

HINTERGRUND // OKTOBER 2018

Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten

Für Mensch & Umwelt

**Umwelt 
Bundesamt**

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Fachgebiet II 2.6
Postfach 14 06
06813 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Autoren:

Anja Behnke, Anna Böhnhardt, Bernd M. Bussian, Katrin
Blondzik, Ute Dauert, Ina Fettig, Philipp Gärtner, Evelyn
Giese, Kristina Jührich, Rainer Konietzka, Gerlinde Knetsch,
Jan Koschorrek, Christiane Markard, Andrea Minkos, Heinz-
Jörn Moriske, Sebastian Plickert, Ulrike Pirntke, Marianne
Rappolder (†), Simone Schmidt, Christa Schröter-Kermani,
Jens Utermann

Redaktion:

Evelyn Giese

Satz und Layout:

Atelier Hauer + Dörfler GmbH, Berlin

Publikationen als pdf:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/>

Bildquellen:

shutterstock

Stand: überarbeitete Auflage, Oktober 2018

ISSN 2363-829X

HINTERGRUND // OKTOBER 2018

Dioxine und dioxinähnliche PCB
in Umwelt und Nahrungsketten

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	5
1. Warum geraten „Dioxine“ immer wieder in die Schlagzeilen?	7
2. Was sind Dioxine, Furane und dl-PCB?	7
2.1 Dioxine	7
2.2 Dioxinähnliche PCB (dl-PCB)	8
3. Was sind Toxizitätsäquivalente?	8
4. Welche Wirkungen haben Dioxine und dl-PCB auf den Menschen?	9
5. Welche Wirkungen haben Dioxine und PCB auf Tiere und Populationen?	10
6. Wie entstehen Dioxine und PCB?	10
6.1 Dioxine	10
6.1.1 In Deutschland	11
6.1.2 In Europa (EU 28)	12
6.1.3 Weltweit	12
6.1.4 Natürliche Quellen	12
6.2 PCB	13
6.3 Punktuelle Einträge von Dioxinen und dl-PCB	14
7. Können Dioxine und PCB in der Umwelt abgebaut werden?	15
8. Wie sieht die Belastung der Umwelt mit Dioxinen und PCB derzeit aus?	
Wo kommen sie vor?	15
8.1 Belastung der Luft	15
8.2 Belastung der Böden	18
8.3 Belastung der Gewässer	20
8.3.1 Flüsse und Seen	20
8.3.2 Ost- und Nordsee	23

9. Wie gelangen Dioxine und PCB aus der terrestrischen Umwelt in die Nahrungskette?.....	27
9.1 Boden – Pflanze (Wurzelaufnahme, Verschmutzung)	27
9.2 Luft und Bodenluft – Pflanze	27
9.3 Boden – Pflanze – Tier – Nahrungsmittel.....	28
10. Wie belastet sind unsere Nahrungsmittel?.....	29
11. Wie hoch ist die Belastung des Menschen durch Nahrungsmittel?.....	29
12. Welche Maßnahmen wurden ergriffen, um weitere Einträge von Dioxinen und dl-PCB in die Umwelt zu senken?	30
12.1 Wie lassen sich die Dioxinmissionen von Kleinfeuerungsanlagen verringern?.....	30
12.2 Wie lassen sich die Dioxinmissionen aus der Stahlindustrie, insbesondere aus Sinteranlagen verringern?	31
12.3 Wie lässt sich die PCB-Belastung in Gebäuden verringern?	32
13. Welche praktischen Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft können ergriffen werden, um die Belastung des Menschen mit Dioxinen und dl-PCB über die Nahrungskette zu reduzieren?.....	33
14. Was muss getan werden, um die Belastung der Umwelt und damit der Nahrungsmittel und des Menschen weiter zu senken?.....	34
15. Wo kann man sich über die Belastung der Umwelt und des Menschen durch Dioxine und PCB informieren?.....	35
16. Fazit	36
17. Literatur.....	37
18. Endnoten	43

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1

2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin, (2,3,7,8-TCDD, das sog. „Seveso“-Dioxin)

Abb. 2

2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (2,3,7,8-TCDF)

Abb. 3

3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (PCB 126)

Abb. 4

Entwicklung der jährlichen Dioxin-/Furanemissionen in Deutschland entsprechend dem deutschen Emissionsinventar

Abb. 5

Homologenprofil verschiedener Dioxine am Beispiel einiger Luftmessstationen unterschiedlicher Standortkategorien, Jahr 1994

Abb. 6

Homologenprofil verschiedener Dioxine am Beispiel einiger Luftmessstationen unterschiedlicher Standortkategorien, Jahr 2002

Abb. 7

Homologenprofil verschiedener Furane am Beispiel einiger Luftmessstationen unterschiedlicher Standortkategorien, Jahr 1994

Abb. 8

Homologenprofil verschiedener Furane am Beispiel einiger Luftmessstationen unterschiedlicher Standortkategorien, Jahr 2002

Abb. 9

Jahresgang der PCDF-Konzentration für die Luftmessstation Erfurt

Abb. 10

Durchschnittliche dl-PCB-Konzentration in der Außenluft (Angabe als WHO-TEQ 2005) in verschiedenen Belastungsbereichen

Abb. 11

Typische Gehalte von Dioxinen und dl-PCB in landwirtschaftlich genutzten Böden

Abb. 12

Typische Gehalte von Dioxinen und dl-PCB in der Auflage (Oh/Of-Horizont) von Waldböden, differenziert nach Nadel-, Misch- und Laubwald

Abb. 13

Umweltprobenbank – Probenahmestellen von Brassen

Abb. 14

WHO-Toxizitätsäquivalente (WHO 2005-TEQ) von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Brassenfilets von 2014

Abb. 15

WHO-Toxizitätsäquivalente (WHO 2005-TEQ) von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Brassen verschiedener Flussgebiete in ng TEQ/kg FG p.a., normalisiert auf 5 % Fett (Jahr 2008)

Abb. 16

WHO-Toxizitätsäquivalente (WHO 2005-TEQ) von Dioxinen und dioxinartigen PCB in Brassen der Saar (1998–2014) in ng TEQ/kg FG

Abb. 17

Gemittelte Konzentrationen der Summe Dioxine (WHO 2005-TEQ) im Schwebstoff (Zeitraum 2009–2011) an ausgewählten Messstellen

Abb. 18

Dioxine und dioxinähnliche PCB in Aalmuttermuskulatur (Ost- und Nordsee)

Abb. 19

WHO-TEQ (2005) von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Eiern von Silbermöwen – Nordsee

Abb. 20

WHO-TEQ (2005) von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Eiern von Silbermöwen – Ostsee

Abb. 21

Dioxin-Gehalte (in Toxizitätsäquivalenten (WHO 1998-TEQ) in Hering-Muskel aus verschiedenen Fischereigründen der Ostsee und im Vergleich zur Nordsee

Abb. 22

Übersicht zum Probenbestand der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1

Anwendungsbereiche von PCB – gegliedert nach offenen und geschlossenen Systemen

Abkürzungsverzeichnis

Ah-Rezeptor

Arylhydrocarbon-rezeptor

BfR

Bundesamt für Risikobewertung

BImSchV

Bundes-Immissions-Schutz-Verordnung

BMUB

Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

BÜp

Bundesweiter Überwachungsplan

BVL

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit

BVT

Beste verfügbare Techniken (Merkblätter)

CLRTAP

UN-Konvention über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung

dl-PCB

Dioxinähnliche PCB (dioxin like)

DNA

Englisch: deoxyribonucleic acid; Desoxyribonukleinsäure

dw

dry weight, Trockengewicht

EU-WRRL

Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union

FG

Frischgewicht

fg

Femtogramm (1 fg=10⁻¹⁵g)

GSBL

Gemeinsamer Stoffdatenpool Bund Länder

HELCOM

Helsinki-Kommission zum Schutz der Ostsee

HpCDD

Heptachlordibenzodioxine (als Homologe)

HpCDF

Heptachlordibenzofurane (als Homologe)

HxCDD

Hexachlordibenzodioxine (als Homologe)

HxCDF

Hexachlordibenzofurane (als Homologe)

LAVES Niedersachsen

Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit

LVLf

Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurneuordnung Brandenburg

ndl-PCB

nicht dioxinähnliche PCB (non dioxin like-PCB)

MSRL

Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie 2008/56/EG der Europäischen Union

OCDD

Octachlordibenzodioxine (als Homologe)

OCDF

Octachlordibenzofurane (als Homologe)

OGeWV

U-Oberflächengewässer-Verordnung

OSPAR

Oslo und Paris-Konvention zum Schutz des Nord-Ost-Atlantiks

PBT-Stoffe

Persistente, bioakkumulierende und toxische Stoffe

PCB 77

3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl

PCB 81

3,4,4',5'-Tetrachlorbiphenyl

PCB 105

2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl

PCB 114

2,3,4,4',5'-Pentachlorbiphenyl

PCB 118

2,3',4,4',5'-Pentachlorbiphenyl

PCB 123

2,3',4,4',5'-Pentachlorbiphenyl

PCB 126

3,3',4,4',5'-Pentachlorbiphenyl

PCB 156 2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl	2,3,4,7,8-PCDF 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	SCF Scientific Committee on Food	TM Trockenmasse
PCB 157 2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	PeCDD Pentachlordibenzodioxine (als Homologe)	TCDD Tetrachlordibenzodioxine (als Homologe)	UBA Umweltbundesamt
PCB 167 2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PeCDF Pentachlordibenzofurane (als Homologe)	TCDF Tetrachlordibenzofurane (als Homologe)	UMID Umweltmedizinischer Informationsdienst
PCB 169 3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	POP persistent organic pollutant, persistenter organischer Schadstoff	2,3,7,8 TCDD 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo[1,4]dioxin	UPB Umweltprobenbank
PCB 189 2,3,4,5,3',4',5'-Heptachlorbiphenyl	REACH Regulation concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals – Europäische Chemikalienverordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe	TDI tolerable daily intake, vorgegebene tolerierbare Tagesdosis	UQN Umweltqualitätsnorm
PCDD polychlorierte Dibenzo-p-dioxine		TEF Toxizitätsäquivalentfaktor	vPvB-Stoffe sehr persistente, sehr bioakkumulierende Stoffe
PCDF polychlorierte Dibenzofurane		TEQ Toxizitätsäquivalent	WHO-TEQ Toxizitätsäquivalent nach Weltgesundheitsorganisation (WHO)

1. Warum geraten „Dioxine“ immer wieder in die Schlagzeilen?

Berichte über „Dioxine“ in der Umwelt, insbesondere in Lebensmitteln, treffen auf hohes Medieninteresse und verunsichern Verbraucherinnen und Verbraucher. Futtermittelverunreinigungen oder Verfahrensweisen bei der Herstellung von Futter- und Lebensmitteln sind häufig die Ursachen für diese Vorkommnisse. Neben lokalen Quellen, die zu Verunreinigungen von Futter- und Lebensmitteln führen, spielt die diffuse Belastung der Umwelt mit Dioxinen, Furanen und vor allem mit dioxinähnlichen polychlorierten Biphenylen (dl-PCB) nach wie vor eine große ursächliche Rolle.

Dioxine wurden nie gezielt produziert, sondern gelangten als Verunreinigung bei technischen Prozessen in die Umwelt (wie z. B. bei Verbrennungsprozessen, s. Kapitel 6). Der Eintrag über die Luft ist seit Jahrzehnten durch gesetzliche Maßnahmen, wie strenge Emissionsbeschränkungen für Verbrennungsanlagen und Verbote in der Chemikalienproduktion geregelt. Im Unterschied dazu wurden polychlorierte

Biphenyle (PCB) in großen Mengen industriell erzeugt und in verschiedenen Anwendungen und Produkten eingesetzt. Das Herstellen und Inverkehrbringen von PCB ist seit Ende der 1980er Jahre verboten.

Trotz aller Maßnahmen des Umweltschutzes in den vergangenen Jahrzehnten kommen Dioxine und PCB weiterhin überall in der Umwelt vor. Sie werden aufgrund ihrer Langlebigkeit und ihrer Stoffeigenschaften vor allem in Böden und Sedimenten angereichert und gelangen über die Nahrungskette in Mensch und Tier, wo sie sich vor allem in Fettgeweben anreichern (s. Kapitel 4, 5, 10 und 11).

Die Anreicherung von Dioxinen, Furanen und dl-PCB in der Nahrungskette ist vor dem Hintergrund des Umwelt- und Verbraucherschutzes von großer Bedeutung. Die weitere Verringerung der Umweltbelastungen ist eine wichtige Aufgabe für Umweltschutz, Verbraucherschutz und Landwirtschaft.

2. Was sind Dioxine, Furane und dl-PCB?

Die Sammelbezeichnung „Dioxine“ wird in dieser Veröffentlichung bis auf wenige Ausnahmen für polychlorierte Dioxine und Furane verwendet.

Polychlorierte Biphenyle (PCB) gehören zu einer chemisch ähnlich aufgebauten Stoffgruppe, die insgesamt 209 Kongenere¹ umfasst, von denen 12 Kongenere dioxinähnliche Eigenschaften (dioxin-like-PCB – dl-PCB) haben.

Aufgrund der gleichen humantoxikologischen Wirkung werden Dioxine und dl-PCB häufig gemeinsam bewertet (s. Kapitel 4). Neben Dioxinen werden die dl-PCB in dieser Veröffentlichung deshalb vorrangig betrachtet, während die nicht dioxinähnlichen PCB (non dioxin-like-PCB – ndl-PCB) nur hinsichtlich der Darstellung der allgemeinen Belastung der Umwelt Erwähnung finden.

Der Chlorierungsgrad (d. h. die Zahl der am Grundgerüst befindlichen Chloratome) hat Einfluss auf die

physikalischen und chemischen Eigenschaften und damit direkt Auswirkungen auf das Umweltverhalten und die Toxizität. Mit steigendem Chlorierungsgrad nehmen die Dichte, Fettlöslichkeit (Lipophilie) und Persistenz² in der Umwelt zu. Gleichzeitig nehmen die Flüchtigkeit, die Wasserlöslichkeit und das Vermögen, chemische Reaktionen einzugehen, ab. Folglich reichern sich vor allem die schwereren Verbindungen in der Umwelt an, insbesondere in fetthaltigem Gewebe (Akkumulationstendenz).

2.1 Dioxine

Insgesamt besteht die Gruppe der Dioxine aus 75 polychlorierten Dibenzo-para-Dioxinen (PCDD) und 135 polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF). Dioxine liegen immer als Gemische von Einzelverbindungen (Kongenere) mit unterschiedlicher Zusammensetzung vor. Kongenere mit der gleichen Anzahl von Chloratomen werden als Homologe³ bezeichnet.

Für die toxische Wirkung der insgesamt 210 Dioxin- und Furankongenere sind 17 Verbindungen relevant, da sie sich in Lebewesen stark anreichern. Es handelt sich um diejenigen Kongenere, bei denen an allen vier seitlichen Kohlenstoffatomen mit den Positionen 2, 3, 7 und 8 jeweils ein Chloratom anstelle eines Wasserstoffatoms gebunden ist. Daher wird im Allgemeinen nur die Konzentration dieser siebzehn Kongenere analysiert.

Das toxischste Dioxin dieser 17 ist das 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzo-p-Dioxin (2,3,7,8-TCDD), das seit dem Chemieunfall in Seveso im Juli 1976 auch als „Seveso-Gift“ bezeichnet wird.



Abb. 1

2,3,7,8-Tetrachlordibenzo[1,4]dioxin

(2,3,7,8-TCDD, das sog. „Seveso“-Dioxin)

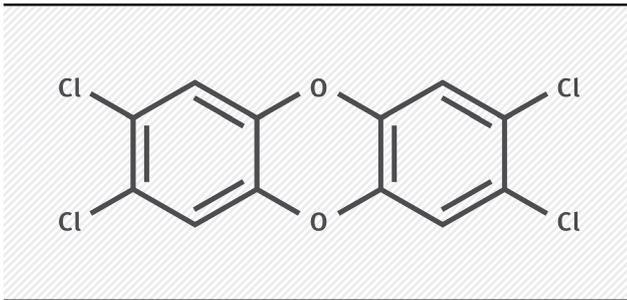


Abb. 3

3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl

(PCB 126)

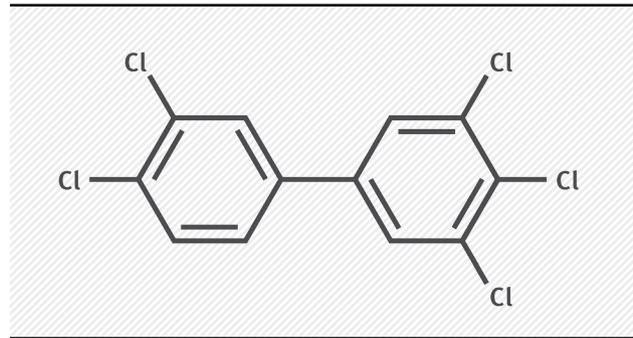
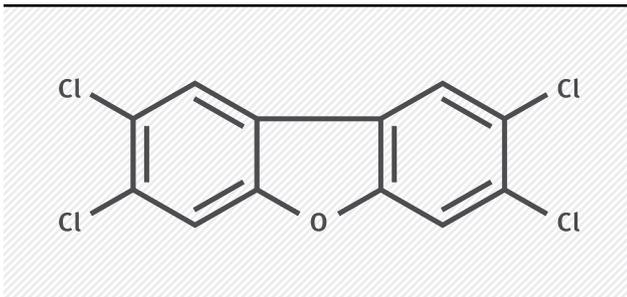


Abb. 2

2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran

(2,3,7,8-TCDF)



2.2 Dioxinähnliche PCB (dl-PCB)

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, deren einheitliches Grundgerüst ähnlich wie das der Dioxine aufgebaut ist. Insgesamt gibt es 209 mögliche Verbindungen (Kongenere). Von diesen 209 möglichen PCB-Kongeneren werden diejenigen 12 Kongenere als dioxinähnliche PCB bezeichnet, die eine den Dioxinen ähnliche räumliche und elektronische Struktur haben (non ortho Kongenere PCB-Nr. 77, 81, 126, 169 und mono ortho Kongenere 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189). Die giftigste dioxinähnliche Wirkung zeigt das PCB 126.

3. Was sind Toxizitätsäquivalente?

Die siebzehn toxisch relevanten Dioxine haben die gleichen Wirkungsmechanismen (s. Kapitel 4), unterscheiden sich aber in der Stärke ihrer Wirkung. Diese unterschiedliche Wirkungsstärke wird mit einem Faktor, dem Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) berücksichtig

tigt, der die relative Giftwirkung der einzelnen Verbindungen im Vergleich zu dem hochgiftigen 2,3,7,8-TCDD beschreibt. Diesem ist der Faktor 1 zugewiesen. Die toxische Wirkung wird dann über die Gehalte der Einzelverbindungen und dem zuge-

hörigen Faktor als sogenanntes Toxizitätsäquivalent (TEQ) errechnet und addiert. Ist z. B. die toxische Wirkung eines Kongeners nur halb so stark wie die von 2,3,7,8-TCDD so wird seine Konzentration mit dem TEF von 0,5 multipliziert. Der TEQ-Wert entspricht somit der toxischen Wirkung einer vergleichbaren Menge des 2,3,7,8-TCDD.

Die Toxizitätsäquivalenzfaktoren werden anhand unterschiedlicher Studien ermittelt und bei neueren Erkenntnissen aktualisiert. Daher gibt es verschiedene Listen dieser Faktoren, was beim Vergleich von TEQ-Daten berücksichtigt werden muss. Eine Fortentwicklung dieser Liste stellen die von der WHO

aufgestellten TEF-Werte dar. In dieses TEF-Konzept sind auch die 12 dl-PCB eingebunden, da sie nach demselben Mechanismus wie die Dioxine toxisch wirken und damit zur Gesamtbelastung durch Dioxine und dioxinähnliche PCB beitragen. Die letzte Anpassung der WHO-Faktoren fand 2005 statt. Bei den rechtlichen Regelungen werden unterschiedliche TEF-Konzepte verwendet. Nach und nach werden die Bestimmungen angepasst und auch dl-PCB in die Regelungen mit einbezogen. Höchstgehalte und Auslösewerte von Futter- und Lebensmitteln wurden zuletzt zum 1. Januar 2012 auf die WHO-Faktoren von 2005 umgestellt.

4. Welche Wirkungen haben Dioxine und dl-PCB auf den Menschen?

Dioxine sind bereits in geringen Mengen hoch toxisch. Der Kenntnisstand zur langfristigen Wirkung der Dioxine und dl-PCB auf den Menschen basiert vornehmlich auf Untersuchungen mit dem Dioxin-Kongener 2,3,7,8-TCDD. Es wirkt über die Aktivierung des „Aryl-Hydrocarbon-Rezeptors“ (Ah-Rezeptor), einem im Cytosol⁴ und im Zellkern vorkommenden Protein, das die Genaktivität reguliert. Es wird angenommen, dass der Ah-Rezeptor durch eine bestimmte biochemische Verbindung (Ligand⁵) aktiviert wird und so das Zellwachstum und die zelluläre Differenzierung kontrolliert. Dioxine und dl-PCB sind exogene (körperfremde) Liganden und aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage, ebenfalls den Ah-Rezeptor zu aktivieren, sich mit ihm zu verbinden und so in den Zellkern zu gelangen. Dort kommt es zu Reaktionen mit der DNA.

Die Folge sind in Abhängigkeit von der Höhe der Belastung Wirkungen

1. auf die Proteinbiosynthesen⁶, u. a. der Stoffwechsellenzyme der Cytochrom P450-Familie⁷, des Glutathion⁸ und der Glucuronsäure⁹,
2. auf Faktoren des Zellwachstums und der Zelldifferenzierung, womit krebs erzeugende und teratogene (fruchtschädigende) Effekte erklärt werden könnten, und
3. auf die Freigabe wachstumsstimulierender (krebsauslösender) DNA-Regionen (Onkogene).

Darüber hinaus werden folgende Wirkungen diskutiert:

1. Blockade der Östrogenrezeptoren im Zellkern, womit erklärbar wird, dass weibliche Versuchstiere empfindlicher auf 2,3,7,8-TCDD reagieren als männliche,
2. Hemmung des Immunsystems und
3. Reaktion mit dem Rezeptor des den Intermediärstoffwechsel (Stoffwechsel innerhalb der Zellen) beeinflussenden Schilddrüsenhormons Thyroxin.

Hinzu kommt, dass sich die genannten Stoffe im Körper verteilen und wegen ihrer hohen Lipophilie (Fettlöslichkeit) vorrangig im Fettgewebe einlagern. Die Stoffe sind enzymatisch nur schwer abbaubar, die biologische Halbwertszeit¹⁰ von 2,3,7,8-TCDD liegt im Mittel bei 6,5 Jahren für Männer und 9,6 Jahren für Frauen (U.S.-EPA 2012, Michalek et al. 2002).

Das Wirkprinzip der Dioxine und dl-PCB basiert vornehmlich auf der räumlichen und chemischen Ähnlichkeit zum natürlichen Liganden des Ah-Rezeptors. Je größer die Ähnlichkeit des jeweiligen Dioxins oder dl-PCB mit dem natürlichen Liganden und je stärker die Bindekraft an den Rezeptor ist, desto stärker wirkt das Kongener. Hierin liegt auch der Grund für die unterschiedlichen Toxizitätsäquivalente (s. Kapitel 3) der Kongenere.

Als Bewertungsmaßstäbe (Richtwerte) für Dioxine, Furane und dl-PCB werden folgerichtig TEQ angegeben. Besonders beachtenswert ist das Wirkpotential zur Kanzerogenität (krebserregende Eigenschaft von Substanzen). Die nationalen und internationalen Gremien stufen 2,3,7,8-TCDD i.d.R. als krebserzeugend für den Menschen ein, die WHO bewertet so auch 2,3,4,7,8-PCDF und PCB 126.

Eine akute Wirkung von Dioxin ist beim Menschen nur bei sehr hohen Mengen, z. B. durch Vergiftungen oder Unfälle zu erwarten. Dabei zeigt sich in Tierversuchen, dass es zu dem sogenannten Auszehrungssyndrom kommt, mit einem starken Gewichtsverlust und mit massiven Leberschäden und Stoffwechsellentgleisungen, die verzögert nach mehreren Tagen bis Wochen zum Tod führen können. Dioxine können akut zu Hautschädigungen (Chlorakne) führen.

5. Welche Wirkungen haben Dioxine und PCB auf Tiere und Populationen?

Da der Ah-Rezeptor bei vielen weiteren Wirbeltieren vorhanden ist, zeigt sich die giftige Wirkung der Dioxine und dl-PCB auch bei anderen Säugetieren sowie bei Fischen und Vögeln (Fent, 2007; Gilbertson et al., 1991; White und Birnbaum, 2009). Es treten je nach Spezies unterschiedliche Effekte auf, insbesondere Reproduktionstoxizität und Entwicklungsstörungen, aber auch Beeinträchtigungen des Immunsystems, Leberschäden sowie Neurotoxizität (White und Birnbaum, 2009). Auch die Sensitivität der untersuchten Arten unterscheidet sich stark; Fische in frühen Entwicklungsstadien haben sich als besonders empfindlich erwiesen (Hahn, 2001; Fent, 2007; King-Heiden et al., 2012).

Besonders kritisch ist die hohe Toxizität und Ökotoxizität in Kombination mit der Langlebigkeit (Persistenz) der Dioxine und dl-PCBs sowie ihrer Tendenz, sich in Lebewesen anzureichern (Bioakkumulation). Stoffe mit diesen Eigenschaften werden z. B. nach

der Europäischen Chemikalienverordnung REACH¹¹ als PBT- bzw. vPvB-Stoffe bezeichnet (persistent, bioakkumulierend, toxisch bzw. sehr persistent, sehr bioakkumulierend). PBT- und vPvB-Stoffe reichern sich in Lebewesen an und können so zu chronischen Wirkungen führen. Anders als akute Vergiftungen sind chronische Wirkungen nur schwer einer einzelnen Ursache zuzuordnen. Wegen der Anreicherung gefährdet der Transfer dieser Stoffe über die Nahrung besonders Lebewesen am Ende der Nahrungskette. So sind z. B. Fälle dokumentiert, in denen sich Dioxine und dioxinähnliche PCBs über die Nahrungskette in fischfressenden Vögeln angereichert haben, was zu einem Einbruch der betroffenen Vogelpopulationen führte (Gilbertson et al, 1991). Von reproduktionstoxischen Wirkungen (Wirkungen auf die Fortpflanzung) durch PCB am Ende einer Nahrungskette ist auch der, u. a. aus diesem Grund in Europa kaum noch vorkommende Fischotter betroffen (Fent, 2007).

6. Wie entstehen Dioxine und PCB?

Was sind die Hauptquellen für Dioxine in der Umwelt? Wie gelangen Dioxine in die Umwelt?

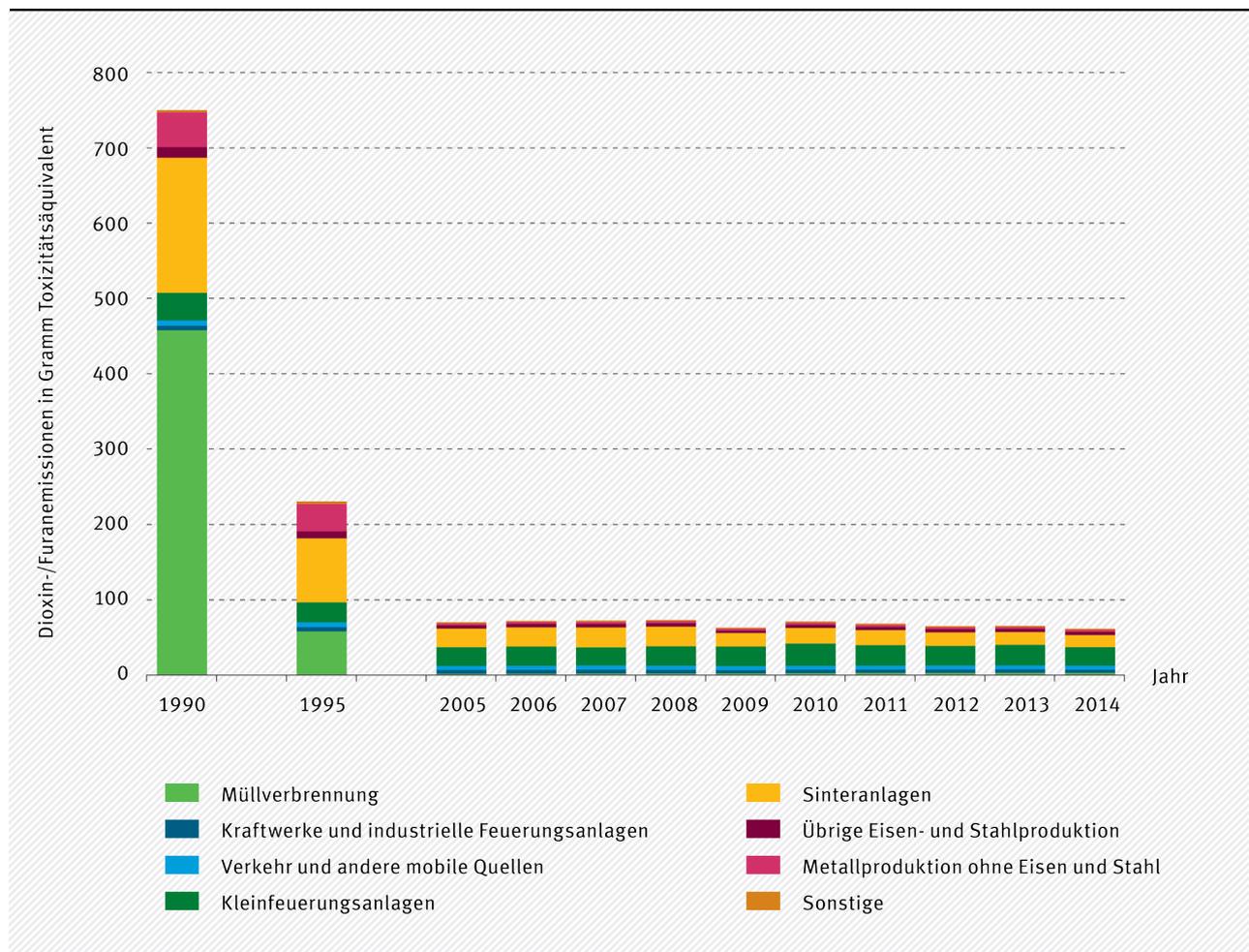
6.1 Dioxine

Dioxine können als unerwünschte Begleitstoffe in der „Chlorchemie“ entstehen und so als Verunreinigungen in Chemikalien und Produkten enthalten sein, z. B. in PCB, in Pentachlorphenol und anderen chlororganischen Pestiziden. Bei Verbrennungsprozessen in Anwesenheit von Chlor und organischem Kohlenstoff entstehen Dioxine. Temperaturen von 300

bis 400 °C begünstigen die Bildung dieser Schadstoffe besonders stark, ab einer Temperatur von 900°C werden sie zerstört. Eine Rolle spielen außer der Temperatur die Art des eingesetzten Brennstoffes, der Sauerstoffgehalt und die Verweilzeit des Brenngases im Brennraum. Das Vorhandensein von Katalysatoren für die Dioxinentstehung im Brennraum – dazu zählen bestimmte Metalle – erhöht den Ausstoß. Weitere relevante Quellen für Dioxinmissionen aus der Stahlindustrie sind Sinteranlagen und Elektrostahlwerke. Dioxine können auch als Verunreinigung in Materia-

Abb. 4

Entwicklung der jährlichen Dioxin-/Furanemissionen in Deutschland entsprechend dem deutschen Emissionsinventar



Quelle: Umweltbundesamt, Nationales Emissionsinventar für Luftschadstoffe, 2014

lien enthalten sein, z. B. in Asphalt, in Bauschutt, in PCB-Dichtungsmassen.

6.1.1 In Deutschland

Seit dem Jahr 1990 sind die Dioxinmissionen¹² in die Luft in Deutschland um ca. 92% zurückgegangen. Diese Minderung ist auf den Erfolg gesetzlicher Regelungen sowie technischer Minderungsmaßnahmen bei Abfallverbrennungsanlagen und der Eisen- und Stahlindustrie zurückzuführen. Die größten Minderungen wurden Anfang der 1990er Jahre mit der erstmaligen Einführung eines Grenzwertes für Abfallverbrennungsanlagen erzielt. Für die Eisen- und Stahlindustrie wurden zunächst technische Möglichkeiten zur Emissionsminderung untersucht und dann sukzessive umgesetzt (s. Kapitel 12.2).

Seit dem Jahr 2005 sind die jährlichen Dioxinmissionen auf einem niedrigen Niveau weitgehend stabil geblieben (s. Abbildung 4).

Seit dem Jahr 1990 hat sich die Bedeutung der einzelnen Emissionsquellen deutlich geändert. Während Anfang der 1990er Jahre die Abfallverbrennung mit Abstand die wichtigste Quelle war, gefolgt von der Eisen- und Stahlindustrie, sind heutzutage die Kleinf Feuerungsanlagen der bedeutendste Emittent. Auch im Bereich der Kleinf Feuerungsanlagen haben sich die Dioxinmissionen seit dem Jahr 1990 verringert, was auf die Umstellung von Kohle auf Öl und Gas, vor allem in den Neuen Bundesländern, zurückzuführen ist. Ob und inwieweit der zunehmende Holzeinsatz in den Haushalten diesem Trend entgegenwirkt, kann derzeit noch nicht beurteilt werden.

Insgesamt sind die Daten zu Emissionen aus individuellen Kleinf Feuerungsanlagen mit hohen Unsicherheiten behaftet, da hier im Gegensatz zu industriellen Anlagen keine regelmäßigen Messungen vorgenommen werden. Aufgrund der Vielzahl der kleinen Feuerungsanlagen mit sehr unterschiedlichem Nutzerverhalten, ist die Ermittlung von repräsentativen Werten schwierig. Eine weitere unbekannte Größe ist die illegale Verbrennung von Altholz und Abfall, die im Inventar nicht abgebildet werden kann. Aschen aus Kleinf Feuerungsanlagen, in denen Altholz oder anderer Müll mit verbrannt wurde, können hohe Dioxingehalte aufweisen. Aschen aus Verbrennung von reinem naturbelassenem Holz haben in der Regel niedrige Dioxingehalte (Weber et al., 2015).

Emissionen aus Unfällen und Bränden werden aufgrund der unsicheren Datenlage im deutschen Emissionsinventar ebenfalls nicht berücksichtigt.

Zweitgrößter Emittent ist noch immer die Eisen- und Stahlindustrie, allerdings auf einem – im Vergleich zu 1990 – deutlich niedrigerem Niveau. Deutschland ist ein bedeutender Stahlerzeuger. Daher haben die Emissionen aus der Eisen- und Stahlindustrie einen höheren Anteil als in anderen Ländern. Verkehr, Kraftwerke und Industrief Feuerungen, die Erzeugung von Nichteisen-Metallen, sowie sonstige Emittenten, wie z. B. die Zementindustrie und die Chemische Industrie, haben keinen großen Einfluss auf die Gesamthöhe und den Trend der Dioxin- und Furan-Emissionen.

Der Eintrag in die Umwelt durch Verunreinigungen von Chemikalien, Materialien und Produkten war erheblich und lag im kg-Bereich. Durch gesetzliche Verbote konnte dieser Eintrag erheblich minimiert werden. Restbestände können hier noch zu Quellen von Kontaminationen werden, z. B. mit Pentachlorphenol behandeltes Altholz und nicht sachgemäß entsorgte PCB-Bestände (s. Kapitel 6.3).

6.1.2 In Europa (EU 28)

Auch in Europa haben sich die Dioxinmissionen seit dem Jahr 1990 deutlich verringert. Es haben sich in Europa Veränderungen der Bedeutung der einzelnen Emittenten ergeben. Die Kleinf Feuerungsanlagen hatten 2014 ebenfalls den höchsten Anteil an den jährlichen Emissionen, gefolgt von der Eisen- und Stahlindustrie. An dritter Stelle steht die Abfallverbrennung, die jedoch in Europa einen höheren Anteil an den Gesamtemissionen hat als in Deutschland.

Insgesamt ist das EU-Emissionsinventar nicht ganz vollständig, da von einigen kleinen Ländern die Daten fehlen. Die Datenqualität der einzelnen länderspezifischen Inventare ist sehr unterschiedlich.

6.1.3 Weltweit

Schätzungen der weltweiten Dioxinmissionen sind mit sehr hohen Unsicherheiten behaftet. Sie stützen sich auf das in den westlichen Industriestaaten gesammelte Wissen und übertragen es auf andere Länder. Für Afrika, Asien und Südamerika liegen kaum Informationen vor. Daher ist es möglich, dass noch andere, unentdeckte Emissionsquellen existieren oder dass bestimmte Quellen eine andere Bedeutung haben als bisher angenommen. Die unkontrollierte Verbrennung von Abfällen und ähnlichen brennbaren Stoffen im Freien oder in nicht geeigneten Feuerungsanlagen ist weltweit eine der wichtigsten Emissionsquellen für Dioxine. Es ist davon auszugehen, dass die meisten Länder über keine geregelte Abfallentsorgung verfügen und somit Abfälle unkontrolliert verbrannt werden. Weitere wichtige Emissionsquellen sind die Eisen- und Stahlindustrie mit den Sinteranlagen¹³ und Elektrostahlwerken sowie die Herstellung von Nichteisenmetallen. Sinteranlagen werden für die primäre Eisen- und Stahlerzeugung über die sogenannte Hochofenroute benötigt, um das überwiegend feinkörnige Eisenerz in eine für den Einsatz im Hochofen geeignete Form zu bringen. Aufgrund der Beschaffenheit der Erze und der notwendigen Verbrennungsbedingungen ist die Entstehung von Dioxinen in diesem Prozess praktisch unvermeidbar. Gleichzeitig führen die sehr hohen Abluftvolumenströme (eine bis mehrere Millionen Kubikmeter pro Stunde) auch bei geringen Konzentrationswerten zu erheblichen Emissionsfrachten. Auch die Verbrennung von Festbrennstoffen in Haushalten und im Kleingewerbe, Verbrennungsprozesse in Krematorien sowie die Chlorbleiche bei Zellstoffherstellung tragen zu den weltweiten Dioxinmissionen bei.

6.1.4 Natürliche Quellen

Dioxine können auch bei Bränden von Wäldern, Kohleflözen, Holzhalden, Torfen und bei Vulkanausbrüchen entstehen. So wurden in etwa 200 Mill. Jahre alten Kaolinitböden¹⁴ Dioxine (keine Furane) gefunden. Die Anreicherungen von Dioxinen in Tonen sind im geologischen Zeitalter des Tertiär nachgewiesen (Schmitz et al., 2011).

6.2 PCB

PCB wurden in großen Mengen in technischen Produkten eingesetzt. Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften wurden PCB als Kühl- und Isoliermittel in der Elektroindustrie, als

Hydraulikflüssigkeit in der Maschinenindustrie sowie im Bergbau und als Wärmeübertragungsflüssigkeit in zahlreichen Industriezweigen verwendet (sogenannte geschlossene Anwendung). Zugleich dienten sie auch als Weichmacher und Brandverzögerer für Lacke, Farben, Klebstoffe, Dichtungsmassen, Kunststoffe und Verpackungsmittel (sogenannte offene Anwendung).

Die Unterteilung in offene und geschlossene Anwendungen resultiert aus der gesetzlichen Regelung. Die BImSchV von 1978 verbot die Verwendung von PCB in offenen Anwendungen, während PCB in geschlossenen Anwendungen noch bis 1989, bis zum Inkrafttreten der PCB-Verbotsverordnung eingesetzt werden durften. Nach dem Verbot mussten – als eine der letzten Maßnahmen – bis Ende 2010 PCB aus geschlossenen Anwendungen bis auf wenige Ausnahmen sicher entsorgt werden. Geräte mit weniger als 100 ml PCB-haltigen Flüssigkeiten dürfen weiter bis zum Ende der Betriebszeit im Einsatz sein. Danach sind auch diese sicher zu entsorgen.

Weltweit wurden ca. 1,3–2 Millionen Tonnen PCB hergestellt, davon kamen in Deutschland ca. 84.000 t zur Anwendung (ca. 60.000 t in geschlossenen und ca. 24.000 t in offenen Anwendungen). Allein in Fugenmassen wurden ca. 20.000 t eingesetzt (Weber et al., 2015).

Neben verschiedenen Umweltkompartimenten, die dioxinähnliche und nicht dioxinähnliche PCB enthalten, finden sich PCB-haltige Produkte auch in Gebäuden. PCB wurden dort unter anderem in Fugendichtungsmassen, Brandschutz- und Akustikplatten (Wilhelmi-Platte), Brandschutzanstrichen, In Kabelschächten und in Kondensatoren von Leuchtstoffleuchten eingesetzt. Im Gebäude überwiegen niederchlorierte, also nicht dioxinähnliche PCB (ndl-PCB), wenn die PCB-Eintragsquelle vor allem Dichtungsmassen waren (Thiokol). Überwiegen hingegen Akustik- und Brandschutzplatten sowie Brandschutzanstriche, können auch dioxinähnliche PCB verstärkt vorkommen. PCB-haltige Produkte in Gebäuden wurden in den 1960er- und 1970er-Jahren (bis ca. 1976) eingesetzt, vor allem im öffentlichen und Bürogebäudesektor und

Tab. 1

Frühere Anwendungsbereiche von PCB in Deutschland – gegliedert nach offenen und geschlossenen Systemen

Anwendung in offenen Systemen (29 %):
Schmierstoffe, Zusatzstoffe als Flammschutzmittel oder Weichmacher für Lacke, Farben, Kunststoffe, Kitte und Wachse
Schneid- und Bohröle in der Metallbearbeitung Öle in Gasturbinen und Vakuumpumpen
Feuerhemmendes Imprägniermittel in der Elektroindustrie
Flammschutzanstrich (Chlor-Kautschuk-Lack) von Holzfaserplatten
Baumaterialien mit Silikon für Dehnfugen, Schalöle
Landwirtschaft als Träger für Insektizide und Pestizide
Anwendung in geschlossenen Systeme (71 %):
Hydraulische Flüssigkeit für Hubwerkzeuge, Hochdruckpumpen und automatische Getriebe im Untertagebau
Dielektrikum ¹⁵ in Kondensatoren
Isolier- und Kühlflüssigkeit in Transformatoren

Quelle: UBA – eigene Zusammenstellung 2016

meist nur dann, wenn die Gebäude in Stahlskelettbauweise und Fertigbetonteil-Bauweise errichtet wurden. Im öffentlichen Gebäudebereich waren auch Schulen und Kindertagesstätten betroffen.

Nach vorliegenden Informationen ist die Anzahl der durch PCB-haltige Produkte gefährdeten Gebäude in Deutschland heute eher gering. In einer Studie des Landes Schleswig-Holstein Ende der 1990er-Jahre wurden 181 Gebäude, darunter viele Schulen, untersucht. In 95 % der Gebäude wurde bei Raumluftmessungen der Richtwert I (RW I = 300 ng/m³ für nicht dioxinähnliche PCB, ndl-PCB) des Ausschusses für innenraumrichtwerte (vormals Ad hoc-Arbeitsgruppe „Innenraumrichtwerte“) am Umweltbundesamt unterschritten. Bei Unterschreiten dieses Richtwerts besteht kein Gesundheitsrisiko beim Aufenthalt im Gebäude. Überschreitungen des Richtwertes II (RW II = 3000 ng/m³ Luft für ndl-PCB), der als Eingriffswert für eine Sanierung verstanden wird, kommen nur noch in Einzelfällen vor. Die Empfehlungen des Ausschusses für Innenraumrichtwerte (AIR) wurden 2007 für den Fall, dass dioxinähnliche PCB vorgefunden werden, nochmals verschärft (s. nächster Absatz). Gebäude nach 1976 zeigten generell niedrigere Werte. Untersuchungen in den Ländern Baden-Württemberg und Bayern in Schulen Anfang der

2000er-Jahre bestätigen diesen Trend. In Bayern fand man allerdings in einigen Schulen (Stadt Nürnberg) auch höhere PCB-Belastungen der Innenraumluft, meist mit niederchlorierten ndl-PCB.

Mit PCB belastete Gebäude wurden in den Folgejahrzehnten vermehrt saniert. Für den genauen Umfang liegen zwar keine Zahlen vor; keinesfalls ist aber von einer flächendeckenden PCB-Belastung in Gebäuden sondern wie beschrieben von Einzelfällen auszugehen. Die Betreuung von öffentlichen Gebäuden (Schulen, Kitas, Hochschulgebäude etc.) fällt in die Zuständigkeit der jeweiligen Bundesländer. Dazu gehört auch die Veranlassung von Innenraumluftmessungen. Ebenso wird auf Landesebene über die Notwendigkeit einer Sanierung eines PCB-belasteten Gebäudes entschieden. Die Länder richten sich nach der in dem Bundesland jeweils geltenden PCB- Richtlinie. In Bundesländern ohne eine baurechtliche Baubestimmung zu PCB gilt die Empfehlung des AIR von 2007 zu PCB.

Der Ausschuss für Innenraumrichtwerte ist 2007 in Ergänzung zu den bestehenden länderspezifischen Regelungen zur Berücksichtigung dioxinähnlicher PCB bei der Bewertung von PCB-belasteter Innenraumluft von einem tolerierbaren Wert von 4–5 pg WHO-TEQ 2005/m³ für dl-PCB in der Innenraumluft ausgegangen. Der Sanierungszielwert (Vorsorgewert) beträgt weiterhin 300 ng/m³, d. h. durch die Sanierung soll erreicht werden, dass dieser Wert möglichst unterschritten wird.

Gemäß der Empfehlung des AIR von 2007 wurde 2011 auch vom Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) die PCB-Richtlinie der Bauminister der Länder (ARGEBAU) von 1994 entsprechend ergänzt.

Die generelle Bestandssituation schließt nicht aus, dass es in Einzelfällen nach wie vor mit PCB belastete Gebäude gibt. Diese sollen saniert werden. Entscheidend ist dabei die in der Innenraumluft vorliegende oder nachgewiesene Belastung von ndl- und dl-PCB. Der Bund geht in seinem Gebäudebestand weiter und beabsichtigt alle Gebäude, die PCB enthalten können oder enthalten, unabhängig von der Belastung in der Innenraumluft zu überprüfen und bei der energetischen Ertüchtigung der Gebäude mit zu sanieren (vgl. Kap. 12.3).

6.3 Punktuelle Einträge von Dioxinen und dl-PCB

In der Vergangenheit kam es immer wieder zu Vorkommnissen, bei denen die Belastung von Tieren und tierischen Produkten durch Dioxine und PCB im Fokus der Öffentlichkeit standen. Die Ursachenforschung der Umwelt-, Gesundheits- und Lebensmittelämter gleicht dann oft der Arbeit eines Detektivs.

Hierzu seien einige Beispiele aus der Vergangenheit aufgeführt:

- ▶ Dioxinverseuchtes Tierfutter wurde Ende 2010 an Hühner-, Schweine- und Putenmastbetriebe geliefert, tausende Betriebe mussten gesperrt werden. Ursache waren dioxinhaltige Industriefette, die als Futterfett untergemischt wurden (Weber et al., 2015). In Industriefetten gelten mehr als 1000fach höhere Grenzwerte als in Futtermitteln.
- ▶ Zur Trocknung von Futtermittelpellets wurden in Brandenburg Brandgase aus PCP-kontaminiertem Altholz verwendet. Durch Fehlverhalten des Betriebes wurden ca. 2.000 Tonnen Grünmehlpellets kontaminiert und überwiegend an verschiedene Mischfutterhersteller ausgeliefert. Der Fall wurde in ein deutschlandweites Schnellwarnsystem eingestellt und die Ware zurückgerufen (Jahresbericht LFLV, 2008).
- ▶ In der Schweiz führten PCB-Emissionen aus einem Elektrostahlwerk über den Wasserpfad zu PCB-Höchstwertüberschreitungen in Fischen (Zennegg et al., 2010). Bei Schafen in Italien verursachten die PCB- und Dioxinmissionen einer Sinteranlage eine Überschreitung der EU Höchstgehalte in Lebern und Fleisch (Esposito et al., 2010, Diletti et al., 2009).
- ▶ In den Niederlanden und Deutschland konnten PCB-Belastungen von Hühnereiern auf im Auslaufbereich ausgebrachten Bauschutt zurückgeführt werden (Hoogenboom et al., 2012).
- ▶ Im August 2012 wurde die Kontamination von Hühnereiern durch PCB auf einem Bauernhof in Soest auf den Einsatz von Holzsitzstangen, welche mit alter PCB-haltiger Farbe bestrichen waren, zurückgeführt. Im Jahr 2012 verursachte PCB-kontaminierter Asphalt auf einem Hühnerhof in Niedersachsen eine erhöhte Belastung von Eiern.

- ▶ In einer aktuellen Studie zu PCB-Gehalten im Aal in Nordrhein-Westfalen wurden in Aalen in der Ruhr PCB-Emissionen gemessen und dem Einfluss

der PCB-Verwendung im Bergbau (Hydraulikölen) zugeordnet (Guhl et al. 2014).

7. Können Dioxine und PCB in der Umwelt abgebaut werden?

Die Abbaubarkeit von PCB sowie Dioxinen in der Umwelt hängt von den jeweiligen Stoffeigenschaften der Kongenere (vor allem vom Chlorierungsgrad) sowie den Umweltbedingungen (z. B. Temperatur, Niederschlag, Verteilung der kontaminierten Partikel) und den Eigenschaften des Umweltkompartiments (z. B. pH-Wert) ab. Mikrobielle Um- und Abbauprozesse wurden sowohl unter aeroben¹⁶ vor allem bei niedrigchlorierten PCB als auch unter anaeroben¹⁶

Bedingungen vor allem bei höherchlorierten PCB beobachtet. Die Relevanz des mikrobiellen Abbaus von Dioxinen und PCB wird in der Wissenschaft noch kontrovers diskutiert. Der Abbau erfolgt sehr langsam; die Abbauraten von Dioxinen sind noch geringer als die von PCB (Hennecke et al. 2010). Die Halbwertszeiten¹⁷ von Dioxinen und PCB in Böden variieren zwischen 6 Monaten und mehreren Jahrzehnten (Hennecke et al., 2010).

8. Wie sieht die Belastung der Umwelt mit Dioxinen und PCB derzeit aus? Wo kommen sie vor?

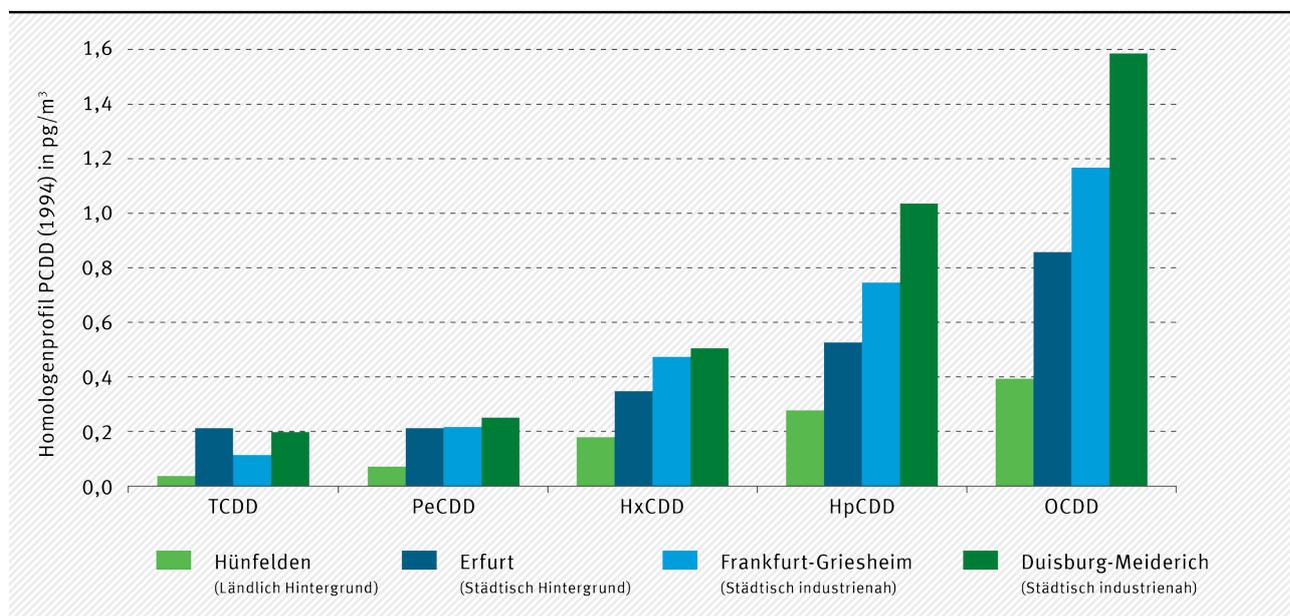
8.1 Belastung der Luft

Der starke Rückgang der Emissionen findet sich auch im abnehmenden Trend der Dioxin-Konzentration in der Luft wieder. Bis etwa zum Jahr 1999 ist ein deutlicher Rückgang zu erkennen, der sich dann verlangsamt. Seit 2005 ist weder ein abnehmender noch ein zunehmender Trend ersichtlich. Aktuell unterscheiden

sich die Konzentrationswerte in den Städten (12–16 fg/m³ WHO-TEQ 2005) kaum noch von denen abgelegener, quellferner Standorte (5–25 fg/m³ WHO-TEQ 2005). In den folgenden Abbildungen 5–8 sind typische Homologenprofile für Dioxine und Furane (Verteilung unterschiedlicher Substitutionsgrade) beispielhaft für die beiden Jahre 1994 und 2002 abgebildet:

Abb. 5

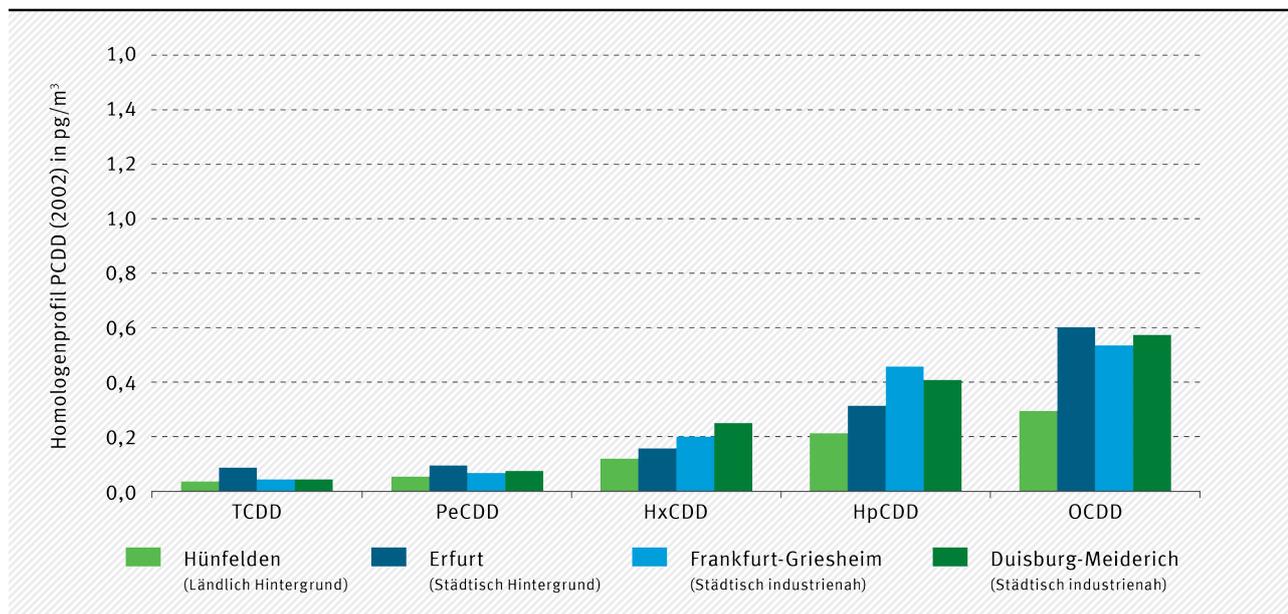
Homologenprofil verschiedener Dioxine am Beispiel einiger Luftmessstationen unterschiedlicher Standortkategorien, Jahr 1994



Quelle: Umweltbundesamt, eigene Auswertung von Daten der Luftmessnetze der Länder und der Dioxindatenbank, 2013

Abb. 6

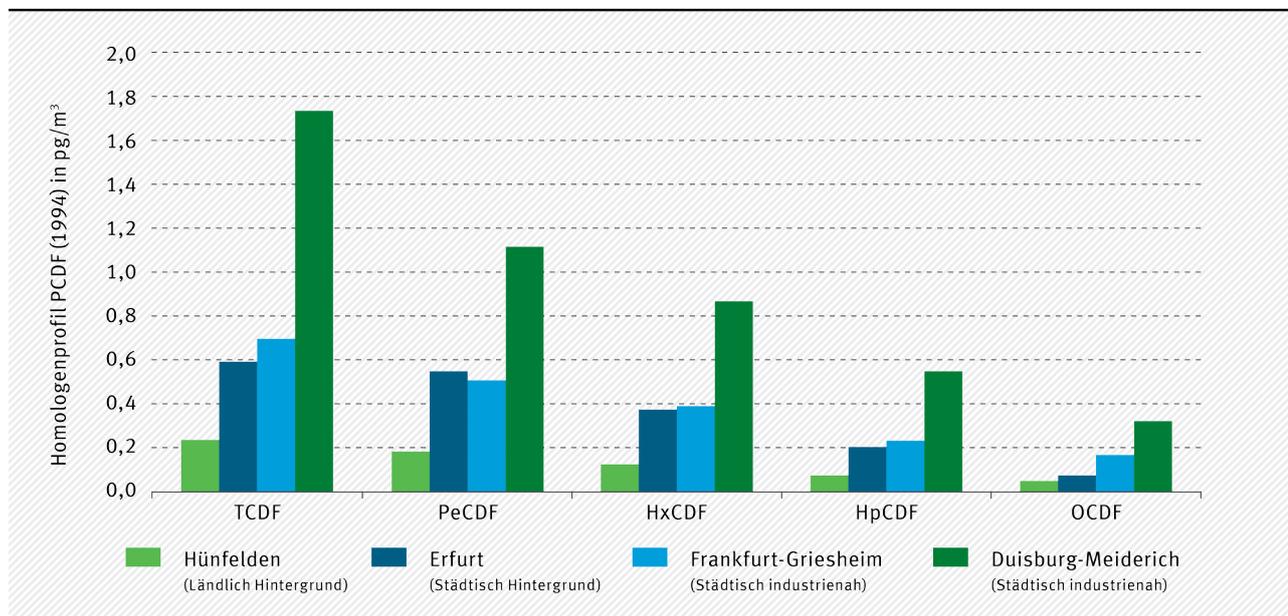
Homologenprofil verschiedener Dioxine am Beispiel einiger Luftmessstationen unterschiedlicher Standortkategorien, Jahr 2002



Quelle: Umweltbundesamt, eigene Auswertung von Daten der Luftmessnetze der Länder und der Dioxindatenbank, 2013

Abb. 7

Homologenprofil verschiedener Furane am Beispiel einiger Luftmessstationen unterschiedlicher Standortkategorien, Jahr 1994



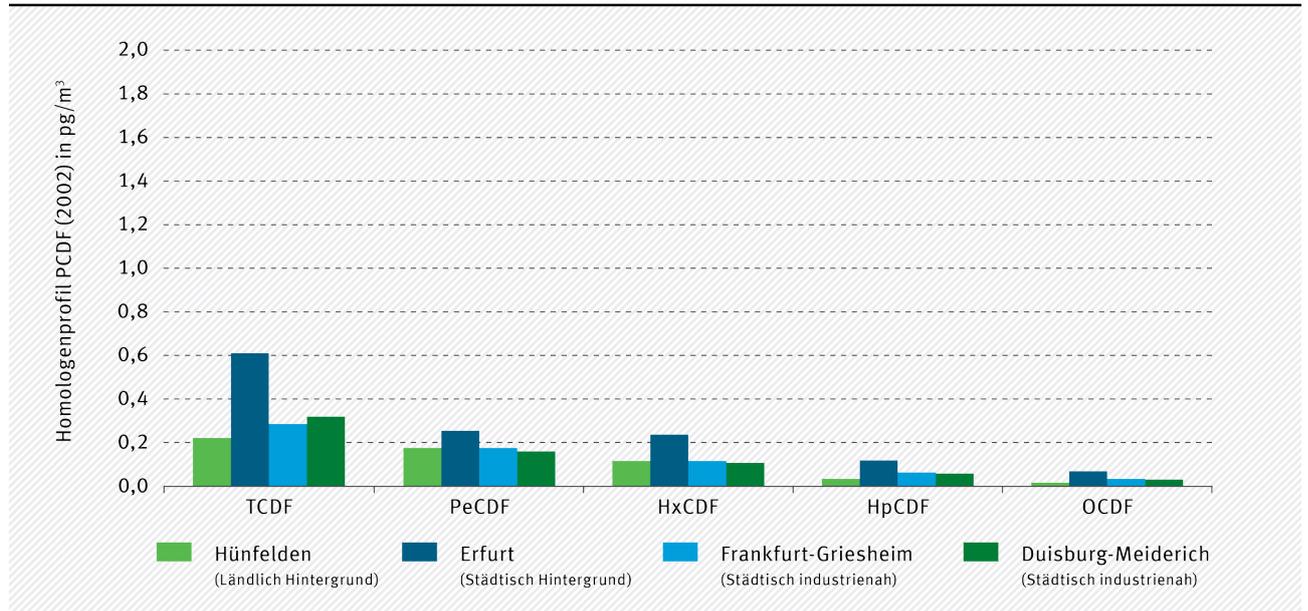
Quelle: Umweltbundesamt, eigene Auswertung von Daten der Luftmessnetze der Länder und der Dioxindatenbank, 2013

TCDD: Tetrachlordibenzodioxine
PeCDD: Pentachlordibenzodioxine
HxCDD: Hexachlordibenzodioxine
HpCDD: Heptachlordibenzodioxine
OCDD: Octachlordibenzodioxine

TCDF: Tetrachlordibenzofurane
PeCDF: Pentachlordibenzofurane
HxCDF: Hexachlordibenzofurane
HpCDF: Heptachlordibenzofurane
OCDF: Octachlordibenzofurane

Abb. 8

Homologenprofil verschiedener Furane am Beispiel einiger Luftmessstationen unterschiedlicher Standortkategorien, Jahr 2002



Quelle: Umweltbundesamt, eigene Auswertung von Daten der Luftmessnetze der Länder und der Dioxindatenbank, 2013

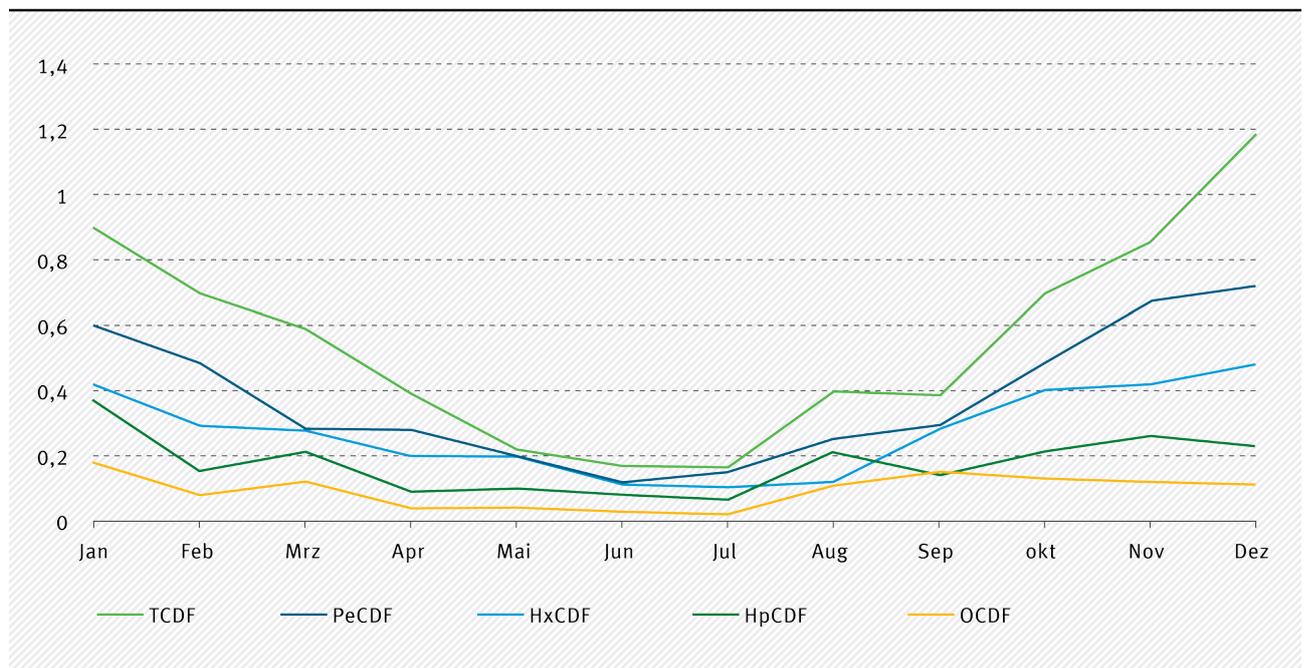
Die Belastung der Luft mit Dioxinen und Furanen zeigt einen ausgeprägten Jahresgang mit höheren Werten im Winter und deutlich niedrigeren Werten im Sommer. Gründe hierfür sind höhere Emissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen in Kombination mit häufiger

auf tretenden austauscharmen Wetterlagen im Winter. In Abbildung 9 ist der typische Jahresgang verschiedener Furane am Beispiel der Messstation Erfurt für eine durchschnittliche Belastung im städtischen Hintergrund dargestellt.

Abb. 9

Jahresgang der PCDF-Konzentration für die Luftmessstation Erfurt

Mittelwert über die Jahre 1994 bis 2004 in pg/m³



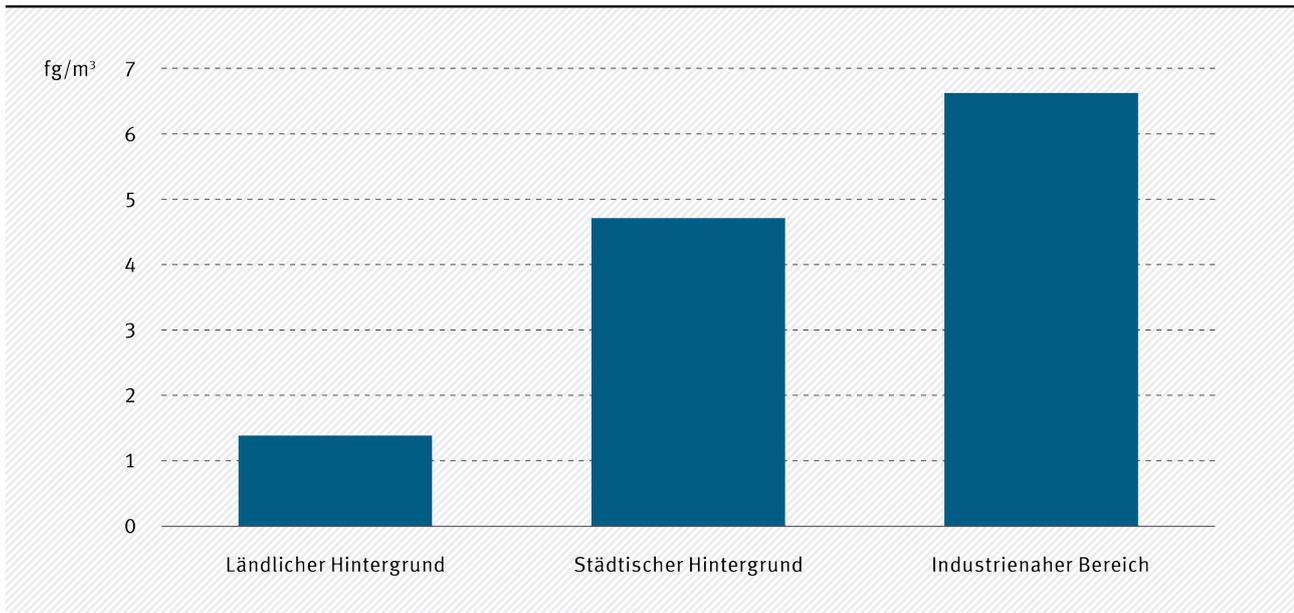
Quelle: Umweltbundesamt, eigene Auswertung von Daten der Luftmessnetze der Länder und der Dioxindatenbank, 2013

Für die Konzentration der dl-PCB ist für den Zeitraum ab 2001 kein Trend ersichtlich. Im Vergleich zum ländlichen Hintergrund sind die durchschnittlichen Konzentrationen in den Städten deutlich höher (s. Abbildung 10). Noch höher sind die Werte in industriennahen Bereichen.

Im Unterschied zu den Dioxinen werden bei den PCB etwas höhere Konzentrationen im Sommer gefunden.

Abb. 10

Durchschnittliche dl-PCB-Konzentration in der Außenluft (Angabe als WHO-TEQ 2005) in verschiedenen Belastungsbereichen



Quelle: Quass, 2015, Tabelle 50, Seite 290

8.2 Belastung der Böden

Böden wirken als Senke für Dioxine und PCB. Mehr als 90% aller in die Umwelt eingetragenen Dioxine und dl-PCB finden sich in Böden und Sedimenten wieder.

Durch Deposition¹⁸ der über die Atmosphäre verbreiteten Emissionen gelangen Dioxine und dl-PCB in Böden und Gewässer. Darüber hinaus können Böden durch die Ausbringung von Klärschlamm, Bioabfall oder Kompost, durch Überflutung bei Hochwasser-Ereignissen und damit einhergehender Verfrachtung von belasteten Gewässer-Sedimenten mit diesen Stoffen belastet werden. Da der Abbau von Dioxinen und PCB nur sehr langsam erfolgt, kommt es letztlich zu Anreicherungen in Böden. Die Verlagerung von Dioxinen und PCB in tiefere Bodenschichten und eine Auswaschung ins Grundwasser kann aufgrund einer geringen Wasserlöslichkeit und einer starken Bindung dieser Stoffe an organische Substanzen wie Humus vernachlässigt werden, so dass die höchsten

Gehalte für Dioxine und PCB in den Oberböden und den Auflagehorizonten von Wäldern auftreten.

Allgemein verbreitete Gehalte von Schadstoffen in Böden infolge diffuser Einträge kennzeichnen die Hintergrundbelastung, wobei beeinflussende Parameter wie Nutzungsart (Acker, Grünland, Wald, etc.) und Siedlungsdichte zu berücksichtigen sind.

Abbildung 11 zeigt die durchschnittlichen Gehalte (Median) und das obere Niveau der bundesweiten Hintergrundbelastung (90. Perzentil) von Dioxinen und dl-PCB in den Oberböden landwirtschaftlich genutzter Böden. Die flächenhaft typischen Gehalte von Dioxinen und dl-PCB variieren insbesondere in Abhängigkeit vom Humusgehalt der Böden.

Für Dioxine weisen Acker- und Grünlandböden mit Humusgehalten unter 8 Prozent – bezogen auf das 90. Perzentil – Gehalte um 2 ng WHO-TEQ 2005/kg

auf. Mit steigenden Humusgehalten nehmen auch die Gehalte von Dioxinen vor allem in Grünlandböden zu. Das obere Niveau der Gehalte liegt bei etwa 6 ng WHO-TEQ 2005/kg.

Für dl-PCB weisen Ackerböden mit Humusgehalten unter 8 Prozent – bezogen auf das 90. Perzentil – ein Gehalt von 0,4 ng WHO-TEQ 2005/kg auf; die Gehalte in Grünlandböden mit vergleichbaren Humusgehalten sind etwas höher. Das obere Niveau der Gehalte liegt bei Grünlandböden mit Humusgehalten von mehr als 15 Prozent bei 1,5 ng WHO-TEQ 2005/kg.

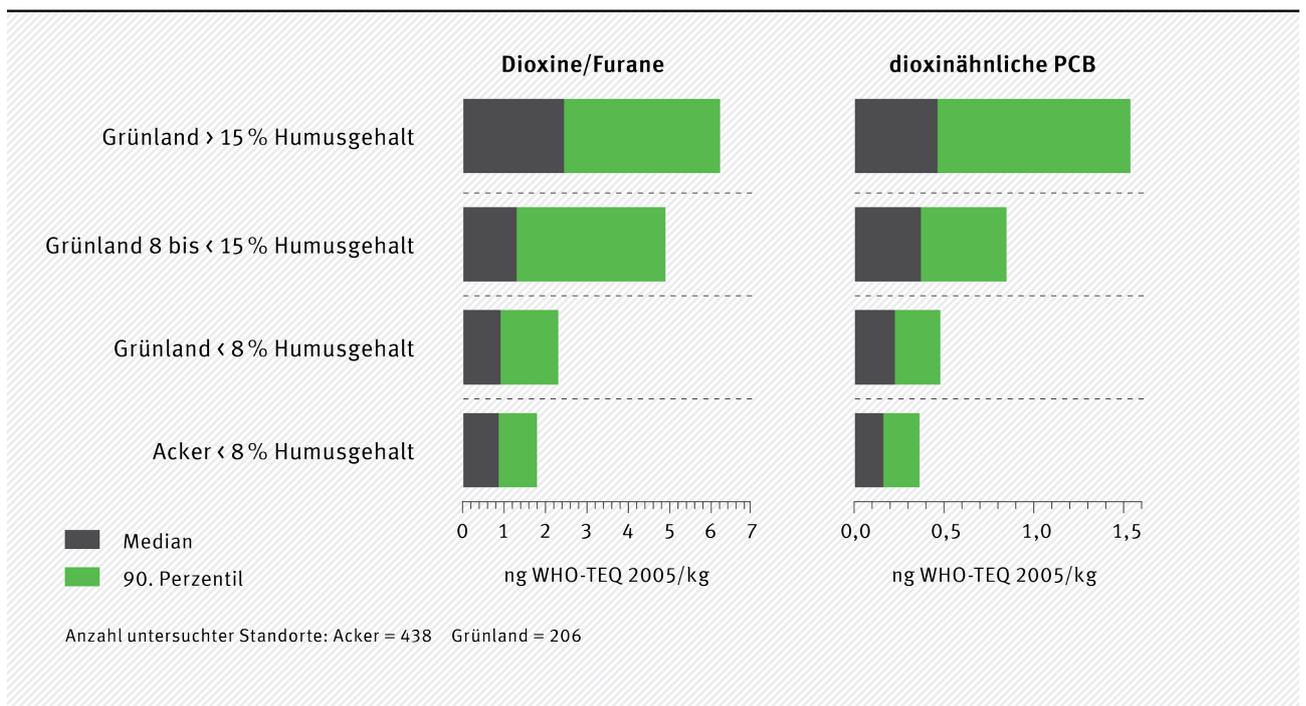
Mehrere Untersuchungen der Länder (Schneider, 2009, Bussian et al., 2010, LUBW 2016), länderübergreifende Auswertungen (Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE, 2007) und Untersuchungen des Bundes (Bussian, 2013) zeigen in Wäldern höhere Dioxin- und dl-PCB-Gehalte als in Acker- und Grünlandböden. Dies hat im Wesentlichen zwei Ursachen. Waldböden besitzen im Gegensatz zu Acker- und Grünlandböden eine sehr humusreiche Auflage mit einer geringen Dichte und eine darunterliegende Mineralbodenschicht mit nach unten schnell abnehmendem Humusgehalt. Die Humusaufgabe zeigt im Vergleich zum Mineralboden hohe Gehalte an organischen Schadstoffen. Die Schadstoffanreiche-



rung in den organischen Auflagen lässt sich mit dem sogenannten Auskämmeffekt der Wälder erklären. Die Blätter und Nadeln ergeben eine sehr hohe Oberfläche, die – einhergehend mit den Wachsschichten auf Nadeln und Blättern – organische Schadstoffe besonders gut aus der Luft aufnehmen können. Darüber hinaus haben die Auflagen eine sehr geringe Dichte (sie sind leichter als der darunterliegende Mineralboden), was höhere Gehalte bezogen auf die Trockenmasse (ca. das 3–5-fache) begründet.

Abb. 11

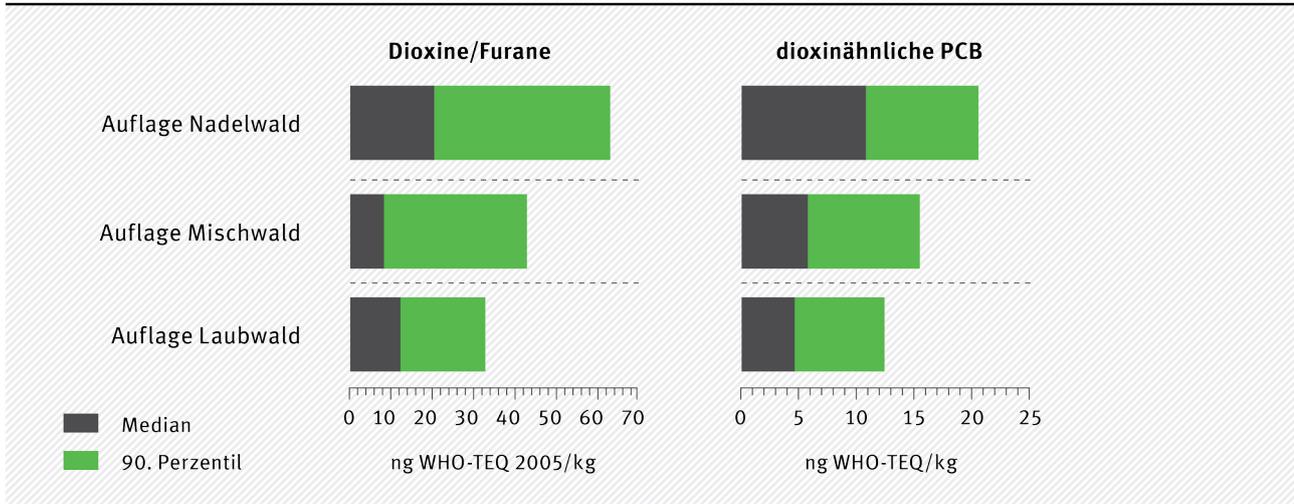
Typische Gehalte von Dioxinen und dl-PCB in landwirtschaftlich genutzten Böden



Quelle: Umweltbundesamt, eigene Auswertung, Datengrundlage: Weinfurter et al., 2013

Abb. 12

Typische Gehalte von Dioxinen und dl-PCB in der Auflage (Oh/Of-Horizont) von Waldböden, differenziert nach Nadel-, Misch- und Laubwald



Quelle: Umweltbundesamt, eigene Auswertung, Datengrundlage: Umweltbundesamt, 2013

Oberhalb der üblichen Hintergrundbelastungen können punktuell oder regional höhere Gehalte zum Beispiel in Folge von Altlasten, Unfällen, Überschwemmungen oder anderen Einzelereignissen auftreten.

8.3 Belastung der Gewässer

8.3.1 Flüsse und Seen

Die Gewässerbelastung mit Schadstoffen wird anhand von Umweltqualitätsnormen (UQN) beurteilt. Für Dioxine und dioxinähnliche PCB ist eine Umweltqualitätsnorm für Biota¹⁹ auf EU-Ebene in Höhe von 6,56 ng TEQ/kg FG festgelegt (Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik).

An ausgewählten Standorten der Flussgebiete Rhein, Elbe und Donau zeigen Daten der Umweltprobenbank seit 1995 die Belastung von Fischen mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB. Hier werden jährlich Brassen, die in der Regel 8 bis 12 Jahre alt sind, an insgesamt 17 Standorten (s. Abbildung 13) von Rhein, Saar, Donau und Elbe mit den Nebenflüssen Saale und Mulde sowie aus dem Belauer See beprobt. Analysiert werden homogenisierte Brassenfilets (Muskelaturhomogenate²⁰). Das sind Mischproben aus den Filets von 20 Brassen.

2014 lagen die Belastungen mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB der Brassen von sechs Flächen oberhalb der UQN. An neun Flächen waren die Werte

geringer. In Brassen aus dem Stechlinsee, der als unbelastet anzusehen ist (Referenzgewässer), liegen die Gehalte etwa bei einem Zehntel der UQN.

Daten aus dem Jahr 2014 zeigen Überschreitungen der Qualitätsnorm in Fischen aus dem Rhein, der Donau, der Saale und der Saar (s. Abbildung 14). Typisch sind insbesondere für die Donau und die Saar die im Verhältnis zu den Dioxinen deutlich höheren Gehalte an dl-PCB, wodurch die dl-PCB-TEQ bis zu 90% zur Überschreitung der Norm beitragen. Die Auswertungen der Umweltprobenbank zeigen, dass das Verhältnis von Dioxinen zu PCB generell standortspezifisch ist und sich seit 1995 kaum geändert hat. Der Trendvergleich zeigt abnehmende Trends in Brassen der Saar, des Rheins und der Elbe, sowie eine unklare Trendentwicklung an der Donau (s. Abbildung 15). Ist die Trendbewertung nicht normalisiert, dann zeigt sich in einigen Flächen ein anderes Bild: Besonders auffällig sind die steigenden Trends für Dioxine und dioxinähnliche PCB in den Saarfischen (s. Abbildung 16). Das hängt auch damit zusammen, dass die Fische in den letzten Jahren fetter geworden sind und somit die Schadstoffe stärker einlagern.

Messungen in Sachsen-Anhalt zeigen, dass die gemittelten Schwebstoffkonzentrationen der Summe der Dioxine und Furane im Zeitraum 2009–2011 in der Mulde bei Dessau mehr als doppelt so hoch ausfallen als in der Saale bei Groß Rosenburg und in der Elbe bei Magdeburg (s. Abbildung 17). Erhöhte Konzentra-

tionen liegen in der Elbe erst unterhalb der Mündung von Mulde und Saale vor. Das Land Sachsen-Anhalt hat als Quellen die Bode im Raum Staßfurt und ein Gebiet an der Mulde bei Bitterfeld identifiziert. In beiden Fällen handelt es sich um Orte, an denen vor

1945 Magnesiumproduktionen ansässig waren. Derzeit laufen verschiedene Untersuchungen, um über ein Sedimentmanagement den Eintrag aus diesen Quellen zu reduzieren.

Abb. 13

Umweltprobenbank – Probenahmestellen von Brassen

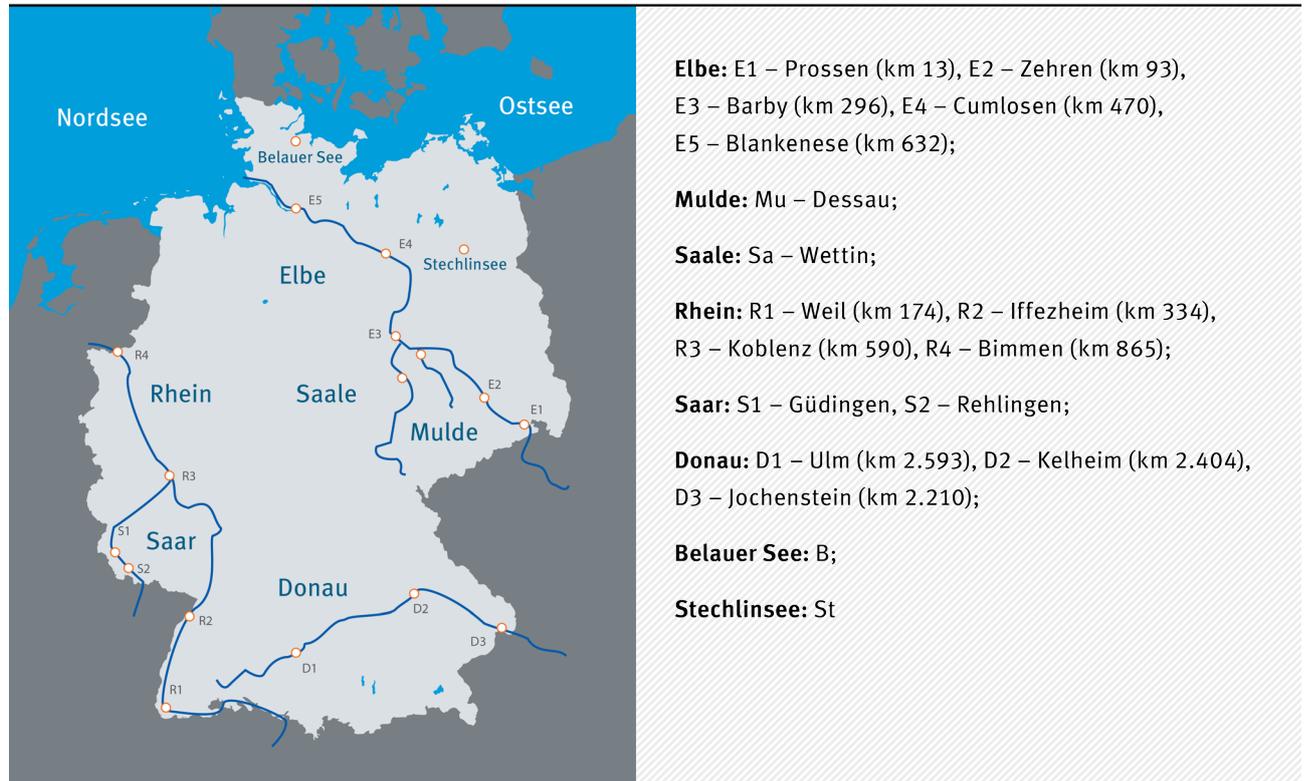
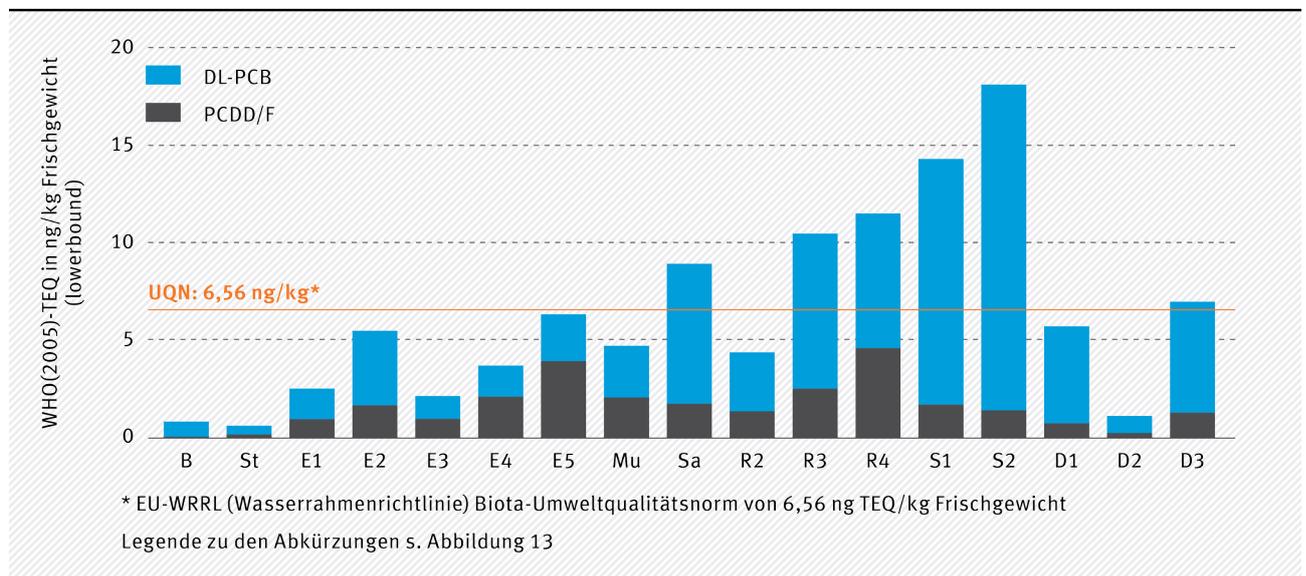


Abb. 14

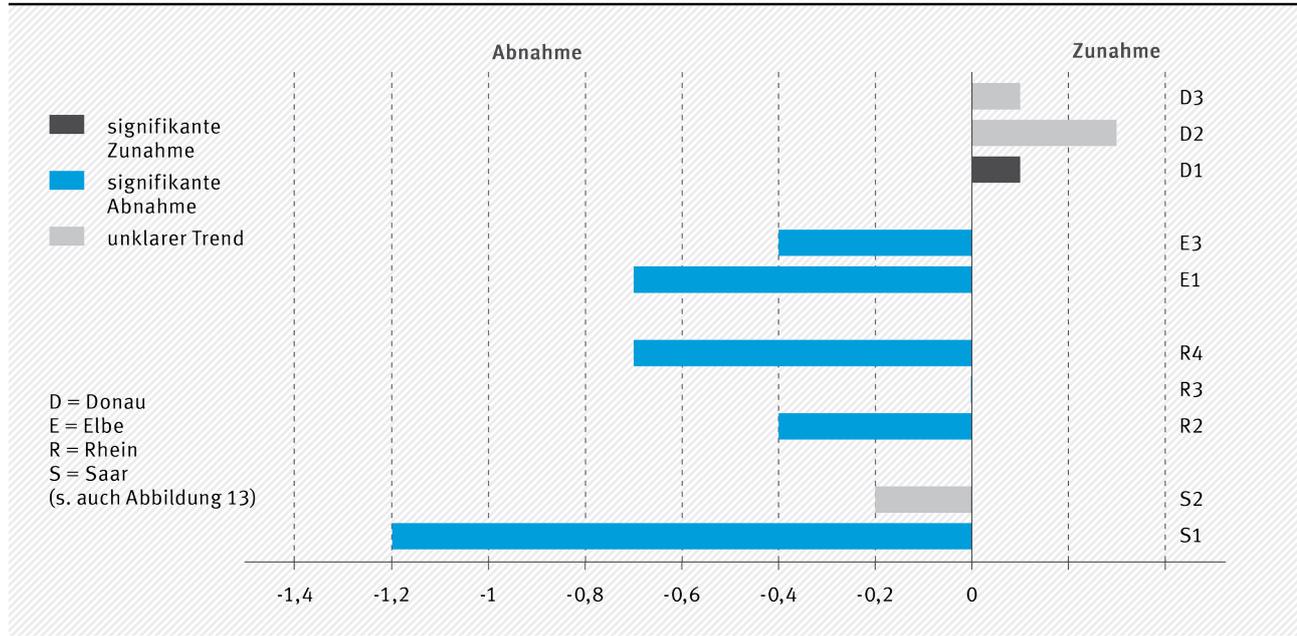
WHO-Toxizitätsäquivalente (WHO 2005-TEQ) von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Brassenfilets von 2014



Quelle: Umweltbundesamt, Umweltprobenbank des Bundes, 2016

Abb. 15

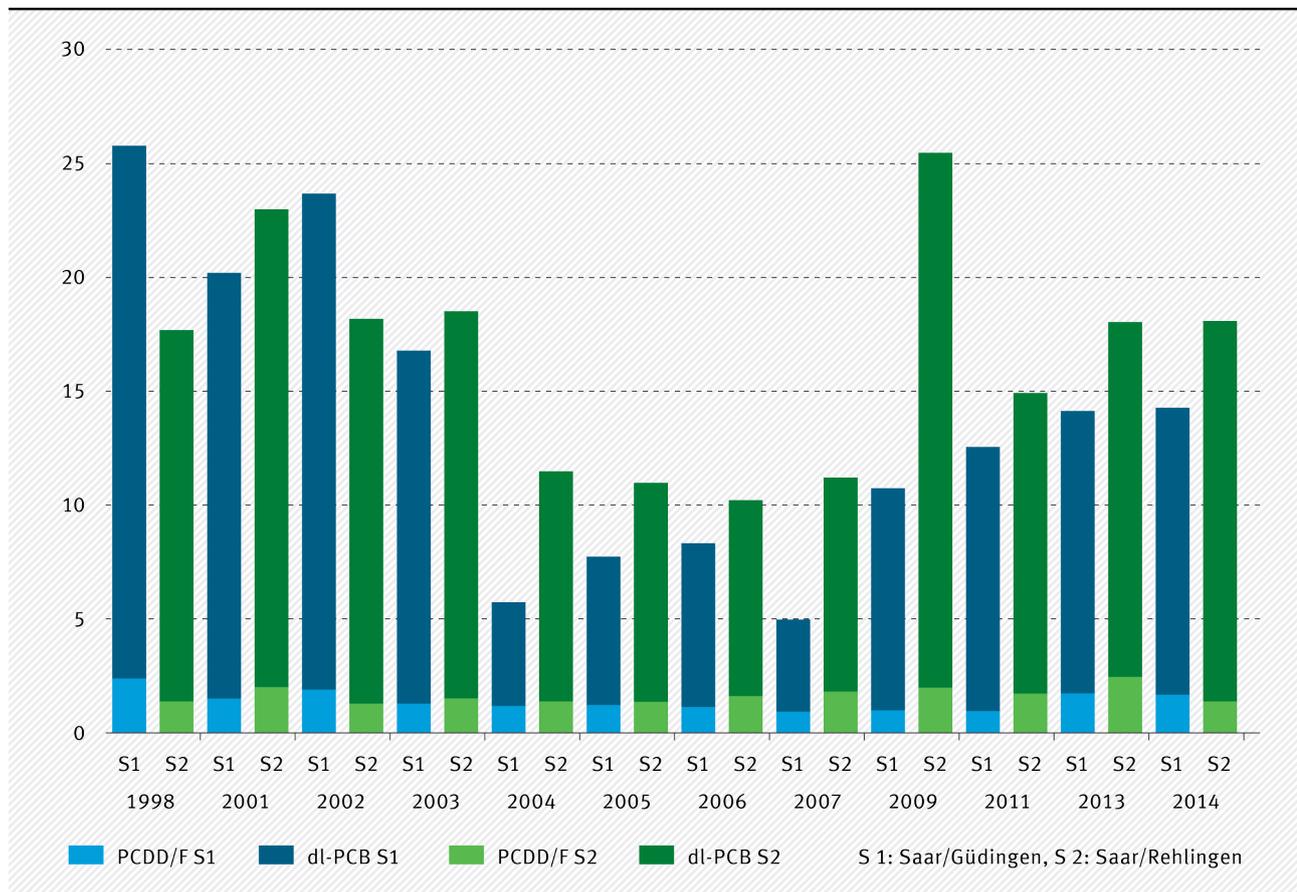
WHO-Toxizitätsäquivalente (WHO 2005-TEQ) von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Brassen verschiedener Flussgebiete in ng TEQ/kg FG p.a., normalisiert auf 5 % Fett (Jahr 2008)



Quelle: Umweltbundesamt, Umweltprobenbank des Bundes, 2016

Abb. 16

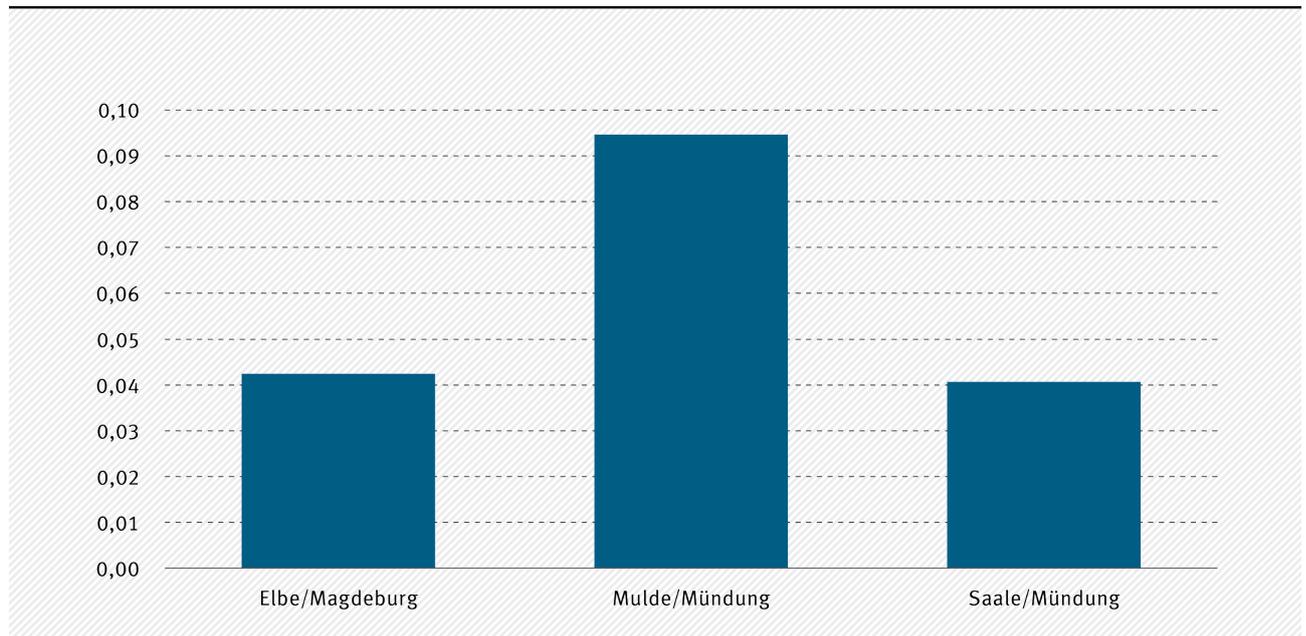
WHO-Toxizitätsäquivalente (WHO 2005-TEQ) von Dioxinen und dioxinähnliche PCB in Brassen der Saar (1998-2014) in ng TEQ/kg FG



Quelle: Umweltbundesamt, Umweltprobenbank des Bundes, 2016

Abb. 17

Gemittelte Konzentrationen der Summe Dioxine (WHO 2005-TEQ) im Schwebstoff (Zeitraum 2009–2011) an ausgewählten Messstellen



Quelle: Umweltbundesamt nach Angaben des Landes Sachsen-Anhalt, Juni 2013

8.3.2 Ost- und Nordsee

Dioxine und dioxinähnliche PCB werden auch in der Meeresumwelt vor allem in Sediment und in Biota gemessen, denn hier reichern sie sich aufgrund ihrer Stoffeigenschaften an. In der deutschen Nord- und Ostsee werden Dioxine und dioxinähnliche PCB zurzeit nicht routinemäßig gemessen.

Die Modellierungen von EMEP²¹ haben folgende Ergebnisse ergeben:

Dioxine werden in die Ostsee hauptsächlich über atmosphärischen Transport eingetragen. Dabei haben in den Anrainerländern der Ostsee die Dioxinmissionen in die Atmosphäre zwischen 1990 und 2012 um insgesamt 41 % abgenommen, für Deutschland wurde dabei die größte Minderung der Emissionen verzeichnet (mehr als 10-fache Minderung). Allerdings ist ein Anstieg der Emissionen zu beobachten. In der Zeitspanne 1990-2002 nahmen die Emissionen um 48 % zwischen 1990 und 2002 ab und stiegen zwischen 2002 bis 2012 um 16 % an (HELCOM²², 2014a).

Die atmosphärische Gesamtdeposition von Dioxinen über der Ostsee nahm von 1990 bis 2012 um 60 % ab. Die größten Anteile der von den Anrainerländern verursachten Deposition stammen aus Polen und Russland (HELCOM, 2014b). Von der gesamten Menge

Dioxine, die in die Ostsee deponiert werden, stammen 60 % nicht aus dem Einzugsbereich der Ostsee (HELCOM, 2010).

Die Halbwertszeit von Dioxinen in der Ostsee wird auf 20–275 Jahre geschätzt. Sedimentkerne geben ein Bild über den zeitlichen Verlauf der Dioxinbelastung der Ostsee. Die höchsten Konzentrationen werden in den Sedimenten der 1970er Jahre gemessen, seitdem sinken die Gehalte kontinuierlich. In der Ostsee werden im Sediment Gehalte zwischen 500 und 1500 ng/kg Trockengewicht gemessen, das entspricht 10–30 ng WHO-TEQ/kg Trockengewicht (HELCOM, 2004).

Dioxine gehören unter OSPAR²³ zu den „Chemicals for Priority Action“. Für diese Stoffe werden von OSPAR Minderungsmaßnahmen geprüft und Monitoringempfehlungen gegeben. 2010 veröffentlichte OSPAR eine umfassende Bewertung des Zustands der Meeresumwelt des Nord-Ost-Atlantiks (*Quality Status Report 2010*). Für Dioxine formuliert der Bericht, dass das Ziel, Konzentrationen nahe den Hintergrundwerten, bis zum Jahr 2020 nicht erreicht werden wird. Um eine Trendaussage für Dioxine im Nord-Ost-Atlantik treffen zu können, liegen zu wenige Konzentrationsmessungen vor (OSPAR, 2009).



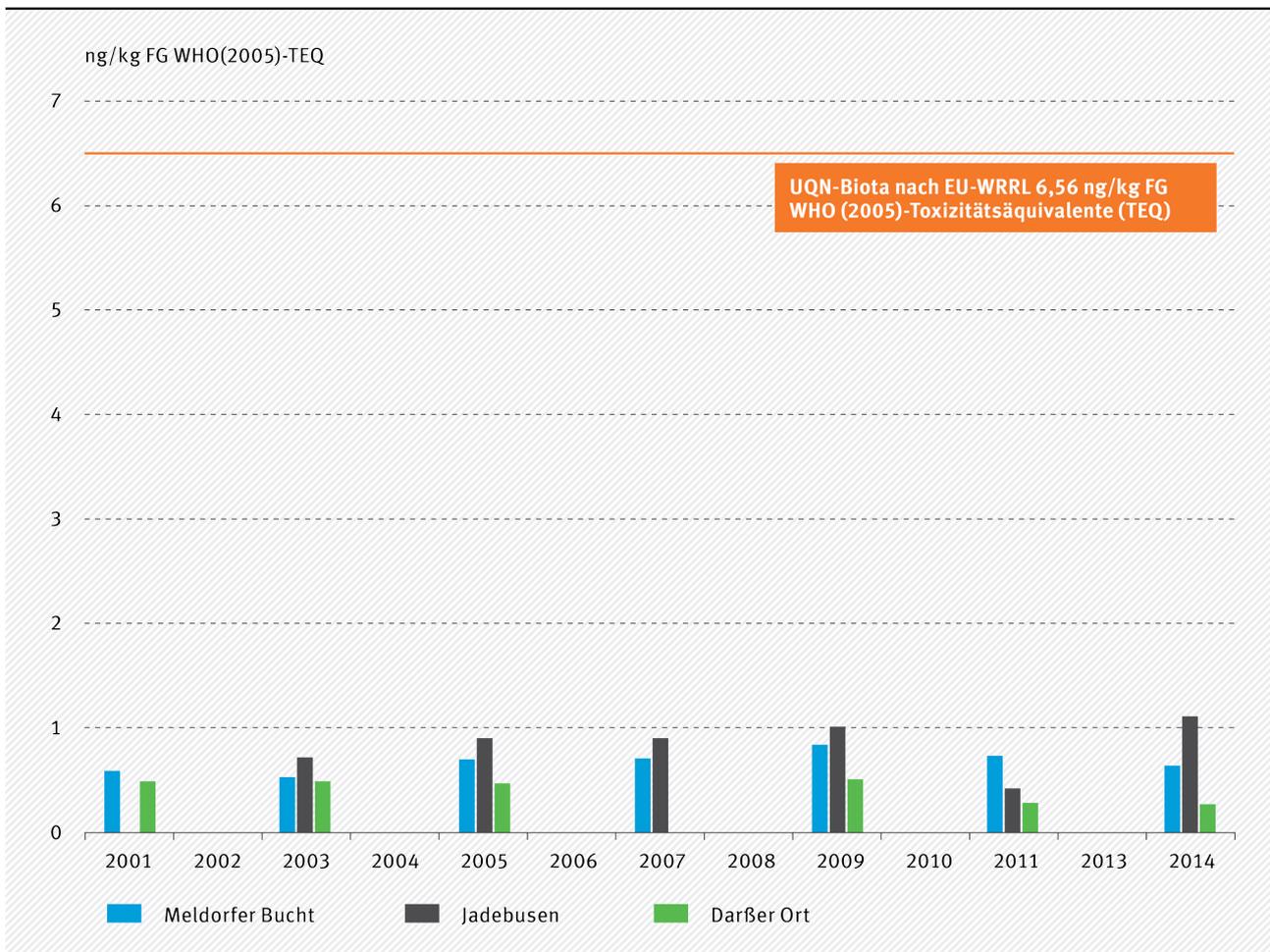
Analysen der Biotaprobenn der Umweltprobenbank der Ost- und Nordseeküste auf Dioxine und dioxinähnliche PCB erfolgten für Silbermöweneier von den

im Wattenmeer gelegenen Inseln Mellum und Trischen sowie von der Vogelschutzinsel Heuwiese im Kubitzer Bodden. Parallel hierzu wurde die Muskulatur von Aalmuttern aus der Meldorfer Bucht (Schleswig-Holstein) und bei Darßer Ort (Vorpommersche Boddenlandschaft) analysiert.

In Aalmuttern, sowohl aus dem Wattenmeer als auch der Vorpommerschen Boddenlandschaft wurden niedrige Belastungen mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB nachgewiesen: Mit 0,4 bis 1,1 ng TEQ/kg Frischgewicht an den Flächen der Nordsee sowie mit 0,3 und 0,5 ng TEQ/kg Frischgewicht an der Ostsee liegen die gemessenen Werte deutlich unterhalb der Umweltqualitätsnorm für Biota von 6,56 ng TEQ/kg FG (s. Abbildung 18). Dabei wurden in Fischen aus dem Wattenmeer etwas höhere Gehalte gemessen als in den Aalmuttern der Ostsee. An allen drei Flächen ging die Belastung in den letzten 20 Jahren zurück.

Abb. 18

Dioxine und dioxinähnliche PCB in Aalmuttermuskulatur (Ost- und Nordsee)



Quelle: Umweltbundesamt, Umweltprobenbank des Bundes, 2016

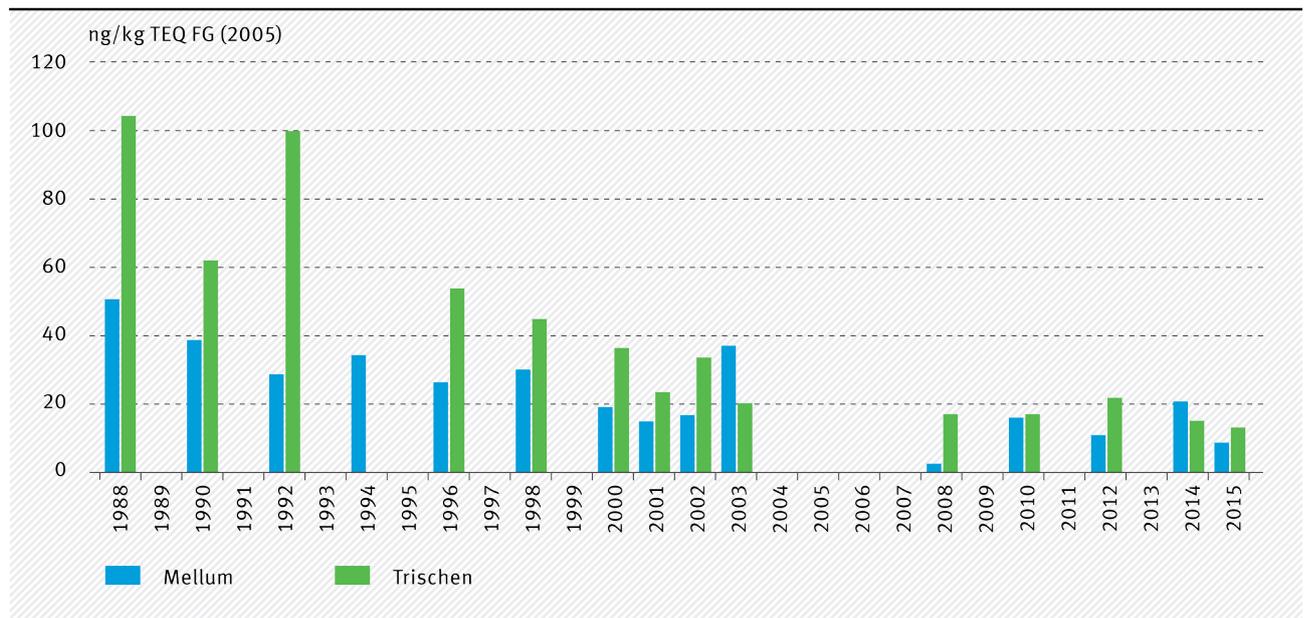
Möweneier sind deutlich höher mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB belastet als Aalmuttern: Zwischen 1988 und 2015 wurden Gesamt-TEQ im Bereich von 3 bis 104 ng TEQ/kg Frischgewicht in den Eiern nachgewiesen. Bis Mitte der 1990er Jahre waren Eier von der Insel Trischen, die vor der Mündung der Elbe in die Nordsee liegt, nahezu doppelt so hoch belastet wie die Eier von Mellum oder der Ostseeinsel Heu-

wiese. Ab der Jahrtausendwende nehmen die Gehalte in Möweneiern von den Nordseeinseln weniger stark ab als es in Eiern von Heuwiese der Fall ist. Der Anteil an dl-PCB am Gesamt-TEQ lag in Möweneiern der beiden Nordseeinseln zwischen 85 und 90% und in Eiern von der Insel Heuwiese um 95%. Über den Beobachtungszeitraum blieb diese Verteilung nahezu unverändert (s. Abbildungen 19 und 20).

Abb. 19

WHO-TEQ (2005) von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Eiern von Silbermöwen

Nordsee

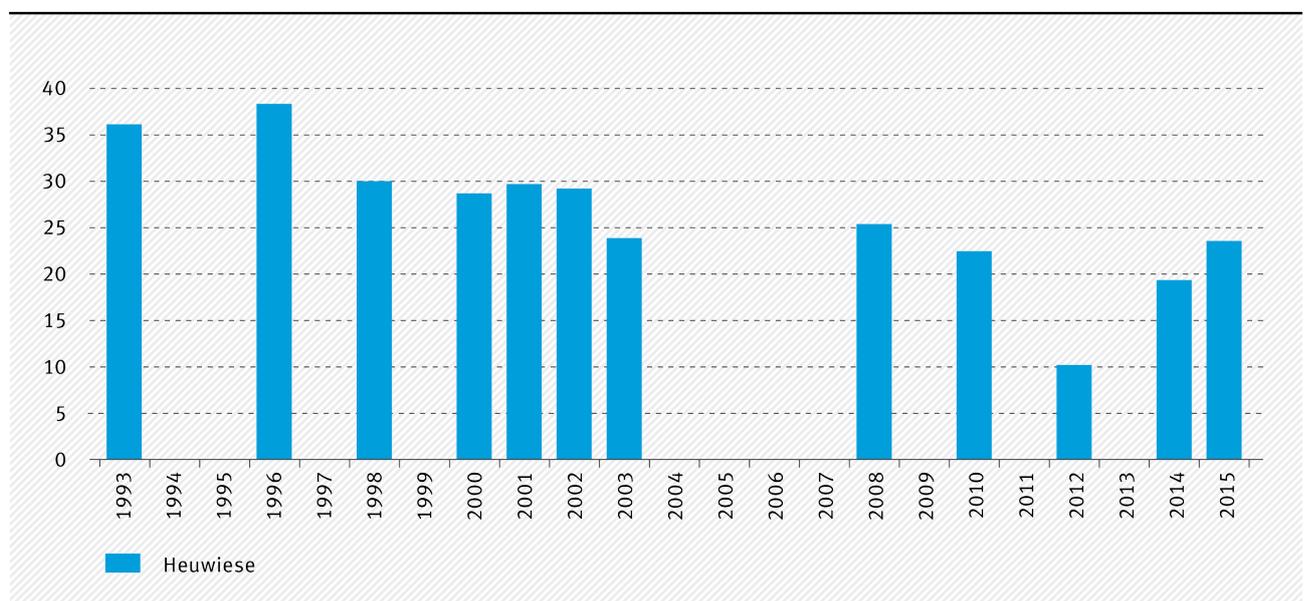


Quelle: Umweltbundesamt, Umweltprobenbank des Bundes, 2016

Abb. 20

WHO-TEQ (2005) von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Eiern von Silbermöwen

Ostsee



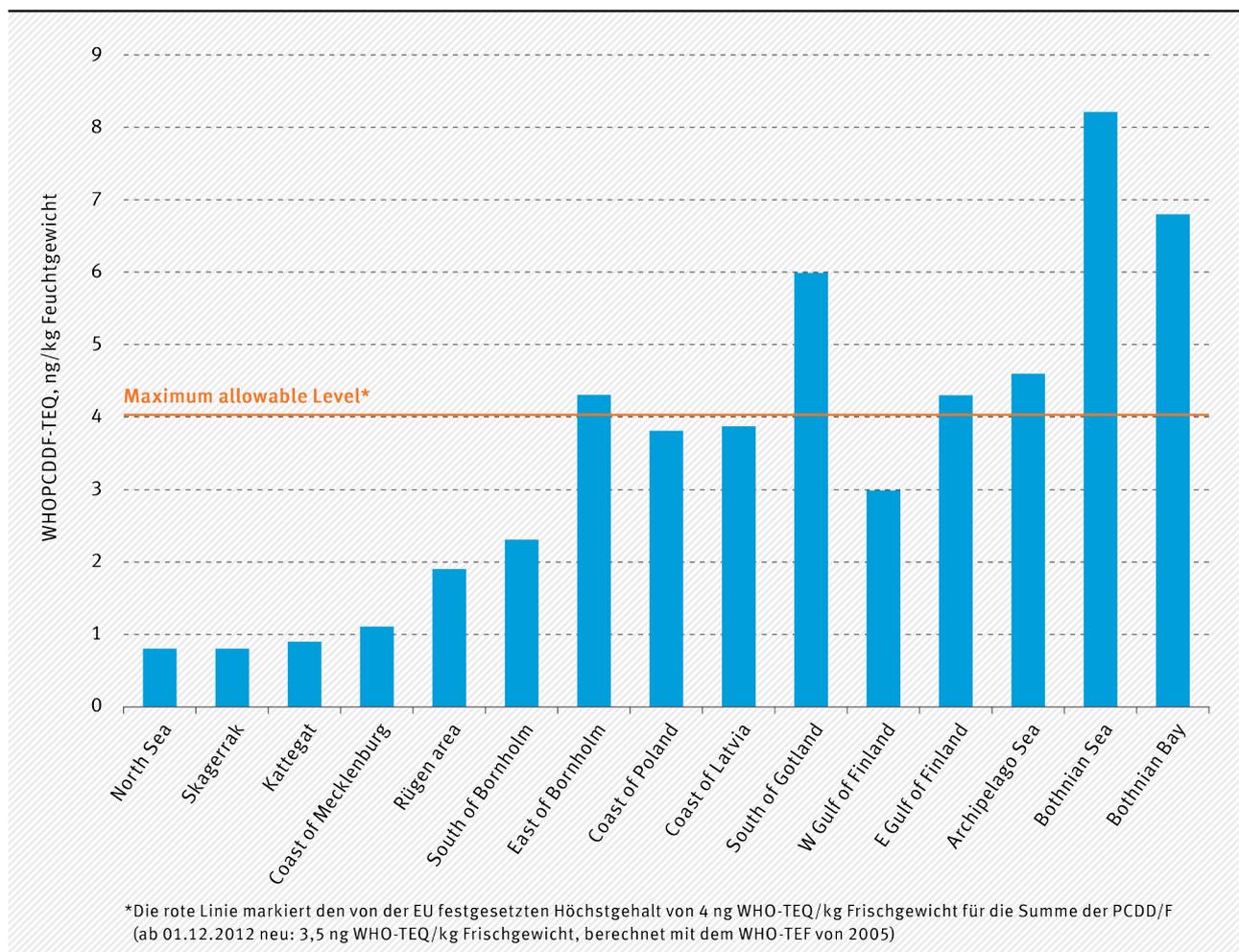
Quelle: Umweltbundesamt, Umweltprobenbank des Bundes, 2016

Hohe Anreicherungen an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB erfolgen vor allem im Fettgewebe. Die von der EU-Höchstmengenverordnung 2006 (neu 2012) festgelegten Höchstgehalte für Dioxine und dioxinähnliche PCB werden in Fisch aus der Ostsee regelmäßig überschritten (s. Abbildung 21). Dies trifft insbesondere auf besonders fetthaltige Fische wie Hering, Lachs und Sprotte zu (Karl et al., 2010). Dabei ist die Belastung der Fische in der nördlichen Ostsee am höchsten. In Proben von Hering der Jahre 2006 und 2007 in Mecklenburg-Vorpommern wurden für Dioxine und dioxinähnliche PCB keine Überschreitungen der EU-Höchstgehalte gemessen. Der mittlere Gehalt lag bei 3,55 ng WHO 1998-TEQ/kg FG (Karl et al., 2010).

Die im Muskelfleisch von Kabeljau aus der Nordsee gemessenen Dioxin- und dl-PCB-Gehalte lagen weit unter dem Höchstgehalt von 6,5 ng WHO-TEQ/kg FG (Karl und Lahrssen-Wiederholt, 2009). Der mittlere Gehalt von Dioxinen und dl-PCB aller gemessenen Proben von Kabeljaulebern betrug 83 ng WHO-TEQ/kg FG und überschreitet damit den Höchstgehalt von 20 ng WHO-TEQ/kg FG deutlich, wobei Kabeljauleber keine Rolle mehr beim Verzehr von Fisch und Fischprodukten spielt (BMU, 2012).

Abb. 21

Dioxin-Gehalte (in Toxizitätsäquivalenten (WHO 1998-TEQ) in Hering-Muskel aus verschiedenen Fischereigründen der Ostsee und im Vergleich zur Nordsee



Quelle: HELCOM; 2004

9. Wie gelangen Dioxine und PCB aus der terrestrischen Umwelt in die Nahrungskette?

In Untersuchungen der letzten Jahre wurde wiederholt festgestellt, dass es auf Flächen, auf denen Nutztiere in Freilandhaltung grasten oder Futtermittel gewonnen wurden, zu einer Anreicherung von Dioxinen und dl-PCB in den Futter- und tierischen Lebensmitteln kam. Es zeigte sich dabei, dass z. B. in der extensiven Rindfleischproduktion bzw. Mutterkuhhaltung schon leicht erhöhte Belastungen der Böden und Pflanzen in Abhängigkeit vom Fütterungs- und Weideregime zu Überschreitungen der zulässigen Höchstgehalte für die Summe von Dioxinen und dl-PCB in tierischen Lebensmitteln führen können (Weber et al., 2015). Untersuchungen aus dem Bereich des Lebensmittelmonitoring erbrachten den Nachweis, dass diese Überschreitungen der zulässigen EU-Höchstgehalte in tierischen Lebensmitteln, z. B. in Kalb- und Rindfleisch vor allem auf dl-PCB zurückzuführen sind (BMU, 2013).

In einer Reihe von Forschungsprojekten in Bund und Ländern wurden und werden die Ursachen für die Kontamination der Lebensmittel erforscht. Damit sollen die Herkunft der Belastungen und der Transfer in die Nahrungskette besser aufgeklärt werden. Als gesichert gilt die Erkenntnis, dass Dioxine und dl-PCB hauptsächlich über die Belastung der Umwelt in die Böden und Pflanzen und damit auch in Lebens- und Futtermittel gelangen. In der Dokumentation 114/2015 des Umweltbundesamtes (Weber et al., 2015): „Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung“ sind die Ergebnisse der Forschung der letzten Jahre zusammengefasst.

Daneben ist es möglich, dass Dioxine und dl-PCB bei der Herstellung durch verunreinigte Futtermittelzusätze oder durch Kontamination der Futtermittel beim Transport oder während der Lagerung in tierische Lebensmittel gelangen.

Dioxine und PCB reichern sich in tierischen Geweben (Fleisch und Fett) an und gelangen in die tierischen Erzeugnisse (Eier, Milch). Die Vorgänge der Anreicherung im Organismus und in den tierischen Erzeugnissen werden als „Carry over“ bezeichnet. Je nach che-

mischer Verbindung und Anzahl der substituierten Chloratome, der Tierart sowie Dauer der Aufnahme und Einwirkung der Schadstoffe fallen die Carry-over-Raten unterschiedlich aus.

Im Folgenden werden die wichtigsten Belastungswege einzeln dargestellt.

9.1 Boden – Pflanze (Wurzelaufnahme, Verschmutzung)

Der Aufnahmepfad aus dem Boden über die Wurzel in Pflanzen spielt aufgrund der lipophilen (fettlöslich) Eigenschaften von Dioxinen und dl-PCB eine eher untergeordnete Rolle. Nachgewiesen wurde eine relevante Aufnahme von Dioxinen über die Wurzel sowie die Verlagerung innerhalb der Pflanzen in den Spross bis in die Früchte nur für Kürbisse und Zucchini (Hülster, 1994).

Bei anderen Pflanzen, wie z. B. Möhren oder Kartoffeln, gelangen die Schadstoffe vorwiegend nur bis in die äußere Zellschicht, so dass durch das Schälen des Gemüses die Belastung verringert werden kann (Hennecke et al., 2010).

Eine höhere Bedeutung hat die an der Pflanzenoberfläche anhaftende Verschmutzung durch Boden. Pflanzen können durch Spritzwasser, durch Aufwirbelung und Deposition belasteter Bodenpartikel kontaminiert werden. Erfahrungsgemäß sind vor allem Hochwasserereignisse, bei denen auch belastete Flusssedimente auf Weideflächen verfrachtet werden, eine relevante Eintragsquelle für Böden und Pflanzen. Wie hoch die Verschmutzung und damit die Belastung der Futterpflanzen ist, hängt von mehreren Faktoren ab (z. B. Schnitthöhe des Weideaufwuchses, Beschaffenheit und Größe der Blattoberflächen, Witterung (Nässe), Bewirtschaftungsbedingungen auf der Fläche (s. Kapitel 9.3 und 13)).

9.2 Luft und Bodenluft – Pflanze

Als Haupteintragspfad von Dioxinen und vor allem dl-PCB in oberirdische Pflanzenteile von Futter- und Lebensmittelpflanzen nennt die Literatur die Deposition aus der Luft, und zwar die trockene, gasförmige wie auch die partikelgebundene Deposition (LfU Sachsen-Anhalt, 2012; Körner et al., 2007; LfU, BaWü 2004). Beeinflussende Faktoren, welche das Ausmaß

der atmosphärischen Deposition in die Pflanzen bestimmen, sind u. a. die Pflanzenmorphologie²⁴), Pflanzenart, Jahreszeit, Temperatur, Niederschlag und Windverhältnisse sowie physikalisch-chemische Stoffeigenschaften der Schadstoffe, die vom Chlorierungsgrad abhängen wie etwa Volatilität (Flüchtigkeit) und Lipophilie (Bussian et al., UMID 1/2011).

Die Ergebnisse von systematischen Untersuchungen von Weidelgrasproben²⁵ in Bayern (Augsburg und Kulmbach) aus den Jahren 2002 und 2003 im Zusammenhang mit den Resultaten der im jeweils gleichen 28-Tages-Rhythmus an diesen Standorten genommenen Außenluftproben konnten eindeutig belegen, dass der Transfer Atmosphäre – Gras für die dl-PCB deutlich bedeutsamer ist als für die Dioxine (Körner et al., 2007). Die Konzentrationen aller PCB in den verschiedenen Pflanzenproben waren in den Proben der in 80 cm Höhe exponierten Weidelgraskultur bis zu zweimal höher als in den Proben der bodennahen Kultur, die der Immissionswirkung nicht mehr direkt ausgesetzt waren (Körner et al., 2007). Auch in anderen Futterpflanzen ist nach derzeitigem Kenntnisstand eine Belastung mit dl-PCB möglich (BMU, 2013).

dl-PCB können außerdem aus dem Boden ausgasen und über die Stomata (Spaltöffnungen im Abschlussgewebe von Blättern) in Pflanzen gelangen oder in der äußersten Zellschicht von Blättern und/oder Sprossen festgelegt werden. Dieser Prozess ist von der Anzahl der Chloratome der Verbindung abhängig und hat nur für niederchlorierte Verbindungen eine Bedeutung. Dioxine zeigen geringere Verflüchtigungstendenzen (Ruzickova et al., 2008 bei Hennecke et al., 2010).

Für die Aufnahme von PCDD/F in oberirdische Pflanzenteile über den Luftpfad stellen der Gasaustausch mit der Luft und die Deposition von Partikeln auf oberirdische Pflanzenteile mit anschließender Absorption die entscheidenden Transferpfade dar (LfU Ba-Wü, 2004).

9.3 Boden – Pflanze – Tier – Nahrungsmittel

Dioxine und dl-PCB werden über die Futtermittelaufnahme in den tierischen Körper aufgenommen.

Dabei sind 2 Wege zu unterscheiden:

- ▶ Aufnahme von Futtermitteln, die mit Dioxinen und PCB belastet sind.
- ▶ Aufnahme von kontaminiertem Boden bei der Nahrungsaufnahme im Freien.



Grünlandaufwuchs, der zur Weidehaltung von Nutztieren oder zur Gewinnung von Heu genutzt wird, kann zur Quelle des Eintrags von Dioxinen und PCB in das Futtermittel und damit weiter in tierische Lebensmittel werden.

Nutztiere nehmen Boden bei der Nahrungsaufnahme im Freien direkt oder durch verschmutztes Gras auf. Diese Bodenaufnahme kann bei Rindern zwischen 1 und 10% Bodenanteil am Futter (Trockenmasse) liegen, bei Schafen und Ziegen, die die Gräser sehr nah über dem Boden abfressen, zwischen 7 und 9%, je nach Verschmutzungsgrad des Aufwuchses auf der Weide, Fraßweise der Tiere, Erntebedingungen für das Heu und Art der Weidehaltung (BMU, 2013).

Einflussfaktoren bei der Weidehaltung sind z. B. Dauer der Weidezeiten, Aufwuchsleistung der Futterpflanzen, Dichte des Viehbesatzes oder die Entfernung der Weide vom Gewässer und Bodenfeuchtigkeit (s. Kapitel 13).

Heu ist in der Regel geringer belastet als Silage, da bei der Trocknung des Heus auch die Bodenpartikel trocknen und zum Teil abfallen (BMU, 2013).

Bei Hühnern ist die direkte Aufnahme von belastetem Boden bei der Futtermittelaufnahme im Freien der Hauptbelastungspfad.

10. Wie belastet sind unsere Nahrungsmittel?

Dem Bericht des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) zur Lebensmittelsicherheit 2011 aus dem bundesweiten Überwachungsplan BÜp (BVL, 2012) ist zu entnehmen, dass mit Dioxinen und dl-PCB belastete tierische Lebensmittel vor allem dort ein Problem darstellen, wo Tiere ganzjährig auf belasteten Flächen wie z. B. Auenböden weiden, die Tiere also über die Bodenaufnahme beim Weidegang permanent exponiert sind. Das betrifft vor allem die Belastung von Rind- und Kalbfleisch bzw. Kalbsleber mit dl-PCB sowie die Belastung anderer fetthaltiger Lebensmittel und Schafsleber aus ganzjähriger Weidehaltung. Im Rindfleisch aus Stallhaltung wurden keine Überschreitungen der Höchstgehalte ermittelt.

Auch Eier von freilaufenden Hühnern, die beim Picken besonders viel Boden aufnehmen und Fische, die im Sediment gründeln, wie z. B. die sehr fetthal-

tigen Aale, können, wenn sie Belastungen ausgesetzt sind, mit Dioxinen oder dl-PCB kontaminiert sein.

Weitere Informationen zur Belastung der Nahrungsmittel sind unter:

- ▶ http://www.bvl.bund.de/DE/01_Lebensmittel/02_UnerwunschteStoffeOrganismen/05_Dioxine/Im_dioxineUndAndere_node.html
- ▶ <http://www.bmub.bund.de/themen/gesundheit-chemikalien/gesundheit-und-umwelt/lebensmittelsicherheit/verbraucherschutz/dioxine-und-pcb/dioxine-und-pcb/>

sowie unter

- ▶ <http://www.dioxindb.de/>

zu finden.

11. Wie hoch ist die Belastung des Menschen durch Nahrungsmittel?

Die Dioxin- und dl-PCB-Aufnahme durch den Menschen erfolgt zu über 90% mit der Nahrung über fetthaltige tierische Lebensmittel wie Milch, Fleisch, Fisch und Eier. Nahezu zwei Drittel dieser Aufnahme erfolgt über den Verzehr von Fleisch und Milchprodukten. Fische sind zwar – je nach Fettgehalt – vergleichsweise höher mit Dioxinen belastet, werden jedoch in kleinen Mengen in Deutschland konsumiert. Entscheidend für die toxische Wirkung sind jedoch nicht die tägliche Aufnahme, sondern die Anreicherung im Fettgewebe und in der Leber und die dabei entstehende Belastung im menschlichen Körper.

Als Bemessungsgröße für eine lebenslang tolerierbare Aufnahme, die nicht zu gesundheitlichen Schäden führt, gilt der sog. TDI (tolerable daily intake²⁶) der Weltgesundheitsorganisation (WHO) von 1–4 pg TEQ/kg Körpergewicht und Tag, wobei das Unterschreiten von 1 pg TEQ/kg Körpergewicht und Tag das eigentliche Ziel ist. Das Scientific Committee on Food (SCF) der Europäischen Union hält eine tolerierbare

tägliche Aufnahme von 2 pg TEQ/kg Körpergewicht und Tag für vertretbar. Dies gilt für die Summe von Dioxinen und dl-PCB. Schätzungen der Dioxin- und dl-PCB-Aufnahme 2000–2003 ergaben in Deutschland im Mittel 2 pg TEQ/kg Körpergewicht und Tag. Untersuchungen zeigen, dass es seit 2000 zu keiner Verbesserung gekommen ist (BfR 2010). Dies bedeutet, dass ein Großteil der erwachsenen Bevölkerung die von der EU vorgegebene tolerierbare Tagesdosis (TDI) bereits durch die normalerweise vorhandene Kontamination der Lebensmittel überschreitet. Abweichende Ernährungsgewohnheiten können zu erheblich höheren Belastungen führen. Auch Kinder haben im Verhältnis zu ihrem Körpergewicht höhere Aufnahmen. Das zeigt, dass unabhängig von immer wieder auftretenden Dioxin- oder PCB-Geschehnissen die Belastung des Menschen mit Dioxinen und PCB nach wie vor zu hoch ist (UBA, 2010; Rappolder et. al. 2011).

Auch die Frauenmilch gilt als Indikator für die Belastung des Menschen mit Dioxinen. Frauenmilch ist

sehr fettreich und eignet sich daher sehr gut dazu, die Rückstände von Dioxinen im menschlichen Fettgewebe anzuzeigen. Langjährige Untersuchungsreihen haben gezeigt, dass sich der Erfolg der Maßnahmen zur Reduzierung der Umweltbelastung auch in der Frauenmilch widerspiegelt. Der Dioxingehalt von Frauenmilch in Deutschland ist seit Ende der 80er Jahre um 60% zurückgegangen. Trotzdem sind Kinder gerade in der intensiven Entwicklungsphase im Mutterleib oder als Säuglinge immer noch zu hohen Belastungen ausgesetzt, weil die Schadstoffe über die Plazenta und die Muttermilch an die nächste Generation weitergegeben werden. Gestillte Kinder hatten noch im Alter von zehn Jahren höhere Gehalte an persistenten Stoffen im Körper als nicht gestillte (Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE 2002). Es soll hier jedoch keinesfalls vom Stillen abgeraten werden, da die bekannten positiven Auswirkungen des Stillens überwiegen. Ziel muss es vielmehr sein, die

Dioxinbelastungen der Mütter und damit der Bevölkerung zu reduzieren. Dies kann nur erreicht werden, wenn der Eintrag in die Umwelt und der Übergang aus der Umwelt in die Nahrungskette sowie die Kontamination der Futter- und Lebensmittel weiter verringert werden.

Um die Verbraucher vor Dioxin- und PCB-belasteten Lebensmitteln zu schützen, hat die EU-Kommission Höchstgehalte²⁷ und Auslösewerte²⁸ gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 in tierischen Lebensmitteln festgelegt. Diese wurden zum 1.1.2012 unter der Verwendung der WHO-TEF von 2005 aktualisiert. Für Kindernahrung wurden gesonderte (niedrigere) Höchstgehalte festgelegt.

Die Aufnahme über die Atemluft ist im Vergleich zur Nahrung für nicht beruflich exponierte Personen vernachlässigbar gering.

12. Welche Maßnahmen wurden ergriffen, um weitere Einträge von Dioxinen und dl-PCB in die Umwelt zu senken?

Dioxine und PCB sind persistente organische Schadstoffe („persistent organic pollutants“ = POPs), die u. a. in der UNECE-Konvention über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung (CLRTAP) und dem Stockholmer Übereinkommen zu POPs geregelt sind. Die Bundesrepublik Deutschland hat beide Abkommen als einer der ersten Unterzeichnerstaaten bereits im April des Jahres 2002 ratifiziert (<http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-management/stockholm-konvention>).

Die Dioxinmissionen in die Luft aus den eingangs benannten Quellen konnten in den letzten 20 Jahren vor allem durch rechtlich verankerte technische Maßnahmen in der Abfallverbrennung deutlich verringert werden.

Genauere Ausführungen zu den Rechtsvorschriften, die in Deutschland und Europa zum Schutz der Menschen und der Umwelt vor Dioxinen und PCB etabliert wurden, finden sich unter <http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine/rechtliche-regelungen>.

Nach wie vor tragen Kleinf Feuerungsanlagen und Sinteranlagen der Eisen- und Stahlindustrie erheblich zu den Einträgen von Dioxinen in die Umwelt bei (s. Kapitel 6, 12.1 und 12.2).

12.1 Wie lassen sich die Dioxinmissionen von Kleinf Feuerungsanlagen verringern?

Das Spektrum der Kleinf Feuerungsanlagen reicht von Kamin- und Kachelöfen in privaten Haushalten über größere Heizungsanlagen, z. B. für Wohnblöcke oder Schulen bis hin zu kleineren Prozessfeuerungen in der Industrie. Dioxine können unter bestimmten Bedingungen in diesen Anlagen vorwiegend bei der Verbrennung fester Brennstoffe, vor allem von Holz, entstehen (s. Kapitel 6.1). Rechtlich ist der Betrieb von Kleinf Feuerungsanlagen in der Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen (1. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz, 1. BImSchV) geregelt. Die Verordnung wurde im Jahr 2010 novelliert, dabei traf man Maßnahmen, die die wichtigsten Einflussfaktoren für die Entstehung von Schadstoffmissionen beeinflussen sollen:

- ▶ Die Verbrennungsbedingungen in Kleinf Feuerungsanlagen: Die Verordnung enthält Grenzwerte für

die Parameter Kohlenmonoxid und Staub. Um diese Grenzwerte einzuhalten, müssen die Verbrennungsbedingungen in den Anlagen optimiert werden. Inwieweit diese technischen Optimierungen auch zu einer Verminderung der Dioxinmissionen führen, bleibt abzuwarten. Auf Grenzwerte für Dioxine wurde aus Gründen der Verhältnismäßigkeit für die meisten Anlagen – von wenigen Ausnahmen abgesehen – verzichtet. Nur Anlagen, in denen Nicht-Holz-Biomasse genutzt wird, müssen auf dem Prüfstand nachweisen, dass sie einen Grenzwert von $0,1 \text{ ng TEQ/m}^3$ einhalten.

- ▶ Die Brennstoffe: Die Verordnung enthält eine Liste mit Brennstoffen, die in Kleinf Feuerungsanlagen zulässig sind. So dürfen Privathaushalte nur trockenes, naturbelassenes Holz in ihren Holzfeuerungsanlagen einsetzen. Die Verbrennung von behandelten Hölzern ist lediglich Holz verarbeitenden Betrieben gestattet; wenn keine Schwermetalle oder halogenorganischen Verbindungen verwendet wurden. Neu ist, dass nun der Schornsteinfeger oder die Schornsteinfegerin auch das Brennstofflager in Haushalten und Betrieben in regelmäßigen Abständen in Augenschein nehmen soll, um sicherzustellen, dass nur zulässige Brennstoffe gelagert werden.
- ▶ Das Betreiberverhalten: Alle Betreiber von Kesseln und Öfen sind verpflichtet, sich durch eine Schornsteinfegerin oder einen Schornsteinfeger zur richtigen Bedienung der Feuerstätte beraten zu lassen.

Eine rechtliche Regelung wie die 1. BImSchV reicht nicht aus, um die Dioxinmissionen aus kleinen Anlagen zuverlässig zu senken: Eine permanente Überwachung dieser Anlagen und der darin eingesetzten Brennstoffe, ihres Wartungszustands und ihrer richtigen Bedienung ist mit verhältnismäßigen Mitteln nicht möglich. Für eine wirksame Reduzierung der Emissionen ist die Mitarbeit der fast 15 Millionen Betreiber von Kleinf Feuerungsanlagen in Deutschland nötig. Sie müssen über einen verantwortungsvollen Umgang mit ihren Anlagen informiert werden und haben es letztlich selbst in der Hand, den Schadstoffausstoß der Heizungen zu reduzieren. Eine intensive Aufklärung der Bevölkerung über richtiges Heizen (UBA, 2013) und zu den Folgen von illegalem Abfallverbrennen kann zu einer Reduzierung beitragen.



12.2 Wie lassen sich die Dioxinmissionen aus der Stahlindustrie, insbesondere aus Sinteranlagen verringern?

Allein mit primärseitigen Maßnahmen wie gleichmäßigen Prozessbedingungen können die Dioxinmissionen aus Sinteranlagen (vergl. Kapitel 6) nicht so vermindert werden, dass die Emissionswerte der TA Luft für Dioxine eingehalten werden. Dazu bedarf es einer sekundären Dioxinminderung mittels Adsorption an Aktivkohle oder aktiviertem Braunkohlenkoks.

Entsprechende Eindüsungssysteme wurden Ende der 1990er Jahre an allen Sinteranlagen installiert.

Der damit erreichte Grad der Dioxinminderung hängt allerdings von der Wirksamkeit der Staubabscheidung ab, d. h. in wieweit die an der Kohle adsorbierten Dioxine tatsächlich aus dem Abgas entfernt werden. In der Vergangenheit waren die Sinteranlagen überwiegend mit Elektrofiltern ausgestattet, die bei Sinterstaub aber aufgrund dessen besonderer Beschaffenheit nicht die gleiche hohe Wirksamkeit erreichen wie bei anderen Stäuben. Deshalb galten nach der TA Luft 2002 für bestehende Sinteranlagen auch höhere Emissionswerte für Gesamtstaub ($50 \text{ statt } 20 \text{ mg/m}^3$) und Dioxine ($0,4 \text{ statt } 0,1 \text{ ng/m}^3$).

Durch den Einsatz von Gewebefiltern können die Staub- und somit auch die Dioxinmissionen der Sinteranlagen deutlich gemindert werden. Nach den im März 2012 von der EU veröffentlichten Schlussfolgerungen über die besten verfügbaren Techniken (BVT) zur Eisen- und Stahlerzeugung soll die Minderung der Staub- und der Dioxinmissionen in der Regel durch Einsatz von Gewebefiltern erfolgen. Nur wenn Gewebefilter im Einzelfall nicht anwendbar

sein sollten, gelten besonders leistungsfähige Elektrofilter noch als beste verfügbare Technik (BVT). Folglich wurden die bisherigen Emissionswerte der TA Luft vom Bundesumweltministerium außer Kraft gesetzt und von der Länderarbeitsgemeinschaft Immissionsschutz (LAI) eine Vollzugsempfehlung beschlossen, der zufolge die Dioxinmissionen der Sinteranlagen bis März 2016 auf maximal $0,2 \text{ ng/m}^3$ gemindert werden sollen. Dieser Wert kann nur mit Hilfe von Gewebefiltern erreicht werden, so dass alle Sinterbandentstaubungen auf Gewebefilter umgerüstet werden müssen. Für besonders leistungsfähige Elektrofilter wurde allerdings eine um 4 Jahre (bis März 2020) verlängerte Frist zum Austausch der Filter gewährt. Durch die vollständige Umrüstung auf Gewebefilter werden sich die Dioxinmissionen aus Sinteranlagen bis zum Jahr 2020 gegenüber 2010 in etwa halbiert haben.

Ähnlich ist die Entwicklung bei den Elektrostahlwerken. Auch hier wurden in den letzten 20 Jahren durch Vorrichtungen zur schnellen Abkühlung des Ofenabgases sowie die Eindüsung von Aktivkohle deutliche Emissionsminderungen erreicht (s. Kapitel 6). Allerdings galt auch hier für Altanlagen mit Elektrofiltern noch ein erhöhter Emissionswert für Staub, der auch mit höheren Dioxinmissionen verbunden war. In Folge der europäischen BVT-Schlussfolgerungen von 2012 wurde auch diese Altanlagenregelung der TA Luft aufgehoben, so dass die bisher noch mit Elektrofiltern ausgestatteten Anlagen bis 2016 auf Gewebefilter umrüsten müssen und die Dioxinmissionen noch weiter vermindert werden.

12.3 Wie lässt sich die PCB-Belastung in Gebäuden verringern?

Neben Sanierungsmaßnahmen in den Ländern, die konsequent fortgesetzt werden müssen, unternimmt auch der Bund in seinem Gebäudebestand Maßnahmen zur Verringerung der PCB-Belastung in Gebäuden. Die Gebäude im Bestand des Bundes repräsentieren zwar nur rund 1 % des gesamten Bestandes an öffentlichen Gebäuden in Deutschland. Maßnahmen in diesen Gebäuden werden vom Bund direkt (über das Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung – BBR) beauftragt (alle Regierungsgebäude, Bundesrat, Bundestag, Botschaftsgebäude im Ausland) oder über die BIMA als vom Bund eingesetztem Eigentümer veranlasst. Für Liegenschaften der Bundeswehr ist das Verteidigungsministerium auch zu baulichen Fragen zuständig. Die Bundesregierung beabsichtigt,

bei Gebäuden, die PCB-Quellen aufweisen können, im Zuge der in den kommenden Jahren anstehenden energetisch Sanierung die entsprechenden Quellen – sofern vorhanden – vollständig zu beseitigen. Dabei geht es um Bauten aus den Baujahren ca. 1960 bis etwa 1976, Stahlskelettbauweise, bei der Versorgungsschächte und Kanäle aus Brandschutzgründen oft mit PCB haltigen Materialien ausgerüstet wurden, Plattenkonstruktionen mit hohem Anteil an PCB-haltigen Fugendichtungsmassen, die Verwendung PCB-haltiger Kondensatoren (noch bis ca. 1983 verwendet) und PCB-haltige Akustikdeckenplatten. Der Bund geht damit bewusst über das allgemein geforderte Schutzniveau hinaus, wonach eine PCB-Sanierung in öffentlichen Gebäuden gefordert wird, wenn Raumluftuntersuchungen eine Konzentration von $1000\text{--}1500 \text{ ng/m}^3$ Gesamt PCB (bei hohem Anteil dioxinähnlicher PCB), respektive 3000 ng/m^3 (bei hohem Anteil gering chlorierter PCB) überschreiten (vgl. Kap.6.2).

Im Zuge der Gebäudezertifizierung von Bundesbauten nach dem „BNB-Verfahren“ („Gold“ „Silber“ „Bronze“-Gütesiegel für Nachhaltiges Bauen), wird bei der Bestandserfassung und -sanierung von Bundesbauten generell auch eine Schadstoffermittlung auf PCB durchgeführt. Die Kriterien dazu sind in entsprechenden „Steckbriefen“ festgelegt. Die gesundheitlichen Kriterien zur Gebäudezertifizierung wurden u. a. in einer gemeinsamen Arbeitsgruppe des Bundesinstituts für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) und des Umweltbundesamtes (UBA) erarbeitet.

Eine vollständige Inventarisierung und Katalogisierung von öffentlichen Gebäuden, wie sie z. B. in Schweden existiert und auch hierzulande mancherorts gefordert wird, wird derzeit als wenig zielführend angesehen und kann darüber hinaus auch zu falschen Ergebnissen führen. Im Verdachtsfall ist nämlich immer die Einzelsituation vor Ort zu prüfen und der Ausschluss von Primär- und Sekundärquellen, die zu einer Raumluftbelastung führen können, zu gewährleisten. Sekundärbelastungen können über ein Gebäudekataster jedoch nicht erfasst werden.

Auch weiterhin muss in Gebäuden, in denen PCB-haltige Produkte verwendet wurden oder verwendet worden sein könnten, das Gefährdungsrisiko über eine Raumluftmessung ermittelt und eine Sanierung angestrebt werden, und zwar nicht nur, wenn energetisch saniert wird oder bei Abriss des Gebäudes.

13. Welche praktischen Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft können ergriffen werden, um die Belastung des Menschen mit Dioxinen und dl-PCB über die Nahrungskette zu reduzieren?

Um die Dioxin- und dl-PCB-Belastung in Lebensmitteln, vor allem in Rind- und Kalbfleisch aus Freilandhaltung weiter zu senken, wurden inzwischen eine Reihe von erfolgversprechenden Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft erprobt, z. B. Änderungen im Herdenmanagement und Maßnahmen der verschmutzungsarmen Ernte von Futtermitteln, mit denen die Dioxin- und dl-PCB-Gehalte im Fleisch von Rindern oder Schafen reduziert werden können. Untersuchungen der Tierärztlichen Hochschule Hannover im Auftrag des Landes Niedersachsen in den Elbauen zeigen erfolgversprechende Ergebnisse. Bei jungen Mutterkühen und deren Kälbern, die 3–5 Monate nach der Geburt der Kälber auf nichtkontaminiertes Futter im Stall umgestellt wurden, konnte eine deutliche Abnahme der Dioxin- und dl-PCB-Gehalte im Fleisch gegenüber der Gruppe von Mutterkühen und Kälbern, die einer fortdauernden Aufnahme von belastetem Boden durch die Weidehaltung ausgesetzt waren, festgestellt werden. Nach drei Monaten im Stall waren die Werte so weit zurückgegangen, dass keine Höchstgehaltsgrenzen mehr überschritten wurden (Ungemach, 2012). Auch die Auswertung des Bundesweiten Überwachungsplans (BÜp) 2011 ergab, dass die am höchsten mit Dioxinen und vor allem dl-PCB-belasteten Rindfleischproben aus ganzjähriger Weidehaltung stammten, diese Tiere also über die Bodenaufnahme beim Weidegang permanent exponiert waren (BVL, 2012). Die von Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen und weiteren Bundesländern eingeführten Empfehlungen können nachweislich dazu beitragen, die Kontamination von Heu und Silage mit Dioxinen und dl-PCB bzw. den Transfer in tierische Lebensmittel zu verringern.

Dazu gehören u. a.

Maßnahmen der Grünlandpflege, u. a.:

- ▶ Grünlandbestände sollen kurzrasig in den Winter gehen; allgemein sind etwa 5 cm Aufwuchshöhe zum 1. Dezember anzustreben.
- ▶ Falls erforderlich sollen
 - ▶ Treibsel (Pflanzenreste, die angeschwemmt werden und an Deichen und Stränden liegenbleiben) entfernt,
 - ▶ Nachsaaten schonend und mit geringem Bodenbearbeitungseffekt vorgenommen und
 - ▶ Bodenaufwerfungen durch Maulwürfe, Mäuse oder Wildschweine mit geeigneten Maßnahmen wie Abschleppen oder Walzen beseitigt werden.

(Landwirtschaftskammer Niedersachsen, 2014).

Maßnahmen einer verschmutzungsarmen Heu- und Silagegewinnung, u. a. soll

- ▶ nur sauberes Futter von dichten Grasbeständen und nur bei trockenem Wetter und auf abgetrockneten Flächen verwendet werden,
- ▶ die Schnitthöhe nicht zu gering gehalten werden, möglichst nicht unter 6 cm. Bodenkontakte der Futterpflanzen sind zu minimieren,
- ▶ Heu von Flächen innerhalb und außerhalb der Überschwemmungsbereiche getrennt geerntet und siliert werden,
- ▶ Mahd und Erntearbeiten auf aufgeweichten Böden vermieden werden,
- ▶ die Arbeitsweise schonend erfolgen, u. a. durch angepasste Mähwerkseinstellung und Fahrgeschwindigkeit,
- ▶ der Bodenkontakt des Heus durch schonendes Wenden und Schwaden (Zusammenrechen des Heus zu Haufen oder Streifen) und möglichst wenig Arbeitsgänge (z. B. Mähwerk mit Aufbereiter einsetzen) vermindert werden.

(Landwirtschaftskammer Niedersachsen, 2014).

Maßnahmen des Herdenmanagements, wie u. a.

1. Verzicht auf Weidenutzung im Winterhalbjahr und in nassen Perioden ggf. Verzicht der Beweidung im zeitigen Frühjahr und späten Herbst
2. Anpassen des Viehbesatzes an die mechanische Belastbarkeit der Grasnarbe (insbesondere bei nassen Bodenverhältnissen)
3. Rechtzeitiger Weidewechsel, um die Gefahr zu tiefen Verbisses über Viehbesatz und zu lange Standzeiten zu vermeiden
4. Rotations- und Portionsweide der Standweide vorziehen

(LANUV NRW, 2011).

Weitere mögliche Maßnahmen sind u. a. im Maßnahmenkonzept zur verschmutzungsarmen Nutzpflanzenernte – Handlungsempfehlungen für die Bodenschutzbehörden für Bewirtschaftungsbeschränkungen auf landwirtschaftlichen Nutzflächen bei schädlichen Bodenveränderungen (LABO, 2007) und in Merkblättern der Landwirtschaftskammer Niedersachsen zu finden (s. Kapitel 17).

Dennoch kann es auf einigen hochbelasteten Flächen auch notwendig werden, vor dem Hintergrund des Gesundheits- und Verbraucherschutzes die Weidehaltung und Futtermittelgewinnung einzustellen oder Weidetiere nur noch zum Zwecke der Landschaftspflege einzusetzen, ohne deren Produkte zu vermarkten. Dies muss im Einzelfall untersucht und entschieden werden.

14. Was muss getan werden, um die Belastung der Umwelt und damit der Nahrungsmittel und des Menschen weiter zu senken?

Obwohl in den letzten 20 Jahren die Emissionen deutlich gesenkt werden konnten, nehmen immer noch Teile der Bevölkerung mehr Dioxine und dl-PCB täglich zu sich, als von der WHO empfohlen wird.

Es ist daher nach wie vor erforderlich, noch vorhandene Eintragsquellen für Dioxine und PCB – und seien sie noch so klein – weiter zu erforschen und sie zu schließen oder zumindest zu verringern. Dazu gehört u. a. auch die schwierig zu quantifizierende unerlaubte Verbrennung von Altholz, lackiertem oder behandeltem Holz und anderer Abfälle in Öfen und Gartenfeuern. Eine verbesserte Aufklärung der Bevölkerung über richtiges Heizen (UBA, 2013) und zu den Folgen des Verbrennens ungeeigneter Materialien kann zu einer Reduzierung beitragen.

Als weitere potentielle Quelle stehen Dioxin- und PCB-Verunreinigungen durch Einsatz von Recyclingprodukten oder die Wiederverwendung von Materialien im Verdacht. So kam es z. B. im Lebensmittelbereich zur Beimischung von technischen Fetten und Kontamination von Futtermitteln. Um bei der Produk-

tion von Futter- und Lebensmitteln Kontaminationen zu verhindern ist in der EU-Verordnung Nr. 225/2012 unter anderem die klare Trennung von Produktionsströmen zur Herstellung von technischen Fetten und Futterfetten festgelegt (EU, 2012).

Generell ist zur Vermeidung von Lebensmittelkontaminationen eine umfassende Kenntnis des Übergangs und der Anreicherung von Dioxinen und PCB in das tierische Lebensmittel erforderlich, um die notwendigen Maßnahmen zu treffen. Dazu gehört auch, wie Belastungen durch die Bodenaufnahme bei der extensiven Tierhaltung durch ein besseres Management minimiert werden können.

Mit all diesen Maßnahmen kann allerdings nur sehr langfristig eine Verringerung der Umweltbelastung erreicht werden, u. a. weil persistente Stoffe wie Dioxine und PCB weltweit in der Umwelt verteilt sind. Ziel muss dennoch sein, die Rückstände in Nahrungs- und Futtermitteln langfristig so weit zu reduzieren, dass es in der Bevölkerung nicht mehr zu Überschreitungen der Empfehlungen der WHO kommt.

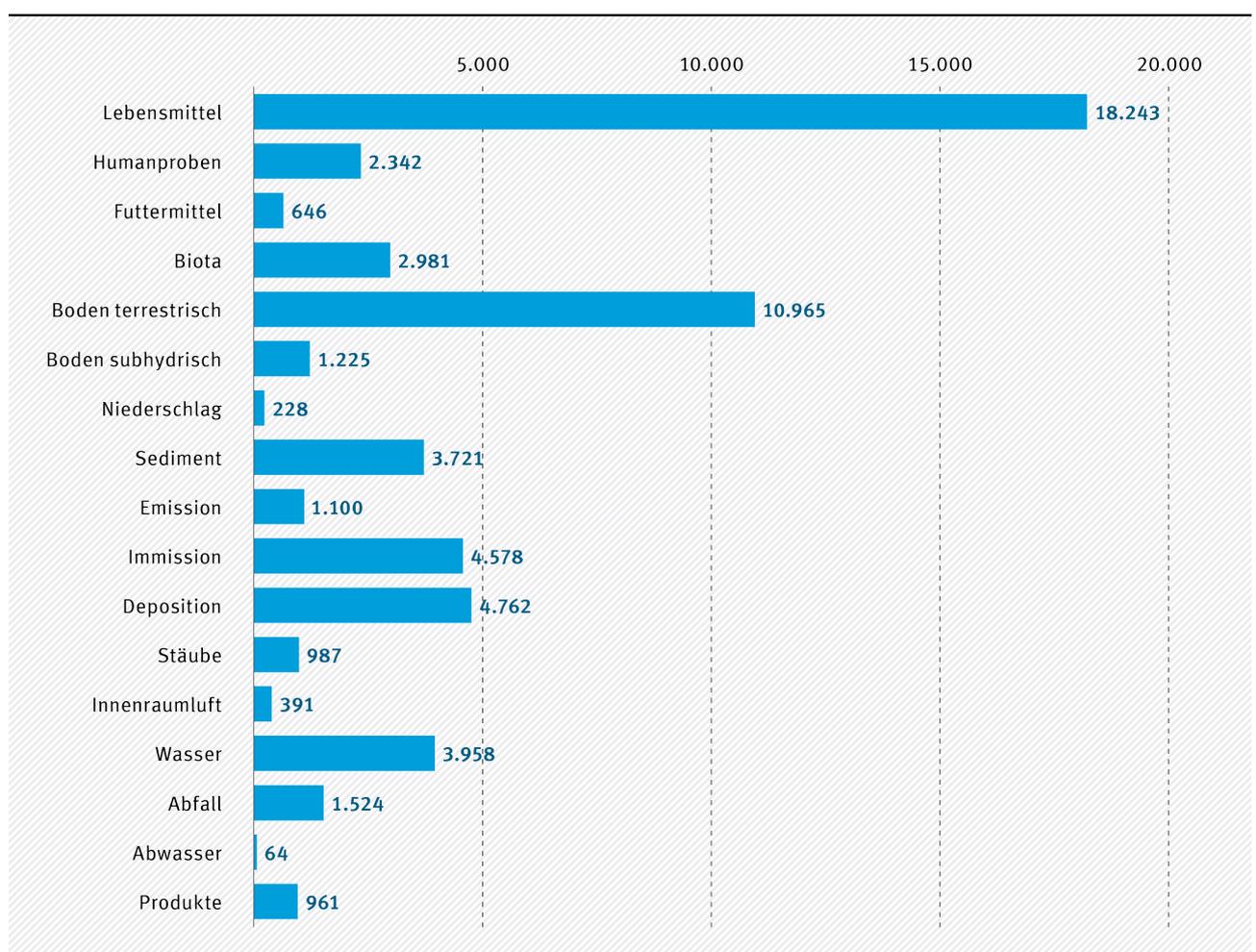
15. Wo kann man sich über die Belastung der Umwelt und des Menschen durch Dioxine und PCB informieren?

Das Dioxin-Portal des Umweltbundesamtes bietet rund um die Thematik Dioxine, PCB und andere persistente organische Stoffe in der Umwelt Daten und Informationen an. Über einen Link zum Informationssystem „Gemeinsamer Stoffdatenpool Bund Länder“ (GSBL) erhalten die Nutzer zusätzliche Informationen zu chemischen Stoffeigenschaften, dem Verhalten dieser Stoffe in der Umwelt sowie deren Wirkungen auf den Menschen. In das Portal ist der Zugang zur *Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder* integriert. In Zusammenarbeit mit dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) und dem Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) wird dieses webbasierte Datenbanksystem im Umweltbundesamt (UBA) betrieben und fachlich-inhaltlich sowie technologisch weiter

entwickelt. Bund und Ländern werten hier Daten zur Gruppe der persistenten organischen Schadstoffe aus. Der Datenbestand der Dioxin-Datenbank wird nicht nur für die Berichterstattung, sondern auch zur „Ursachenverfolgung“ eingesetzt. Im Falle belasteter Proben – insbesondere aus dem Lebensmittelbereich – können anhand der Kongenerenprofile erste Ursachenermittlungen vorgenommen werden, die Hinweise auf mögliche Kontaminationsquellen geben. Weitere Informationen finden sich auf dem Portal der POP-Dioxin-Datenbank.

Abb. 22

Übersicht zum Probenbestand der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder



Quelle: Eigene UBA-Auswertung 2016

16. Fazit

Dioxine und dl-PCB sind langlebige Stoffe, die in der Umwelt nur sehr schwer abgebaut werden und sich in Lebewesen anreichern (Bioakkumulation). Für Menschen und Tiere sind sie sehr giftig. Stoffe mit dieser Kombination von Eigenschaften sind besonders gefährlich und werden auch als PBT- bzw. vPvB-Stoffe²⁹ bezeichnet.

Die Maßnahmen zur Reduzierung der Dioxineinträge in die Umwelt waren in den letzten Jahrzehnten sehr erfolgreich und haben die Belastung des Menschen und der Umwelt erheblich reduziert. Die Verwendung von PCB in Deutschland ist seit Jahrzehnten verboten. Dennoch sind die Probleme mit Dioxin- und PCB-belasteten Nahrungs- und Futtermitteln noch nicht gelöst. Die Problematik der Dioxin- und dl-PCB-Belastung zeigt: Gelangen langlebige Stoffe in die Umwelt, können sie auch noch Jahrzehnte nach dem Eintrag großen Schaden anrichten, indem sie Umwelt und Gesundheit belasten und hohe Kosten verursachen.

Die Ursachen der Kontaminationen von tierischen Lebensmitteln (insbes. Rind- und Schaffleisch) sind überwiegend auf die ubiquitäre Belastung der Umwelt, v.a. von Böden und Sedimenten mit Dioxinen und dl-PCB zurückzuführen. Sie kann kurzfristig kaum verringert werden, da die Stoffe persistent sind und zwischen den Umweltkompartimenten ständig neu verteilt werden.

Das Umweltbundesamt ist gleichwohl weiterhin bestrebt, vorsorgend alle noch vorhandene Dioxin- und PCB-Emissionen in die Umwelt – und seien sie noch so gering – weiter zu erfassen und sich für deren weitere Verringerung einzusetzen. Ein Ziel dabei ist, langfristig die von der WHO empfohlene tolerierbare Aufnahme einzuhalten. Es ist daher durchaus sinnvoll, jedem Verdacht auf noch bestehende Eintragsquellen durch spezifische Untersuchungen nachzugehen.

Auch in Zukunft muss damit gerechnet werden, dass über die Belastung der Umwelt eine Kontamination von Futter- und Lebensmitteln mit Dioxinen und dl-PCB erfolgen kann. Um auch weiterhin auf Grünland, insbesondere in Auen, wo aus ökologischer Sicht eine extensive und ökologische Viehhaltung wünschenswert ist, kritische Dioxin- und dl-PCB-Belastungen der Tiere zu vermeiden, sind spezifische



Managementmaßnahmen zu empfehlen. Die landwirtschaftlichen Erzeuger, die häufig eine extensive oder biologische Landbewirtschaftung auf ihren Grünlandböden betreiben, sind für die Dioxin- und dl-PCB-Probleme aus der Vergangenheit nicht verantwortlich. Ziel muss es daher sein, sowohl Verbraucher und Verbraucherinnen vor Dioxin- und dl-PCB-belasteten Lebensmitteln zu schützen, d. h. Höchstgehaltsüberschreitungen von Dioxin- und dl-PCB zu vermeiden und gleichzeitig die Standorte für die extensive Viehwirtschaft zu erhalten.

Wegen der Langlebigkeit und der Unvorhersehbarkeit von Wirkungen nach Verbreitung und Anreicherung gelten für Stoffe mit PBT-/vPvB-Eigenschaften inzwischen strenge gesetzliche Regelungen. Einige werden weltweit als POPs geächtet. Die EU hat dem Vorsorgegedanken stärker Rechnung getragen und PBT/vPvB-Kriterien in die stoffgesetzlichen Regelwerke (REACH, Pflanzenschutzmittelverordnung) integriert. Stoffe mit diesen Eigenschaften sollen nicht mehr vermarktet werden und durch weniger gefährliche Alternativen ersetzt werden. Das Umweltbundesamt setzt sich dafür ein, beim Umgang mit PBT-/vPvB-Stoffen das Vorsorgeprinzip konsequent anzuwenden und bereits beim Verdacht auf PBT-/vPvB-Eigenschaften zu handeln. Nur mit vorsorgendem, vorausschauendem Handeln lassen sich Problemfälle mit langlebigen Chemikalien in der Zukunft verhindern.

17. Literatur

17.1 Links zum POP-Dioxin-Portal mit Datenbestand und weiterem Infomaterial

<http://www.dioxindb.de/>

http://www.dioxindb.de/f_daten_studien.html

Allgemeine Informationen, u. a.:

<https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine>

<http://www.umweltbundesamt.de/service/termine/belastung-terrestrischen-umwelt-dioxinen-pcb>

<http://www.uba.de/publikationen/expositionsbetrachtung-beurteilung-des-transfers>

Emissionen, u. a.: <http://www.umweltbundesamt.de/daten/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=2361>

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/korr._05.03._2014_heizen_mit_holz_din_a5.pdf

Boden, u. a.:

<http://www.umweltbundesamt.de/daten/bodenbelastung-land-oekosysteme>

Vollzugshilfe „Verschmutzungsarme Nutzpflanzenernte“ der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Boden (LABO): <https://www.labo-deutschland.de/Veroeffentlichungen-Altlasten.html>

Landwirtschaft, u. a.:

Merkblatt: Bewirtschaftung von Grünlandflächen im Deichvorland der Elbe in Niedersachsen, 2016, <http://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/action/finder.html?part=3&term=dioxin&s=2>, März 2016

Merkblatt: Hinweise zur Bewirtschaftung von Überschwemmungsflächen in Niedersachsen, <http://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/action/finder.html?part=3&term=dioxin&s=2>, Januar 2014

PCB und Dioxine in Rindfleisch – Haltungsempfehlungen für Rinderhalter, <http://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/portal/6/nav/196/article/24902.html>, Januar 2014

PCB und Dioxine in Eiern – Haltungsempfehlungen für Legehennenhalter, <http://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/portal/1/nav/229/article/21434.html>, Januar 2013

17.2 Weitere Literatur

Basler A. (2009): Evaluierung des Forschungsbedarfs zur Ursachenaufklärung der Kontamination bestimmter Lebensmittel mit Dioxinen und PCB. UFOPLAN FKZ 370963224

Bernsmann, T. (2009): Wie kommen Dioxine ins Futtermittel? Die aktuelle Wochenschau der GdCH. Woche 32, 2009.

BFR (2010): Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel (Cadmium, Blei, Quecksilber, Dioxine und PCB), Ergebnisse des Forschungsprojektes LExUKon, Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin 2010.

BMU (2012): Anfangsbewertung der deutschen Nordsee nach Artikel 8 der Meeresstrategie Rahmenrichtlinie, BMU Referat WA I 5. Online.

BMU (2013): Umweltschutz – Standbein der Lebensmittelsicherheit (Dioxin- und PCB-Einträge vermeiden). Herausgegeben vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2013.

Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE (2002): Dioxine – Daten aus Deutschland. 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE, http://www.dioxindb.de/dokumente/Bericht_AGD_4.pdf (Abrufdatum 21.11.2016).

Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE (2007): Dioxine – Daten aus Deutschland. 5. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE, Hrsg. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. http://www.dioxindb.de/dokumente/Bericht_AGD_5.pdf (Abrufdatum 21.11.2016).

Bussian, B. M. (2013): persönliche Mitteilung zur den Ergebnissen des UBA F + E-Vorhabens „Ermittlung repräsentativer Gehalte organischer Spurenstoffe in Waldböden“, FKZ: 3707 71 201, 2008 bis 2014, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) und Helmholtzzentrum München.

Bussian B. M.; Dienemann C.; Glante F. (2010): Dioxine und dl-PCB in der Umwelt-Auswertung der Länderberichte anlässlich des Fachgespräches im Bundesumweltministerium am 07.04.2009 und Stellungnahme des Umweltbundesamtes. UBA Texte 12/2010. <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/3912.html> (Abrufdatum: 21.11.16).

Bussian, B. M.; Schmidt, S.; Giese, E. (2011): Dioxin und kein Ende – Der Boden als Senke und Quelle von Schadstoffen; UMID, Heft 1/2011, Seiten 12-17, März 2011. <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/3912.html> (Abrufdatum 21.11.2016).

BVL (2006): Nationale Statuserhebung von Dioxinen und PCB in Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs, im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Herausgeber: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL).

BVL (2011): Dioxinkontamination in Futtermitteln und Lebensmitteln: Sicherheit geht vor. https://www.bvl.bund.de/DE/08_PresseInfothek/01_FuerJournalisten/01_Presse_und_Hintergrundinformationen/01_Lebensmittel/2011/2011_01_04_hi_dioxin.html (Abrufdatum 21.11.2016)

BVL (2012): Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2011. Bundesweiter Überwachungsplan 2011. Gemeinsamer Bericht des Bundes und der Länder. http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/01_Lebensmittel/02_BUEp_dokumente/buep_berichte_archiv/BUEp_Bericht_2011.pdf?__blob=publicationFile&v=4 (Abrufdatum 21.11.2016).

Detzel, A.; Patyk, A.; Fehrenbach, H.; Franke, B. et al (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. FuE-Vorhaben 360 12 008, im Auftrag des Umweltbundesamtes. UBA-Texte 74/98. Berlin.

Diletti G.; Ceci R.; Scortichini, G.; Migliorati G. (2009): Dioxin levels in livestock and grassland near a large industrial area in Taranto (Italy) Organohalogen Compds 71, 2344-48.

Esposito, V.; Maffei, A.; Castellano, G.; Martinelli, W.; Conversano, M.; Assenato, G. (2010): Dioxin levels in grazing land and groundwater in the surroundings of a large industrial area in Taranto (Italy). *Epidemiologia e Prevenzione* 2010;34:1-96.

EU-Höchstmengenverordnung (1881/2006). Europäische Union. Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln, Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 364 vom 20.12.2006, S. 5-24, konsolidierte Fassung, Stand: 01.04.2016.

EU-Empfehlung (516/2011) zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln, Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 218/23 vom 24. August 2011, S. 23-25.

EU-Verordnung (1259/2011) zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln, 2. Dezember 2011, Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 320 vom 3.12.2011, S. 18-23.

EU-Verordnung (225/2012) vom 15. März 2012 zur Änderung von Anhang II der Verordnung (EG) Nr. 1831/2003 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Zulassung von Betrieben, die Erzeugnisse aus pflanzlichen Ölen und Mischfetten zur Verwendung in Futtermitteln in den Verkehr bringen, sowie hinsichtlich der besonderen Anforderungen an die Herstellung, Lagerung, Beförderung und Dioxinuntersuchung von Ölen, Fetten und daraus gewonnenen Erzeugnissen. Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 077 vom 16. März 2012, S. 0001–0005.

EU-Empfehlung (711/2013) zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln, Amtsblatt der Europäischen Union L 323 vom 3. Dezember 2013, S.37-39.

EU-Empfehlung (2014/663) zur Änderung des Anhangs der Empfehlung 2013/711/EU zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln, Amtsblatt der Europäischen Union L 272 vom 11. September 2014, S. 17–18.

EU-Empfehlung (2016/688) zur Überwachung und Kontrolle des Vorkommens von Dioxinen und PCB in Fisch und Fischereierzeugnissen aus dem Ostseeraum vom 2. Mai 2016, Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 118 vom 4. Mai 2016, S.16.

EU-Richtlinie (2013/39) vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik, Amtsblatt der Europäischen Union L 226/1 vom 24.08.2013, S. 1-17.

European Union emission inventory report 1990-2010 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP); EEA 2012.

Fent, K. (2007): Ökotoxikologie, 3. Auflage, Thieme-Verlag.

- FGG Elbe (Flussgebietsgemeinschaft Elbe) (2011): Dioxine und PCBs in Feststoffen aus der Elbe und ihren Nebenflüssen und der Nordsee (Längsprofilaufnahme 2008). Magdeburg, September 2011.
- Fiedler, H.; Hutzinger, O.; Welsch-Pausch, K.; Schmiedinger, A. (2000): Evaluation of the Occurrence of PCDD/PCDF and POPs in Wastes and Their Potential to Enter the Foodchain. Study on behalf of the European Commission, DG Environment, 30. September 2000.
- Gilbertson, M. et al. (1991): Great Lakes embryo mortality, edema, and deformities syndrome (GLEMEDS) in colonial fish-eating birds: similarity to chick-edema disease. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 33 (1991), 455–520.
- Guhl B.; Stürenberg F-J.; Santora G. (2014): Contaminant levels and parasite infection in the European eel (*Anguilla anguilla*) in North Rhine-Westfalian rivers. *Environmental Science Europe*. 2014, 26:26 doi:10.1186/s12302-014-0026-1.
- Gude, K. (2008): Untersuchungen zur Minimierung von Risiken für die Lebensmittelsicherheit bei Nutzung dioxinbelasteter Grünlandflächen für die Rind- und Schaffleischproduktion; Dissertation, Tierärztliche Hochschule Hannover, 2008.
- Hahn, M. E. (2001): Dioxin Toxicology and the Aryl Hydrocarbon Receptor: Insights from Fish and Other Non-traditional Models. *Marine Biotechnology* 3 (2001), S224–S238.
- HELCOM (2004): Dioxins in the Baltic. HELCOM – Environmental Focal Point Information. <http://www.helcom.fi/Lists/Publications/Dioxins%20in%20the%20Baltic%20Sea.pdf>
- HELCOM (2010): Hazardous substances in the Baltic Sea – An integrated thematic assessment of hazardous substances in the Baltic Sea. *Balt. Sea Environ. Proc.* No. 120B.
- HELCOM (2014a): Gusev, A, 2014: Atmospheric emission of PCDD/Fs in the Baltic Sea region. HELCOM Baltic Sea Environment Fact Sheets. (Online: <http://helcom.fi/baltic-sea-trends/environment-fact-sheets/hazardous-substances/atmospheric-emissions-of-pcdd-fs-in-the-baltic-sea-region/>)
- HELCOM (2014b): Gusev, A, 2014: Atmospheric deposition of PCDD/Fs on the Baltic Sea. HELCOM Baltic Sea Environment Fact Sheets. (Online: <http://helcom.fi/baltic-sea-trends/environment-fact-sheets/hazardous-substances/atmospheric-deposition-of-pcdd-fs-on-the-baltic-sea/>)
- Hennecke, D.; Becker, L.; Düring, R.-A. (2010): Expositionsbeurteilung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB – Literaturstudie im Auftrag des Umweltbundesamtes, UFOPLAN FKZ 3709 72 228, 2010.
- Hoffmeister, J.; Ley, S.; Schütz, N.; Birnstengel, B.; Alwast, H. (2011): Der Fall ENVIO/Dortmunder Hafen. Studie der Prognos AG im Auftrag des Ministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Düsseldorf/Berlin.
- Holmes, S.J.; Green, N.; Lohmann, R.; Jones, K.C. (1998): Concentrations of PCDD/PCDFs in soil around a point source. *Organohalogen Compd* 39, 257–260.
- Hoogenboom, L.; van Dam, G.; Immerzeel, J.; Oegema, G.; van der Kraats, C.; Traag, W. (2012): Problem with Dioxins and dioxin-like PCBs in free range eggs. 32nd International Symposium on Halogenated Organic Pollutants, 26-31. August 2012, Cairns/Australia.
- Hülster, A. (1994): Transfer von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/PCDF) aus unterschiedlich stark belasteten Böden in Nahrungs- und Futterpflanzen, Dissertation, Verlag Ulrich E. Grauer, Stuttgart 1994.
- Huwe, J.K.; Davison, K.; Feil, V.J.; Larsen, G.; Lorentzen, M.; Zaylskie, R.; Tiernan, T.O. (2004): Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in cattle raised at agricultural research facilities across the USA and the influence of pentachlorophenol-treated wood. *Food Additives and Contaminants* 21, 182-194.
- IARC Monographs, chemical agents and related occupations – Volume 100F, 2012: 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin and 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran, and 3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl, pp 339-378, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/>

- Jiménez, B.; Merino, R.; Abad, E.; Rivera, J.; Olie, K. (2007): Evaluation of organochlorine compounds (PCDD, PCDF, PCB and DDT) in two raptor species inhabiting a Mediterranean islands in Spain. In *Environmental Science and Pollution Research*, Jg. 14, H. 1, S. 61-68.
- Karl, H.; Lahrssen-Wiederholt, M. (2009): Dioxin and dioxin-like PCB levels in cod-liver and -muscle from different fishing grounds of the North- and Baltic Sea and the North Atlantic. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, Volume 4, Numbers 3-4, 247-255, DOI: 10.1007/s00003-009-0308-5.
- Karl, H.; Bladt, A.; Rottler H.; Ludwigs, R.; Mathar, W. (2010): Temporal trends of PCDD, PCDF and PCB levels in muscle meat of herring from different fishing grounds of the Baltic Sea and actual data of different fish species from the Western Baltic Sea. *Chemosphere* 78 (2010) 106-112.
- King-Heiden T. C., Mehta V., Xiong K. M., Lanham K. A., Antkiewicz D. S., Ganser A., Heideman W., Peterson R. E. (2012). Reproductive and developmental toxicity of dioxin in fish. *Molecular and Cellular Endocrinology* 354 (2012), 121-138.
- Knetsch, G.; Gärtner, P.; Lehmann, R.; van Nouhuys, J.; Raab, G. (2012): Web-Recherche und statistische Auswertung für Daten der Dioxindatenbank des Bundes und der Länder. UBA-Texte 41/12. Dessau. S. 107–122.
- Körner, W. et al. (2007): Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen Toxizitätsäquivalentfaktoren, Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, 2007.
- LABO (2007): Maßnahmenkonzept zur verschmutzungsarmen Nutzpflanzenernte Handlungsempfehlungen für die Bodenschutzbehörden für Bewirtschaftungsbeschränkungen auf landwirtschaftlichen Nutzflächen bei schädlichen Bodenveränderungen, LABO-Projektnummer B 4.03, <https://www.labo-deutschland.de/Veroeffentlichungen-Altlasten.html> (Abrufdatum: 21.11.2016).
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU) (2004): Literaturstudie zur Ermittlung des Depositionswertes von Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen PCB, LfU Baden-Württemberg, Abteilung 2 – Ökologie, Boden- und Naturschutz, Karlsruhe 2004.
- Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt (2012): 2. Dioxinbericht. Halle, Juli 2012.
- Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW), (2016): dl-PCB in den Böden von Baden-Württemberg. Eine orientierende Stichprobenuntersuchung. 2016. http://www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/71184/dl_pcb_in_boeden.pdf?command=downloadContent&filename=dl_pcb_in_boeden.pdf (Abrufdatum 21.11.2016).
- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2013): PCB und Dioxine in Eiern – Haltungsempfehlungen für Legehennenhalter, <http://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/portal/1/nav/229/article/21434.html>, Januar 2013 (Abrufdatum: 21.11.2016)
- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2014): Merkblatt: Hinweise zur Bewirtschaftung von Überschwemmungsflächen in Niedersachsen, <http://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/action/finder.html?part=3&term=dioxin&s=2>, Januar 2014 (Abrufdatum: 21.11.2016)
- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2014): PCB und Dioxine in Rindfleisch – Haltungsempfehlungen für Rinderhalter, <http://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/portal/6/nav/196/article/24902.html>, Januar 2014 (Abrufdatum: 21.11.2016)
- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2016): Merkblatt: Bewirtschaftung von Grünlandflächen im Deichvorland der Elbe in Niedersachsen, 2016, <http://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/action/finder.html?part=3&term=dioxin&s=2>, März 2016 (Abrufdatum: 21.11.2016)
- LANUV NRW (2010): Bericht über das Untersuchungsvorhaben „Dioxine und PCB in Böden, Pflanzen, Futter- und Lebensmitteln in Überschwemmungsgebieten in Nordrhein-Westfalen 2009“ Essen, 27.09.2010.
- LANUV NRW (2011): Handlungsempfehlungen zur Minimierung der Dioxin- und PCB-Anreicherung in der Lebensmittelkette; https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/verbraucher/sicherheit/pdf/2011_06_01%20Handlungsempfehlung_Dioxin%20und%20PCB.pdf (Abrufdatum 21.11.2016).
- LVL Brandenburg (2008): Jahresbericht 2008 der Abt. Verbraucherschutz des LVL des Landes Brandenburg, S. 34-35, http://www.mlul.brandenburg.de/media_fast/4055/jbvs_08.pdf (Abrufdatum: 21.11.2016).

- Marnane, I. (2012): Comprehensive environmental review following the pork PCB/dioxin contamination incident in Ireland. *J. Environ. Monit.* 14, 2551-2556.
- Michalek J. E., Rirkle J.L., Needham L.L., Patterson D.G., Caudill S.P., Tripathi R.C., and Mocarelli P. (2002): Pharmacokinetics of 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin in Seveso adults and veterans of operation Ranch Hand, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 12, 44–53.
- Nationales Inventar für die Deutsche Berichterstattung Atmosphärischer Emissionen, 2014.
- Neugebauer, F.; Schröter-Kermani, C.; Pöpke O.; Stegemann D.; Steeg W. (2011): Analytical Experiences Within the German Environmental Specimen Bank: Time Trends of PCDD/F and DL-PCB in Bream (*Abramis Brama*) Caught in German Rivers. *Organohalogen Compounds* 73, 1340-1343.
- Ockenden, W. A.; Breivik, K.; Meijer, S.N. et al. (2003): The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environmental Pollution* 121: 75-80.
- OSPAR (2009): Status and Trend of marine chemical pollution. OSPAR Commission, Hazardous substances series, 2009.
- Quass, U.; Meyer, J.; Kuhlbusch, T. (2015): Zuordnung und Quantifizierung der Dioxineinträge auf dem Luftpfad mittels Betrachtung der emissionsseitigen und immissionsseitigen Kongenerenmuster, UFOPLAN FKZ 3712 65 407 2
- Rappe C.; Bergek S.; Fiedler H.; Cooper, K. (1998): PCDD and PCDF contamination in catfish feed from Arkansas, USA. *Chemosphere* 36, 2705–2720.
- Rappolder, M.; Schröter-Kermani, C. (2011): Dioxine und dioxinähnliche PCB – Ein Umweltproblem von gestern?, UMID, Heft 1/2011, Seiten 5–11.
- Ruzicková, P.; Klánová, J.; Cupr, P.; Lammel, G.; Holoubek, I. (2008): An assessment of airsoil, exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across Central and Southern Europe. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 42, H. 1, S. 179–185.
- Schneider, J. (2009): Aktivitäten des Landesamtes für Bergbau, Energie und Geologie (Ref. Landwirtschaft und Bodenschutz, Landesplanung) zur Ermittlung der PCDD/F & dl-PCB-Gehalte in niedersächsischen Böden, Hannover im Dezember 2009, http://www.lbeg.niedersachsen.de/boden_grundwasser/landwirtschaft/schadstoffuntersuchungen_dlpcb_pcdd_f/aktivitaeten-des-lbeg-zur-ermittlung-der-dl-pcb--pcddf-gehalte-im-boden-im-untersuchungsgebiet-ems-790.html (Abrufdatum 21.11.16).
- Schröter-Kermani, C.; Schmolz, E.; Herrmann, T.; Pöpke, O. (2005): PCDD, PCDF, and Dioxin-like PCB in Herring Gull Eggs from the North Sea and Baltic Sea: Levels, Patterns, and Temporal Trends. *Organohalogen Compounds*, 67, 1295-1299.
- Schmitz, M.; Scheeder, G.; Bernau, S.; Dohrmann, R.; Germann, K. (2011): Dioxins in Primary Kaolin and Secondary Kaolinitic Clays. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 461–467.
- Schulz, A-J.; Wiesmüller, T.; Appuhn, H.; Stehr, D.; Severin, K.; Landmann, D.; Kamphues, J. (2005): Dioxin concentration in milk and tissues of cows and sheep related to feed and soil contamination, *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition* 89 (2005) 72-78.
- Scientific Committee on Food (2001): Opinion of the Scientific Committee on Food on the Risk Assessment of Dioxins and dioxine-like PCBs in Food, CS/CNTM/DIOXIN/20 final.
- Stemmler, I.; Lammel, G. (2010): Die Verteilung von Polychlorierten Biphenylen in der Umwelt im 20. Jahrhundert – Untersuchungen mit einem globalen Atmosphären-Ozean-Zirkulationsmodell. In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 22 (4): 354-355.
- Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive): Dioxin and Dioxin-Like PCBs EQS dossier 2011.
- Umweltbundesamt (2010): <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine> (Abrufdatum:21.11.2016).

Umweltbundesamt (2013): „Richtig mit Holz heizen – Ein Ratgeber zum richtigen und sauberen Heizen“, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/korr_05.03._2014_heizen_mit_holz_din_a5.pdf (Abrufdatum 17.11.2016)

Umweltbundesamt (2016): Eintragspfade von PCB und Dioxinen in Rindfleisch – 10 Thesen <https://www.umweltbundesamt.de/eintragspfade-von-pcb-dioxinen-in-rindfleisch-10>, (Abrufdatum: 17.11.2016)

Umweltprobenbank des Bundes (homepage): <http://www.umweltprobenbank.de>.

Ungemach, L. (2012): „Untersuchungen zur Dioxin-Belastung von Schlachtrindern von exponierten Grünlandflächen nach Absetzen des belasteten Grundfutters“, Vortrag anlässlich der 8. Mainzer Arbeitstage 2012.

United Nations Environment Program, Dioxin and Furan Inventories, National and Regional Emissions of PCDD/PCDF; UNEP Chemicals May 1999.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (2003): Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds, Part III: Integrated Summary and Risk Characterization for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (2012): Integrated Risk Information System, 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD); CASRN 1746-01-6, <http://www.epa.gov/iris/subst/1024.htm>.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) 2012: EPA's Reanalysis of Key Issues Related to Dioxin Toxicity and Response to NAS Comments, Volume 1, EPA/600/R-10/038F, www.epa.gov/iris (Abrufdatum: 21.11.2016)

Weber, R. et al. (2015): Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP Dioxin – Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung; UBA Forschungsprojekt FKZ 3712 85 407/01, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, Dokumentationen: 114/2015 online: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/analyse-trendabschaetzung-der-belastung-der-umwelt> Abrufdatum: 01.11.2016

Weinfurtner, K. (2013): Flächenrepräsentative Erhebung der Gehalte organischer Stoffe in Böden und Ableitung bundesweiter Hintergrundwerte für organische Stoffe in Böden. UBA Forschungsprojekt FKZ 3709 71 222, Umweltbundesamt, Dessau (Veröffentlichung Forschungsbericht in Vorbereitung).

WHO, International Programme on Chemical Safety (1998): Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI), www.who.int/ipcs/publications/en/exe-sum-final.pdf (Abrufdatum 21.11.2016).

White, S. S.; Birnbaum, L. S. (2009): An Overview of the Effects of Dioxins and Dioxin-like Compounds on Vertebrates, as Documented in Human and Ecological Epidemiology. *Journal of Environmental Science and Health, Part C: Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews* 27 (4), 197-211.

Zennegg, M.; Schmid, P.; Tremp, J. (2010): PCB fish contamination in Swiss rivers – tracing of point sources. *Organohalogen Compounds* 72, 362-365.

18. Endnoten

1. Kongenere sind chemische Stoffe mit der gleichen chemischen Grundstruktur, aber mit einer unterschiedlichen Anzahl und Stellung von substituierten (gebundenen) Atomen (bei Dioxinen, Furanen und PCB sind es Chloratome). Kongenere können unterschiedliche chemische, physikalische und toxikologische Eigenschaften haben. Sie treten meist als Gemisch auf.
2. Persistenz: Eigenschaft von bestimmten chemischen Substanzen, über sehr lange Zeiträume in der Umwelt zu verbleiben, ohne durch physikalische, chemische oder biologische Prozesse verändert zu werden.
3. Eine Homologengruppe umfasst Kongenere mit gleicher Anzahl Chlorsubstituenten (= Isomere), unabhängig von der Stellung der Chloratome. Bei der Suche nach den Ursachen einer Dioxinbelastung werden komplexe Dioxinmuster in verschiedenen Umweltproben miteinander verglichen. Dazu benötigt man Homologenprofile, die die homologe Verteilung aller Chlorierungsgrade widerspiegeln.
4. Cytosol ist der wässrige Bestandteil des Zellplasmas (Basissubstanz der Zelle), in welchem sich wasserlösliche Enzyme und Proteine befinden, die u. a. eine wichtige Rolle bei der Weiterleitung von Signalen zum Auslösen von Stoffwechselprozessen spielen.
5. Als Ligand wird eine Verbindung verstanden, die an ein Zielprotein, beispielsweise einen Rezeptor, binden kann.
6. Proteinbiosynthesen: Produktion von Proteinen als Ausprägung der genetischen Information der DNA in Lebewesen, so auch im Menschen.
7. Die Cytochrom P450-Familie besteht aus Enzyme die helfen, Stoffe besser wasserlöslich zu machen, damit diese dann schneller aus dem Körper ausgeschieden werden. Sie kommen in allen Lebewesen vor.
8. Glutathion ist ein körpereigener Stoff, der in fast allen Zellen des Körpers vorhanden ist und als Antioxidans wirkt.
9. Glucuronsäure ist eine Substanz in den Zellen von Pflanzen und Tieren, die der Entgiftung dient.
10. Hier gemeint ist die Halbwertszeit im Menschen, also die Zeitspanne, in der die Schadstoffe im menschlichen Körper auf die Hälfte reduziert werden.
11. REACH-Verordnung (EG) 1907/2006: Europäische Chemikalienverordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe.
12. Emissionen: Die von einer Quelle (Emittent) ausgehenden Luft-, Boden- und Wasserverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen, Wärme, Strahlen und ähnliche Erscheinungen.
13. Sintern = zusammenballen, agglomerieren. In der Metallurgie ein Prozess, bei dem Rest- und Zuschlagstoffe, Koks und Eisenerze zu einem Produkt verarbeitet werden, dass für den Hochofen geeignet ist.
14. Kaolinit: häufig vorkommendes Schichtsilikatmineral (= ein Tonmineral) in Gesteinen und Böden.
15. Als dielektrisch werden alle elektrisch nicht- oder nur schwach leitenden, nichtmetallische Substanzen bezeichnet, deren Ladungsträger nicht frei beweglich sind. Ein Dielektrikum dient der Isolierung und kann gasförmig, flüssig oder fest sein.
16. aerob: hier gemeint sind Stoffwechselprozesse unter Anwesenheit von Sauerstoff.
anaerob: hier gemeint sind Stoffwechselprozesse ohne Sauerstoff.
17. Halbwertszeiten: Hier gemeint ist die biologische Halbwertszeit in Böden, also die Zeitspanne, in der Bodenorganismen (vor allem Pilze, Bakterien etc.) den Gehalt eines Schadstoffes im Boden durch die Wirkung aller beteiligten biologischen Prozesse (Stoffwechsel, Ausscheidung etc.) auf die Hälfte reduziert haben.
18. Unter Deposition wird Ablagerung der in die Umwelt eingetragenen Schadstoffe, z. B. am Boden, an Pflanzen verstanden.
19. Biota: Anderer Ausdruck für Lebewesen.
20. Muskulaturhomogenate: Muskulaturproben, die so aufbereitet werden, dass sie von gleicher Beschaffenheit sind.
21. EMEP: European Monitoring and Evaluation Programme

22. HELCOM: Helsinki-Kommission zum Schutz der Ostsee.
23. OSPAR (steht für Oslo und Paris) ist eine internationale Konvention zum Schutz des Nord-Ost-Atlantiks.
24. Pflanzenmorphologie: Größe und Form der Blattoberfläche und -behaarung, Dicke und Zusammensetzung der Cuticula (äußerste wachsartige Schicht von Blättern und Sprossen).
25. Das Deutsche Weidelgras (*Lolium perenne*) ist ein ertragreiches, unempfindliches, zur Weide- und zur Futtermittelgewinnung (Heu, Silage) weit verbreitetes Gras aus der Familie der Süßgräser (Poaceae).
26. TDI = vorgegebene tolerierbare Tagesdosis.
27. Höchstgehalte: maximal zulässige Konzentrationen von Kontaminanten in Lebensmitteln, die in der Europäischen Union durch EG-Verordnungen festgelegt werden. Höchstgehalte werden für diejenigen Lebensmittel festgelegt, die wesentlich zur Schadstoffaufnahme des Menschen beitragen. Lebensmittel, die die maximal zulässigen Höchstgehalte überschritten haben, dürfen nicht mehr vermarktet werden.
28. Auslöswerte: Konzentrationen von Kontaminanten in Lebensmitteln, bei deren Erreichen Behörden und Unternehmen verpflichtet sind, die Kontaminationsquellen zu ermitteln und Maßnahmen zur Eindämmung oder Beseitigung der Kontamination zu ergreifen.
29. PBT- bzw. vPvB-Stoffe: persistent, bioakkumulierend, toxisch bzw. sehr persistent und sehr bioakkumulierend.



► **Diese Broschüre als Download**
<http://bit.ly/2dowYYI>

 www.facebook.com/umweltbundesamt.de
 www.twitter.com/umweltbundesamt