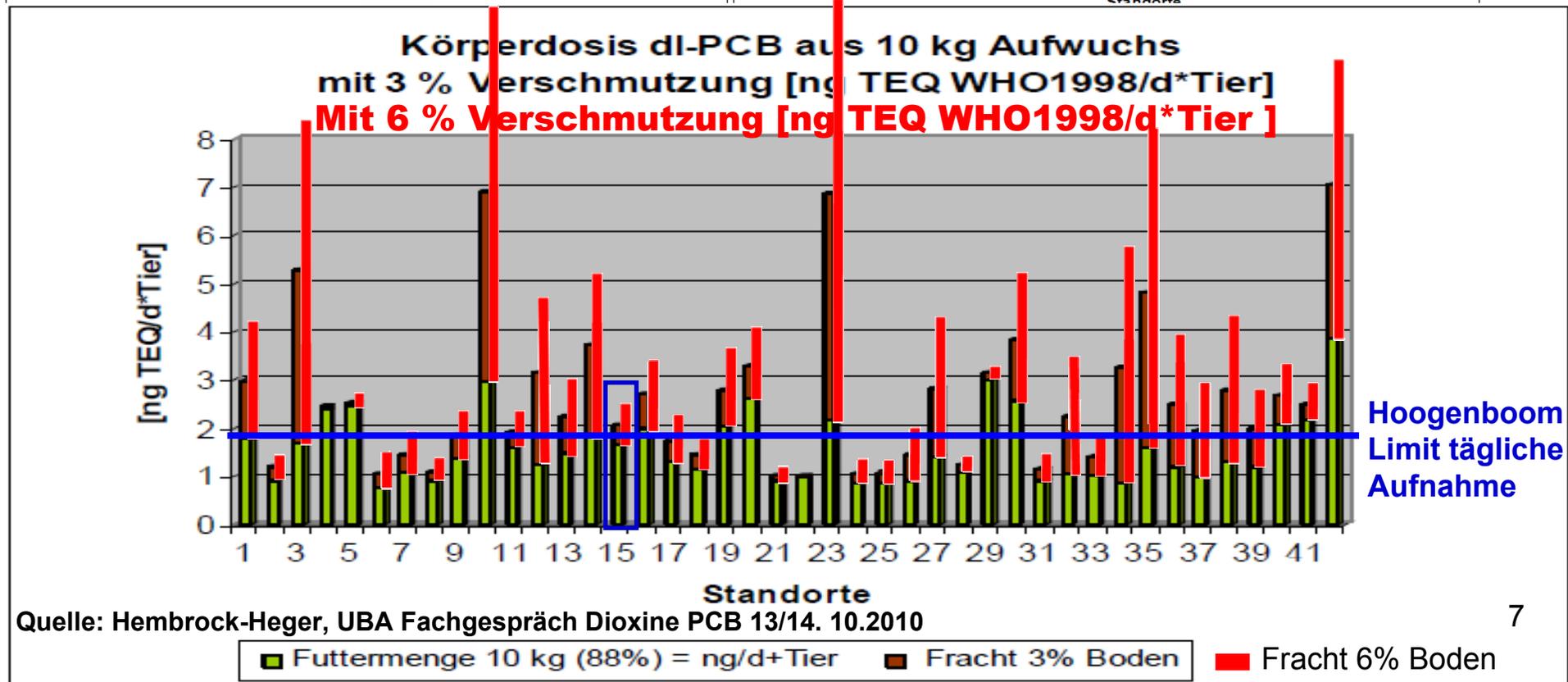
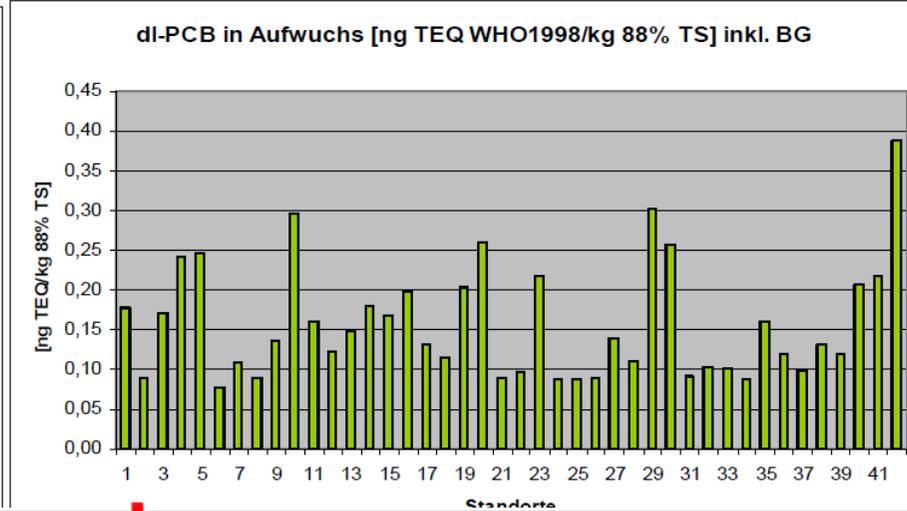
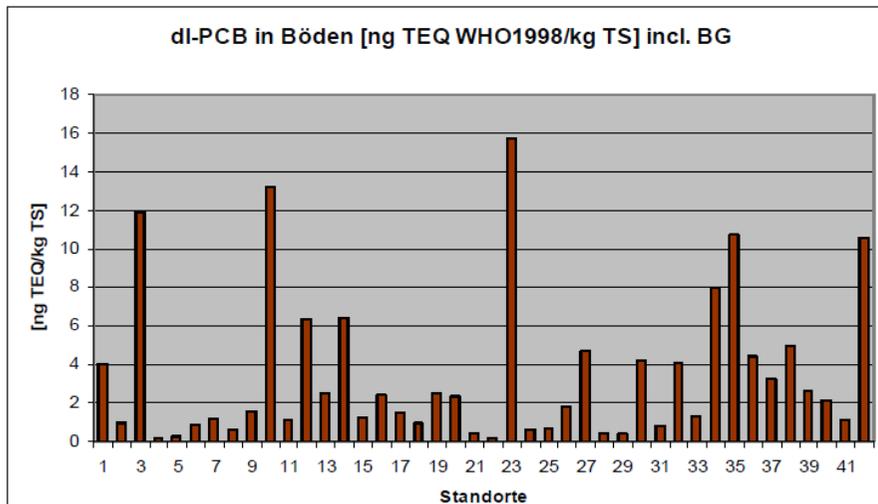
*„Aufnahme eines gemeinsamen Prüfwertes für Dioxine/Furane und dl - PCB in den Anhang 2 der BBodSchV im Pfad Boden - Pflanze für Böden unter Grünlandnutzung mit dem Schutzziel „Futtermittelqualität“ von 30 ng WHO - TEQ/kg TS“*

Ist zu hoch. Nicht als TEQ-Summe, da dl-PCB besseren Carry-Over als Dioxine haben.

Messproblematik: Die aktuelle Anforderung BBodSchV genügen für dl-PCB nicht.

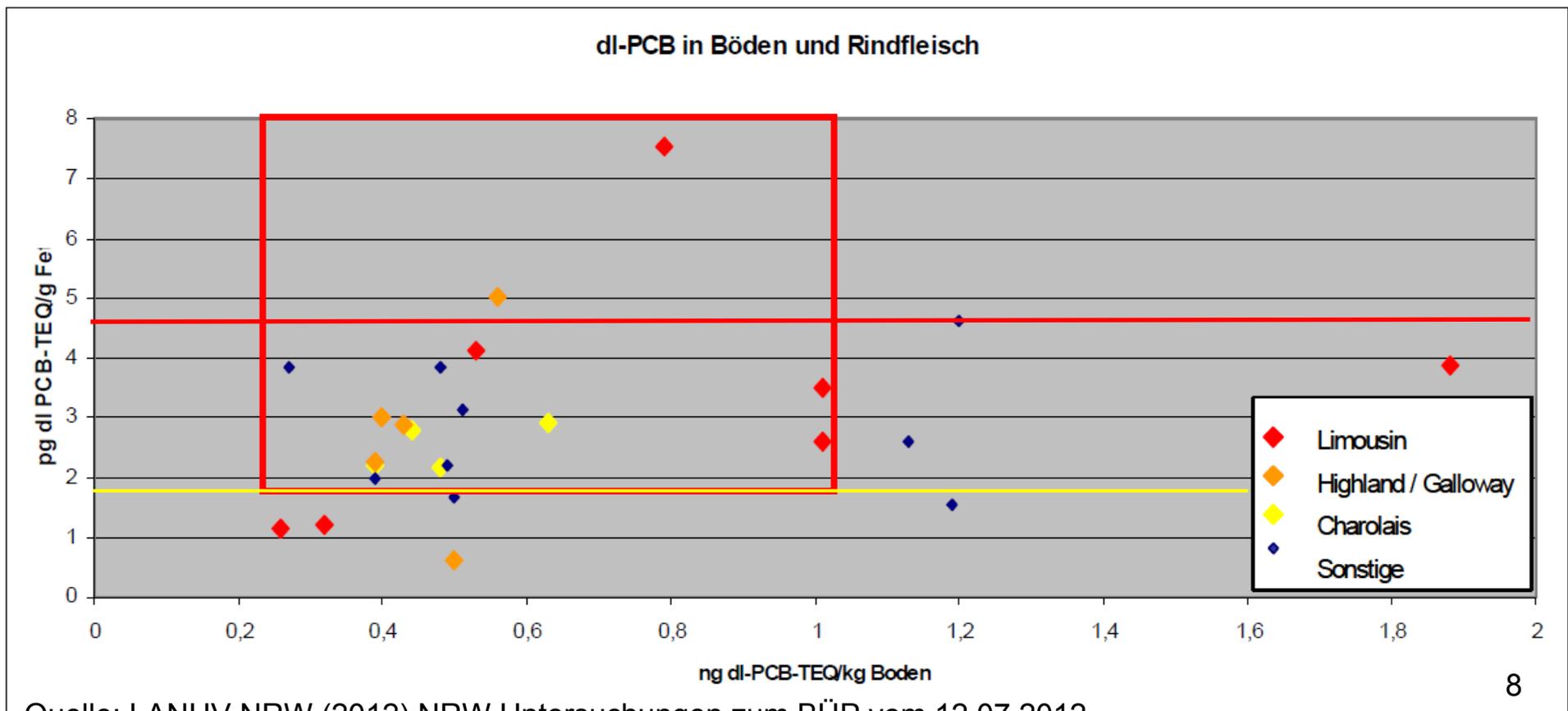
- dl-PCB sind noch nicht enthalten
- Welche analytischen Anforderungen müssten hier gelten?.
- Es gibt noch keine Norm für die Analytik von dl-PCB in Böden.

# Tägliche Aufnahme von dl-PCB aus Boden und Futter



# Höchstgehaltüberschreitung im Fleisch (NRW BÜP) trotz niedriger dl-PCB Konzentrationen im Boden

- In NRW waren dl-PCB Höchstgehaltüberschreitungen bei Bodengehalten unter 1 ng TEQ/kg. Bei diesen Bodenwerten ist aber bei einer Gesamtexpositions-betrachtung der Boden von untergeordneter Bedeutung im vgl. zum Aufwuchs!
- In NRW scheint hier Aufwuchs die relevante Belastungsquelle zu sein. Die Aufwuchs/Futtermittelwerte liegen in NRW meist unter 0,2 ng PCB-TEQ/kg.



## Relevanz Aufwuchs/Futter - Zusammenhang Boden

- Schon dl-PCB Gehalte um (unter?) 0,2 ng TEQ/kg TS im Aufwuchs scheinen bei Fleischrind aus Mutterkuhhaltung zu Höchstgehalt-überschreitungen führen zu können (Forschungsbedarf für Verifizierung).
  - Durch Bodenanhaftungen gewisse PCB-Kontamination von Aufwuchs.
  - Hembrock-Heger (UBA FG 2011) bei hohem Schnitt: *„Keine auffälligen Unterschiede im Aufwuchs zwischen den Standorten in Überschwemmungsgebieten und den Referenzstandorten“*
  - (Zettel Mainz FG 2012): *„Ein Zusammenhang zwischen den Dioxin- und insbesondere den dl-PCB-Gehalten in den Frischgrasproben mit entsprechenden Gehalten in Oberbodenproben nicht erkennbar“*.
- ⇒ PCB im Aufwuchs stammen scheinbar zum überw. Teil aus Deposition.
- Aktuelle PCB Forschung: Ein großer Teil der PCB in der Luft kommt von Primäremissionen (Scheringer 2010; Schuster et al. 2010) und nicht aus ubiquitärer (Boden)Belastung. Relevante Emission aus Ballungsgebieten.
  - Auch Studie an chiralen ndl-PCB zeigte, dass PCB in Luft nicht primär aus Boden sondern aus Primärquellen kommen (Jamshidi et al. 2007).

# (Punkt)Quellen: Untersuchung von Arealen und Inventarisierung (Bottom Up/Top Down)

- Neben der Berücksichtigung von Punktquellen bei der Untersuchung von betroffenen Weidearealen und ggf. Entwicklung einer Systematik solcher Untersuchungen, bedarf es einer systematischen Inventarisierung potentieller PCB-(Punkt)Quellen und potentiell "PCB kontaminierter Areale" (Dabei lägen für Mutterkuhhaltung kritische Bodenwerte bei 2 ng PCB-TEQ/kg).
- Eine Inventarisierung von (potentiell) PCB kontaminierten Arealen wird im aktualisierten „UNEP Toolkit für Inventar Dioxine, PCB und HCB“ im Kapitel 10 "Hot Spots" vorgeschlagen (SC 2013), den Länder bei der Entwicklung ihrer Dioxin-/PCB-Inventare für die nationalen Umsetzungspläne verwenden.



Bild: Mika Abey/pixelio.de

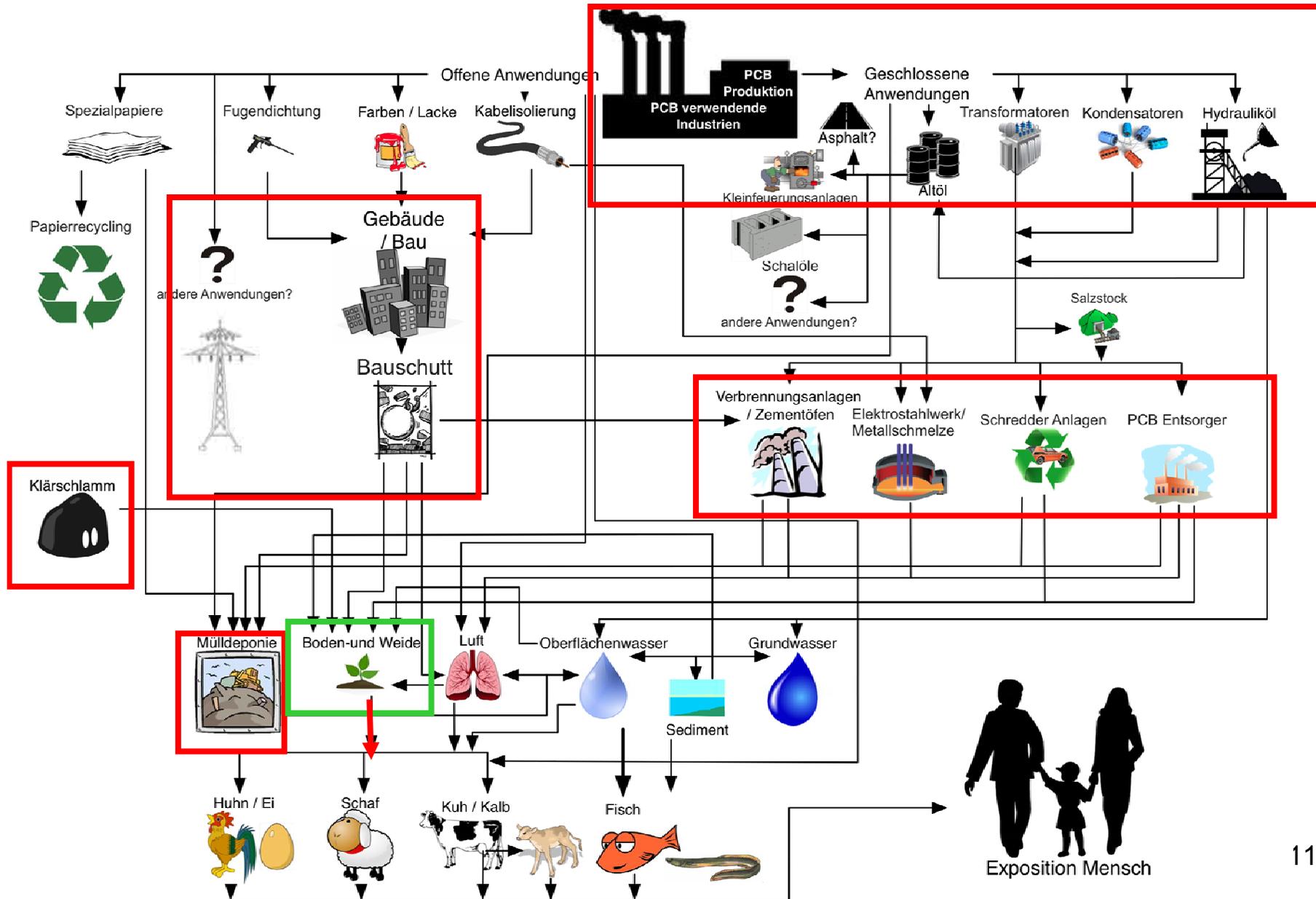


Bild: Jakob Ehrhardt/pixelio.de



Bild: Niko Korte/pixelio.de

# Inventarisierung von (Punkt)Quellen anhand des PCB Substanzflusses



# Punktquellen: PCB Produzenten, Anwender und Entsorger



- Es sind Kontaminationen bei allen drei Gruppen bekannt (aktueller Fall Envio). Eine systematische Untersuchung im Hinblick auf die niedrigen Bodenwerte für MKH wurde noch nicht durchgeführt
- Systematische Inventarisierung und gegebenenfalls Untersuchung von Arealen und Deponien, von und um Produzenten, Anwender & Entsorger(?)
- Welche Arbeiten und Erfahrungen gibt es in den Bundesländern?

Quelle: UNEP (2004) Inventory of World-wide PCB Destruction Capacity (mit Ergänzungen)

# Punktquellen: PCB in Fugendichtungsmasse

- 20000 t PCB in Fugendichtungsmassen + 4000 t in weiteren offenen Anwendungen einschließlich Lacke (Priorität in der Schweiz)
- Was ist Status/Inventar offener PCB-Anwendungen in Deutschland?

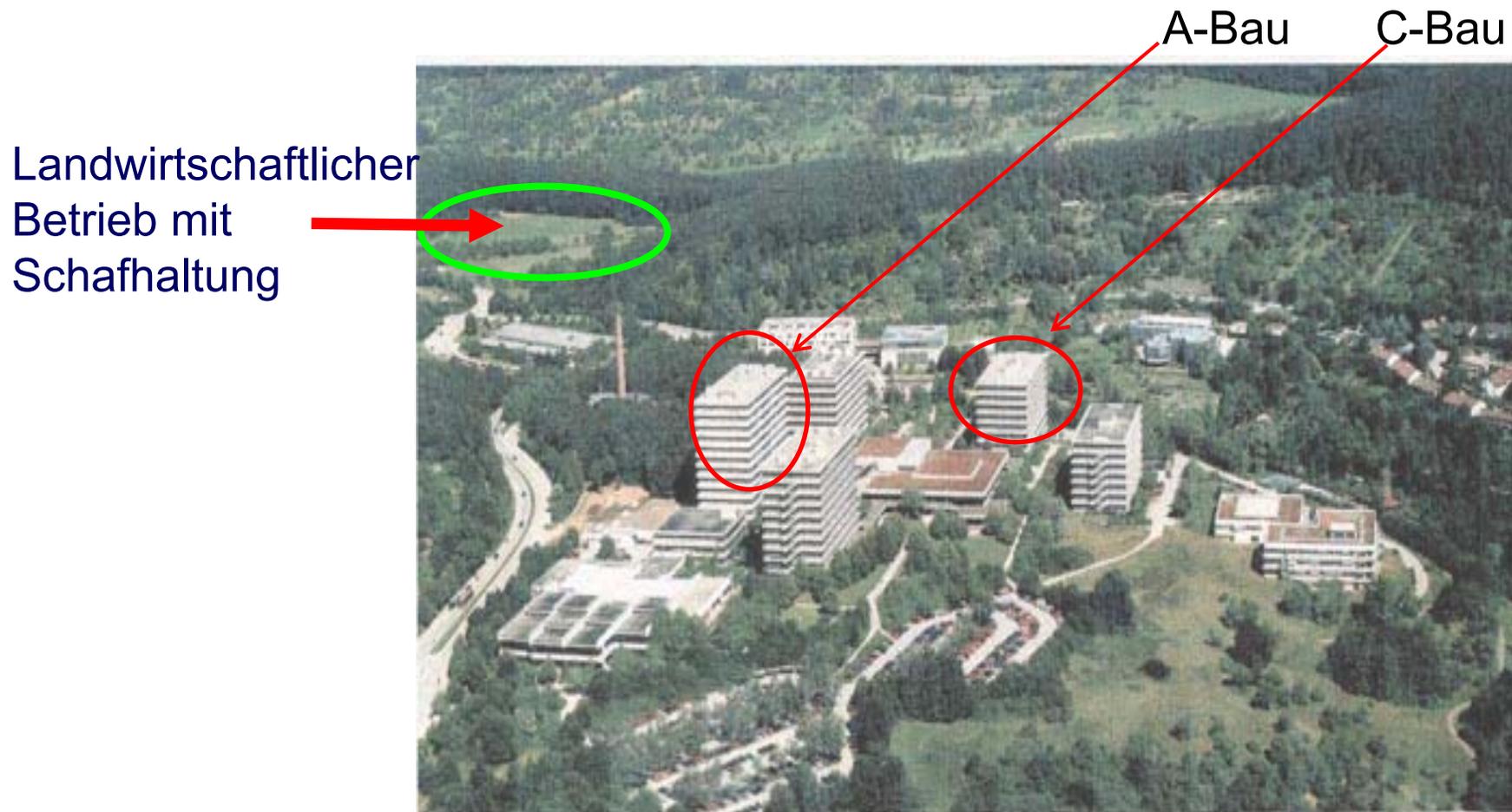
## Beispiel Universität Tübingen (Naturwissenschaften; teilsaniert)



Inventar eines Universitätsgebäudes (C-Bau Physik) vor Sanierung (2005): mehr als 1 t PCB in Fugenmassen, Deckenplatten und Anstrichen verbaut. Die 12000 m<sup>2</sup> Wilhelmi-Deckenplatten mit ca. 500 kg PCB (4 g PCB-TEQ).

PCB-Freisetzung aus den Räumen in die Umwelt über den Luftaustausch (Luftwechselrate 0,5/h) mit gemessenen Innenluftkonzentration (vor Sanierung): Emission von ca. 600 g PCB/Jahr und 2,6 mg PCB-TEQ/Jahr.

# Punktquelle: PCB in Fugendichtungen Bsp.: Universitätscampus Tübingen



- PCB-haltige Fugenmassen in den meisten Gebäuden, außen & innen
- PCB-haltige Wilhelmi-Deckenplatten in 3 Gebäuden
- PCB-haltige Anstrichfarben (Türen, Böden).
- Sanierung betraf nur Innenraum – nicht die Außenfugen !

# Punktquelle: PCB in Fugendichtungen - Abriss einer PCB-belasteten Turnhalle



- PCB-haltige Baustoffe wurden nicht vollständig entfernt.
- Abbruchmaterial wurde vor Ort gebrochen.
- PCB-haltiger Staub wurde tagelang in die Umwelt freigesetzt.
- **“Recyclingbaustoff“ hier PCB-belastet.**

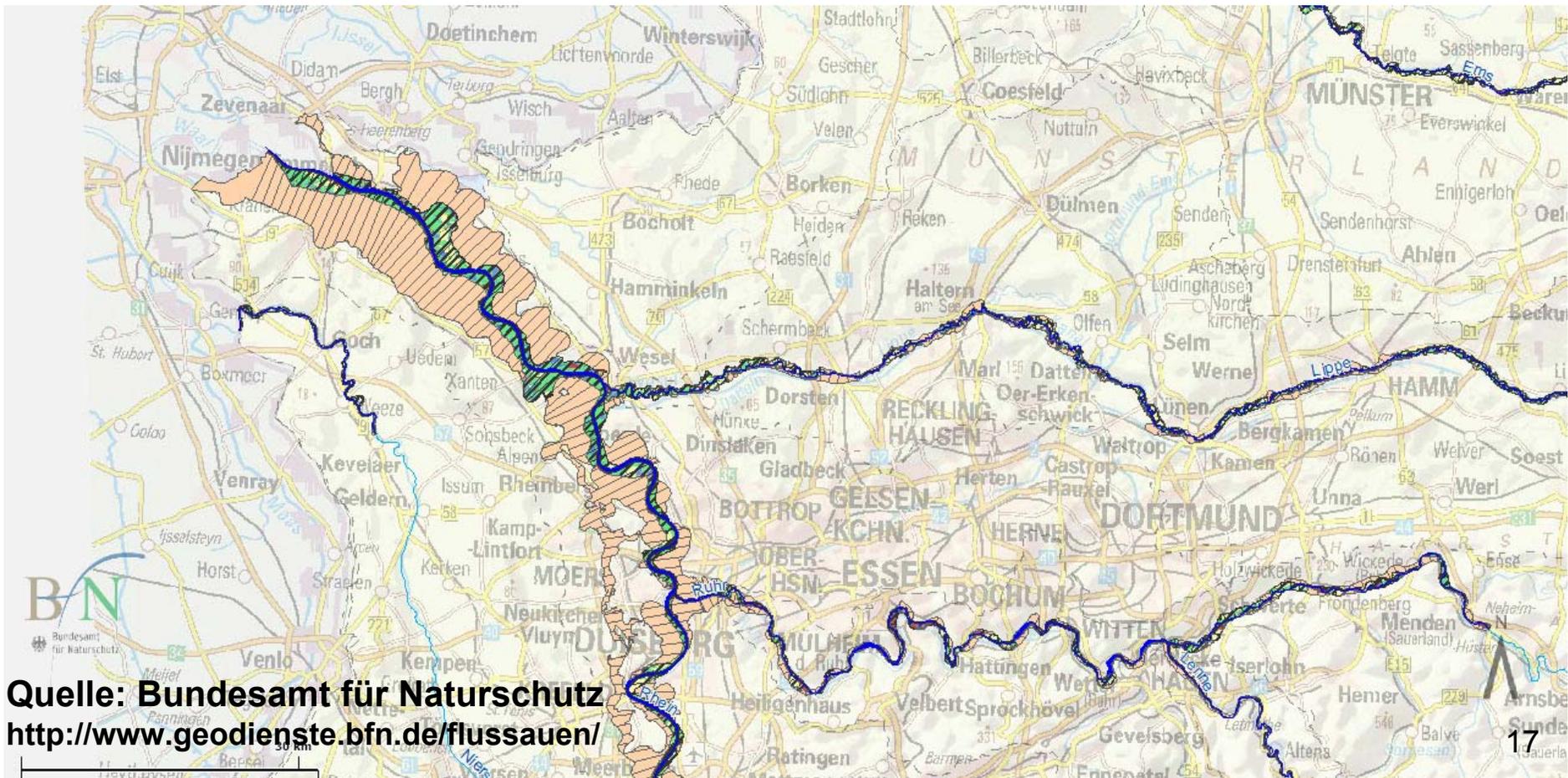


## Quelle: Metallschmelzen, Stahlproduzenten, Schredderanlagen

- PCB-kontaminierte Materialien werden zum Teil in Sekundärmetallindustrie eingebracht (Kleinkondensatoren, PCB-lackierte Metalle).
- PCB-Kontamination um Stahlwerk in Italien mit hoher Emission (nicht Stand der Technik/BAT !) führte zur Tötung von Schafen/Ziegen. Nun Beweidungsverbot im Umkreis von 20 km.
- Elektrostahlwerk Schweiz ist verantwortlich für PCB Kontamination eines Flussabschnittes (Emission nun reduziert).
- Im Pollution Release Transfer Register (PRTR) Deutschland hat nur ein Stahlwerk gemeldet (Stahlwerk Kehl mit 4,2 kg PCB für 2010; BAT Stahlwerk gute Abluftreinigung).
- Schwellenwert PRTR ist 0,1 kg PCB/Jahr  $\Rightarrow$  was ist mit den PCB Emissionen anderer Stahlwerke ? (sollten über PRTR-Limit sein !)

# Quelle: Flussauen/Überschwemmungsgebiete

- Überschwemmungsgebiete in NRW und Niedersachsen zeigten zum Teil erhöhte PCB Werte in Böden und Fleisch (Rind und Schaf).
- Systematische Untersuchung von Überschwemmungsgebieten (Herden und Böden)? – insbesondere von industriell-gewerblich geprägten Flüssen. Was sind die Erfahrungen anderer Bundesländer?



Quelle: Bundesamt für Naturschutz  
<http://www.geodienst.bfn.de/flussauen/>

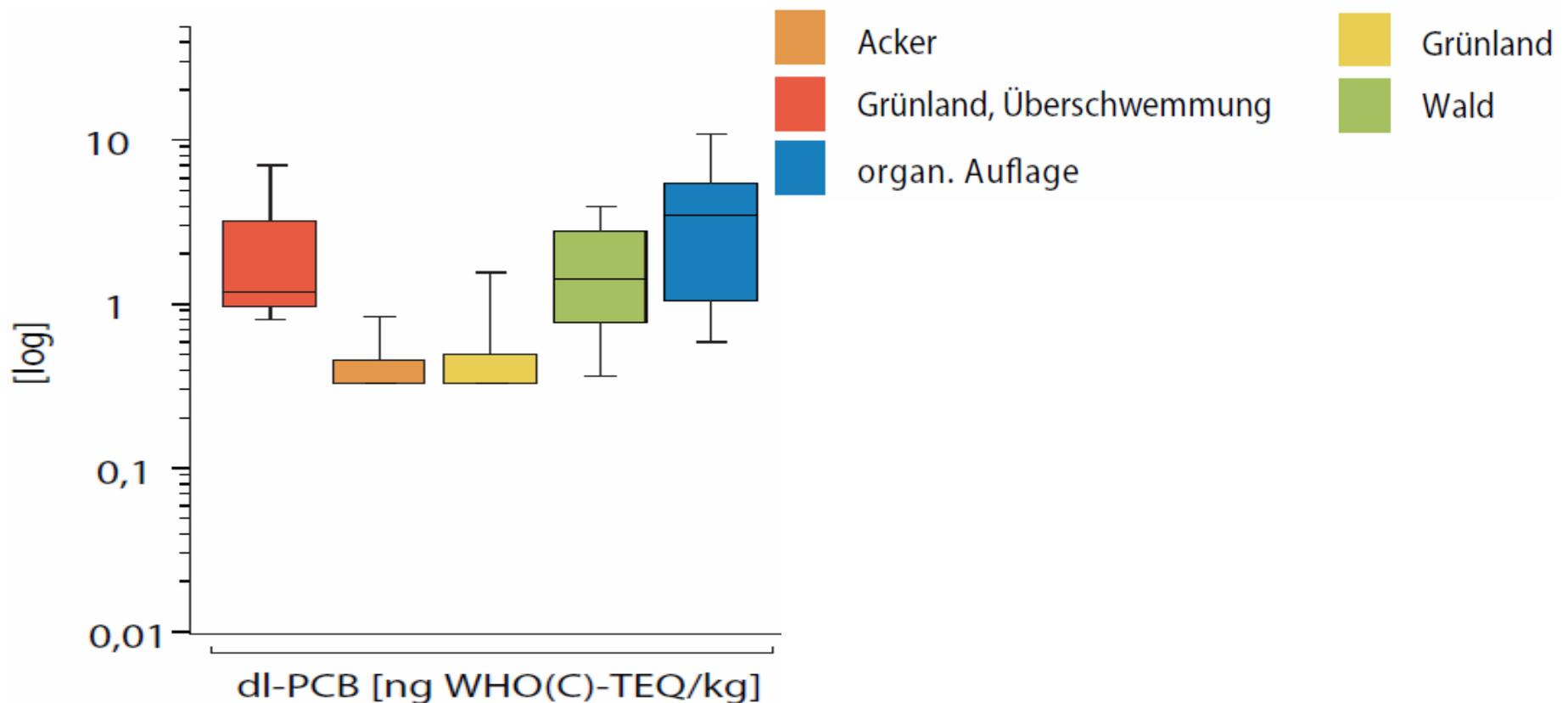
# Zusammenfassung

- Die kritischen dl-PCB-Konzentrationen für Boden und Futtermittel, die zu Höchstgehaltüberschreitung bei MKH führen können, scheinen für Futtermittel um/unter 0,2 ng PCB-TEQ/kg TS und für Boden 2 - 5 ng PCB-TEQ/kg zu liegen (Interdependenz über Gesamtaufnahme und Verschmutzungsgrad).
- Die Kontamination von Futtermittel kommt zum (größeren) Teil aus der Luft.  
⇒ Relevanz von Primärquellen.
- Die ehem. 24000 t PCB in offener Anwendung (Gebäude, Bauwerke) haben neben der direkten Emission ein Expositionspotential bei der Entsorgung.
- (Erste) verifizierte (Punkt)Quellen sind – neben Überschwemmungsgebieten – Bauschutt, Klärschlamm/Sediment Ausbringung, ehemalige Militärgelände, Industrieanlagen (spezielle Metallindustrie, Schredderanlagen), Entsorger.
- Systematisches Inventar von potentiellen PCB-Quellen anzustreben – im 2. Schritt gegebenenfalls Untersuchungen (Boden/Herden Monitoring ?).
- Abklärung der Kontaminationsquellen der zwei höher kontaminierten Rinder.

# dI-PCB in Baden-Württembergischen Böden

## Zur „Beruhigung“ in Bezug auf Böden:

- Die meisten Grünlandflächen haben dI-PCB-Gehalte unter 1 ng PCB-TEQ/kg.
- Bei 12 Hintergrund Grünlandflächen lag der Median bei ca. 0,3 ng PCB-TEQ/kg.
- Grünland in Überschwemmungsgebieten hatten auch in BW erhöhte Gehalte.



Quelle: LUBW (2010) dI-PCB in den Böden von Baden-Württemberg. Stand 09/2010.

**Danke für Ihre Aufmerksamkeit**