

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

DOKUMENTATIONEN 114/2015

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3712 65 407 1
UBA-FB 002207

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

von

Dr. Roland Weber
POPs Environmental Consulting, Schwäbisch Gmünd, Germany

In Zusammenarbeit mit

Prof. Dr. Henner Hollert
Universität Aachen, Germany

Prof. Dr. Josef Kamphues
Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover, Germany

Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter
Emeritus, Universität Ulm, Germany

Markus Blepp
Öko-Institut e.V. , Freiburg, Germany

Christine Herold
Tübingen, Germany

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

POPs Environmental Cosulting
Lindenfirststr. 23
73527 Schwäbisch Gmünd, Germany

Abschlussdatum:

Februar 2015

Redaktion:

Fachgebiet IV 2.1 Internationales Chemikalienmanagement
Janek Kubelt

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/analyse-trendabschaetzung-der-belastung-der-umwelt>

ISSN 2199-6571

Dessau-Roßlau, Dezember 2015

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3712 65 407 1 finanziert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren. Das Umweltbundesamt übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und die Vollständigkeit der Inhalte sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die in dem Forschungsprojekt geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Umweltbundesamtes übereinstimmen.

Kurzbeschreibung

In diesem F&E Bericht sind Informationen zur Belastung der Umwelt und von Nutztieren/Lebensmitteln durch polychlorierte Dibenz-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) und polychlorierte Biphenyle (PCB) zusammengestellt. Die wichtigsten PCDD/F und PCB-Expositionsquellen in der Umwelt einschließlich Senken und Reservoirs werden benannt. Lebensmittel tierischen Ursprungs, bei denen die EU-Höchstgehalte für PCDD/F oder für die Summe aus PCDD/F und PCB häufiger überschritten sind, werden genauer betrachtet. Dies sind Produkte von Rind, Schaf, Legehennen/Ei, Wild und Fisch.

Mehrere 100 kg Toxizitätsäquivalente wurden im Laufe der letzten 150 Jahre in die deutsche Umwelt eingebracht und stellen heute die wichtigste Quelle für PCDD/F dar. Die wichtigsten PCB-Quellen sind offene PCB-Anwendungen, die für die aktuelle Emission und damit für die atmosphärische Belastung verantwortlich sind. PCB-haltige Materialien können aber auch in landwirtschaftlichen Betrieben vorhanden sein und dort als Punktquellen wirken. Nutztiere, die bei der Nahrungsaufnahme intensiven Kontakt mit dem Boden haben, z.B. Rinder, Schafe und Hühner, nehmen mit der Nahrung Boden und damit die darin enthaltenen PCDD/F und PCB auf. Rinder und Schafe nehmen zusätzlich über Grasaufwuchs PCB aus atmosphärischer Deposition auf. Für die Nutztiere Rind und Huhn werden kritische PCDD/F- und PCB-Gesamtaufnahmen abgeleitet, die für die jeweiligen Nutztiere zu einer Überschreitung der EU-Höchstgehalte für Fleisch bzw. Ei führen. Daraus werden kritische PCB- und PCDD/F-Gehalte im Boden und Futter berechnet. Expositionssensible Nutztiere wie Rinder aus Mutterkuhhaltung und Legehennen überschreiten EU-Höchstgehalte schon bei Gehalten im Boden, die unterhalb von 5 ng PCB-TEQ/kg TM liegen, für Hühner gilt dasselbe auch für PCDD/F. Für Rinder aus Mutterkuhhaltung liegen kritische Futtermittelgehalte unter 0,2 ng PCB-TEQ/kg TM und damit bei weniger als 1/6 des EU-Höchstgehalts für pflanzliche Futtermittel.

Es werden Managementmaßnahmen für die Reduktion von PCDD/F und PCB in Nutztieren benannt. Für weitere detaillierte Untersuchungen und für die Reduktion der Belastung von Nutztieren wurden Forschungsbedarf und regulatorischer Handlungsbedarf formuliert.

Im Rahmen dieses Projektes wurde auch der Datenbestand der POP-Dioxin-Datenbank für PCDD/F- und für PCB-Quellen aus der Technosphäre um mehr als 800 Datensätze erweitert. Diese Daten sollen es ermöglichen, bei zukünftigen Belastungsfällen die Quelle der Kontamination besser zuzuordnen und den Eintragungspfad schneller aufzuklären.

Abstract

This report provides a compilation of the most recent scientific information on contamination of livestock and food by polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) related to the pollution of the environment. The report describes the main PCDD/F and PCB exposure pathways in the environment and describes the sinks and reservoirs of these contaminants. Particular attention is paid to food of animal origin in which the EU maximum levels for PCDD/F or for the sum of PCDD/Fs and PCBs are most frequently exceeded. These include cattle, sheep, hens/eggs, game and fish.

Over the past 150 years several hundred kilogrammes of dioxin toxic equivalents have been released into the environment. This environmental contamination is now the main source of PCDD/F. Free range livestock such as cattle, sheep and chickens ingest soil with their food, and thus the PCDD/Fs and PCBs contained therein. For PCBs the most important sources are the open applications, such as paints and sealants, which are responsible for the majority of the current emissions and atmospheric deposition. Cattle and sheep ingest PCBs from atmospheric deposition on pasture grass. Open PCB-applications and other contaminated materials may also be present on farms, where they act as point sources with direct links into the food chain.

Critical PCDD/F and PCB daily intakes have been derived for beef and chicken which would lead to exceedances of the EU maximum permitted levels for meat or eggs. Maximum 'safe' levels for soil and grass have then been calculated from these critical intakes. The most sensitive and exposed farm animals – such as suckling cattle and hens/eggs – can exceed EU maximum levels with soil concentrations below 5 ng PCB-TEQ/kg dry matter (dm). The same low concentrations of PCDD/F in soil can lead to exceedances of maximum permitted levels in chicken eggs. For suckling cattle, maximum animal feed contamination levels to achieve compliance with food standards for the meat are less than 0.2 ng PCB-TEQ/kg dm and thus less than 1/6 of the EU maximum permitted level for fodder. Livestock management techniques are recommended in the report that would reduce the levels of PCDD/Fs and PCBs and further research and regulatory actions are proposed.

As part of this project, the POP-Dioxin-Database has been extended by the addition of more than 800 congener profiles for PCDD/F and/or PCB sources from the technosphere. These data will enable more effective fingerprinting and identification of contamination source in future food contamination incidents.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	11
Tabellenverzeichnis	13
Abkürzungen	15
1 Zusammenfassung	17
2 Summary	30
3 Einleitung und Hintergrundinformation	33
3.1 Hintergrund des Projektes; Ursachenaufklärung der Belastung durch Dioxine und PCB an der Schnittstelle zwischen Umwelt und Lebensmitteln	33
3.1.1 Ergänzende Anhänge zum Bericht	36
3.2 Gemeinsamkeiten und Unterschiede von PCDD/F und PCB	37
3.2.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften und Stabilität	37
3.2.2 Toxizität, Toxizitätsäquivalenzfaktoren und Dioxinäquivalente	38
3.2.3 Bildung von PCDD/F und PCB	40
3.2.4 Eintrag in die Umwelt	40
3.2.5 Anreicherung von PCDD/F und PCB in Nutztieren	41
4 Quellen, Emissionen, Senken und Reservoir von PCDD/F und PCB	42
4.1 In Deutschland verwendete PCB-Mengen, Verbleib und Emissions-Trends	42
4.1.1 Geschlossene PCB-Anwendungen und Verbleib	45
4.1.2 Offene PCB-Anwendungen und Verbleib	46
4.2 PCB-Quellen und historischer Eintrag in Böden und Umwelt	48
4.2.1 PCB-Produktionen, PCB verarbeitende Firmen, PCB-Anwender und Recyclingunternehmen	49
4.2.2 PCB in offenen Anwendungen	53
4.2.3 PCB-Emission aus geschlossenen Anwendungen	57
4.2.4 Entsorgung und Recycling von PCB-haltigen Ölen und Materialien	58
4.2.5 Unbeabsichtigt gebildete PCB	62
4.2.6 PCB-Belastung und -Quellen von Sedimenten	63
4.2.7 Fazit	64
4.3 PCDD/F-Quellen und -Eintrag und Belastung von Böden und Sedimenten	65
4.3.1 Historisch emittierte PCDD/F-Mengen und aktuelle PCDD/F-Emissionen	65
4.3.2 PCDD/F-Quellen und Eintrag in die Umwelt	70
4.3.3 Sedimente als Senken und Quellen von PCDD/F	82
4.4 Atmosphärische PCDD/F- und PCB-Emission und Eintrag in die Umwelt	87
4.4.1 Inventar des atmosphärischen Eintrags von PCDD/F	87
4.4.2 Inventar und Abschätzung von atmosphärischer PCB-Emission und -Eintrag	88
4.4.3 Reichweite atmosphärischer PCB-Emission	92
4.5 Verweildauern, Halbwertszeiten, Remobilisierung	95

4.5.1	Halbwertszeiten/Abbauraten	95
4.5.2	Remobilisierung	97
5	Belastung von Nutztieren durch PCDD/F und PCB an der Schnittstelle zwischen Umwelt und Lebensmitteln und Expositionsquellen	99
5.1	PCDD/F- und PCB-Expositionspfade von Nutztieren	100
5.1.1	PCDD/F-/PCB-Aufnahme über Futterpflanzen und Transfer in Futterpflanzen	100
5.1.2	Aufnahme über andere Futtermittel	101
5.1.3	Exposition durch PCDD/F- und PCB-Kontaminationen im Boden und rechtliche Regelungen und Richtwerte	101
5.1.4	Exposition aus PCB-Anwendungen/Punktquellen	104
5.1.5	Exposition von Nutztieren und Wasseraufnahme	105
5.1.6	Exposition von Nutztieren über die Atmung	105
5.2	PCDD/F- und PCB-Belastung von Rindern	105
5.2.1	Rindfleischproduktion in Deutschland	105
5.2.2	Gemessene PCDD/F- und dl-PCB-Belastungen von extensiv gehaltenen Rindern aus dem Bundesweiten Überwachungsplan (BÜp)	107
5.2.3	Anreicherung von dl-PCB im Rindfleisch im Vergleich zu PCDD/F	111
5.2.4	Gründe für erhöhte dl-PCB-Gehalte in Rindfleisch aus der Mutterkuhhaltung	112
5.2.5	Kritische PCDD/F und PCB-Gehalte in Futtermitteln und Böden für Rinder	113
5.2.6	Einordnung der Konzentration von kritischen Gehalten in Boden und Aufwuchs	119
5.2.7	Prioritäre PCDD/F- und PCB-Quellen für die Belastung von Rindfleisch	121
5.2.8	Managementmaßnahmen und Handlungsempfehlungen	132
5.3	PCDD/F- und PCB-Belastung von Schafen	134
5.3.1	Schafhaltung in Deutschland	134
5.3.2	PCDD/F- und dl-PCB-Belastung von Schafen in Deutschland	134
5.3.3	Kritische PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte von Futtermitteln für Schafe	135
5.3.4	PCDD/F- und PCB-Quellen für Schafhaltung	136
5.4	PCDD/F- und PCB-Belastung von Legehennen und Eiern	137
5.4.1	Legehennenhaltung in Deutschland und Legehennenhaltungsformen	137
5.4.2	PCDD/F- und PCB-Kontamination von Eiern in Deutschland	137
5.4.3	Kritische PCDD/F- und PCB-Gehalte in Böden und im Futter für Legehennen	139
5.4.4	Prioritäre PCDD/F- und PCB-Quellen auf Legehennenbetrieben	143
5.4.5	Handlungsempfehlungen und Managementmaßnahmen	149
5.5	PCDD/F und PCB-Belastung von Schweinen	150
5.5.1	Schweinemast in Deutschland	150
5.5.2	PCDD/F- und PCB-Kontamination von Schweinefleisch	150
5.5.3	Kritische Gehalte von PCDD/F für Schweine	151
5.5.4	PCDD/F- und PCB-Quellen für Schweinehaltung	152

5.5.5	Perfluorierte persistente Stoffe mit spezifischer Relevanz für Schweinehaltung	153
5.6	PCDD/F- und PCB-Belastung von Wild	153
5.6.1	Verzehr von Wild in Deutschland	153
5.6.2	PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Wild	153
5.6.3	Quellen von PCDD/F und PCB in Wild	155
6	PCDD/F- und PCB-Belastung von Fischereierzeugnissen	158
6.1	Fischwirtschaft und Fischverzehr in Deutschland	158
6.2	PCDD/F und PCB in Speisefischen und Fischprodukten auf dem deutschen Markt	159
6.2.1	Geltende EU-Höchstgehalte für PCDD/F und PCB	159
6.2.2	PCDD/F und dl-PCB in Meeresfischen und Fischprodukten auf dem deutschen Markt.	159
6.2.3	PCDD/F und PCB in Speisefischen und Krabben aus deutschen Oberflächengewässern	166
6.3	Quellen für die PCDD/F- und PCB-Belastung von Gewässern und Fischen	173
6.3.1	Sedimente als Senken und Quellen von PCDD/F und PCB	173
6.3.2	Umweltqualitätsnorm Biota für PCDD/F und dl-PCB	173
6.3.3	Quellen von PCDD/F- und PCB-Belastung deutscher Oberflächengewässer	174
6.3.4	Die Bioverfügbarkeit als wichtiger Faktor für Risikoabschätzung - DioRAMA Projekt	179
7	Inventarisierung von PCDD/F-, PCB- und anderen PBT-Stoff-Reservoiren im Hinblick auf Hochwasserereignisse und Kontaminationspotenziale von Umwelt und Lebensmittel	180
7.1	Hintergrund	180
7.2	Reservoir von PCDD/F, PCB und anderen persistenten Stoffen mit Relevanz für Hochwasserereignisse	180
7.2.1	Kontamination von Sedimenten und Überflutungsflächen	181
7.2.2	Kontaminationspotenzial durch Deponien	181
7.2.3	Kontaminationspotenzial aus Industriebetrieben und Haushalten	182
8	Vorkommen und mögliche Relevanz dioxinähnlicher bromierter und bromiert-chlorierter Verbindungen und Untersuchung systemischer TEQs	183
8.1	Relevanz bromierter und bromiert-chlorierter Dioxine und polybromierter Biphenyle (PBB) für die Humanexposition und möglicher Umwelteinfluss	183
8.1.1	Toxikologische Relevanz bromierter Dioxine	183
8.1.2	Lebensmittelstudie der britischen Lebensmittelbehörde zu bromierten und bromiert-chlorierten Dioxinen	183
8.1.3	Evaluierung der britischen Lebensmittelstudie	184
8.1.4	Potenziale für die Kontamination der Umwelt durch bromierte PBDD/F	185
8.2	Das Europäische Projekt SYSTEQ	187

9	Recherche, Evaluierung und Erweiterung des Datenbestandes in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder	188
9.1	Identifizierung schadstoffrelevanter Kompartimente der Technosphäre	188
9.2	Anforderung an Datensätze und Monitoringprogramme für Quellenmuster und Auswahl der Daten	188
9.2.1	Einstellung individueller Datensätze und Mittelung zu Referenzprofilen	190
9.2.2	Auswahl der Quellenprofile	190
9.3	Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank um PCB-Datensätze	191
9.3.1	Technische PCB-Gemische	191
9.3.2	PCB in offenen Anwendungen	191
9.3.3	PCB-Sekundärbelastung aus offenen PCB-Anwendungen	193
9.3.4	PCB Kongenerenprofile aus thermischen Prozessen	194
9.3.5	PCB-Kongenerenprofile von unbeabsichtigt gebildeten PCB in Chemikalien	197
9.4	Erweiterung des Datenbestandes von PCDD/F-Datensätzen in der POP-Dioxin-Datenbank	198
9.4.1	PCDD/F-Bildung bei thermischen Prozessen in der Technosphäre	199
9.4.2	Chlor-Produktion und Abfälle aus der Chlor-Produktion	200
9.4.3	Chlor verwendende Industrien	200
9.4.4	PCDD/F in Pestizide und andere Chemikalien mit PCDD/F Relevanz	201
9.4.5	Abfälle aus der Chlororganikproduktion und anderen Chlor verwendenden Industrien	201
9.5	Fazit zu Quellenprofilen aus der Technosphäre und weiterer Ergänzungsbedarf	202
10	Quellenverzeichnis	203
11	Anhänge	238
11.1	Anhang 1: „PCB-Mengen im Bausektor und daraus freigesetzte Emissionen – eine Bestandsaufnahme und Neubewertung“	238
11.2	Anhang 2: „Handlungsbedarf und Forschungsbedarf zur Verringerung und Vermeidung der Schadstoffbelastung der Umwelt und Lebensmittel mit PCDD/F und PCB“	238
11.3	Anhang 3: „Fallauswertungen von PCDD/F- und PCB-Belastungen in Eiern aus Freilaufhaltungen“	238
11.4	Anhang 4: Amtsleitungsvortrag „PCB- und Dioxin-Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln“ vom 22.10.2014 (Umweltbundesamt Dessau)	238
11.5	Anhang 5: „Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder insbesondere PCDD/F und PCB in der Technosphäre“	238
11.6	Anhang 6: „Tagungsbeiträge auf dem „34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants“, 31.8. bis 5.9.2014, Madrid, Spanien“	238

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1:	Struktur der PCDD, PCDF und PCB und Nummerierung der Positionen	37
Abbildung 4-1:	Produktions- und Verbrauchsmengen von PCB in Deutschland	43
Abbildung 4-2:	Materialfluss und Abfallmanagement von offenen und geschlossenen PCB- Anwendungen und Expositionspfade für Nutztiere	44
Abbildung 4-3:	Historischer Eintrag von dl-PCB und PCDD/F (in WHO-TEQ) in Sedimente des Greifensees/Schweiz	48
Abbildung 4-4:	Vergleich des zeitlicher Verlaufs der PCB-TEQ-Gehalte in Ackerböden, die mit Klärschlamm bzw. Mineraldünger behandelt wurden	49
Abbildung 4-5:	Vergleich des zeitlicher Verlaufs der Dioxin-Gehalte von Böden, die mit Klärschlamm bzw. Mineraldünger behandelt wurden	65
Abbildung 4-6:	Inventar der historischen Dioxin-Emission für Japan	67
Abbildung 4-7:	Dioxin-Inventar (Luftpfad) für Deutschland von 1990 bis 2010	70
Abbildung 4-8:	Dioxin-Gehalte in Böden vor und nach Klärschlammaufbringung.....	80
Abbildung 4-9:	PCDD/F-Inventar des Flusses Kymioki und jährliche Frachten.....	83
Abbildung 4-10:	Deutsches Inventar für atmosphärische Emission thermisch gebildeter PCB.....	89
Abbildung 4-11:	Austausch und Pfade des PCB-Transfers zwischen den verschiedenen Umweltkompartimenten	95
Abbildung 5-1:	Rindfleischproben aus der BÜp-Studie mit Überschreitungen des nominellen EU-Höchstgehalts	109
Abbildung 5-2:	TEQ-Belastung von Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung in Abhängigkeit vom Schlachtalter.....	111
Abbildung 5-3:	Zunahme des prozentualen Anteils der dl-PCB am Gesamt-TEQ in der Wirkungskette „Boden – Futterpflanze – Lebensmittel“	112
Abbildung 5-4:	PCB-TEQ-Gehalte in Aufwuchs und Boden, die bei Rindfleisch aus extensiver Haltung zur Höchstgehaltsüberschreitung führen (3% Bodenanteil im Futter)	114
Abbildung 5-5:	PCB-TEQ-Gehalte in Aufwuchs und Boden, die bei Rindfleisch aus extensiver Haltung zur Höchstgehaltsüberschreitung führen (6% Bodenanteil im Futter)	115
Abbildung 5-6:	PCB-TEQ- und PCDD/F-TEQ-Gehalte von Rindern einer Mutterkuhhaltung in Baden-Württemberg mit Höchstgehaltsüberschreitung.....	117
Abbildung 5-7:	TEQ-Gehalte von Rindern einer Herde mit Höchstgehaltsüberschreitung in Abhängigkeit vom Alter.....	118
Abbildung 5-8:	PCB-TEQ-Gehalte in Aufwuchs in einer Studie in Nordrhein-Westfalen.....	123

Abbildung 5-9:	dl-PCB- und PCDD/F-TEQ in Futterproben belasteter Herden in Hessen	124
Abbildung 5-10:	PCB-TEQ in Weidelgräsern um Schredder-Anlagen in Bayern	126
Abbildung 5-11:	dl-PCB-TEQ Gehalte in Böden von Flussauen in drei Bundesländern	128
Abbildung 5-12:	PCB und PCDD/F Expositionspfade und -quellen für extensiv gehaltene Rinder und Schafe	132
Abbildung 5-13:	TEQ-Belastung (Median) von Eiern aus Auslaufhaltung in Baden-Württemberg differenziert nach Betriebsgröße	139
Abbildung 5-14:	Freilandhaltung: Abhängigkeit der Aufenthaltsdauer im Freien von der Herdengröße	142
Abbildung 5-15:	PCB- und PCDD/F-Expositionspfade und -Quellen für Legehennen bzw. Eier.....	147
Abbildung 5-16:	PCDD/F-PCB TEQ-Gehalt (pg/g Fett) in Fleisch und Leber vom Wild	154
Abbildung 5-17:	Vergleich des TEQ in Fichtennadeln, Rehleber und der organischen Waldbodenaufgabe für 9 untersuchte Regionen in Deutschland.....	157
Abbildung 6-1:	PCDD/F- und dl-PCB-TEQ in Fischen, Krebs- und Weichtieren gruppiert nach dem Fettgehalt.....	161
Abbildung 6-2:	PCDD/F-PCB-TEQ in fettreichen Fischen in Abhängigkeit vom Fanggebiet.....	161
Abbildung 6-3:	Mittlere PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte im Heringsmuskel in Abhängigkeit von Fanggebieten in der Nordsee und Ostsee	162
Abbildung 6-4:	PCDD/F-, PCB- und Gesamt-TEQ in Heringen und Sprotten aus der Ostsee.....	163
Abbildung 6-5:	Fangplätze der untersuchten Nordsee-Makrelen.....	164
Abbildung 6-6:	PCDD/F- und dl-PCB-Kontaminationen von Brassen aus verschiedenen Fangstellen in deutschen Flüssen	168
Abbildung 6-7:	Zeitliche Abnahme der PCB-Konzentration in Aal in der Mosel	169
Abbildung 6-8:	Zeitlicher Verlauf der dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte im Muskelfleisch von Brassen an drei Untersuchungsstellen der Elbe.....	169
Abbildung 6-9:	Zeitlicher Verlauf der dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte in Muskelfleisch von Brassen an vier Untersuchungsstellen des Rheins.....	170
Abbildung 6-10:	Indikator-PCB-Gehalte in Bachforellen an verschiedenen Probenahmestellen der Ammer.....	176
Abbildung 9-1:	PCB in Farben im Vergleich zu industriellen Mustern	192
Abbildung 9-2:	PCB in Fugenmassen im Vergleich zu technischen Mischungen.....	193

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	EU-Höchstgehalte und EU-Auslösewerte für Dioxine und dioxinähnliche PCB in ausgewählten Lebensmittelgruppen	34
Tabelle 3-2:	Toxizitätsequivalenzfaktoren (TEF) der PCDD und PCDF nach WHO (1998 und 2005) und NATO/CCMS (I-TEF)	39
Tabelle 3-3:	WHO-TEF der dl-PCB (1998 und 2005)	39
Tabelle 4-1:	Abschätzung des PCB-Gesamtgebrauchs in Kleinkondensatoren in West-Deutschland	46
Tabelle 4-2:	Einsatzgebiete von PCB	47
Tabelle 4-3:	Mittlere PCB6-Gehalte in Düngemitteln	61
Tabelle 4-4:	Vorläufige statistische Kenngrößen für PCDD/F, dl-PCB und PCB6 von Oberböden und Wald (Oberboden/Auflage) in Deutschland	66
Tabelle 4-5:	PCDD/F-Konzentrationen in Böden in verschiedenen Gebietstypen Baden-Württembergs.....	66
Tabelle 4-6:	Dioxineintrag in die Umwelt in den 1980er Jahren in der Bundesrepublik Deutschland	69
Tabelle 4-7:	Sedimentreservoirie der Elbe und die durch die historische Magnesiumproduktion und Organochlorproduktionen belasteten weiteren Sedimentreservoirie.....	86
Tabelle 5-1:	EU-weite Höchstgehalte in Futtermitteln (Auszug).....	101
Tabelle 5-2:	Maßnahmen- und Prüfwerte der BBodSchV (1999) für den Wirkungspfad Boden - Mensch.....	103
Tabelle 5-3:	Maßnahmenwert der BBodSchV (1999) für den Wirkungspfad Boden - Nutzpflanze (Grünland)	103
Tabelle 5-4:	Indikator-PCB-Vorsorgewerte der BBodSchV (1999).....	104
Tabelle 5-5:	Bodenrichtwerte und Maßnahmen für PCDD/F nach B/L-AG Dioxine (1992).....	104
Tabelle 5-6:	Rinderhaltungsformen und erwartete PCB und PCDD/F Exposition	106
Tabelle 5-7:	Überschreitungen der Auslösewerte und Höchstgehalte in Muskelfleisch von Rindern aus Mutterkuhhaltung	110
Tabelle 5-8:	Vorläufige statistische Kenngrößen für PCDD/F, dl-PCB und PCB6 von Oberböden und Wald (Oberboden/Auflage) in Deutschland	120
Tabelle 5-9:	PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Futterproben (Gras, Heu, Silage) aus dem Dioxin-Referenzmessprogramm aus Baden-Württemberg.....	121
Tabelle 5-10:	Hintergrundgehalte für PCB in Gartenböden in Nordrhein-Westfalen.....	144
Tabelle 5-11:	Vergleich zwischen ökologischen und konventionellen Haltungsbedingungen für Schweine, die zu unterschiedlicher Exposition gegenüber Umweltkontaminanten führen können.....	153

Tabelle 5-12:	Gehalte an PCDD/F und dl-PCB in Wild in Marktüberwachungsproben aus Bayern 2011	155
Tabelle 6-1:	PCDD/F und dl-PCB in Makrelen aus der Nordsee.....	164
Tabelle 6-2:	Summe der PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte und Indikator-PCB in Dorschleber aus Ostsee und Atlantik	166
Tabelle 6-3:	PCDD/F, dl-PCB und ndl-PCB im braunen/weißen Körperfleisch von Wollhandkrabben aus verschiedenen holländischen Oberflächengewässern	172
Tabelle 8-1:	PCDD/F/PCB, PBDD/PBDF/PBB, PXDD/PXDF/PXB in analysierten Lebensmitteln in Großbritannien	184
Tabelle 9-1:	PCB-Leitkongenere in kommerziellen Mischungen und bei thermischer Bildung.....	195

Abkürzungen

µg	Mikrogramm
2,4,5-T	2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure
2,4-D	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
AbfBodZV	Abfall- und Bodenschutz-Zuständigkeitsverordnung
B/L-AG DIOXINE	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft DIOXINE
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BImSchV	Bundes-Immissions-Schutz-Verordnung
BMELV	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (seit Dezember 2013 BMEL)
BMU	Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (bis Dezember 2013)
BMUB	Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (seit Dezember 2013)
BÜp	Bundesweiter Überwachungsplan
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
CLRTAP	UN-Konvention über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung
CNP	Chlornitrophen
COR	Carry-Over Rate
CVUA Freiburg	Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg
dl-PCB	Dioxinähnliche (dioxin-like) Polychlorierte Biphenyle
EDC	Ethylendichlorid
EFSA	European Food Safety Authority
EPS	Expandiertes Polystyrol
ha	Hektar
HBCDD	Hexabromcyclododecan
HCB	Hexachlorbenzol
HCBD	Hexachlorbutadien
HpCDD	Heptachlordibenzo-p-dioxin
HpCDF	Heptachlordibenzofuran
HxCB	Hexachlorbiphenyl
HxCDD	Hexachlordibenzo-p-dioxin
HxCDF	Hexachlordibenzofuran
IKSMS	Internationale Kommission zum Schutz der Mosel und der Saar
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
KAT	Verein für kontrollierte alternative Tierhaltungsformen e.V.
kg	Kilogramm
KG	Körpergewicht
km	Kilometer
LALLF	Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
LAVES	Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
m ²	Quadratmeter

m ³	Kubikmeter
mg	Milligramm
ndl-PCB	Nicht dioxinähnliche (non dioxin-like) polychlorierte Biphenyle
ng	Nanogramm
OCDD	Oktachlordibenzo-p-dioxin
OCDF	Oktachlordibenzofuran
OCS	Oktachlorstyrol
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBDD	Polybromierte Dibenzo-p-dioxine
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PBDF	Polybromierte Dibenzofurane
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCBz	Polychlorierte Benzole
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCN	Polychlorierte Naphthaline
PCNB	Pentachlornitrobenzol
PCP	Pentachlorphenol
PeCB	Pentachlorbiphenyl
PeCBz	Pentachlorbenzol
PeCDD	Pentachlordibenzo-p-dioxin
PeCDF	Pentachlordibenzofuran
pg	Picogramm
POPs	Persistent Organic Pollutants; Persistente organische Schadstoffe
PVC	Polyvinylchlorid
t	Tonnen
TCDD	Tetrachlordibenzo-p-dioxin
TCDF	Tetrachlordibenzofuran
TDI	Tolerable Daily Intake
TeCB	Tetrachlorbiphenyl
TEF	Toxizitätsäquivalentfaktor
TEQ	Toxizitätsequivalent
TJ	Terajoule
TM	Trockenmasse
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt
UPB	Umweltprobenbank des Bundes
UQN	Umweltqualitätsnormen
VCM	Vinylchloridmonomer
WHO	Weltgesundheitsorganisation
XPS	Extrudiertes Polystyrol
ZnO	Zinkoxid

1 Zusammenfassung

Polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) und Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind persistente, bioakkumulierende und gesundheitsschädliche Verbindungen. Der Mensch nimmt PCDD/F und PCB im Wesentlichen über fetthaltige, vom Tier stammende Lebensmittel wie Fleisch, Milchprodukte und Eier sowie Fischereierzeugnisse auf. Ein Teil der Bevölkerung überschreitet mit der Nahrungsaufnahme sowohl die tolerierbare tägliche Aufnahme (TDI Tolerable Daily Intake) von 2 pg TEQ/kg Körpergewicht (KG) und Tag für die Summe aus PCDD/F und dioxinähnlichen (dl-)PCB, wie auch den TDI für Gesamt-PCB von 20 ng/kg KG und Tag (BfR 2010). In den letzten Jahren wurde in Deutschland das Lebensmittelmonitoring von dioxinähnlichen (dl-)PCB und auch nicht-dioxinähnlichen (ndl-)PCB intensiviert, da 2006 EU-Höchstgehalte für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB und 2011 EU-Höchstgehalte für die Summe aus den sechs ndl-PCB-Kongeneren in Lebensmitteln festgelegt wurden. Darüber hinaus war 2011 für Labore eine Meldepflicht bei Überschreitungen des EU-Höchstgehalts bei Lebensmitteln und Futtermitteln eingeführt worden. In diesem Rahmen wurde vermehrt festgestellt, dass besonders Nutztiere aus extensiver Haltung (Rind, Schaf, Legehennen) bzw. die von ihnen gewonnenen Lebensmittel auch ohne spezifische Futtermittelbelastung zum Teil die EU-Höchstgehalte für die Summe von Dioxinen und dl-PCB (PCDD/F-PCB-TEQ) überschreiten und dass diese Belastungen zum großen Teil aus der Umwelt stammen. Dabei wird der Großteil der Höchstgehalt-überschreitungen von den dl-PCB verursacht. So stammte zum Beispiel bei der 2011 im Rahmen des Bundesweiten Überwachungsplans (BÜp) durchgeführten Untersuchung von Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung bei mehr als 90% der TEQ-Höchstgehaltsüberschreitungen der Hauptanteil des TEQ von den dl-PCB. Jedoch sind für die Überschreitung der EU-Höchstgehalte für Hühnereier aus Freilaufhaltung auch die PCDD/F-Belastungen relevant.

In diesem F&E-Bericht sind Informationen zur PCDD/F- und PCB-Belastung der wichtigsten, Nutztiere (Rind, Schaf, Legehenne, Fisch und Wild) und der von ihnen gewonnenen Lebensmittel zusammengestellt. Die prioritären PCDD/F- und PCB-Expositionsquellen in der Umwelt einschließlich Senken und Reservoirs werden benannt. Die Remobilisierungsmechanismen für Senken und Reservoirs werden beschrieben und ihre Relevanz wird diskutiert. Unterschiede und Gemeinsamkeiten von PCDD/F und PCB werden kurz dargestellt, insbesondere in Bezug auf die Quellensituation, dem Verhalten in der Umwelt und der Exposition von Nutztieren. Für die wichtigsten, von Höchstgehalts-überschreitungen betroffenen Nutztierarten werden mögliche Managementmaßnahmen für die Reduktion von PCDD/F und PCB benannt. Zu den einzelnen Themenbereichen werden jeweils Forschungsbedarf und Handlungsbedarf formuliert und in einem ausführlichen Anhang detailliert zusammengestellt.

PCDD/F und PCB gelangten und gelangen über atmosphärische Deposition in Böden und auf die Oberflächen von Pflanzen. Bei Weidetieren kommt zur Aufnahme von PCDD/F und PCB über kontaminierten Boden noch die Exposition über Grasaufwuchs hinzu. Bisher war nicht genau verstanden, in welchem Maße diese Expositionspfade zur Belastung von tierischen Lebensmitteln beitragen. Frühere Untersuchungen von Hühnereiern, Rind und Schaf deuteten darauf hin, dass bei naturnaher Haltung für manche Nutztiere die Belastungen in der Umwelt zu einem relevanten Teil so hoch liegen, dass eine sichere Lebensmittelproduktion nicht gewährleistet ist. Es wurde vermutet, dass selbst Belastungen des Bodens und der Vegetation, die bisher als unbedenklich eingestuft wurden, zu Gehalten an PCDD/F und PCB im Fleisch (oder Ei) führen, die in Höhe des EU-Höchstgehaltes oder darüber liegen. Bisher waren jedoch für die einzelnen Nutztiere die kritischen Bodengehalte oder Futtergehalte, bei denen die EU-

Höchstgehalte in Fleisch oder anderen tierischen Produkten erreicht werden, noch nicht ermittelt worden.

Für eine Aufklärung der Ursachen von Höchstgehaltsüberschreitungen in Nutztieren war es notwendig, die kritische tägliche Dioxin-/PCB-Gesamtaufnahme abzuschätzen, bei der ein Nutztier oder Nutztierprodukt (z.B. Ei, Milch) die EU-Höchstgehalte überschreitet. Daraus konnten dann die PCDD/F- und PCB-Gehalte im Boden und Futter abgeleitet werden, die für die jeweiligen Nutztiere oder Produkte zu einer Überschreitung der EU-Höchstgehalte führen.

Nutztiere, die bei der Nahrungsaufnahme intensiven Kontakt mit dem Boden haben, z.B. extensiv gehaltene Schafe, Rinder und Hühner, nehmen mit der Nahrung zum Teil relevante Mengen Boden und damit die im Boden vorhandenen PCDD/F und PCB auf. Das Tier nimmt hauptsächlich über zwei Wege die an Bodenpartikel gebundenen Schadstoffe auf:

- direkt über die Aufnahme kontaminierten Bodens
oder
- über die am Futter anhaftenden erdigen Verunreinigungen.

Dabei können PCDD/F und PCB im Boden zum bestimmenden Kontaminationsfaktor von Nutztieren werden.

Dieses F&E-Projekt führte zu einem besseren Verständnis der Ursachen von Höchstgehaltsüberschreitungen in Lebensmitteln. Für die wichtigsten Nutztiere konnte gezeigt werden, bei welchen PCDD/F- und PCB-Belastungen in Boden und Futter/Aufwuchs die EU-Höchstgehalte für tierische Lebensmittel überschritten werden. Die durch dieses F&E-Projekt gewonnenen Erkenntnisse können dazu beitragen, geeignete Managementmaßnahmen zu entwickeln bzw. zu optimieren, um die Belastung von Lebensmitteln mit PCDD/F und PCB zu reduzieren.

PCDD/F- und PCB-Belastungssituation von Nutztieren

PCB- und PCDD/F-Belastung von Rindfleisch aus der Mutterkuhhaltung

PCDD/F und PCB werden primär über das Futter und zum Teil über den Boden vom Rind aufgenommen. dl-PCB werden bei gleichen Boden- bzw. Futter-Gehalten deutlich stärker im Fleisch angereichert als PCDD/F. Das bedeutet, dass kritische TEQ-Gehalte in Futter und Böden, die zu EU-Höchstgehaltsüberschreitungen im Fleisch führen, für dl-PCB deutlich niedriger liegen als für PCDD/F. Somit muss in besonderem Maß auf den PCB-Eintrag und speziell auf dl-PCB-Gehalte in Futter und Böden geachtet werden.

Extensiv gehaltene Fleischrinder, insbesondere aus Mutterkuhhaltungen, zeichnen sich durch eine stärkere Grünlandnutzung aus. Sie leben vorwiegend im Freien und sind einem anderen Fütterungsregime (Aufwuchs mit teilweiser Aufnahme von Boden) ausgesetzt als Mastrinder aus intensiver Stallhaltung. Mastrinder in Stallhaltung erhalten überwiegend Maissilage und Kraftfutter, welche in der Regel niedriger belastet sind und denen weniger Bodenpartikel anhaften.

Die Ursachen für die Belastung von Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung sind:

- Bei extensiver Haltung erfolgt ein dl-PCB-Eintrag über das Futter, das zum großen Teil aus Aufwuchs besteht. Grasaufwuchs ist besonders durch atmosphärische Deposition belastet.
- dl-PCB und PCDD/F gelangen über belasteten Boden ins Tier, sowohl über Bodenpartikel, die dem Futter anhaften wie auch über Boden, der beim Grasens direkt aufgenommen wird.
- Sowohl lokale als auch regionale Punktquellen können zu einer Exposition von Herden führen. Historische Einträge können erhöhte PCDD/F- und dl-PCB-Konzentrationen im Boden verursacht haben.

- In der Mutterkuhhaltung nimmt das Kalb, insbesondere in den ersten Lebensmonaten, vermehrt dl-PCB über die Muttermilch auf. Die Nachkommen (Kalb bzw. Fleischrind) können die dl-PCB-Körperlast nicht über die Abgabe von Milch eliminieren. Daher werden im Fleisch dieser Nachkommen höhere PCB-Gehalte gefunden als im Fleisch der Mutterkühe.

Kritische Gehalte in Futter und Boden:

Berechnungen, Carry-Over- und Halbwertszeit-Betrachtungen von dl-PCB für das Fleischrind (Carry-Over von 50%; $t_{1/2}$ ca. 200 Tage) zeigen, dass der EU-Höchstgehalt für die Summe von PCDD/F und dl-PCB in Rindfleisch in Höhe von 4 pg WHO-TEQ/g Fett erreicht wird, wenn das Tier täglich insgesamt etwa 2 ng WHO-PCB-TEQ über alle Quellen aufnimmt.

Futter: Bei einer angenommenen, moderaten Aufnahme von 10 kg Futter (Trockenmasse TM)/Tag würde die Gesamtaufnahme 2 ng WHO-PCB-TEQ bei einem Gehalt von 0,2 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM im Futter (ohne Bodenanteil) schon erreicht werden. Ein dl-PCB-Gehalt im Aufwuchs (ohne Bodenanteil) von ca. 0,2 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM kann somit beim Fleischrind aus Mutterkuhhaltung zur Überschreitung des EU-Höchstgehalts für Rindfleisch von 4 pg WHO-TEQ/g Fett führen. Der kritische Futtergehalt von 0,2 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM liegt nur 2- bis 3-fach über der PCB-Belastung von Aufwuchs aus ländlichen Gebieten. Der aktuelle EU-Höchstgehalt für pflanzliches Futter für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB liegt bei 1,25 ng WHO-TEQ/kg 88% TM. Der EU-Höchstgehalt für die Summe von Dioxinen und dl-PCB (WHO-TEQ) in Fleisch kann daher bereits durch die Aufnahme von Futter überschritten werden, das deutlich unter dem EU-Höchstgehalt für pflanzliche Futtermittel liegt.

Boden: Beim Grasens wird auch immer Boden mit aufgenommen. Der aufgenommene Anteil an Boden hängt vom Zustand der Weide, von der Besatzdichte sowie dem Weideverhalten des Rindes ab und kann 1 bis 10% betragen. Bei einer mäßigen Aufnahme von 3% Boden und einem moderaten dl-PCB-Gehalt im Aufwuchs von 0,1 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM, wie er selbst in ländlichen Gebieten mit niedrigeren Siedlungsdichten im Aufwuchs gefunden werden kann, wäre ein dl-PCB-Gehalt von 3,3 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM im Boden ausreichend, die obengenannte tägliche Zufuhr von 2 ng dl-PCB WHO-PCB-TEQ zu erreichen (Abbildung 5-4).

Futter & Boden: Böden mit leicht erhöhten dl-PCB-Gehalten von ca. 1,75 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM können in Kombination mit einem dl-PCB-Gehalt im Aufwuchs von ca. 0,15 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM zu einer Überschreitung des EU-Höchstgehalts im Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung führen (Abbildung 5-4). Durch die vermehrte Aufnahme von dl-PCB über die Milch des Muttertieres können Kälber, bei langer Säugedauer und kurzem Zeitraum zwischen Absetzen und Schlachtung, auch bei noch geringeren dl-PCB-Gehalten im Futter und Boden die EU-Höchstgehalte im Fleisch erreichen (Abbildung 5-4). Die dl-PCB-Hintergrundgehalte im Aufwuchs im ländlichen Raum (ca. 0,06 ng PCB-TEQ/kg 88% TM) liegen um einen Faktor von 2 bis 3 unter den kritischen Gehalten für eine Mutterkuhhaltung. Hintergrundgehalte von Grünland-Oberböden (ca. 0,3 ng PCB-TEQ/kg TM) sind um einen Faktor von ca. 8 unterhalb der kritischen dl-PCB-Gehalte für Nachkommen aus der Mutterkuhhaltung. Somit bedarf es einer Belastung des Bodens und/oder einer Quelle für die Belastung des Aufwuchses oder einer spezifischen Punktquelle, um bei Mutterkuhhaltung die EU-Höchstgehalte für Fleisch zu überschreiten.

Die Mutterkuhhaltung sollte entsprechend der guten landwirtschaftlichen Praxis auf Flächen beschränkt werden, die keine erhöhten dl-PCB-Gehalte im Aufwuchs ($< 0,15$ ng WHO-PCB-TEQ/kg TM) und Boden ($< 1,75$ ng WHO-PCB-TEQ/kg TM) aufweisen. Für Risikoflächen mit erhöhter Belastung der Böden und des Futters bedarf es einer Untersuchung der Einzelsituation. Je nach den Ergebnissen der Einzelfallbetrachtung sollten geeignete Weidemanagementmaßnahmen getroffen werden.

PCB- und PCDD/F-Belastung von Schafen

Für Schafe gilt im Prinzip dasselbe wie für die Mutterkuhhaltung. Die kritischen Gehalte in Boden und Aufwuchs liegen in derselben Größenordnung. Da nur 7% der Schafe über den EU-Höchstgehalten für Fleisch lagen, könnten die kritischen Gehalte im Boden und Aufwuchs etwas höher liegen als für Nachkommen aus Mutterkuhhaltung. Ein möglicher Grund für die geringeren Gehalte im Schaffleisch ist die stärkere Akkumulation von PCDD/F und dl-PCB in der Schafleber. Vor der Änderung der EU-Höchstgehalte für Leber von an Land lebenden Tieren im Jahr 2013 lagen Schaflebern zu über 90% über den EU-Höchstgehalten und das Bundesinstitut für Risikobewertung warnte vor dem Verzehr. Nach der Änderung der EU-Höchstgehalte überschreiten nur noch etwa 10% der Schaflebern die Höchstgehalte.

PCB- und PCDD/F-Belastung von Legehennen und Eiern

Hühner bzw. Legehennen sind besonders sensible Bioindikatoren bei Exposition gegenüber dl-PCB aber auch PCDD/F. Schon bei einem PCDD/F-Gehalt im Futter von 0,4 ng TEQ/kg TM und damit etwa 50% des EU-Futtermittel-Höchstgehalts (0,75 ng PCDD/F-TEQ/kg 88% TM) wird der EU-Höchstgehalt für PCDD/F im Ei überschritten. Auch nehmen Hühner in Bezug auf ihr Körpergewicht und den Fett-Output im Lebensmittel (Ei) mehr Boden als andere Nutztiere auf.

Das CVUA Freiburg berichtete 2006, dass die Mediane der vermarkteten Eier insgesamt eine abnehmende Tendenz aufwiesen und sich, unabhängig von der Haltungsform, ganz überwiegend auf einem niederen Niveau befanden. 2012 wurden durch die Meldepflicht vermehrt Freiland-Eier mit einer TEQ-Belastung oberhalb des gesetzlichen Höchstgehalts bekannt. Die Anzahl der über den EU-Höchstgehalten liegenden Fälle war jedoch nur ein sehr geringer Anteil (<1%) aller gemessenen alternativen Legehennenhaltungen. Diese Messungen waren damit im Einklang mit der nationalen Stuserhebung des BMELV von 2009, in der für alle vier untersuchten Haltungsformen (Käfighaltung, Biohaltung, Freilandhaltung und Bodenhaltung) Medianwerte für dl-PCB und PCDD/F bestimmt wurden, die mehr als den Faktor 10 unter den EU-Höchstgehalten lagen.

Die durchschnittliche Belastung hängt jedoch stark von der Größe der Betriebe ab. Je kleiner die Betriebe sind, desto höher sind im Durchschnitt sowohl die PCDD/F-TEQ- als auch die PCB-TEQ-Gehalte im Ei. Der wichtigste Grund für die erhöhte Sensibilität von kleinen Hühnerhaltungen (< 500 Hennen) ist die vergleichsweise lange durchschnittliche Aufenthaltsdauer dieser Hühner im Freilauf (40% und mehr), während in Betrieben mit mehr als 10.000 Hennen die Tiere weniger als 10% der Zeit im Freilauf verbringen. Durch die längere Zeit im Freilauf verbringen die Hühner in kleineren Haltungen durchschnittlich mehr Zeit mit Picken und Scharren im Boden. Hühner in Freilandhaltung mit langen Auslaufzeiten nehmen täglich ca. 12 bis 36 g Boden auf. Bei einer Carry-Over Rate von 40% für die TEQ-relevanten PCDD/F-Kongenere errechnet sich ein kritischer Bodengehalt von ca. 2 bis 5 ng TEQ/kg TM. Bei Kleinsthaltungen werden bei diesen Bodengehalten EU-Höchstgehaltsüberschreitungen im Ei gefunden, was diese Berechnung bestätigt. Die für Hühner-Kleinhaltungen kritischen Bodengehalte liegen nur das 2- bis 5-Fache über den PCDD/F-Hintergrundgehalten der Böden in Deutschland. Die TEQ-relevanten PCB-Kongenere haben einen höheren Carry-Over (ca. 50%) als die PCDD/F und haben deshalb ähnliche oder sogar noch niedrigere kritische Gehalte im Boden (ca. 2 ng PCB-TEQ/kg TM). Auch dies wurde bisher in ersten realen Datensätzen bestätigt. Auch dieser Bodengehalt liegt nur ca. das 4-Fache über den Hintergrundgehalten in Böden von Grünland. In unbelasteten Regionen liegt deshalb der größte Anteil der Eier, auch aus Kleinstbetrieben mit Freilandhaltung, unterhalb der EU-Höchstgehalte für PCDD/F und für PCB. Jedoch liegt in industriell beeinflussten Gebieten ein großer Teil der Kleinstbetriebe über dem EU-Höchstgehalt. Zusätzlich können aber auch Eier aus Betrieben in unbelasteten Regionen durch lokale Punktquellen belastet sein (z.B. mit PCB-Farbe gestrichene Silos, Ställe oder Dächer) und dadurch die EU-Höchstgehalte für den PCDD/F-PCB-TEQ überschreiten. Bei Eiern aus größeren

Freilandhaltungen liegen die PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte üblicherweise in gleicher Höhe wie die aus Boden- und Käfig-Haltung.

PCB- und PCDD/F-Belastung von Schweinen

Die Schweinehaltung ist neben der Rinderhaltung der bedeutendste Zweig der Nutztierhaltung in der deutschen Landwirtschaft. Jährlich werden deutschlandweit ca. 250.000 Schweine auf Öko-Höfen gehalten, was weniger als 1% der gesamten Schweinehaltung entspricht.

Es ist noch kein Fall von belastetem Schweinefleisch aus ökologischer Haltung bekannt der durch die extensive Haltung bedingt gewesen wäre. Überschreitungen des EU-Höchstgehalts durch PCDD/F und/oder dl-PCB in Schweinefleisch sind bisher nur aus Futtermittelkontaminationen bzw. Futtermittelskandalen bekannt. Jedoch wurde bisher keine gesonderte Untersuchung von Schweinefleisch aus ökologischer Haltung durchgeführt. Hier besteht Forschungsbedarf. Bei einer Untersuchung sollte auch geklärt werden, bei welchen PCB- und PCDD/F-Gehalten im Boden Schweine in Freilandhaltung EU-Höchstgehalte für Fleisch erreichen.

PCB- und PCDD/F-Belastung von Wild

Die Lebern von Rehen und Damwild (Median 45,2 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett) und Wildschwein (Median 50,8 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett) zeigten sehr hohe Gehalte, die weit über dem für Rinder- oder Schaflebern bis 2011 geltenden EU-Höchstgehalt von 12 pg TEQ/g Fett lagen. Auch die Gehalte im Fleisch sind im Median höher als bei der Mutterkuhhaltung. Für Wildtiere gibt es jedoch keine PCDD/F- oder dl-PCB-Höchstgehalte.

Es ist bekannt, dass Rehe, ähnlich wie Schafe und Ziegen, die Gräser und Pflanzen sehr tief über dem Boden abfressen, was zu einer erhöhten Aufnahme von Bodenpartikeln führt. Deshalb kann beim Wild – ähnlich wie von Rind oder Schaf bekannt – der Boden neben dem Futter als ein relevanter PCDD/F- und PCB-Expositionspfad dienen. Dazu weisen Waldböden im Vergleich zu Ackerböden und Grünland einen erhöhten PCDD/F- und PCB-Gehalt auf. Besonders hoch ist der Gehalt in der oberen organischen Auflage. Dies ist wahrscheinlich der Grund für die zum Teil hohen Belastungen der Wildtiere. Aufgrund der relativ geringen Anzahl von vollständigen Datensätzen von Wild besteht ein gewisser Forschungsbedarf in Bezug auf PCB- und PCDD/F-Gehalte in unterschiedlichen Regionen.

PCDD/F- und PCB-Belastung von Fischereierzeugnissen

Die mittleren PCDD/F-Gehalte fast aller Speisefische auf dem deutschen Markt liegen weit unter dem EU-Höchstgehalt. Hoch mit PCDD/F und dl-PCB belastet und häufig über den EU-Höchstgehalten sind der Aal in vielen deutschen Flüssen und die Leber vom Ostseeadorsch. Beim Ostseehering liegen in den Gebieten östlich von Bornholm die mittleren PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte zum Großteil über dem EU-Höchstgehalt. Doch auch mittelfette Fische wie die Brasse sind in bestimmten Flüssen oder Flussabschnitten (z.B. Elbe, Ems, Mosel, Rhein, Ruhr, Rur, Saar, Weser) so stark mit dl-PCB und/oder PCDD/F belastet, dass sie nicht verkehrsfähig sind. Fischarten mit niedrigerem Fettgehalt (z.B. Zander und Hecht) haben dagegen meist dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte unterhalb des EU-Höchstgehalts. Das gilt selbst für die relativ stark belasteten Flüsse in Nordrhein-Westfalen. Bei Fischen haben die dl-PCB meist den größten Anteil an der PCDD/F-PCB-TEQ-Belastung.

In den meisten der untersuchten Flüsse hat die PCB- und PCDD/F-Belastung der Fische in den letzten Jahren abgenommen. Jedoch gibt es Flussabschnitte an denen sie konstant bleibt oder sogar zunimmt. In der Schweiz wurden in einer nationalen Fischstudie für zwei Flüsse aktuelle PCB-Quellen (Deponie und Stahlwerk) entdeckt, die ursächlich für die Höchstgehaltsüberschreitungen bei Fischen in diesen Flussabschnitten waren. Eine vergleichbare Studie gibt es bisher in Deutschland noch nicht.

Sedimente sind – neben Böden und Deponien – wichtige Senken und Reservoirs für persistente Schadstoffe wie PCDD/F und PCB. Belastete Sedimente sind die wichtigste Quelle für die PCDD/F- und PCB-Belastung von Fischen. Der F&E-Bericht gibt für deutsche Flüsse Informationen zu PCDD/F- und PCB-Quellen. Die größten PCDD/F- und PCB-Einträge in die Flüsse erfolgten zwischen den 1930er bis 1980er Jahren und stammen aus der Produktion oder Verwendung von Chlororganika (z.B. PCB oder PCP) oder von Chlor verwendenden Industrien wie z.B. der Magnesiumherstellung. Die belasteten Sedimente werden im Flussbett mit dem Wasser bis an die Flussmündungen weitertransportiert. Sedimente von Flüssen wie der Elbe oder dem Rhein müssen an den Mündungen bzw. den Häfen ausgebaggert und deponiert werden. Weniger stark belastete Sedimente der Elbe werden in die Nordsee verfrachtet. Der Verbleib und Schadstoff-Austrag der Elbe-Sedimente wird zurzeit mittels Monitoring-Maßnahmen überwacht.

Quellen und Eintragspfade der PCB und PCDD/F

In diesem Bericht werden erstmals die verfügbaren Informationen zu Quellen, Senken und Eintragspfaden von PCB, wie auch PCDD/F zusammengefasst und im Zusammenhang mit der Exposition von Nutztieren detailliert beschrieben.

Quellen und Eintragspfade der PCB

In Deutschland kamen ca. 85.000 t PCB sowohl als reine Produkte als auch in Mischungen mit anderen Stoffen in offenen und geschlossenen Systemen zur Anwendung. In geschlossenen Systemen dienten sie als Kühlflüssigkeiten in Transformatoren (Fluide), als Dielektrikum in Kondensatoren oder als Hydrauliköle. In offenen Systemen wurden PCB unter anderem als Weichmacher in Dichtungsmassen und in Farben/Beschichtungen, als Schmiermittel und als Flammschutzmittel von Kabeln und Deckenplatten eingesetzt.

30 bis 50% der PCB in geschlossenen Anwendungen wurden in der Vergangenheit nicht sachgerecht entsorgt. PCB gelangten zum Beispiel durch Leckagen und durch Deponierung in die Umwelt und belasten Böden und zum Teil Grund- und Grubenwasser. Der wichtigste Eintrag von dl-PCB in den Aufwuchs ist die atmosphärische Deposition. Nach Stand der Wissenschaft stammt der überwiegende Teil des heutigen atmosphärischen PCB-Eintrags aus Primäremissionen und nur ein geringer Teil aus Sekundäremissionen (Reemission aus Böden und Sedimenten). Als Quelle dienen hier heute primär die ehemals verbauten 20.000 t Fugenmassen und 5.000 t andere offene PCB-Anwendungen (vor allem Farbanstriche und Beschichtungen). Zu einem großen Teil (geschätzte 50-80%) sind diese noch in Gebäuden und Bauwerken enthalten und emittieren kontinuierlich PCB. Zur Dokumentation der Emission der PCB aus offenen Anwendungen wurde im Rahmen dieses F&E-Projekts eine detaillierte Studie erstellt (Anhang 1). In dieser Studie wurde die PCB-Emission durch Desorption aus Fugenmassen und anderen offenen Anwendungen in Gebäuden und Bauwerken auf 7 bis 12 t pro Jahr für Deutschland geschätzt. Die Größenordnung zeigt, dass diese Quellen für den Großteil der atmosphärischen PCB-Belastung verantwortlich sind. Die Emission von unbeabsichtigt gebildeten PCB aus Feuerungsanlagen und anderen thermischen Quellen wird im deutschen PCB-Inventar auf 220 kg/Jahr abgeschätzt. Die Emission der offenen Anwendungen ist im deutschen PCB-Emissionsinventar bisher nicht berücksichtigt. In Umweltmatrices (Boden, Luft und Gras) werden fast ausschließlich PCB-Kongenerenprofile industriell hergestellter PCB gefunden. Dies belegt die Dominanz der industriell hergestellten PCB als Quelle von Emissionen und die geringe Relevanz der thermisch unabsichtlich gebildeten PCB.

Die Quellen der PCB können in lokale Punktquellen, regionale Punktquellen und überregionale Quellen unterteilt werden. Die PCB-Quellen haben in unterschiedlichem Ausmaß Einfluss auf die Expositionspfade Boden und – z.B. über atmosphärische Deposition - Aufwuchs/Futter.

Manche der lokalen Quellen (wie Farbanstriche in Silos oder Ställen) können zusätzlich zu einer direkten Exposition der Rinder führen.

In einigen Fällen wurden bei festgestellten PCB-Belastungen von Rind, Schaf oder auch bei der Belastung von Eiern die Quellen ermittelt. Ein großer Teil der Belastungen war auf die im Folgenden gelisteten Quellen zurückzuführen.

Lokale Punktquellen auf Höfen und im Gelände:

- Farbanstriche (Silo, Betonböden, Holz, Metallkonstruktionen, Asbestdächer) und Fugendichtungen (Bauwerke)
- Ausbringung belasteter Klärschlämme in den 1960er bis 1980er Jahren
- Verbringung von belasteten Baggergut-Sedimenten
- PCB-kontaminierter Bauschutt
- Unsachgemäßer Umgang mit Altölen und Leckagen von technischem (landwirtschaftlichem) Gerät
- PCB in Asphalt (aus Straßenmarkierfarbe oder belastete Fluxöle)
- Kondensatoren in Leuchtstoffröhren

Regionale und überregionale Quellen:

- Überschwemmungsgebiete von industriell-gewerblich geprägten Flüssen
- Industriegebiete mit einer Reihe von regionalen PCB-Quellen und Bergbauregionen
- Diffuse Emissionen aus der umweltoffenen PCB-Anwendung in/aus Ballungsgebieten, Siedlungen, Industrieanlagen und Bauwerken mit offenen PCB-Anwendungen (einschließlich Emissionen bei der Sanierung). Durch atmosphärische Deposition der PCB können in dicht besiedelten oder industriell geprägten Regionen schon allein durch den atmosphärischen PCB-Eintrag die dl-PCB-Gehalte im Aufwuchs erreicht werden (ca. 0,15 ng PCB-TEQ/kg 88% TM), die für Nachkommen aus Mutterkuhhaltung bei langer Säugezeit zu EU-Höchstgehaltsüberschreitungen im Fleisch führen können
- Ehemalige PCB-Anwender und PCB-Produzenten und (ehemalige) Entsorger (einschließlich Schrottplätze)
- Schredderanlagen, Stahlwerke, Sekundärmetallindustrien
- Straßen (Straßenmarkierungen und möglicherweise Recycling von Bauschutt)
- Ehemalige Militärgelände
- Deponien und weitere Altlasten

Für die oben aufgelisteten Quellen muss für den jeweiligen Einzelfall untersucht werden, in welchem Maß die jeweilige Quelle/Anlage zu einer Kontamination der Umwelt führt bzw. geführt hat und welche räumliche Dimension die Kontamination besitzt.

Quellen und Eintragspfade für PCDD/F

In Deutschland wurden über die letzten 150 Jahre mehrere 100 kg TEQ an PCDD/F in die Umwelt eingebracht, wobei die größten Einträge in den 1960er bis 1980er Jahren erfolgten. Diese sind heute in den Senken/Reservoirböden (einschließlich Deponien und Altlasten) und Sedimenten gespeichert. Die PCDD/F- und PCB-Belastung ist in Böden und Sedimenten ubiquitär. Dabei gibt es, je nach historischer Immissionssituation in die Böden (z.B. industrielle Punktquellen, Überschwemmungsgebiete, Ballungszentren, Eintrag über Klärschlamm, besondere Altlastensituation), unterschiedliche Kontaminationsgrade der Böden, die von weniger als

0,5 ng TEQ/kg TM (unterer Bereich der Hintergrundbelastung) bis zu mehreren Millionen ng TEQ/kg TM reichen.

Die heutige atmosphärische Emission von PCDD/F wird für Deutschland auf ca. 68 g TEQ/Jahr abgeschätzt. Diese Emissionsmenge ist für die Belastung der Umwelt von geringer Relevanz, da sie im Promille-Bereich der gespeicherten PCDD/F-Belastung der Böden liegt und damit zum einen wenig zum Gesamtdioxininventar beiträgt und zum anderen zu keiner nennenswerten Luftbelastung führt. Auch die Re-Emission/Sekundäremission aus den Böden und Reservoiren in die Luft scheint gering und deutlich unterhalb der aktuellen Primäremission zu liegen. Dies wird durch den Jahresgang der atmosphärischen PCDD/F-Konzentration gezeigt: PCDD/F-Konzentrationen in der Luft sind im Winter höher als im Sommer. Bei einer Desorption aus Böden und anderen Reservoiren würde jedoch eine höhere atmosphärische Belastung in den warmen Sommermonaten erwartet.

Somit hat die aktuelle atmosphärische Deposition für die Exposition von Nutztieren mit wenigen Ausnahmen (z.B. Großbränden; möglicherweise die Verwendung von Kupfersalzen in Kleinf Feuerungsanlagen) keine nennenswerte Relevanz für die Exposition von Nutztieren.

Folglich sind für die PCDD/F-Exposition von extensiv gehaltenen Nutztieren heute vor allem die PCDD/F Reservoire in Böden relevant. Zusätzlich können für alle Nutztiere Futtermittel und Einstreu zu PCDD/F-Belastungen führen.

Für die Belastung von Hühnereiern zeigen Expositionsabschätzungen, dass Eier aus extensiver Haltung in kleinen Beständen (< 500 Tiere) bei sehr niedrigen PCDD/F-Gehalten im Boden (ab etwa 3 ng TEQ/kg TM) die EU-Höchstgehalte überschreiten können. Diese Bodenbelastung ist für PCDD/F nur etwa um den Faktor 3 höher als der Hintergrundgehalt. Durch diese niedrigen kritischen PCDD/F-Gehalte dürfte ein großer Teil der durch PCDD/F historisch auch nur leicht belasteten Böden zu einer Überschreitung der EU-Höchstgehalte in Eiern aus kleinen Freiland-Haltungen führen, obwohl die Bodengehalte weit unterhalb der Maßnahmenwerte der BBodSchV und unterhalb der Bodenrichtwerte der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft DIOXINE (1992) liegen. Bei extensiv gehaltenen Rindern liegen kritische PCDD/F-Bodengehalte höher. Für Milchkühe wurden diese abhängig von der Bodenaufnahme (3 bis 10%) auf 17 bis 5,3 ng TEQ/kg TM abgeschätzt.

Die prioritäre Quellen der PCDD/F-Bodenbelastungen können in lokale Punktquellen und regionale/überregionale Quellen unterteilt werden.

Lokale Punktquellen auf Höfen und im Gelände:

- Thermische Quellen. Hierzu zählen Feuerstellen aber auch Hausbrand und die (historische) Ausbringung von Aschen
- Pentachlorphenol-Anstriche von Holz
- Eintrag über (ehemals) belastete Pestizide
- Rückstände von Desinfizierungsmaßnahmen

PCDD/F- und PCB-Quellen mit regionalem Charakter:

- Industrielle Anlagen mit (historischer) PCDD/F-Emission (z.B. Stahlwerke, Sekundärmetallschmelzen, Kabelverschmelzungsanlagen, Müllverbrennungsanlagen)
- Altlasten der Chlor- und Chlororganik-Produktion
- Umgebung von Betrieben mit früherer PCP-Verwendung (Holz und Leder verarbeitende Betriebe)
- Historische Aufbringung belasteter Klärschlämme (vor allem in den 1960er bis 1980er Jahre). Auch Areale mit Sedimentauftragung und ehemalige Rieselfelder

- Überflutungsflächen industriell geprägter Flüsse
- Böden in industriell geprägten Gebieten und städtische Böden

Die Schlüsselfrage ist, welche einzelnen Emittenten bis zu welcher Entfernung einen PCDD/F- (und PCB-)Gehalt in Böden verursacht haben, welche die kritischen Gehalte für Freilandhaltung überschreiten. Eine systematische Untersuchung der Belastungen von Böden durch diese regionalen und lokalen Quellen hinsichtlich der Überschreitung „kritischer“ Gehalte für die sensiblen Nutztiere ist bislang noch nicht erfolgt (Forschungsbedarf).

Die langen Halbwertszeiten von PCDD/F und PCB in Böden von Jahrzehnten bis zu über 100 Jahren führen dazu, dass die PCDD/F- und PCB-Belastung der extensiv gehaltenen Nutztiere die nächsten Jahrzehnte nicht signifikant durch Abbau der PCDD/F und PCB im Boden abnehmen werden. Eine schnelle Reduktion kann nur durch geeignete Managementmaßnahmen einschließlich der Eliminierung von PCB in offenen Anwendungen erreicht werden.

Managementmaßnahmen für ausgewählte Nutztiere

In der BÜp Studie überschritt ein hoher Anteil (25%) von Kälbern und Jungrindern aus Mutterkuhhaltungen den nominellen EU-Höchstgehalt im Fleisch. Die Höchstgehaltsüberschreitungen auf Arealen, die nicht als potenziell belastet galten, zeigen, dass auf relativ vielen Flächen in Deutschland die Produktion von Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung nicht uneingeschränkt möglich ist. Auch der hohe Anteil (ca. 50%) von belasteten kleinen Legehennenhaltungen in industriell geprägten Gegenden zeigt die Notwendigkeit, die Belastungen hier zu reduzieren.

Zum Teil konnten für belastete Mutterkuhhaltungen und Legebetriebe Punktquellen ermittelt werden. Die erste Maßnahme für die Reduktion der Belastung von Rinderherden und Hühnerhaltungen sollte die Eliminierung von Punktquellen sein.

Zu einem relevanten Anteil liegen die belasteten Herden (Rinder oder Schafe) oder Legebetriebe aber wegen belastetem Boden oder belastetem Aufwuchs oder wegen einer Kombination aus Aufwuchs und Boden über den Höchstgehalten. Die Belastung dieser Böden wird sich über die nächsten Jahre und wohl Jahrzehnte nicht signifikant ändern. Auch die Belastung über die atmosphärische Deposition wird sich nur langsam weiter reduzieren, wenn keine Anstrengungen bei der Eliminierung der verbliebenen offenen PCB-Anwendungen erfolgen. Somit müssen viele Areale durch geeignete Managementmaßnahmen, die entweder die Gesamtexposition auf den Arealen reduziert oder eine spezifische Rinderhaltungsform etabliert, sicher nutzbar gemacht werden. Die anzustrebende Lösung sollte dabei sein:

- Die dl-PCB- und PCDD/F-Belastung auf betroffenen Arealen detailliert abzuklären.
- Für einen möglichst großen Teil der betroffenen Areale geeignete Managementmaßnahmen zu entwickeln, um auch auf diesen Arealen sicheres Fleisch oder andere tierische Produkte (Eier und Milch) zu produzieren.
- Die stärker PCDD/F- oder PCB-belasteten Areale ausfindig zu machen, auf denen Managementmaßnahmen nicht oder schwerlich möglich sind und diese Areale anderen Nutzungen zuzuführen.
- Die atmosphärischen PCB-Emissionen zu reduzieren

Bei der BÜp-Studie hatten nur 2 der 37 belasteten Rindfleischproben deutliche Überschreitungen des EU-Höchstgehalts von mehr als 100%. Alle anderen 35 Proben lagen maximal 3 pg TEQ/kg Fett über dem rechtlich ausschlaggebenden analytisch abgesicherten Höchstgehalt (der ca. 20% über dem nominalen Höchstgehalt von 4 pg TEQ/g Fett liegt). Somit scheint der allergrößte Teil der belasteten Rinder (> 90%) schon durch moderate geeignete Managementmaßnahmen unter den EU-Höchstgehalt gebracht werden zu können. Hier könnte schon allein

eine Verlängerung des Zeitraums zwischen Absetzen und Schlachtung zu einer Abnahme der Gehalte zum Teil unter den Höchstgehalt führen. Das könnte eine wichtige und einfache Managementmaßnahme für viele Areale sein, die in Aufwuchs und Boden nur leicht belastet sind (Forschungsbedarf). Weitere denkbare Maßnahmen sind Zufütterung von nur gering belastetem Futter oder früheres Absetzen von der Mutterkuh. Mit diesen Maßnahmen dürfte der allergrößte Teil (90%) der belasteten Nachkommen aus der Mutterkuhhaltung (nach BÜp Ergebnis ca. 25% der Herden) unterhalb der analytisch gesicherten EU-Höchstgehalte liegen. Da diese Optionen zum Teil aber von lokalen Gegebenheiten abhängen (Haltungsform; Alter der Rinder; Verfügbarkeit von Arealen) muss dies für Herden ggf. individuell ausgearbeitet werden.

Für die wenigen Prozent der Herden mit höherer Belastung von über 10 pg TEQ/g Fett (wahrscheinlich < 5% der Herden), die spezifische Belastungen aus z.B. PCB-gestrichenen Silos oder durch stärker mit PCB belastete Böden haben, müssen die Quellen gefunden und eliminiert werden.

Bei Hühnerhaltungen kann – neben dem Entfernen von Punktquellen – eine zeitliche Begrenzung der Aufenthaltsdauer im Auslauf zu einer signifikanten Reduktion der PCDD/F- und PCB-Belastung führen. Weitere Managementmaßnahmen werden genannt, bedürfen zum Teil aber weiterer Untersuchung.

Bromierte und bromiert-chlorierte Dioxine

Neben den PCDD/F und dl-PCB gibt es eine Reihe weitere Substanzen, die dioxin-ähnliche Wirkung besitzen. Polybromierte Dibenzo-p-dioxine (PBDD) und Dibenzofurane (PBDF) haben eine den chlorierten PCDD/F vergleichbare Toxizität. Die Schlussfolgerung des WHO-Expertenremiums in einem 2013 erschienen Review war, dass die PBDD/F bedeutend zur Belastung durch dioxinähnlich wirkende Substanzen beitragen können.

Eine 2013 von der britischen Lebensmittelbehörde vorgestellte relativ umfassenden Studie zu PBDD/F, PCDD/F und gemischt-halogenierten bromiert-chlorierten PXDD/F in Lebensmitteln zeigt einen hohen TEQ-Beitrag der bromierten und bromiert-chlorierten dioxinartigen Substanzen. Die Autoren schätzen, dass die bromierten dioxinartigen Substanzen im Schnitt etwa 30% zur Gesamt-Dioxinaufnahme beitragen. Für die gemischt-halogenierten PXDD/PXDF/PXB schätzen die Autoren in einzelnen Lebensmittelgruppen einen Beitrag von 20 bis 50% zum Gesamt-TEQ. Die TEQ-Beiträge der PBDD/F und PXDD/F lägen damit ähnlich hoch wie die der chlorierten Verbindungen. Auch in einer aktuellen Studie zur dioxin-ähnlichen Toxizität in Hausstaub in den Vereinigten Staaten, Japan und Vietnam war der Beitrag der PBDD/F vergleichbar mit dem der PCDD/F und dl-PCB. In Klärschlamm in den USA war der TEQ-Beitrag der PBDD/F bedeutend höher als der Beitrag der PCDD/F und lag im Median sogar über dem Grenzwert der deutschen Klärschlammverordnung (100 ng TEQ/kg TM). Diese aktuellen Ergebnisse aus anderen Ländern zu PBDD/F oder PXDD/F zeigen, dass diese Verbindungsklassen eine Relevanz besitzen. Mittelfristig könnten die PBDD/PBDF in der Anthroposphäre noch zunehmen, da in den letzten 40 Jahren etwa 1,4 Millionen t direkte Vorläuferverbindungen (Polybromierte Diphenylether (PBDE)) sowie eine unbekannte Menge von weiteren Bromaromaten (Bromphenolen, Brombenzolen, Bromphthalaten etc.) produziert und als Flammschutzmittel in die Technosphäre (Artikel, Produkte und Recycling) eingebracht wurden und werden. Die abgeschätzte Gesamtmenge an PBDD/F allein von den PBDE beläuft sich auf etwa 1000 t.

Die Informationen zu PBDD/F und PXDD/F in Deutschland sind insgesamt gering und sollten verbessert werden. Für eine belastbare Untersuchung der Präsenz und der Gehalte an toxischen bromierten und bromiert-chlorierten dioxinartigen Verbindungen muss jedoch zunächst eine bessere Analytik entwickelt werden.

Weiterer Handlungsbedarf

Im Rahmen dieses Projektes wurden zur Problematik der Belastung von Nutztieren mit PCDD/F und PCB und zur Reduktion der Emission und Exposition detailliert der Forschungsbedarf und der regulatorische Handlungsbedarf zusammengestellt (Anhang 2). Dieser umfasst sowohl weitere Studien zur Belastungssituation ausgewählter Nutztiere, Details zu Ihrer Exposition, einschließlich Verifizierung von kritischen Gehalten in Böden und Futtermitteln, wie auch die Untersuchung und Inventarisierung von belasteten Gebieten. Dabei wird auch auf die notwendige Untersuchung und Reduktion von Emissionsquellen, Eintragspfaden sowie die Untersuchung und Etablierung von Managementmaßnahmen eingegangen. An dieser Stelle sollen nur einige prioritäre Handlungsbedarfe näher genannt werden.

Reduktion von PCB-Primäremissionen

Aufgrund der großen PCB-Mengen, die im Reservoir der offenen PCB-Anwendungen, vor allem im Baubereich, vorhanden sind, hat die Inventarisierung und Kontrolle dieser PCB-Quellen eine hohe Priorität. Die aktuelle Luft-Emission dieses Reservoirs wurde mit 7 bis 12 t PCB/Jahr abgeschätzt und beträgt damit das 30- bis 50-Fache des aktuellen deutschen PCB-Inventars, das bisher nur die unbeabsichtigt gebildeten PCB aus thermischen Quellen berücksichtigt (220 kg PCB/Jahr) (Anhang 1). Somit hat die Reduktion der PCB-Emission aus offenen PCB-Anwendungen die höchste Priorität für die Absenkung und Kontrolle aktueller PCB-Belastungen der Atmosphäre, des Grasaufwuchses und der damit zusammenhängenden Belastung von Nutztieren. Diese Situation benötigt einen regulatorischen Handlungsbedarf in Bezug auf Inventarisierung und Management der offenen PCB-Anwendungen (Anhang 1 und 2). Eine systematische Inventarisierung von PCB-Gebäuden wurde in Schweden erstellt. In Deutschland gibt es kein nationales Inventar von PCB in Gebäuden; nicht einmal für Liegenschaften im Bundesbesitz. Die Entwicklung eines regulativen Rahmens für die Inventarisierung von PCB in Gebäuden und Bauwerken ist als Handlungsbedarf formuliert. Zusätzlich sollte überprüft werden, ob und wo eine Inventarisierung von PCB in anderen offenen Anwendungen wichtig oder sinnvoll ist (z.B. Freibäder, Straßenmarkierungen, Strommasten, Silos, Stallungen etc.).

Inventarisierung von PCDD/F- und PCB-belasteten Flächen

Aufgrund der Relevanz der historischen PCDD/F- und PCB-Belastung von Böden, Sedimenten und anderen Reservoiren sollten diese Areale inventarisiert und untersucht werden. Dabei sollten die für sensible Nutztiere kritischen PCB- und PCDD/F-Gehalte als Maßstab für die Beurteilung von potenziell PCDD/F- und PCB-belasteten Areale verwendet werden. Auch die Stockholm Konvention fordert in Artikel 6, dass die Vertragsstaaten der Konvention ein Inventar von potenziell mit persistenten organischen Schadstoffen (POPs) belasteten Gebieten einschließlich der PCDD/F und PCB erstellen. Dies wurde für Deutschland im nationalen Umsetzungsplan bisher noch nicht thematisiert. Die Erstellung eines Inventars von potenziell mit PCDD/F und PCB belasteten Flächen ist somit sowohl aus der Verpflichtung zur Umsetzung der Stockholm Konvention wie auch für die Lebensmittelsicherheit in Bezug auf die extensive Nutztierhaltung geboten und wurde als Handlungsbedarf formuliert.

Inventarisierung von PCDD/F- und PCB-belasteten Flüssen und Sedimenten

PCDD/F- und PCB-kontaminierte Sedimente werden als wichtige Reservoirs eingestuft. Doch bisher wurden nur wenige detaillierte Inventare und Massenflüsse aufgestellt, die einen Überblick über die aktuelle Gesamtkontamination eines Gewässers mit PCDD/F und PCB geben und eine Abschätzung der zukünftigen Entwicklung der Sedimentbelastung z.B. an Flussunterläufen oder für Überflutungsgebiete erlauben könnten. Damit wäre die Vorhersage eines Trends der Belastung von Fischen oder die Abschätzung der Belastung von auf Flussauen weidenden Nutztieren möglich. Dies wurde als Forschungsbedarf formuliert.

Die Problematik der Remobilisierung der PCDD/F, PCB und anderer POP-Reservoirs in Sedimenten und Überflutungsgebieten werden im Zusammenhang mit dem Klimawandel und Extremwetterereignissen diskutiert. Für ein nachhaltiges Management von PCDD/F, PCB und anderen persistenten Schadstoffen in Reservoirs müssen zukünftig auch die Hochwasserrisiken systematisch untersucht und berücksichtigt werden einschließlich der damit zusammenhängenden Belastung von Nutztieren (Fische und Rinder/Schafe auf Überschwemmungsgebieten). Entsprechender Forschungsbedarf wurde formuliert.

Mögliche zukünftige Änderung der TEF-Werte für PCB

Daten von Humanzell-Systemen aus dem EU-SYSTEQ Projekt indizieren eine Reevaluierung des WHO-TEF von PCB-126. PCB-126 besaß in den Untersuchungen an Humanzellen zum Teil eine um den Faktor 10 bis 100 geringere TEQ-Aktivität als der aktuelle WHO-TEF von 0,1. Da der TEQ-Beitrag von PCB-126 in Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung meist mehr als 70% des TEQ ausmacht, würde eine Reduktion des WHO-TEF von PCB-126 um einen Faktor von z.B. 10 einen entscheidenden Einfluss auf den Gesamt-PCDD/F-PCB-TEQ haben (Reduktion um ca. 50%). Da der Großteil (ca. 80%) der EU-Höchstgehaltsüberschreitungen der BÜP-Studie (die eine gewisse Repräsentativität besitzt) nur knapp (<50%) über dem EU-Höchstgehalt lag, hätte eine Änderung des TEF von PCB-126 um einen Faktor 10 eine deutliche Verringerung der Zahl von EU-Höchstgehaltsüberschreitungen bei deutschem Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung zur Folge. Somit sollte die weitere Entwicklung dieser Thematik und mögliche Änderung des PCB-126 verfolgt werden.

Beurteilung der Schadstoffgehalte in Böden und Grenzwerte für Bodenbelastung

Generell werden zur Beurteilung von Schadstoffgehalten in Böden die Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte der Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV 1999) herangezogen. Für PCDD/F werden in der BBodSchV nur Maßnahmenwerte für den Wirkungspfad Boden-Mensch angegeben. Hier ist für die sensibelste Nutzung (Kinderspielplätze) ein Maßnahmewert von 100 ng I-TEQ/kg TM und für Wohngebiete ein Maßnahmewert von 1000 ng I-TEQ/kg TM festgelegt. Die kritischen PCDD/F-Gehalte für Legehennenhaltung liegen somit ca. 300-mal niedriger als die Maßnahmewerte in Wohngebieten, in denen zum Teil auch Hühnerhaltung betrieben wird.

Im Rahmen der geplanten Novellierung der BBodSchV wird zurzeit für den Wirkungspfad Boden – Pflanze ein gemeinsamer Prüfwert für die Summe PCDD/F + dl-PCB für Grünland vorgeschlagen. Im aktuellen Entwurf der sogenannten Mantelverordnung beträgt dieser 30 ng WHO(1998)-TEQ/kg TM. Dieser Wert wäre für die Mutterkuhhaltung und für Legehennenhaltung etwa um den Faktor 10 zu hoch.

Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft DIOXINE veröffentlichte Bodenrichtwerte. Für Böden mit Gehalten unterhalb von 5 ng I-TEQ/kg TM ist keine Einschränkung der landwirtschaftlichen und gärtnerischen Nutzung vorgesehen. Auch 40 ng I-TEQ/kg TM über dem die bodengebundene Nutztierhaltung unterbleiben soll sind für die Mutterkuhhaltung zu hoch. Kritische PCDD/F-Gehalte werden hier bei etwa 10 bis 20 ng TEQ/kg TM erwartet.

Da es nicht sein darf, dass Bodengehalte, die für die Produktion von tierischen Lebensmitteln kritisch sind, unterhalb der bestehenden Bodengrenzwerte und Bodenrichtwerte liegen, besteht hier ein regulatorischer Handlungsbedarf.

Der derzeitige Auslösewert für dl-PCB in Futtermitteln pflanzlichen Ursprungs (z.B. Gras, Heu, Silage) liegt bei 0,35 ng PCB-TEQ/kg 88% TM und ist für die extensive Mutterkuhhaltung zu hoch. Der PCDD/F-PCB-Höchstgehalt für Futtermittel (1,25 ng TEQ/kg 88% TM) ist für Belastung mit dl-PCB für die Mutterkuhhaltung etwa um einen Faktor von 6 zu hoch. Der PCDD/F-Höchstgehalt in Futtermitteln (0,75 ng TEQ/kg 88% TM) ist für die Eierproduktion um einen Faktor

von mindestens 2 zu hoch. Es besteht somit auch für bestimmte Auslösewerte und Höchstgehalte von Futtermitteln ein regulatorischer Handlungsbedarf.

Ein Teil der Bevölkerung nimmt sowohl für die Summe der PCDD/F und dl-PCB, wie auch für PCB mehr als die vom wissenschaftlichen Ausschuss für Lebensmittel der EU-Kommission festgelegte tolerierbare tägliche Aufnahme (TDI Tolerable Daily Intake) auf. PCDD/F und PCB werden vom Menschen zu über 90% über tierische Nahrungsmittel aufgenommen. Bodengrenzwerte für PCDD/F und PCB sollten nicht nur die Einhaltung der EU-Höchstgehalte für Lebensmittel gewährleisten, sie sollten auch sicherstellen, dass der TDI über die Nahrungsaufnahme nicht erreicht wird. Die PCDD/F- und PCB-Exposition von Menschen über Nutztiere wurde bisher nicht als Kriterium für die Ableitung von Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmewerte für PCDD/F und PCB in Böden verwendet. Es besteht der Handlungsbedarf, die abgeleiteten kritischen Bodengehalte für Nutztiere bei der Ableitung von Grenzwerten für PCDD/F, PCB und anderen POPs in Böden zu berücksichtigen.

Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank

Innerhalb des F&E-Projekts wurde in einem Arbeitspaket der Datenbestand der POP-Dioxin-Datenbank erweitert. Der Schwerpunkt lag bei PCDD/F- und PCB-Quellen aus der Technosphäre. Diese Erweiterung war in drei Arbeitsschritte gegliedert. In einem ersten Schritt wurden für PCDD/F und für PCB schadstoffrelevante Kompartimente der Technosphäre identifiziert. Dafür wurden nationale und internationale Datenquellen zu PCDD/F und PCB eruiert. In einem zweiten Schritt erfolgte die Aufbereitung und Qualitätssicherung der Daten. In einem dritten Schritt wurden die Daten in die POP-Dioxin-Datenbank importiert (Anhang 5).

Wichtige Kongenerenprofile von PCB und PCDD/F in Quellen der Technosphäre wurden zusammengestellt. Ein Kriterium bei der Auswahl der Daten waren Quellen der Technosphäre, die ein Potenzial für die Belastung von Futtermitteln und Lebensmitteln haben. Datensätze der technischen PCB-Mischungen wurden umfassend in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt, ebenso Datensätze von offenen PCB-Anwendungen. Auch eine Reihe von unbeabsichtigt gebildeten PCDD/F und PCB in Chlororganika, einschließlich Pestiziden und Farbpigmenten, und eine Reihe von Datensätzen zu PCB aus thermischen Prozessen wurden in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

Insgesamt wurden mehr als 800 Datensätze von Kongenerenprofilen aus der Technosphäre in die Dioxindatenbank eingestellt.

Zum Teil werden Vorschläge für die Suche nach weiteren PCDD/F- und PCB-Datensätzen für eine zukünftige Ergänzung der POP-Dioxin-Datenbank gemacht. So sollten weitere aromatische Chlororganika (z.B. Pestizide, Farbpigmente), aber auch Chlorparaffine auf PCDD/F, PCB, Polychlorierte Naphthaline (PCN) und andere unbeabsichtigte POP-Belastungen untersucht werden und die Kongenerenprofile und relative Gehalte der unbeabsichtigt gebildeten POP-Gruppen in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt werden.

2 Summary

This report provides a compilation of the most recent scientific information on environmental pollution by polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) which leads to contamination of livestock and food. The report reviews the sinks and reservoirs of these contaminants and describes the main PCDD/F and PCB exposure pathways to livestock and food. Particular attention is paid to food of animal origin in which the EU maximum levels for PCDD/F, or for the sum of PCDD/Fs and PCBs, are most frequently exceeded. These include cattle, sheep, hens/eggs, game and fish.

Historic environmental pollution is now the principal source of contamination of livestock by these compounds. Free range livestock such as cattle, sheep and chickens ingest soil with their food, and are thus exposed to the PCDD/Fs and PCBs contained therein. Ruminants like cattle and sheep also ingest these pollutants from atmospheric deposition on pasture.

The most relevant, sensitive and exposed farm animals are suckling cattle and hens/eggs. Critical PCDD/F and PCB daily intakes have therefore been derived for cattle and hens which would lead to exceedances of the EU maximum permitted levels for meat or eggs. Maximum 'safe' levels for soil and grass have then been calculated from these critical intakes. Suckling calves are particularly sensitive to dioxin-like (dl-)PCB accumulate in the meat of cattle more readily than PCDD/F. Suckling calves accumulate these pollutants via milk and their meat can exceed EU maximum TEQ-levels when their mothers are grazed on soil containing 5 ng PCB-TEQ/kg dry matter (dm) – or less (<2 ng PCB-TEQ/kg dm) when consideration is given to the additional exposure from contamination in feed (Figure 5-4). For suckling calves the contamination levels in feed for the beef cow need to be less than 0.2 ng PCB-TEQ/kg dm (Figure 5-4) (less than 1/6 of the EU maximum permitted level for fodder) in order to achieve compliance with EU food standards for the meat.

Similarly low concentrations for dl-PCB (approx. 2 ng TEQ/kg dm) and PCDD/F (approx. 2-4 ng TEQ/kg dm) in soil can lead to exceedances of EU maximum levels in eggs from hens from smaller farms and private farming spending significant amounts of time outdoors. These levels are approximately 4 times higher than the average background levels for soil in German pastures. For large farms the spent time outdoor is less and the critical soil levels are higher.

Maximum releases of PCDD/F and PCBs to the environment were between 1930s and the 1980s and over the past 150 years several hundred kilogrammes of dioxin toxic equivalents have been released in total. These releases have contaminated soils, sediments and dump sites which are now reservoirs of PCDD/F. Today's atmospheric PCDD/F release in the German inventory is estimated to be 68 g TEQ/year and therefore has little relevance for additional environmental contamination or exposure of food in most circumstances.

The report compiles and assesses the sources below for their impacts on selected livestock:

- regional PCDD/F-sources: e.g. historic releases from thermal processing plant including metal industries and incinerators; releases from chlorine and organochloride production and use; land application of sludges and sediments and floodplains contaminated by polluted rivers; and
- local PCDD/F point sources on farms such as the historic use of PCP and other chemicals, local thermal sources and deposit/use of ashes and residues.

The sources of PCB pollution of the environment and the related risk of contamination of livestock have also been reviewed and listed. In Germany 60,000 t of PCBs were used in closed

and semi-closed applications and 25,000 t in open applications. Approximately 30% to 50% of the PCB from closed and semi-closed application (particularly hydraulic oils and small condensers) have been released into the environment, including mines and landfills, and have subsequently contaminated soils and sediments. By contrast it has been estimated that 50% to 80% of the 25,000 t of PCBs used in open applications (80% of which were used in sealants with the remainder used in paints, coatings, lacquer, lubricants and other uses) are still present in buildings and the built environment. Releases of PCBs by desorption from these remaining open applications are estimated to be 7-12 tonnes per year in Germany alone. The current German PCB-emission inventory, however, currently only considers emissions of unintentionally produced PCBs from thermal sources and, at 220 kg/year, these are estimated to be far lower than the releases from open-application. There is therefore a need for an update of the inventory to include the releases of PCBs from open application as these sources are now clearly responsible for the majority of current releases of PCBs to the environment. The subsequent deposition of these PCB-releases to grass on pasture land means that the open sources are the major source of exposure for grazing cattle and suckling calves. A detailed Annex has been compiled within the project documenting the emission of PCBs from open applications in buildings and construction.

Open applications of PCBs, together with other PCB-contaminated materials, may also be present on farms where they can act as point sources with direct pathways into the food chain. Livestock housed in barns and stables can therefore also be affected by open PCB-applications. This project includes a review and preliminary assessment of the relevance of local PCB point sources. These include paint in silos and stables, sealants, recycled construction debris, spilled oil, application of sewage sludge and sediments together with local/regional PCB-sources such as former PCB producers and users, companies which managed PCB-waste, floodplain areas, mining areas and densely populated areas.

Due to the very low environmental contamination thresholds for critical PCDD/F and PCB exposure to the most of sensitive livestock much of the historically polluted land and soil can lead to an exceedance of EU-food limits even where the levels do not seem unusually high. Consequently meat from suckling calves or chicken/eggs can be often be contaminated at levels of regulatory and health concern. These farms will need to be managed for less sensitive uses or will need alternative specific management measures. The report recommends a range of livestock management techniques to reduce the levels of PCDD/Fs and PCBs exposure and uptake and proposes further research in this area. A key uncertainty is the distance up to which individual point sources can contaminate soils with PCB and/or PCDD/F levels which exceed the critical thresholds for free range livestock. No systematic assessment of individual sources in respect of "critical" soil levels for the most sensitive animals has yet been carried out. This is an important issue for future investigation and research.

Other recommendations for future research include a detailed assessment of suggested "critical" soil and food limits; exposure of other livestock (pork, game); and management measures to reduce PCDD/F and PCB burden of livestock. An associated list of future regulatory actions has also been compiled including the development of appropriate soil limit for dl-PCB and the re-assessment of soil contamination limits for PCDD/F given that the current levels are too high to comply with EU-food limits for sensitive livestock.

In addition to reviewing PCDD/F and PCB the report includes information on the emerging concerns associated with polybrominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins (PBDD/F and PXDD/F) and information was compiled in respect to environmental levels and levels in food and humans. Future research needs are recommended.

As part of this project, the POP-Dioxin-Database has been extended by the addition of more than 800 congener profiles for PCDD/F and/or PCB sources from the technosphere. These data will enable more effective fingerprinting and identification of contamination source in future food contamination incidents.

3 Einleitung und Hintergrundinformation

3.1 Hintergrund des Projektes; Ursachenaufklärung der Belastung durch Dioxine und PCB an der Schnittstelle zwischen Umwelt und Lebensmitteln

Polychlorierte Dibenzop-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) – im Folgenden PCDD/F oder Dioxine genannt – und Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind persistente, bioakkumulierende und gesundheitsschädliche Verbindungen. Der Mensch nimmt Dioxine und PCB im Wesentlichen über fetthaltige, vom Tier stammende Lebensmittel wie Fleisch, Milchprodukte und Eier sowie Fischereierzeugnisse auf (BMU 2013). Obst, Gemüse und Getreide sind bundesweit betrachtet einheitlich gering mit Dioxinen und PCB belastet (BMELV 2009) und tragen daher nur wenig zur lebensmittelbedingten Aufnahme dieser Schadstoffe bei (BMU 2013).

Für Überschreitungen der EU-Höchstgehalte von PCDD/F in Nutztieren (Tabelle 3-1) waren in den letzten 15 Jahren oft Kontaminationen von Futtermitteln verantwortlich. Diese betrafen meist Agroindustriebetriebe, z.B. der belgische Dioxin-Skandal 1999 (Fiedler et al. 2000), der brasilianische "Citrus Pellets"-Fall 1998 (Malisch 2000, Torres et al. 2013a) oder der Biodiesel-Fall 2011 (Weber & Watson 2011).

In den letzten Jahren wurde in Deutschland das Lebensmittelmonitoring von dioxinähnlichen (dl-) PCB und auch nicht-dioxinähnlichen (ndl-) PCB intensiviert, da 2006 für die dl-PCB und 2011 für die ndl-PCB EU-Höchstgehalte für Lebensmittel festgelegt wurden. Darüber hinaus war 2011 für Labore eine Meldepflicht bei Überschreitungen des EU-Höchstgehalts bei Lebensmitteln und Futtermitteln eingeführt worden. In diesem Rahmen wurde vermehrt festgestellt, dass besonders Nutztiere aus extensiver Haltung (Rind, Schaf, Huhn/Ei) auch ohne spezifische Futtermittelkontamination zum Teil die EU-Höchstgehalte für die Summe von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (PCDD/F-PCB-TEQ) überschreiten und dass diese Belastungen zum großen Teil aus der Umwelt stammen. Dabei wird der Großteil der Höchstgehaltüberschreitungen von den dl-PCB¹ verursacht. So stammte zum Beispiel bei dem 2011 durchgeführten Bundesweiten Überwachungsplan (BÜp) für Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung mehr als 90% der TEQ-Überschreitungen von den dl-PCB.

¹ Bei den dl-PCB handelt es sich um 12 PCB Kongenere, die die gleichen toxischen Eigenschaften wie Dioxine besitzen. Der TEF (Toxizitätsäquivalentfaktor) gibt das Verhältnis der Giftigkeit im Vergleich zum giftigsten der Dioxine (2,3,7,8-TCDD) an. Aufgrund des relativ hohen TEF von PCB-126 (0,1) stammen meist mehr als 80% des PCB-TEQ von PCB-126.

Tabelle 3-1: EU-Höchstgehalte und EU-Auslöswerte für Dioxine und dioxinähnliche PCB in ausgewählten Lebensmittelgruppen

Lebensmittel	EU-Auslöswerte (pg WHO-TEQ/g Fett)		EU-Höchstgehalte (pg WHO-TEQ/g Fett)	
	Dioxine	dl-PCB	Dioxine	Dioxine + dl-PCB
Geflügel				
Fleisch und Fleischerzeugnisse	1,25	0,75	1,75	3,0
Öle und Fette	–	–	1,75	3,0
Hühnereier und Eiprodukte	1,75	1,75	2,5	5,0
Rind und Schaf				
Fleisch und Fleischerzeugnisse	1,75	1,75	2,5	4,0
Öle und Fette	–	–	2,5	4,0
Milch und Milcherzeugnisse, einschließlich Butterfett	1,75	2,0	2,5	5,5
Schwein				
Fleisch und Fleischerzeugnisse	0,75	0,5	1,0	1,25
Öle und Fette	–	–	1,0	1,25
Tierische Produkte				
Leber und ihre Verarbeitungserzeugnisse von Geflügel, Rindern, Schafen und Schweinen	–	–	4,5	10,0
Gemischtes tierisches Fett	1,0	0,75	1,5	2,5

Quelle: BMU (2013)²; Europäische Kommission (2011a); Europäische Kommission (2011b)

Im Oktober 2011 führte deshalb das Umweltbundesamt ein Fachgespräch zum Thema „Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und PCB“ durch. Ziel des Fachgespräches war es, neue Erkenntnisse über Quellen und Eintragungspfade und damit Ursachen der Belastung von Umwelt und Lebensmitteln mit Dioxinen und PCB sowie Möglichkeiten zur Verringerung der Belastung auszutauschen. Es kristallisierte sich heraus, dass die Ursachen für die Belastung von Lebensmitteln mit dl-PCB bislang wissenschaftlich noch nicht so gut erklärbar sind, wie dies für die Dioxinbelastung der Fall ist. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass auch weiterhin nach ggf. bislang unterschätzten und unbeachteten Quellen und Eintragungspfaden insbesondere von PCB in die Nahrungskette gesucht werden muss. Es wurde deutlich, dass die Aufklärung der Ursachen für Dioxin- und PCB-Einträge in die Nahrungskette nach wie vor ein komplexes Problem darstellt (UBA 2011).

Für eine Aufklärung der Ursachen von Höchstgehaltsüberschreitungen in Nutztieren ist es notwendig, die kritische tägliche Dioxin-/PCB-Gesamtaufnahme zu kennen, bei der ein Nutztier oder Nutztierprodukt (z.B. Ei, Milch) die EU-Höchstgehalte überschreitet. Daraus können dann die Dioxin- und PCB-Gehalte im Boden und Futter abgeleitet werden, die für die jeweiligen Nutztiere zu einer Überschreitung der EU-Höchstgehalte führen.

Zusätzlich ist es erforderlich, einen Überblick über die Reservoirs in Umweltkompartimenten, Altlasten und der Technosphäre zu bekommen und Belastungspfade einschließlich Remobilisierungsmechanismen, mit Blick auf die Schnittstellen zwischen Umwelt und Lebensmitteln, zu erfassen.

² Seit 1. Januar 2014 gelten für Leber neue Höchstgehalte basierend auf dem Frischgewicht.

Aus diesen Gründen war ein Schwerpunkt dieses UBA F&E Projekts die Zusammenstellung des vorhandenen Wissens zur Problematik „Quellen, Senken & pfadbezogene Ursachenaufklärung der Belastung durch Dioxine und PCB an der Schnittstelle zwischen Umwelt und Lebensmitteln“.

Schwerpunktthemen dieses Berichts sind:

- Zusammenstellung der wichtigsten Quellen, Senken und Reservoirs von PCDD/F und PCB. Dabei wird auch ein Überblick über die historische Belastung von Böden und Sedimenten gegeben, die für die Exposition von extensiv gehaltenen Nutztieren von hoher Relevanz sind.
- Remobilisierungsmechanismen für die wichtigsten Senken und Reservoirs werden beschrieben und ihre Relevanz wird diskutiert.
- Zusammenstellung von Informationen zur Belastung der wichtigsten Nutztiere/Lebensmittel (Rind, Schaf, Legehennen/Ei, Fisch und Wild), die durch Umweltkontaminationen betroffen sind. Die prioritären Expositionsquellen aus der Umwelt und der Technosphäre werden genannt und diskutiert.
- Für die wichtigsten Nutztiere werden kritische Dioxin- und PCB-Gesamtaufnahmen aus Studien abgeleitet oder abgeschätzt. Aus diesen kritischen Gesamtaufnahmen werden jeweils kritische PCB- und PCDD/F-Gehalte im Futter und Boden abgeleitet, die für die jeweiligen Nutztiere zu einer Überschreitung der EU-Höchstgehalte führen. Die abgeleiteten kritischen Gehalte werden mit Gehalten in realen Fällen von Nutztierbelastungen verglichen, die zu EU-Höchstgehaltsüberschreitungen geführt haben und dadurch validiert.
- Wo möglich werden Managementmaßnahmen für die Reduktion von PCDD/F und PCB in betroffenen Nutztieren benannt.
- Unterschiede und Gemeinsamkeiten von Dioxinen und PCB werden kurz dargestellt, insbesondere in Bezug auf die Quellsituation, das Verhalten in der Umwelt und die Exposition von Nutztieren.
- Bei den einzelnen Themenbereichen werden jeweils Klärungs-/Forschungsbedarf und Handlungsbedarf formuliert und zusammengestellt.

Ein wichtiger Aspekt bei der Identifizierung von PCDD/F- und PCB-Quellen ist die Zuordnung von Quellenprofilen für die jeweilige PCDD/F- oder PCB-Belastung. Dafür braucht es eine umfassende Datenbasis von Quellenprofilen. Während die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder für Umweltmatrices eine gute Datenbasis besitzt, fehlte es an PCDD/F- und PCB-Datensätzen aus der Technosphäre (z.B. Produkte, Gemische, Erzeugnisse, Bedarfsgegenstände oder industrielle Emissionen). Gerade PCDD/F und PCB aus der Technosphäre können aber Kontaminationsquellen für die Umwelt, für Futtermittel und für Nutztiere darstellen. Von daher ist es wichtig, dass Kongenerenprofile von Quellen aus der Technosphäre so umfassend wie möglich in der POP-Dioxin-Datenbank enthalten sind. Dadurch können mögliche Schadstoffquellen aus der Technosphäre über Kongenerenprofile zugeordnet werden und so die Quelle(n) von z.B. einer Tierfuttermittelverunreinigung oder Nutztierkontamination gegebenenfalls schnell identifiziert werden. Auch können dadurch Umweltkontaminationen in Böden oder Sedimenten bestimmten Chemikalien oder Prozessen zugeordnet werden³. Im Rahmen dieses Projektes wurden deshalb Quellenprofile aus der Technosphäre in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt (Anhang 5).

³ Dabei muss allerdings die Änderung der Kongenerenprofile durch Metabolisierung und Abbau in Biota und Umwelt beachtet werden.

3.1.1 Ergänzende Anhänge zum Bericht

Dieser Bericht wird durch folgende Anhänge ergänzt:

Anhang 1: „PCB im Bausektor und daraus freigesetzte Emissionen – eine Bestandsaufnahme und Neubewertung“

Aufgrund der Relevanz offener PCB-Anwendungen in Gebäuden und Bauwerken für die atmosphärische PCB-Belastung bzw. der Belastung von Grasaufwuchs wurde eine ausführliche Darstellung der Belastung von Gebäuden und Bauwerken und der daraus resultierenden Emission in die Umwelt in einem zusätzlichen Bericht zusammengestellt. Anhand von Fallstudien und Beispielen wird darin auch die Problematik von Sanierungen und Abbruch von Gebäuden und damit zusammenhängenden Emissionen von PCB aufgezeigt.

Anhang 2: „Handlungsbedarf und Forschungsbedarf zur Verringerung und Vermeidung der Schadstoffbelastung der Umwelt und Lebensmittel mit PCDD/F und PCB“

Im Rahmen des Vorhabens wurde Forschungsbedarf und Handlungsbedarf zu den jeweiligen Fragestellungen der PCDD/F- und PCB-Belastung von Lebensmitteln und Umwelt formuliert. Diese sind in Anhang 2 zusammengefasst.

Anhang 3: „Fallauswertungen von PCDD/F- und PCB-Belastungen in Eiern aus Freilaufhaltungen“

Im Rahmen des Projekts wurden Fälle von belasteten Legebetrieben untersucht und detailliert ausgewertet einschließlich der im Projekt postulierten kritischen PCB- und PCDD/F-Gehalte für Hühnerhaltungen. Dabei wurden auch die PCB- und PCDD/F-Kongenerenprofile ausgewertet und in Bezug auf Expositionsquellen interpretiert.

Anhang 4: Öffentlicher Amtsleitungsvortrag „PCB- und Dioxin-Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln“ vom 22.10.2014 (Umweltbundesamt Dessau)

Zum Abschluss des F&E Vorhabens wurden die wichtigsten Ergebnisse des Projekts zum Zusammenhang der PCDD/F- und PCB-Belastung von extensiv gehaltenen Rindern in Mutterkuhhaltung und Legehennen in Freilandhaltung und den zugrunde liegenden Umweltbelastungen und den Quellen dieser Umweltbelastung vorgestellt.

Anhang 5: „Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder insbesondere PCDD/F und PCB in der Technosphäre“

Im Rahmen des Projektes wurden mehr als 800 Datensätze von PCDD/F- und/oder PCB-Kongenerenprofilen aus der Technosphäre in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt und damit eine wichtige Lücke in der POP-Dioxin-Datenbank geschlossen (siehe auch Kapitel 9).

Anhang 6: „Tagungsbeiträge auf dem „34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants“, 31.08 bis 5.09.2014, Madrid, Spanien“

Die Ergebnisse des Projekts wurden teilweise auf der globalen POPs-Tagung „34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants“ (31.08. bis 5.09.2014, Madrid, Spanien) in zwei Vorträgen vorgestellt.

3.2 Gemeinsamkeiten und Unterschiede von PCDD/F und PCB

PCB, PCDD und PCDF sind chlorierte aromatische Verbindungen (Abbildung 3-1). Alle drei Substanzklassen sind persistente, semivolatile⁴ und toxische Verbindungen, die sich in der Nahrungskette anreichern. Deshalb sind diese Verbindungsklassen im Stockholmer Übereinkommen⁵ über persistente organische Schadstoffe gelistet (Stockholm Convention 2001). In Industrieländern sind die Belastungen von Umwelt, Tier und Mensch durch PCB und PCDD/F seit den 1980er Jahren für alle drei Substanzklassen zurückgegangen⁶.

Trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeit gibt es zwischen den Substanzklassen Unterschiede, deren Kenntnis wichtig ist, um zu verstehen, wie sich die Substanzklassen in der Umwelt verhalten und wie dies zur Kontamination von Nutztieren führt.

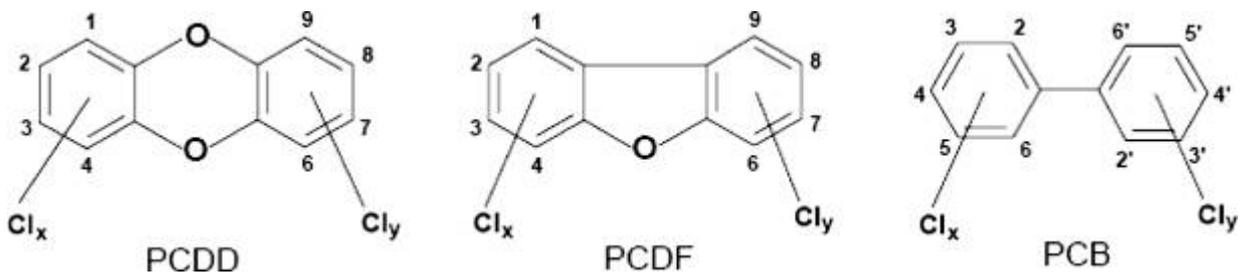


Abbildung 3-1: Struktur der PCDD, PCDF und PCB und Nummerierung der Positionen

3.2.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften und Stabilität

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften (wie Dampfdruck, Wasser- und Fettlöslichkeit, Stabilität) von PCB, PCDD und PCDF, die ihr Verhalten in der Umwelt, der Technosphäre oder ihre Anreicherung in der Nahrungskette bestimmen, sind ähnlich. Der wichtigste Faktor für die chemisch-physikalischen Eigenschaften dieser drei Verbindungsklassen ist der Chlorierungsgrad (d.h. die Zahl der am Grundgerüst befindlichen Chloratome). Somit sind die Unterschiede innerhalb einer Verbindungsklasse zwischen unterschiedlichen Chlorierungsgraden (Homologen⁷), z.B. zwischen Trichlorbiphenylen und Oktachlorbiphenylen, größer als z.B. zwischen den jeweiligen niederchlorierten oder hochchlorierten Dioxinen und PCB.

Auch in ihrer chemischen Stabilität sind die Verbindungsklassen vergleichbar. Auch hier wird die Stabilität der Verbindungen weniger durch die jeweilige Verbindungsklasse beeinflusst als durch den Halogenierungsgrad. So werden niederchlorierte PCDD, PCDF und PCB relativ leicht oxidativ zerstört (zum Beispiel oxidativer Abbau durch OH-Radikale in der Atmosphäre oder katalytische Oxidation in technischen Prozessen) während die höherchlorierten Vertreter der jeweiligen Verbindungsklasse beim oxidativen Abbau wesentlich stabiler sind (Weber et al. 1999).

⁴ Als semivolatil oder mittelflüchtig werden Stoffe bezeichnet, die bei Umgebungstemperatur verdunsten, deren Siedepunkt jedoch höher ist als der Siedepunkt von Wasser.

⁵ Ziel dieses internationalen Übereinkommens ist es, die menschliche Gesundheit und die Umwelt vor diesen und anderen persistenten organischen Schadstoffen zu schützen.

⁶ Die PCDD/F-Gehalte im Boden nehmen nicht merklich ab (Umlauf et al. 2004; Abbildung 4-5).

⁷ Die Homologen einer Substanzklasse sind die Kongenerengruppen mit gleichem Chlorierungsgrad. Bei den Homologensummen der PCDD bzw. PCDF werden auch die nicht-2,3,7,8-substituierten Kongenere in die Berechnung miteinbezogen. Die PCDD/F-Gesamtkonzentration wird aus der Summe der Homologenkonzentrationen berechnet.

3.2.2 Toxizität, Toxizitätsäquivalenzfaktoren und Dioxinäquivalente

PCDD, PCDF und PCB kommen meist als unterschiedliche Gemische aus den verschiedenen Kongeneren vor. Nur einzelne Vertreter (Kongeneren) dieser Substanzklassen wirken auf die gleiche Art giftig wie der bekannteste und giftigste Vertreter der Dioxine, das 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzo-p-Dioxin („Seveso-Dioxin“).

Bei den 75 PCDD und 135 PCDF weisen 17 Kongenere, die in 2,3,7,8-Position substituiert⁸ sind, die spezifische dioxinähnliche Giftigkeit auf.

Bei den PCB haben diejenigen 12 Kongenere, die eine ähnliche räumliche Struktur wie die 2,3,7,8-PCDD einnehmen können, eine dioxinartige Wirkung. Diese „dioxinähnlichen“ PCB (dl-PCB) besitzen in ortho-Position (Position 2, 2', 6 oder 6') kein oder nur ein Chloratom und können daher planar vorliegen, und sie haben mindestens vier Chloratome in nicht-ortho-Positionen. Von den 209 PCB-Kongeneren sind insgesamt 20 Kongenere nicht-ortho-chlorierte Biphenyle: PCB-2, -3, -11 bis -15, -35 bis -39, -77 bis -81, -126 und -127 und -169. Von diesen besitzen PCB-77, -81, -126 und -169 eine dioxinartige Giftigkeit (Safe 1992, Van den Berg et al. 1998). Von den 48 mono-ortho-chlorierten Biphenylen wirken acht Kongeneren dioxinartig: PCB-105, -114, -118, -123, -156, -157, -167 und -189 (Van den Berg et al. 1998). Die acht dioxinartig wirkenden mono-ortho-chlorierten Biphenyl-Kongenere werden zusammen mit den vier dioxinartig wirkenden nicht-ortho-chlorierten PCB als dl-PCB (dioxin-like PCB) bezeichnet.

Die Toxizität der einzelnen Kongenere wurde aus wissenschaftlichen Studien abgeleitet. Um die Toxizität von Gemischen bestimmen zu können, wurden den 2,3,7,8-substituierten PCDD und PCDF und den dioxinähnlichen PCB Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) zugeordnet, die die Giftigkeit jeder Verbindung im Verhältnis zum giftigsten bekannten Dioxin (2,3,7,8-TCDD) angeben (Tabelle 3-2). Das 2,3,7,8-TCDD erhielt einen TEF von 1. Die anderen PCDD/F und dioxinähnlichen PCB sind weniger giftig als 2,3,7,8-TCDD und erhielten deshalb niedrigere Werte – mit Ausnahme von 1,2,3,7,8-PeCDD, das ebenfalls einen TEF von 1 erhielt. Ihre relativen dioxin-ähnlichen Toxizitäten liegen zwischen 0,00003 und 0,3 (Tabelle 3-2, Tabelle 3-3). Um den „Gesamt-Dioxin-Gehalt“ einer Probe zu bestimmen, werden die gemessenen Gehalte der einzelnen PCDD/F und dioxinähnlichen PCB mit dem jeweiligen TEF multipliziert und addiert. Man erhält die Dioxinäquivalente (WHO-PCDD/F-TEQ und WHO-PCB-TEQ). Die Summe von WHO-PCDD/F-TEQ und WHO-PCB-TEQ wird als Gesamt-Dioxinäquivalent (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ) bezeichnet und mit WHO-TEQ oder TEQ abgekürzt. Eine Probe mit verschiedenen dioxinähnlichen Verbindungen, die 1 pg TEQ enthält, hat die gleiche dioxinartige Toxizität wie 1 pg 2,3,7,8-TCDD. In diesem Bericht wird TEQ synonym mit WHO-TEQ verwendet. Die WHO hat 1998 das erste Mal TEF-Werte festgelegt und diese zum Teil 2005 leicht geändert (Tabelle 3-3). Somit werden WHO(1998)-TEQ und WHO(2005)-TEQ unterschieden. In diesem Bericht wird mit den TEF-Werten von 2005 gearbeitet. Wo eine Unterscheidung in Bezug auf TEF von 1998 oder 2005 notwendig erscheint, wird die ausführliche Schreibweise verwendet (z.B. WHO(2005)-TEQ bzw. WHO(1998)-TEQ).

Neben der dioxinähnlichen Giftigkeit der dl-PCB haben alle PCB eine Reihe von nicht-dioxin-ähnlichen toxischen Effekten (Giesy & Kannan 1998), die wichtig für die Gesamtbewertung von PCB-Expositionen sind. 2012 wurden in der EU für Lebensmittel auch Höchstgehalte für nicht-dioxinähnliche PCB (ndl-PCB) über die Indikator-PCB festgelegt. Als Indikator-PCB, Marker-PCB oder Leitkongenere nach Ballschmiter werden die sechs PCB-Kongenere PCB-28, -52, -101, -138, -153 und -180 bezeichnet. Sie kommen in hoher Konzentration in technischen PCB-Mischungen vor und machen ungefähr 20% der in technischen PCB-Mischungen vorhandenen PCB-Menge

⁸ Das bedeutet, an den entsprechenden C-Atomen ist das H-Atom durch ein Cl-Atom ersetzt

aus. An der PCB-Belastung von Futter- und Lebensmitteln haben die Indikator-PCB einen noch höheren Anteil von etwa 50%. Die Summe der Indikator-PCB (PCB6) wird als geeigneter Indikator für das Vorkommen von ndl-PCB in der Nahrungskette, für die PCB-Belastung der Umwelt und für die PCB-Exposition des Menschen betrachtet. Seit 2008 muss in Deutschland für die Untersuchung von festen Abfällen auf PCB die europäische Norm DIN EN 15308 angewandt werden. Gemäß dieser Norm muss, neben den sechs Indikator-PCB, zusätzlich auch PCB-118 (das zu den dl-PCB zählt) bestimmt werden. Die Gesamt-PCB-Konzentration von PCB-haltigen Materialien wird jedoch wie bisher als „Summe der Konzentrationen der sechs Indikator-PCB multipliziert mit dem Faktor 5“ berechnet.

Tabelle 3-2: Toxizitätsequivalenzfaktoren (TEF) der PCDD und PCDF nach WHO (1998 und 2005) und NATO/CCMS (I-TEF)

	I-TEF (NATO/CCMS)	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
PCDD-Kongeneren			
2,3,7,8-TeCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OctaCDD	0,001	0,0001	0,0003
PCDF-Kongeneren			
2,3,7,8-TeCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OctaCDF	0,001	0,0001	0,0003

Tabelle 3-3: WHO-TEF der dl-PCB (1998 und 2005)

Type	PCB Kongener		WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
	IUPAC-No	Struktur		
Non-ortho PCB	77	3,3',4,4'-TetraCB	0,0001	0,0001
	81	3,4,4',5-TetraCB	0,0001	0,0003
	126	3,3',4,4',5-PentaCB	0,1	0,1
	169	3,3',4,4',5,5'-HexaCB	0,01	0,03
Mono-ortho	105	2,3,3',4,4'-PentaCB	0,0001	0,00003
PCB	114	2,3,4,4',5-PentaCB	0,0005	0,00003
	118	2,3',4,4',5-PentaCB	0,0001	0,00003

Type	PCB Kongener		WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
	IUPAC-No	Struktur		
	123	2',3,4,4',5-PentaCB	0,0001	0,00003
	156	2,3,3',4,4',5-HexaCB	0,0005	0,00003
	157	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	0,0005	0,00003
	167	2,3',4,4',5,5'-HexaCB	0,00001	0,00003
	189	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	0,0001	0,00003
Indikator PCB	28	2,4,4'-TriCB		
Ballschmitter	52	2,2',5,5'-TetraCB		
	101	2,2',4,5,5'-PentaCB		
	138	2,2',3,4,4',5'-HexaCB		
	153	2,2',4,4',5,5'-HexaCB		
	180	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB		

3.2.3 Bildung von PCDD/F und PCB

PCB wurden von verschiedenen Firmen von 1929 bis in die 1980er Jahre industriell hergestellt und in einer Vielzahl von technischen Anwendungen eingesetzt (Kapitel 4.1). Die Gesamtmenge der industriell hergestellten PCB wird auf etwa 1,3 bis 2 Millionen Tonnen (t) abgeschätzt (Breivik et al. 2002; Fiedler 2001). Davon kamen in Deutschland ca. 85.000 t in unterschiedlichen Anwendungen zur Verwendung (Detzel et al. 1998, Knetsch 2012).

PCDD und PCDF wurden mit Ausnahme kleiner Mengen analytischer Standards nicht industriell hergestellt (UNEP 2013). Sie wurden bzw. werden als unbeabsichtigte Nebenprodukte primär in chemischen Prozessen (z.B. Produktion von Chlororganika wie PCB und PCP; Produktion und Verwendung von Chlor) oder thermischen Prozessen (z.B. Müllverbrennungsanlagen, (sekundärer) Metallerzeugung, Hausbrand) gebildet (Kapitel 4.3).

Bei der Bildung der PCDD/F werden in den meisten dieser Prozesse gleichzeitig auch PCB und andere Chloraromaten wie polychlorierte Naphthaline (PCN) oder Chlorbenzole (PCBz) unbeabsichtigt gebildet (Weber et al. 2001; Takasuga et al. 2009). Die Gesamtmenge an unbeabsichtigt gebildeten PCDD, PCDF und PCB in thermischen Prozessen ist vergleichbar (Takasuga et al. 1994). Jedoch haben PCDD/F durch ihre höheren TEF-Werte hier einen Anteil von meist 95 bis 98% an der Gesamt-Dioxin-Toxizität (Sakai et al. 2001; Sakurai et al. 2003).

Die industriell hergestellten PCB enthalten im mg/kg-Bereich PCDF. In technischen PCB-Gemischen ist der TEQ-Anteil der PCDD/F meist unter 10% (Behnisch 1997; Takasuga et al. 2005). Jedoch können aus PCB durch partielle Oxidation (z.B. in unvollständiger Verbrennung oder katalytische Konversion) leicht PCDF gebildet werden (Buser et al. 1978; Weber 2007). Dies kann zu einer starken Zunahme der Toxizität führen, in der der TEQ-Beitrag dann durch die PCDF dominiert wird (Weber 2007).

3.2.4 Eintrag in die Umwelt

PCDD/F und PCB werden über die Emissionsvektoren Luft, Wasser und Feststoffe in die Umwelt eingetragen (UNEP 2013). In den letzten 20 Jahren wurde in Industrieländern primär die Emission von Dioxinen aus thermischen Quellen in die Luft (Müllverbrennungsanlagen,

Metallindustrie) thematisiert. Oft wurde auch nur diese reguliert und inventarisiert (Karl et al. 2010; BMU 2013).

PCB wurden primär über Produkte in den Umlauf und in die Umwelt eingebracht. Auch PCDD/F wurden, außer über die Emission aus thermischen Quellen, historisch über Produkte und Abfälle (z.B. Pestizide, Klärschlämme, Aschen) in die Umwelt emittiert. Durch historische Einträge vor allem der letzten 80 Jahre gelangten PCDD/F und PCB in Böden, Sedimente und Ablagerungen und sind dort gespeichert.

Die einzelnen Quellen, Reservoirs und Senken von PCDD/F (Kap. 4.3) und PCB (Kap. 4.2) werden im Kapitel 4 beschrieben und diskutiert.

3.2.5 Anreicherung von PCDD/F und PCB in Nutztieren

Aufgrund ihrer vergleichbaren chemisch-physikalischen Eigenschaften erfolgt die Aufnahme von PCB, PCDD und PCDF aus der Umwelt (vor allem Boden und Futter) ins Tier über gleiche Mechanismen. Alle drei Verbindungsklassen werden im Verdauungstrakt zu einem hohen Prozentsatz aufgenommen (für Säugetiere und Vögel meist mit einer Carry-Over-Rate (COR) zwischen 5 bis 60%) (Hoogenboom et al. 2006; Hoogenboom 2012, Malisch 2000). Die prozentuale Aufnahme hängt dabei stark vom Chlorierungsgrad der Verbindung und weniger von der Verbindungsklasse ab. Hochchlorierte Vertreter der jeweiligen Verbindungsklasse werden schlechter aus der Nahrung aufgenommen (COR oft < 20%) während die toxisch relevanten tetra- bis hexa-substituierten Kongeneren besser resorbiert werden (COR meist > 40%) (Hoogenboom et al. 2006, 2012, Kerst et al. 2004).

PCB-, PCDD- und PCDF-Kongeneren unterscheiden sich in ihren biologischen Eigenschaften, denn die räumliche Struktur von Molekülen spielt bei biologischen Prozessen eine große Rolle. Die toxischen 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongeneren werden im Organismus angereichert, während die nicht-2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongeneren in den meisten Nutztieren und im Menschen schnell metabolisiert werden. 2,3,7,8-TCDF und 1,2,3,7,8-PeCDF werden von manchen Nutztieren (z.B. Schwein und Rind) auch relativ gut metabolisiert. Bei den PCB werden die meisten dioxin-ähnlichen PCB nur langsam metabolisiert. Ausnahmen sind PCB-81 und PCB-77, die im Körper relativ schnell abgebaut werden. Zusätzlich werden aber auch die meisten hochchlorierten nicht dioxin-ähnlichen (ndl-) PCB in Nutztieren nur langsam metabolisiert und reichern sich an.

Die Anreicherung von PCB und PCDD/F in den Organen des Tieres (Fleisch, Leber, Niere) ist unterschiedlich. PCDD/F werden zum Beispiel beim Rind und Schaf im Vergleich zu PCB stärker in der Leber und weniger im Fleisch angereichert (Hembrock-Heeger 2011; Kamphues et al. 2013; Ungemach 2013). Auch dl-PCB und ndl-PCB reichern sich in der Leber an (Wahl et al. 2013b). Jedoch sind die Anreicherungsfaktoren für PCDD/F höher als für dl-PCB.

Die unterschiedlichen Aufnahmeraten (Carry-Over-Raten) der einzelnen Kongeneren und ihre unterschiedliche Metabolisierung, Anreicherung und Verteilung im Körper müssen, spezifisch für das jeweilige Nutztier, bei der Interpretation von Belastungen in der Umwelt und der daraus resultierenden Belastung von tierischen Lebensmitteln beachtet werden.

4 Quellen, Emissionen, Senken und Reservoirre von PCDD/F und PCB

Das detaillierte Wissen um Quellen, Emissionen, Senken und Reservoirre ist für das Verständnis und Aufklärung von Expositionspfaden von Nutztieren eine wichtige Grundlage. Eine Basis dafür sind möglichst vollständige PCDD/F- und PCB-Inventare. PCDD/F-Inventare werden zumeist für das aktuelle Inventarjahr und in den Industrieländern oft nur für die Luftemissionen erstellt (Fiedler 2007; UNEP 1999, UBA 2013a; Karl et al. 2010)⁹. Dies entstammt vor allem der Berichtspflicht für die UN-Konvention über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung (CLRTAP), die von den Industrieländern schon in den 1990er Jahren Inventare für die Luftemission von PCDD/F und anderen gelisteten Schadstoffen verlangte (UNEP 1999).

Als Kontaminationsquellen für PCDD/F und PCB sind heute jedoch in erster Linie Belastungen aus den historischen Produktionen, Anwendungen, Emissionen und Abfällen relevant (BMU 2011, 2013, USEPA 1994, Weber et al. 2008). Deshalb müssen vor allem auch die historischen Emissionen und Reservoirre für PCDD/F und PCB abgeschätzt und lokalisiert werden und deren aktueller Einfluss muss im Hinblick auf die Lebensmittelsicherheit an der Schnittstelle zwischen Umwelt und Lebensmittel evaluiert werden.

Dieses Kapitel soll einen Überblick über PCB- und PCDD/F-Quellen und PCB- und PCDD/F-Reservoirre geben, insbesondere über Reservoirre im Boden. Die historische Belastung des Bodens ist für die Exposition von extensiv gehaltenen Nutztieren von hoher Relevanz. Eine Priorisierung der Expositionsrelevanz der jeweiligen Quellen erfolgt bei den einzelnen Nutztieren in den Kapiteln 5.1 bis 5.6.

Die Quellen Emission in die Atmosphäre werden in Kapitel 4.4 insbesondere für PCB beschrieben, da dl-PCB eine hohe Relevanz für die Exposition von Rind und Schaf besitzen (siehe Abschnitt 5.2.7). Hier ist besonders das Inventar offener PCB-Anwendung von hoher Bedeutung.

Quellen der Belastung von Sedimenten mit PCDD/F und PCB sind in den Abschnitten 4.3.3 und 4.2.6 beschrieben.

4.1 In Deutschland verwendete PCB-Mengen, Verbleib und Emissions-Trends

Die globale historische PCB-Produktion lag bei 1,3 Millionen t (Breivik et al. 2002; de Voogt et al. 1989). Das TEQ-Reservoir dieser PCB-Menge wird auf 11.000 bis 16.000 kg WHO(1998)-TEQ abgeschätzt (Weber et al. 2008).

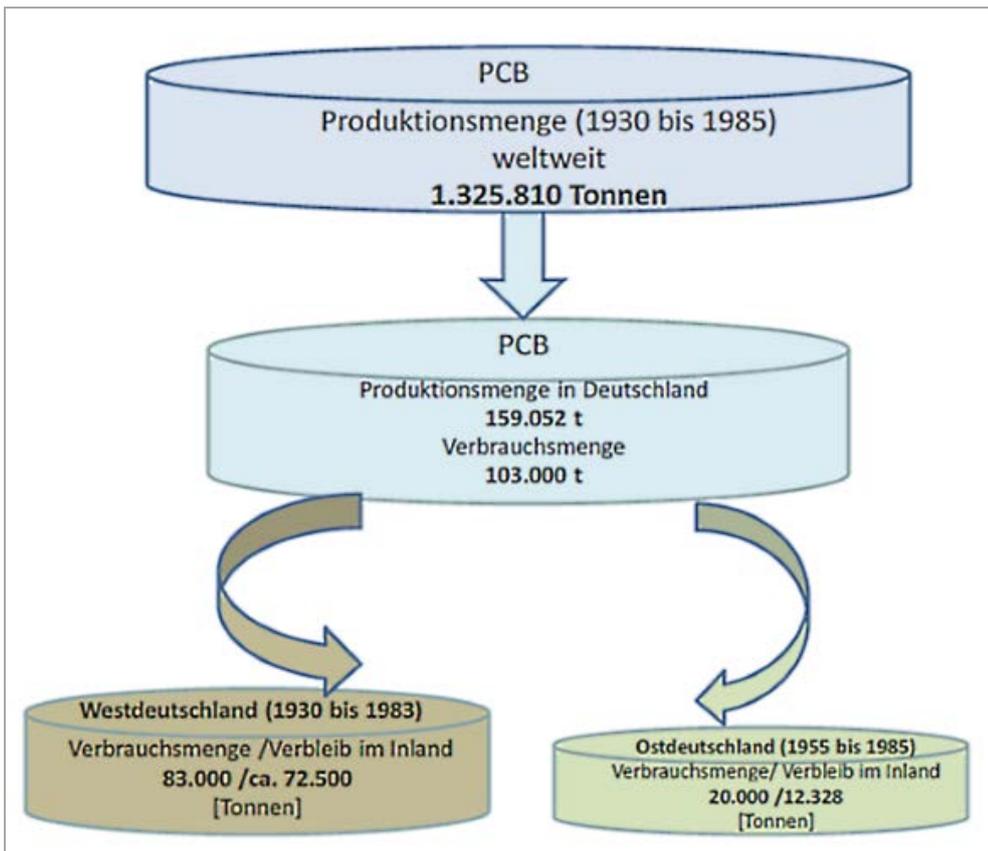
Ein Inventar für die in Deutschland produzierten und verwendeten PCB wurde von Detzel et al. (1998) und Knetsch (2012) erstellt und kann als Grundlage für die Abschätzung von Reservoirren dienen. Die westdeutsche historische Gesamtproduktion lag bei insgesamt etwa 159.000 t (De Voogt et al. 1989; Breivik et al. 2002; Abbildung 4-1). Die ostdeutsche Produktion wird auf 1000 t geschätzt (Heinisch et al. 2003). Zusätzlich importierte die DDR von 1962 bis 1985 insbesondere aus der ehemaligen Tschechoslowakei ca. 18.600 t PCB (Schaaffhausen & Gramenz 1993).

In Westdeutschland wurden etwa 72.500 t PCB und in Ostdeutschland etwa 12.330 t PCB in unterschiedlichen Anwendungen in den Verkehr gebracht (Detzel et al. 1998; Knetsch 2012, Abbildung 4-1).

⁹ Dioxininventare, die im Rahmen der Stockholm Konvention mit dem Dioxin Toolkit erstellt werden (UNEP 2013), enthalten auch die Vektoren Feststoffe/Abfall, Wasser und Land.

Das historische PCB-TEQ-Potenzial dieser etwa 85.000 t in Deutschland verwendeten PCB kann auf etwa 425 bis 1000 kg TEQ abgeschätzt werden, was das TEQ-Kontaminationspotenzial für Umwelt und Lebensmittel aufzeigt. Das japanische Dioxininventar für die etwa 70.000 t in Japan verwendeten PCB wird auf 112 bis 941 kg TEQ abgeschätzt (Takasuga et al. 2005)¹⁰.

Die Kenntnis des Materialflusses der ehemaligen PCB-Anwendungen und ihr heutiger Verbleib und damit ihr zukünftiges Kontaminationspotenzial sind deshalb für das Verständnis der heutigen und zukünftigen PCB-Expositionen von Nutztieren wichtig (Abbildung 4-2).



Quelle: Knetsch (2012); basierend auf Balzer & Rauhut (1987); de Voogt et al. (1989); Hillejan & Schaaffhausen (1990); Schaaffhausen & Gramenz (1993)

Abbildung 4-1: Produktions- und Verbrauchsmengen von PCB in Deutschland

¹⁰ Die untere Grenze von 112 kg unterschätzt die TEQ-Menge, denn sie basiert auf der Abschätzung der niedrigchlorierten Mischung Kanechlor 200, die einen geringen TEQ hatte und wenig Verwendung fand. Dass die angegebene niedrige TEQ-Abschätzung nicht mit den hauptsächlich verwendeten PCB-Gemischen (Kanechlor 300 bis 600) übereinstimmt, wird auch aus dem japanischen historischen Dioxininventar verständlich, in dem der TEQ-Beitrag der in die japanische Umwelt emittierten PCB auf etwa 120 kg TEQ abgeschätzt wurde (Abbildung 4-3). Da PCB in Japan primär in geschlossenen Anwendungen verwendet wurden, sollte der in die Umwelt emittierte TEQ nur einen kleinen Teil des Gesamt-TEQs der Produktion/Verwendung betragen.

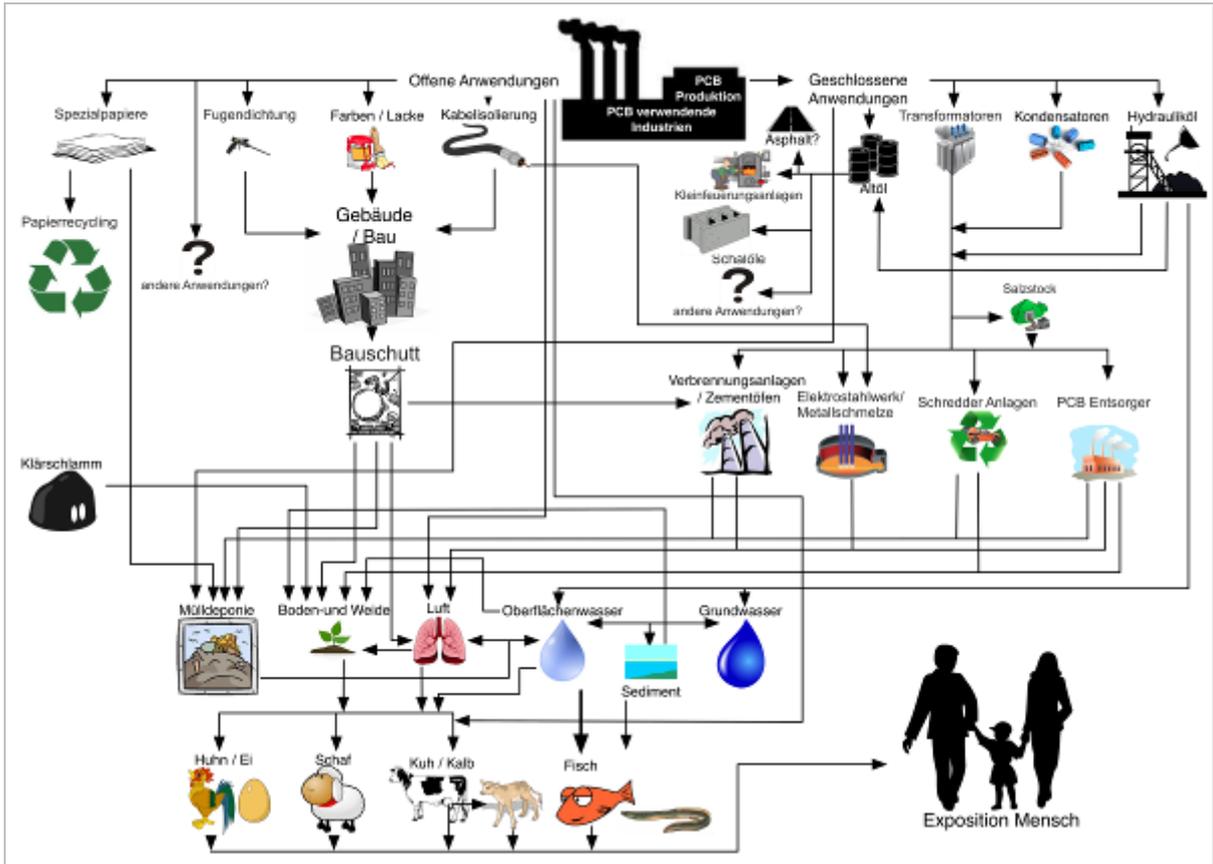


Abbildung 4-2: Materialfluss und Abfallmanagement von offenen und geschlossenen PCB- Anwendungen und Expositionspfade für Nutztiere

Im UBA-Forschungsvorhaben zur „Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland“ (Detzel et al. 1998) werden Produktion, Verwendung und Verbleib von PCB beschrieben. Bei PCB-haltigen Produkten wird zwischen offenen und geschlossenen Anwendungen unterschieden (Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2, Abbildung 4-2). Von den in West- und Ost-Deutschland verwendeten und in Produkten im Inland verbliebenen 85.000 t gingen etwa 60.000 t in geschlossene Anwendungen und 25.000 t in offene Anwendungen (Detzel et al. 1998). PCB-haltige Geräte mussten entsprechend der EG-Richtlinie 96/59/EG inventarisiert und gekennzeichnet werden, die enthaltenen PCB waren bis spätestens 2010 zu beseitigen (Europäischer Rat 1996). Deutschland ist dieser Verpflichtung in Bezug auf geschlossene PCB-Anwendungen nachgekommen (BMU 2004). Hierbei wurden offene PCB-Anwendungen nicht (BMU 2004) oder nicht explizit (Europäischer Rat 1996) erwähnt. Die Inventarisierung und Entsorgung von PCB in offenen Anwendungen wurde bis heute nicht in ähnlich systematischer Weise angegangen wie die von geschlossenen Anwendungen. Zum Teil wurde auch davon ausgegangen, dass die offen angewandten PCB entweder nicht rückholbar oder schon in der Umwelt verteilt sind (BMU 2013). Die noch heute in und an Gebäuden und Bauten vorhandene PCB-Menge wird auf 12.000 bis 19.000 t geschätzt (siehe Anhang 1)

4.1.1 Geschlossene PCB-Anwendungen und Verbleib

Unter geschlossenen Anwendungen versteht man den Einsatz von PCB in geschlossenen Geräten. PCB kam dabei in reiner Form oder als Mischung in elektrischen Geräten (überwiegend in Kondensatoren und Transformatoren) und als Hydraulikflüssigkeit (vor allem im Bergbau) zum Einsatz.

Die wichtigsten geschlossenen Anwendungen in Deutschland waren (Detzel et al. 1998) (Die im Inland verbliebenen PCB-Mengen sind in Klammern angegeben):

- Askarel¹¹-Transformatoren (Westdeutschland ca. 23.000 t)
- Kondensatoren (ca. 24.000 t; davon Westdeutschland ca. 13.100, Ostdeutschland ca. 11.200 t)
- Hydrauliköle (Westdeutschland ca. 12.500 t).

Die Auswertung des Berichtes von Detzel und Mitarbeitern ergab, dass ein relevanter Teil (ca. 50%) der PCB aus geschlossenen Anwendungen nicht ordnungsgemäß entsorgt wurde, sondern in die Umwelt und in Deponien gelangte (Detzel et al. 1998).

- Für die 12.500 t PCB in Hydraulikölen, die primär im Bergbau und zu kleineren Anteilen in anderen Anwendungen (Pressen, Militärgeräten, Nutzfahrzeugen) verwendet wurden, wird angenommen, dass diese PCB-Menge größtenteils freigesetzt wurde (Detzel et al. 1998; Deutscher Bundestag 1984).
- Für die Kondensatoren wurde abgeschätzt, dass in Ostdeutschland etwa 50% der PCB aus Kondensatoren (etwa 5.000 t) nicht fachgerecht entsorgt wurden und in die Umwelt gelangt sind. In Westdeutschland sind etwa 10.000 t PCB in Kleinkondensatoren verwendet worden (93% in Leuchtstofflampen und 4,5% in Waschmaschinen und die restlichen 2,5% in Dunstabzugshauben, Ölbrennern und Geschirrspülern) (Tabelle 4-1). PCB-haltige Kleinkondensatoren dürften sich kaum noch in Gebrauch befinden. Im Jahr 1984 gab es in Westdeutschland circa 220 Mio. Leuchtstofflampen (Detzel et al. 1998). Bei einem Anteil von 65,8% PCB-haltigen Geräten, die vor Produktionsstopp 1983 hergestellt wurden und 63 g PCB pro Gerät, ergibt sich für 1984 eine PCB-Menge in Leuchtstofflampen von rund 9.100 t (Tabelle 4-1). Abschätzungen von Annema et al. (1995) zeigen, dass sich zehn Jahre später, 1994, nur noch 3.390 t PCB in Leuchtstofflampen im Umlauf befanden. Geht man davon aus, dass eine Leuchtstofflampe eine mittlere Gebrauchsdauer von 18 Jahren hat, so dürften heute (2014) kaum noch PCB-haltige Lampen in Gebrauch sein. Kleinkondensatoren sind aber zum Teil während des Gebrauchs explodiert und haben PCB freigesetzt.

Es kann davon ausgegangen werden, dass ein erheblicher Teil des PCB aus Kleinkondensatoren in Deponien und über Schredderanlagen und die Sekundär-Metallindustrie in die Umwelt gelangt ist. In Schredderanlagen werden auch heute noch PCB freigesetzt (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009; Gebhardt 2012, Hiester et al. 2004). Das zeigt, dass sich auch heute noch PCB-haltige Kondensatoren (und/oder anderer PCB-haltiger Schrott) im Abfallstrom befinden.

- Von den etwa 4.800 t PCB in Leistungskondensatoren (Detzel et al. 1998) wurde der größte Teil fachmännisch entsorgt (Müller 2012b).
- Von den 23.000 t PCB in Transformatoren wurde der größte Teil fachmännisch entsorgt (Müller 2012b).

¹¹ Für die Verwendung als Kühl- und Isolierflüssigkeit in Transformatoren wurden PCB mit Chlorbenzolen gemischt. Diese Mischungen werden als Askarele bezeichnet.

Tabelle 4-1: Abschätzung des PCB-Gesamtgebrauchs in Kleinkondensatoren in West-Deutschland

Gerät	Produktion bis	Gesamt-Bestand Stück • 1000	Anteil PCB-Geräte %	PCB g/Gerät	PCB gesamt t	PCB gesamt %
Dunst-Abzugshaube	1978	5505	36,3	58	115,9	1,2
Geschirrspüler	1977	3488	6,2	153	33,1	0,34
Leuchtstofflampe	1981	220462	65,8	63	9139,0	92,6
Ölbrenner	1977	3924	62,5	54	132,4	1,34
Trockenhaube	1973	98	60,0	25	1,5	0,02
Waschmaschine	1980	21207	10,3	205	447,8	4,5
Summe					9869,7	100

Quelle: Argus (1988)

4.1.2 Offene PCB-Anwendungen und Verbleib

25.000 t PCB wurden in Deutschland in einer Reihe von offenen Anwendungen verwendet (Tabelle 4-2; Detzel et al. 1998, Hillejan und Schaaffhausen 1990). In Westdeutschland war die in offenen Anwendungen eingesetzte PCB-Menge mit 24.000 t deutlich höher als in Ostdeutschland (1.000 t). In Westdeutschland wurde der größte Teil davon (ca. 20.000 t) in dauerelastischen Dichtungsmassen auf Polysulfidkautschuk-Basis in den Fugen zwischen Bauteilen bei Elementbauweise (Betonfertigbauweise) oder in Dehn-, Anschluss-, Wand-, Decken-Fugen oder Fensterfugen verbaut (Detzel et al. 1998). Fugendichtungsmassen wurden vor allem in öffentlichen Gebäuden (z.B. Kindergärten, Schulen, Universitäten, Verwaltungsgebäuden) und anderen Bauten (Brücken, Kläranlagen, Mauern, Unterführungen) verwendet. Sie wurden aber auch in der Industrie und im privaten Wohnungsbau eingesetzt (BUWAL 2003). Ein Großteil dieser Fugendichtungen ist noch in den Gebäuden und anderen Bauten in Verwendung und durchaus von aktueller Emissionsrelevanz (Anhang 2).

Die quantitative Verwendung der 4.000 t PCB in anderen offenen Anwendungen wie z.B. Farben, Lacken, Flammschutzmittel, Kunststoffe oder Papierbeschichtungen ist für Westdeutschland nicht detailliert in der Literatur beschrieben und zugeordnet.

In der ehemaligen DDR wurden PCB in offener Anwendung primär für PVC-Anstrichstoffe verwendet (840 t) und als Weichmacher in PVC-Ummantelungen von Starkstromkabeln (140 t) sowie in der optischen Industrie (2,5 t) (Detzel et al. 1998).

Damit lag für Westdeutschland der Verbrauch von PCB in offenen Anwendungen pro Einwohner bei ca. 375 g/Person, während er für Ostdeutschland bei ca. 60 g/Person lag. Der Verbrauch in Westdeutschland lag somit auch höher als der in Schweden (10 bis 50 g/Person; insgesamt 100 bis 500 t) (Sundahl et al. 1999) und in der Schweiz (140-280 g/Person; insgesamt 1000 - 2000 t; Stolz 1995; BUWAL 2000a).

Diese offenen Verwendungen, insbesondere Farben, Lacke und Flammschutzmittel, haben wegen ihrer großen Oberfläche und dem damit verbundenen Desorptionspotenzial wie auch der spezifischen Verwendung (z.B. Siloanstriche, Farbanstriche an Gebäuden und Bauten einschließlich Stallungen, Deckenplatten) eine hohe Relevanz für die Exposition von Nutztieren und Menschen. Die Unkenntnis darüber, dass auch in baulichen Anlagen PCB zum Einsatz kamen und dort auch heute noch vorhanden sind, führt zum Teil zum nicht fachgerechten Umgang mit diesem Gefahrstoff (Anhang 1). Diese Materialien werden vor allem auch bei der Entsorgung nicht als PCB-belastet erkannt. So wurden PCB-haltige Farben und Lacke bei der Sanierung von z.B. von Freibädern, Brücken oder Stahlträgern in der Vergangenheit durch

Abstrahlen in Form von Staub und Partikeln freigesetzt und somit zu einem großen Teil in die Umgebung verteilt (Stadt Zürich 2008, Knechtenhofer 2009, Jartun et al. 2009) (siehe Abschnitt 4.2.2). Ein anderer Teil endet(e) im Abfall oder in Recycling-Strömen (siehe Abschnitt 4.2.4).

Die PCB-Produktion für die offenen Anwendungen wurde Anfang der 1970er Jahre in den OECD-Staaten wegen eines OECD-Beschlusses eingestellt. Unter Berücksichtigung des Aufbrauchs von Lagerbeständen bei den Herstellern kann angenommen werden, dass in diesen Staaten etwa ab Mitte der 1970er Jahre keine PCB für offene Anwendungen mehr in Verkehr gebracht wurden. Monsanto stellte seit 1971, Bayer seit 1972 keine PCB für offene Anwendungen mehr her (Maderner & Hobiger 1996). In der ehemaligen DDR sind jedoch Fälle belegt, wo PCB in offenen Anwendungen (PVC-Anstrichstoffe, PVC-Ummantelung, optische Kitte) bis Mitte der 1980er Jahre verwendet wurden (Schaaffhausen und Gramenz 1993) und auch in Westdeutschland und der Schweiz wurden PCB in offenen Anwendungen noch bis Mitte/Ende der 1970er Jahren verwendet (Anhang 1).

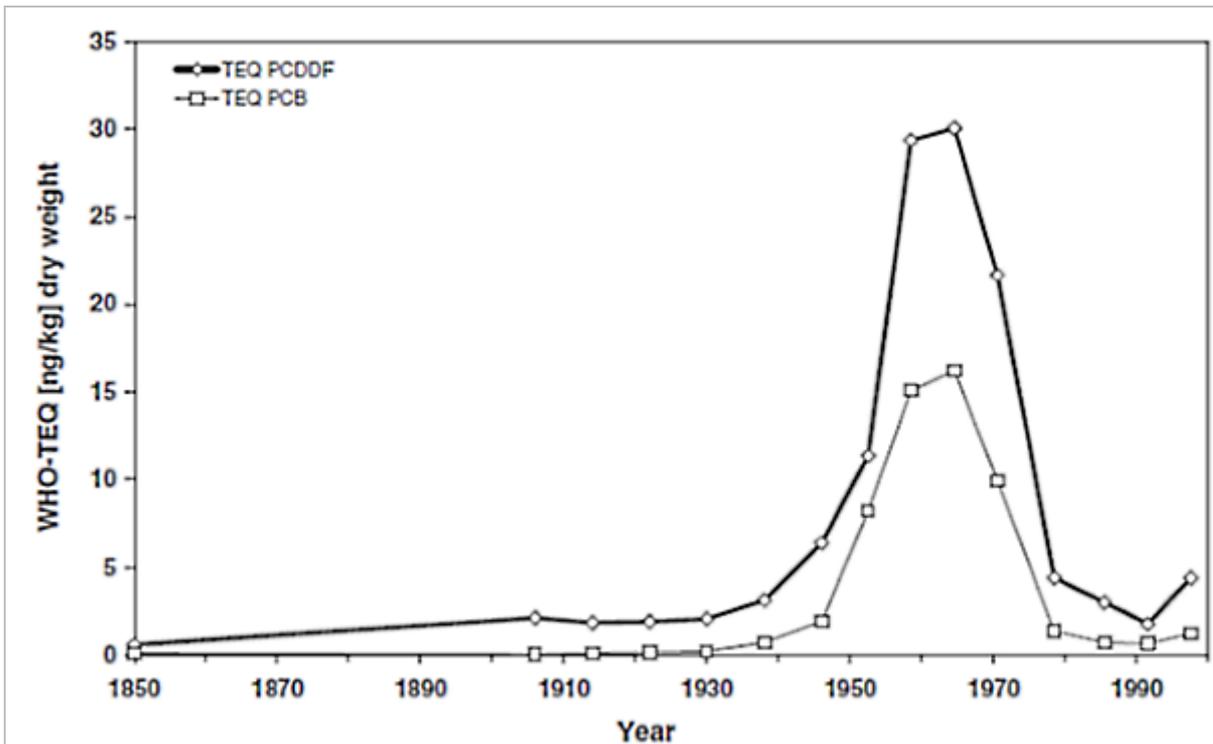
Tabelle 4-2: Einsatzgebiete von PCB

Funktion und Einsatz	Beispiele
Geschlossene Anwendungen	
Dielektrikum, Isolier- und Kühlflüssigkeit in Elektrobauteilen	Transformatoren, Kondensatoren (auch in Elektrogeräten vor allem sog. Weiße Ware, Leuchtstoffröhren (Starter) und Starkstromkondensatoren), Gleichrichter, Spulen
Hydrauliköl	Einsatz vor allem im Bergbau; andere Verwendung: Militär, Nutzfahrzeuge
Offene Anwendungen	
Weichmacher in Kittten, Spachtel-, Dichtungs- und Vergussmassen	Dauerelastische Dichtungsmassen in den Fugen zwischen Bauteilen bei Elementbauweise. Auch in Dehn-, Anschluss-, Wand-, Decken-Fugen oder Fensterfugen
Weichmacher und Flammschutzmittel für Lacke, Farben und Harze	Öl-, Emulsions-, Flammschutzanstriche, z.B. PU-Anstriche, Chlorkautschukanstriche. Farben wie Druck-, Dispersions-, Textilfarben. Vinylchlorid-, Nitrocellulose-, Epoxydharz-, Polyurethan-, Polyvinylacetatfarben. Weitere Einsatzbereiche: Polituren, Überzüge für Silikon-Harz-Filme, Tinten, Fingernagellack, Beschichtungen von Fußböden, Beton/Estrich oder Holz.
Weichmacher in Kunststoffen	Weichmacher für PVC, PE, PS, Kautschuk, PU-Schaumstoff (z.B. PVC-Kabelummantelungen, PVC-Beläge)
Schalöl	Trennmittel auf Schalungshölzern im Betonbau
Schneidöle	Bohröle
Schmiermittel	Getriebeöle, Hochdruckpumpenöle, Schraubenfette, Immersionslösungen
Klebstoffe	Parkettkleber, Kleber unter Kunststoffbodenbelag, Kleberstoffe aus Ethylcellulose und Polyvinylacetat
Textilbeschichtung	Verdunklungsrollos
Papierbeschichtungsmittel	Kohlefreies Durchschlagpapier, Thermopapier, Glasfilterpapier, Druckfarben (Illustriertendruck)
Insektizide, Pflanzenschutzmittel	Zusatz als Formulierungshilfsstoff (z.B. Weinbau)
Immersionsöle	Verwendung in Mikroskopen

Quelle: Bayerisches Landesamt für Umwelt (2008); Maderner & Hobiger (1996)

4.2 PCB-Quellen und historischer Eintrag in Böden und Umwelt

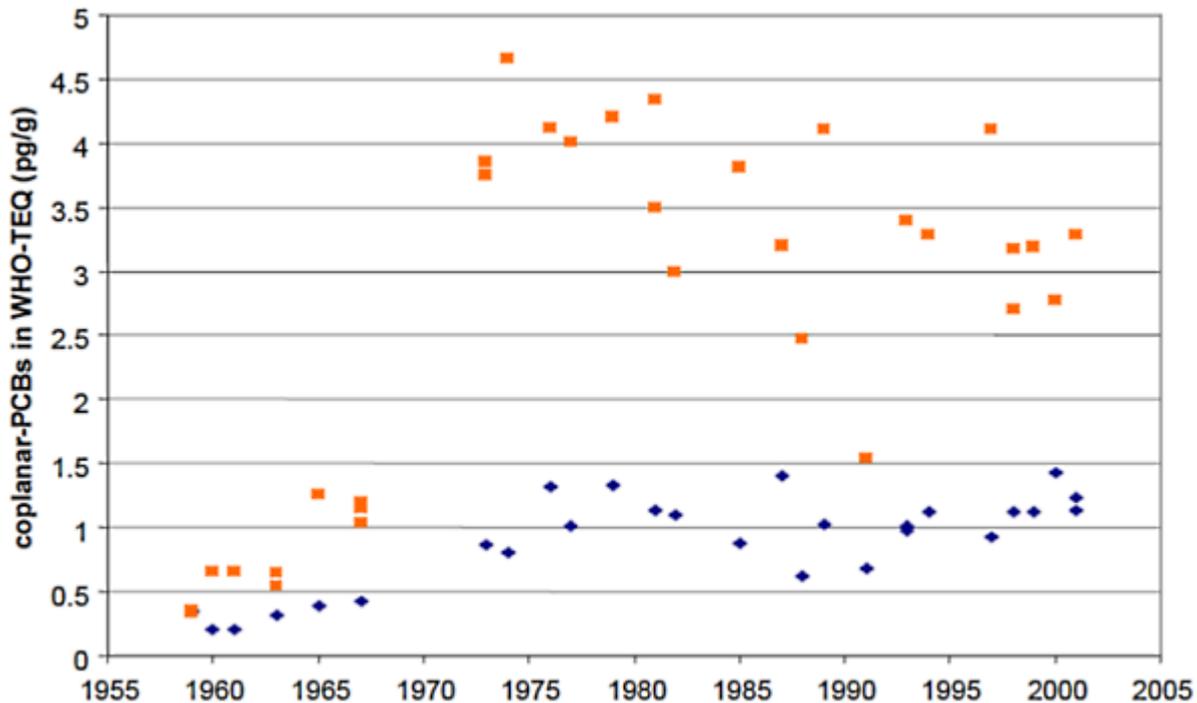
Datierte Sedimentkernstudien sind die besten Indikatoren, um historische Emissionstrends von PCDD/F, PCB und anderen POPs in die Umwelt zu untersuchen. Studien aus der Schweiz und Schweden zeigen, dass die größten Mengen an PCB in den 1960er bis Anfang der 1980er Jahre in die Umwelt ausgebracht wurden (Kjeller und Rappe 1995, Zennegg et al. 2007) (Abbildung 4-3). Ein vergleichbarer Zeittrend für PCDD/F wurde auch im Bodensee gefunden (Hagenmaier et al. 1986).



Quelle: Zennegg et al. (2007)

Abbildung 4-3: Historischer Eintrag von dl-PCB und PCDD/F (in WHO-TEQ) in Sedimente des Greifensees/Schweiz

Auch die einzige deutsche Bodenstudie, die über einen Zeitraum von 42 Jahren die PCB- und Dioxin-Gehalte in einem mit Klärschlamm beaufschlagten Feld untersucht hat, bestätigt diesen Zeitverlauf (Umlauf et al. 2004): In den 1960er und bis Mitte der 1970er Jahre nahm der PCB-TEQ-Gehalt des kontinuierlich mit Klärschlamm beaufschlagten Bodens zu, blieb einige Jahre in etwa konstant und nimmt seit Anfang der 1980er Jahre leicht ab (Abbildung 4-4). Auch in dem nur mit Mineraldünger beaufschlagten Ackerboden nahmen die PCB-TEQ-Werte in den 1960er bis 1980er Jahre bis auf etwa 1,2 ng TEQ/kg zu und blieben in dem untersuchten Ackerboden seither konstant (Abbildung 4-4).



Zeitlicher Verlauf der PCB-Gehalte (TEQ) in einem deutschen Ackerboden, der seit Anfang der 1960er Jahre mit Klärschlamm beaufschlagt wurde (rote Quadrate) im Vergleich zu einem Boden, der über diesen Zeitraum mit Mineraldünger behandelt wurde (blaue Rauten). Quelle: Umlauf et al. (2004)

Abbildung 4-4: Vergleich des zeitlicher Verlaufs der PCB-TEQ-Gehalte in Ackerböden, die mit Klärschlamm bzw. Mineraldünger behandelt wurden

PCB-Quellen werden sinnvoll anhand des Material- und Stoffflusses (Lebenszyklus) von PCB – Produktion, Verwendung und Entsorgung (einschließlich Recycling und Altlasten) – beschrieben (Abbildung 4-2). Aus den PCB-Verwendungen und der Entsorgung können PCB-Quellen identifiziert werden. Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen (historischen) PCB-Quellen beschrieben und, wo bekannt, auch Belastungen von Boden und Umwelt genannt.

Der historische PCB-Eintrag hat zu einer Belastung der Böden und Sedimente geführt. Die Belastung der einzelnen Böden und Sedimente hängt vom Gesamteintrag aller PCB-Quellen für den jeweiligen Standort ab. Dabei müssen die historischen Emissionen der Quellen und der Eintrag (z.B. über Deposition) in Böden und Sedimente der Umgebung der jeweiligen Quelle berücksichtigt werden. Welche Bodengehalte dabei als kritisch für die Erzeugung tierischer Lebensmittel anzusehen sind, hängt auch von der Nutztierart und der Haltungform ab. Eine Priorisierung von PCB-Quellen und kritische Bodengehalte sind in den Kapiteln zu den einzelnen Nutztieren zu finden (siehe Abschnitte 5.2.7, 5.4.4 und Kapitel 6.3). Der Material- und Stofffluss kann auch als Grundlage für eine systematische Untersuchung von Risikorealen, z.B. von Weiden von Rinderherden, dienen.

4.2.1 PCB-Produktionen, PCB verarbeitende Firmen, PCB-Anwender und Recyclingunternehmen

4.2.1.1 PCB-Produktionen

Von ehemaligen PCB-Produktionsstandorten in der USA, der Slowakei oder Italien sind schwere Boden- und Umweltkontaminationen einschließlich Exposition der lokalen Bevölkerung dokumentiert (USEPA 2008, Turrio-Baldassarri et al. 2009, Kocan et al. 2001). Potenziell betroffene Areale sind die ehemaligen Produktionsgelände, belieferte Deponien sowie Gebiete, die durch

die Ausbreitung über atmosphärische Emission und über Fließgewässer, einschließlich belasteter Sedimente, kontaminiert wurden. Die Emission aus der ehemaligen PCB-Produktion in der Slowakei führte zu einer messbaren Humanbelastung bis in eine Entfernung von über 30 km (Wimmerova et al. 2014).

In den alten Bundesländern wurden PCB ausschließlich von der Bayer AG hergestellt. Von 1930 bis 1983 wurden auf dem Werksgelände in Leverkusen ca. 159.000 t PCB synthetisiert (De Voogt & Brinkmann 1989; Breivik et al. 2002). Auf dem Areal wurden zum Teil Sanierungen durchgeführt (Knoop 2012). Es gibt keine Dokumentation der Umweltkontamination durch diese Produktion.

Die einzige Produktion in der ehemaligen DDR (Deutsche Solvay Werke, Westeregeln, Kreis Staßfurt) produzierte von 1955 bis 1964 etwa 1000 t PCB (Heinisch et al. 2003). Die Fabrik wurde am 15.01.1961 durch einen Großbrand zerstört. Dabei verbrannten eine nicht mehr zu ermittelnde Menge PCB und etwa 500 t Naphthalin (Heinisch 2012; Berliner Zeitung 1994). Bei unvollständiger Verbrennung oder Pyrolyse von PCB (Brände; Kleinverbrennungsanlagen) entstehen große Mengen von PCDF (Buser et al. 1978; Weber 2007) die zu Umweltkontaminationen führen (O'Keefe et al. 1985; Hutzinger et al. 1985). Über die Umweltkontamination durch die historischen Emissionen aus der Produktion in Staßfurt ist nichts dokumentiert.

4.2.1.2 Standorte von ehemals PCB verarbeitenden Firmen

Zu diesen Standorten zählen unter anderem Produktionsstätten von Firmen, die Transformatoren und Kondensatoren mit PCB ausgerüstet haben. Weiterhin zählen auch Firmen dazu, die PCB-haltige Fugendichtungen¹², Farblacke, Bodenbeschichtungen oder mit PCB behandelte Papiere herstellten (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 1997) sowie große Betriebe der Chemieindustrie (Heinisch et al. 2006b, 2007).

Potenziell betroffene Areale sind auch hier die Produktionsgelände, Deponien und möglicherweise Sedimente angrenzender Oberflächengewässer.

Ein gut dokumentierter und aktueller Fall sind die Altlasten der FRAKO GmbH in Teningen, Baden-Württemberg. Dieser Fall wurde 1992 als Modellvorhaben in das Altlastenprogramm des Landes Baden-Württemberg zur Erkundung des Schutzgutes Wasser aufgenommen (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 1997). In einer Kiesgrube nahe dem Gewerbegebiet „Rohrlache“ in Teningen, in der bis 1958 Kies abgebaut wurde, wurde von 1958 bis 1972 Hausmüll, Industrie- und Gewerbemüll im grundwassergesättigten Bereich eingelagert. In den 1970er Jahren wurden dort auch etwa 320 t stark PCB-haltiger Wickelkondensatoren deponiert. Nach dem Ende der Einlagerung wurde als einzige Abdichtungsmaßnahme eine bis zu 0,5 Meter mächtige Deckschicht aus Lößlehm aufgetragen. Weitere Sicherungsmaßnahmen, insbesondere Abdichtungen gegen das durchströmende Grundwasser, wurden nicht getätigt. Im Rahmen von Routineuntersuchungen des Wasserwirtschaftsamtes Freiburg wurde die Grundwasserkontamination im direkten Umkreis der Altlast Mitte der 1980er Jahre entdeckt. Von 1986 bis Ende der 1990er Jahre wurde das Gebiet hydrogeologisch intensiv erkundet und saniert. Bei der Sanierung wurde der Deponiekörper mit einer Umschließungswand sowie einer Oberflächenabdichtung eingekapselt.

PCB-kontaminiert ist auch das Produktionsgelände der ehemaligen Kondensatorenfabrik in Teningen. Von dem Areal geht eine PCB-Kontamination des Grundwassers aus, die bis in ein

¹² Zum großen Teil wurden Fugendichtungen vor Ort gemischt (Varbelow 2013)

angrenzendes Wohngebiet reicht¹³. Aktuelle Untersuchungen von Aalen aus dem Vorfluter des Produktionsgeländes (Dammgraben) zeigen Gehalte von bis zu 259 pg PCB-TEQ/g FG (CVUA Freiburg 2013) und damit bis zum 26-Fachen des EU-Höchstgehalts. Dies deutet auf eine Kontamination des Gewässers bzw. der Sedimente hin. Die Untersuchungen von Eiern aus zwei privaten Hühnerhaltungen in der Nähe des ehemaligen Produktionsgeländes ergaben dl-PCB Gehalte von etwa 25 pg TEQ/g Fett und damit dem 5-fachen des EU-Höchstgehaltes.

Auch das Areal einer ehemaligen Kondensatorfabrik in Ostdeutschland (VEB Isokond) inmitten eines Berliner Wohngebiets ist stark mit PCB kontaminiert. Die Luft in Bodennähe hatte bis 22500 ng PCB/m³ und die PCB-Grundwasserfahne (8000 ng/l) reicht bis außerhalb des Geländes. Das Areal wird seit 2000 saniert (Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt Berlin 2014).

Die Deponie einer Kondensatorfabrik in der Schweiz ist für die PCB-Kontamination des Flusses Saane und der dort lebenden Fauna verantwortlich (Zennegg et al. 2010a,b).

Diese drei Fälle zeigen zum einen die aktuelle Relevanz von PCB-Kontaminationen ehemaliger Anwender. Sie zeigen aber auch, dass zwischen 1985 und 2010 keine systematische Untersuchung von Nutztieren und der damit verbundene Exposition von direkt betroffenen Anwohnern bzw. Konsumenten erfolgt ist. Im Fall Teningen wurden die Fische im Vorfluter der Kondensatorfabrik von Anglern genutzt. Mit einer Portion Aal (200 g; 259 pg WHO-TEQ FG) schöpft ein Erwachsener (70 kg) den TDI für ein Jahr aus; ein Kind (16 kg) mit einer Portion (100 g) für 2,2 Jahre. Dies zeigt, dass Areale und Deponien ehemaliger PCB- Verwender im Hinblick auf die Lebensmittelsicherheit untersucht werden sollten.

4.2.1.3 PCB-Anwender und Verwendung von PCB-haltigen Geräten

Stahlwerke, Sekundärmetallindustrien und andere Industrien mit hoher historischer PCB-Verwendung

Bei Stahlwerken, Sekundärmetallindustrien und anderen thermischen Anlagen können sowohl unbeabsichtigt thermisch gebildete PCB emittiert werden aber auch PCB aus dem großen Volumen der vor Ort in Gebrauch befindlichen PCB-haltigen Geräte. Stahlwerke hatten aufgrund ihres hohen Strombedarfs extrem hohe PCB-Reservoirs in Transformatoren und Kondensatoren. Zum Beispiel hatte das Stahlwerk in Linz 106 t PCB in Verwendung (Maderner & Hobiger 1996).

Für die Nutztierhaltung relevante PCB-Belastungen wurden neben der PCDD/F-Belastung um ein Eisen- und Stahlwerk in Italien gefunden (Diletti et al. 2009; Esposito 2010, 2014, Liberti 2014). Dort machte im Boden in der Umgebung der PCB-TEQ ca. 35% des PCB-PCDD/F-TEQ aus (Diletti et al. 2009; Liberti 2014). Der Anteil des PCB-TEQ im Abgas der Sinteranlage liegt bei nur 5% (Liberti 2014), wie es bei der thermischen unbeabsichtigten Bildung von PCDD/F und PCB zu erwarten ist (Sakai et al. 2001; Sakurai et al. 2003, Liberti 2014). Damit wurde gezeigt, dass die Emission der thermisch unbeabsichtigt gebildeten PCB nicht hauptsächlich für die PCB-Belastung des Bodens sein konnte. Vielmehr stammte die Belastung des Bodens der Umgebung aus der historischen fugativen Emission von PCB, die sich auf dem Gelände der Anlage befanden (Liberti 2014). Diese PCB-Emissionen können von PCB-Verwendungen im Stahlwerk stammen, wie auch von PCB, die mit Stahl- und Eisenschrott auf das Gelände eingebracht wurden. In dem Eisen- und Stahlwerk wurden in früheren Jahren mehr als 1000 Transformatoren verwendet. Eine Firma, die diese Geräte demontierte, befand sich ebenfalls in der Umgebung des Eisen- und Stahlwerkes (Liberti 2014). PCB-Transformatoren wird wegen

¹³ <http://www.sauberes-grundwasser.de/>

Leckagen eine durchschnittliche jährliche PCB-Emission von 0,06 bis 0,3 kg/t zugeschrieben (EMEP/EEA 2009; UNEP 2013). Zusätzlich wurden in der Metallindustrie PCB-Schneidöle verwendet. PCB werden zum Teil aber auch in Sekundärmetallindustrien eingetragen. Dies kann zum einen durch PCB-Farben auf Metallschrott geschehen oder durch Stahlschrott, der PCB-haltige Kondensatoren (insbesondere Kleinkondensatoren) oder schlecht gereinigte Transformatoren oder mit Schneidölen kontaminierte Metallabfälle enthält, was zu PCB-Emissionen führt (siehe Abschnitt 4.2.4).

Auch andere Metallindustrien und andere energieintensive Industrien hatten PCB in Transformatoren und Kondensatoren in Verwendung und dadurch eine gewisse PCB-Emission (EMEP/EEA 2009; UNEP 2013).

Schneidöl verwendende Betriebe

PCB wurden auch als Schneidöle verwendet (UNEP 1999). Aus dieser offenen Anwendung können auch um Betriebe der Schneidöl verwendenden metallverarbeitenden Industrie PCB-Belastungen entstanden sein. Mit Schneidölen belastete Metallabfälle werden zum Teil in Sinteranlagen recycelt. Dies kann in der Vergangenheit zu Emissionen von PCB-Ölen aus Sinteranlagen geführt haben.

PCB-haltige Schmierstoffe können auch aus ehemals geschlossenen Anwendungen stammen. Altöl wird in Altölraffinerien (Zweitraffinerien)¹⁴ zu neuen Schmierstoffen aufbereitet. Erst seit Inkrafttreten der Altölverordnung (1987) sind PCB-haltige Öle von anderen Altölen getrennt zu halten und zu entsorgen. In Walzwerken fallen/fielen 0,1 bis 0,3 kg Schmiermittel und Öle pro t Stahl als Reststoffe an (Gara & Schrimpff 1998).

Andere ehemals PCB verwendende Industrien

Eine Reihe weiterer Industrien haben PCB verwendet, wie in der Produktion von Farben, flammgeschütztem Plastik, Produktion von Wilhelmi-Deckenplatten, PCB-beschichtetem Papier, PCB-Fugenmassen (Thiokol). Zur PCB-Belastung der Areale dieser Firmen wurde keine Dokumentation gefunden.

Ehemalige Militärstandorte

PCB wurde im militärischen Bereich in verschiedenen Verwendungen eingesetzt (Hydrauliköle, Farbanstriche und Fugendichtungen) (Jartun et al. 2009; Schaaffhausen & Gramenz 1993; Varbelow 2013). Im Zeichen der Konversion von Militärarealen¹⁵ einschließlich Truppenübungsplätzen werden solche Areale umgewidmet. Dabei wird auch die landwirtschaftliche Nutzung gefördert (Deutsche Bundesstiftung Umwelt 1994). Die PCB-Belastung einer Rinderherde mit Überschreitung des PCB-Höchstgehalts auf einem ehemaligen Militärstandort in Baden-Württemberg zeigt die potenzielle Relevanz der Konversion dieser Areale für die Nutztierhaltung (Wahl et al. 2013a).

Auch große Sanierungs- und Abbruchmaßnahmen auf Militärgeländen können zu Emission von PCB führen. In einem Fall einer PCB-belasteten Rinderherde in Hessen waren zu der Zeit der Sanierung eines nahe gelegenen Militärgeländes die Gehalte im Aufwuchs erhöht und die dl-PCB Gehalte lagen im Rindfleisch über dem EU-Höchstgehalt. Nach der Sanierung nahmen die

¹⁴ Bundesverband Altöl e.V. (<http://www.bva-altoelrecycling.de>)

¹⁵ Laut Stationierungskonzept 2010 aus dem Jahre 2004 sollte bis zum Jahre 2010 eine Reduktion von 572 auf 392 Bundeswehrstandorte erfolgen (Bundesministerium der Verteidigung 2004).

PCB-Gehalte im Aufwuchs ab und der dl-PCB-Gehalt im Fleisch lag unterhalb des EU-Höchstgehalts (siehe Abschnitt 5.2.7).

Fazit

Die Relevanz der PCB-Belastungen auf und um Areale ehemaliger PCB-Verwender sollten systematisch untersucht werden. (Forschungsbedarf; Anhang 2).

4.2.2 PCB in offenen Anwendungen

Die Relevanz von PCB-Verwendungen als Quelle von Umweltkontamination und Exposition von Nutztieren und Menschen hängt von der Art der Verwendung ab, von der Art der letztendlichen Entsorgung und dem möglichen Eintrag in neue Produkte durch Recycling. Die ca. 25.000 t PCB, die in Deutschland in offenen Anwendungen verwendet wurden (Tabelle 4-2), sind vom Tag ihrer Anwendung an direkte PCB-Quellen, die PCB in die Umwelt emittieren und zu Sekundärbelastungen in der Umgebung führen. Nachdem die offene Verwendung von PCB zwischen 1972 und 1975 beendet wurde, ging die PCB-Emission in die aquatische Umwelt stark zurück, was an der Reduktion der PCB-Belastung in der Sedimentkernstudie zu sehen ist (Abbildung 4-3). Dies ist auch an der extremen Zunahme der Belastung der mit Klärschlamm beaufschlagten Ackerflächen während der Haupt-Verwendungszeit von offenen PCB-Anwendungen von ca. 1965 bis 1975 zu sehen (Abbildung 4-4). Nach dem Stopp der offenen PCB-Anwendungen nimmt die Belastung auf dem Feld mit Klärschlammauftrag nicht mehr zu, sondern über die Jahrzehnte leicht ab (Abbildung 4-4). Für die atmosphärische Emission sind die offenen Anwendungen jedoch heute noch von Relevanz (siehe Kapitel 4.4 und Abschnitt 4.4.2).

1) PCB-haltige Fugenmassen

PCB-haltige Fugenmassen können bei Verwendung, aber auch bei Sanierung, Entsorgung und Recycling ein Kontaminationspotenzial für Umwelt, Nutztiere und Menschen haben (siehe Anhang 1)

a) Verwendung und Verbleib von Fugenmasse

Die etwa 20.000 t PCB in Fugenmassen (Thiokol) machen den größten Teil der offenen PCB-Anwendungen aus. Der überwiegende Teil der PCB-haltigen Fugenmassen ist in Deutschland noch vorhanden (geschätzte 50 bis 80%)¹⁶. Nach Angaben der Firma Bayer wurden für die offenen Anwendungen Clophen A60¹⁷ verwendet. Jedoch wurde in Fugenmassen von Gebäuden auch Clophen A50 und Clophen A40 nachgewiesen (oder entsprechende PCB-Mischungen eines anderen Herstellers) (Behnisch 1997; Volland & Neuwirth 2005). Der Fugenmassenhersteller Thiokol, verwendete nach eigenen Angaben neben Produkten mit dem Handelsnamen Clophen (Firma Bayer) auch Aroclor der Firma Monsanto (Goßler & Höhle 1992).

Neben der Verwendung in öffentlichen Gebäuden wurden Fugenmassen auch in Privatgebäuden verbaut. Hier können auch Bauernhöfe und Stallungen, die in den 1960er und 1970er Jahren errichtet wurden, PCB-Fugenmassen enthalten. Eine Exposition von Nutztieren kann

¹⁶ Diese Einschätzung wurde vom Forschungskonsortium nach Diskussion mit Experten auf diesem Gebiet gegeben. Der genaue Prozentsatz sollte in einer gesonderten Untersuchung/Vorhaben (am besten im Rahmen einer Inventarisierung) bestimmt werden.

¹⁷ Clophene sind die technischen PCB-Gemische der Firma Bayer. Die vorletzte Ziffer gibt die im Mittel vorhandene Zahl der Chloratome pro Molekül an.

durch direkte Aufnahme (Picken beim Huhn) erfolgen oder durch Akkumulation bei dauerhafter Exposition gegenüber sekundär belasteten Materialien, Futtermitteln oder Böden.

Die höchsten PCB-Emissionen stammen heute aus Fugenmassen und anderen offenen Anwendungen. 7 bis 12 t PCB dünnen pro Jahr in Deutschland aus offenen PCB-Anwendungen aus (siehe Abschnitt 4.4.2.2). Diese Emission ist etwa 30- bis 60-mal höher als die im aktuellen deutschen PCB-Emissionsinventar abgeschätzten 220 kg aus thermischen Quellen (Karl et al. 2010; Abbildung 4-10).

b) Sanierung, Abbruch, und Recycling von Gebäuden und Bauwerken mit PCB-Fugenmasse

Wie im Berichtsteil „PCB im Bausektor und daraus freigesetzte Emissionen – eine Bestandsaufnahme und Neubewertung“ dokumentiert (siehe Anhang 1), gelangt während der Sanierung von Gebäuden durch unsachgemäßen Umgang mit Fugendichtungen und Farbanstrichen (Abstrahlen oder anderes unsachgemäßes Entfernen) ein relevanter Teil der offenen PCB-Anwendungen in die Umwelt. Diese Art der PCB-Freisetzung übersteigt die physikalische Emission durch Desorption aus den Fugendichtungsmassen (geschätzte 7 bis 12 t PCB/Jahr) wahrscheinlich um ein Mehrfaches. Die bei Sanierungen oder (teilweisem) Abbruch in die Umwelt freigesetzte PCB-Menge (herausgebrochenes oder durch Abstrahlen fein verteiltes Fugenmassenmaterial) kann durch die größere Oberfläche auch besser evaporieren oder sich über Feinpartikel weiter in die Umwelt verteilen. Das Recycling von PCB-belastetem Bauschutt kann zu einer Belastung der Umwelt und von Nutztieren führen (siehe unten und Abschnitte 5.2.7 und 5.4.4).

2) PCB-haltige Farbanstriche, Lacke und Beschichtungen

Die zweite wichtige offene Anwendung von PCB sind Farbanstriche und Lacke. So wurden PCB-haltige Farben und Lacke auch für Siloanstriche, Wand- und Bodenanstriche oder Holzanstriche verwendet. Von allen genannten Anwendungen sind aktuelle Kontaminationsfälle bei Nutztieren bekannt (siehe Abschnitte 5.2.7 und 5.4.4). Deshalb sind Farbanstriche eine prioritäre Quelle für die Nutztierhaltung.

Die zum Teil positiven PCB-Befunde in einer ersten Studie zu Boden- und Pflanzenkontaminationen unter Hochspannungsmasten (in Bayern) zeigen, dass auch in Deutschland PCB-haltige Korrosionsschutzanstriche eingesetzt wurden. An 12 auf PCB untersuchten Mastenstandorten lagen zwei Böden mit 0,4 mg/kg und 0,3 mg/kg Indikator-PCB über dem Maßnahmewert für PCB (0,2 mg/kg; für 0-10 cm) (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2011b). Bayern hat deshalb eine Handlungsempfehlung zum Umgang mit möglichen Bodenbelastungen im Umfeld von Stahlgitter-Strommasten publiziert (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2012a). Es gibt noch keine Publikation über Untersuchungen von Stahl-Masten entlang der Trassen der Deutschen Bundesbahn.

Bis etwa 1973 wurden Akustik-Deckenplatten (Typ „Wilhelmi“) werksseitig mit einer offporigen Anstrichfarbe behandelt, die als Flammenschutzmittel höherchlorierte PCB enthielt. In Räumen mit solchen Deckenplatten liegen in der Regel stark erhöhte PCB- Luftbelastungen vor (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2004). Akustikplatten wurden jedoch nicht in Ställen verwendet, können aber über Holzrecycling in Einstreu gelangen.

Auch für PCB-Farben resultiert aus dem Abschleifen/Abstrahlen wahrscheinlich der höchste Eintrag in die Umwelt. Jartun et al. (2009) schätzten für eine Brücke die PCB-Menge in der Farbe des Erstanstrichs auf 1.650 kg (Fläche von 11.000 m²). Nach dem Abstrahlen verblieb eine geschätzte PCB-Menge von 0,2 bis 0,3 kg an der Brücke, während der Rest in die Umwelt eingetragen wurde (Jartun et al. 2009). Die Schweizer Umweltbehörde BUWAL warnte im Jahr 2000 vor nicht fachgerechten Sanierungen (BUWAL 2000b). Sie wies auf die Gefahr der Freisetzung

großer Mengen PCB hin, wenn PCB-haltige Anstriche z.B. mit Sandstrahlverfahren entfernt werden und der Staub nicht aufgefangen wird. Es hatte sich zudem mehrfach gezeigt, dass beim Entfernen von Korrosionsschutzanstrichen auch bei Einhausung der Baustelle 5 bis 10% der Beschichtung „verloren gingen“, d. h. in die Umwelt gelangten (BUWAL 2000a). Als Gründe werden „Eine undichte Einhausung, unsorgfältiger Umgang mit dem Strahlschrott bzw. nachlässiger Abbau der Baustelle“ aufgeführt. Das Schweizer Bundesamt für Umwelt weist deshalb eindrücklich darauf hin, dass bei PCB-haltigen Beschichtungen unbedingt die Einhausung, Filtersysteme und die Fördereinrichtungen für den Strahlschrott nach der besten verfügbaren Technik ausgeführt werden müssen und dass die wirtschaftliche Tragbarkeit in solchen Fällen in den Hintergrund zu treten hat (BUWAL 2000a).

Untersuchungen von Farbanstrichen aus der Schweiz zeigen, dass PCB als Weichmacher in verschiedenen Bindemitteln (Chlorkautschuk, Cyclokautschuk, PVC-Copolymere) eingesetzt wurden. Große Mengen PCB wurden insbesondere in Chlorkautschukprodukten verwendet. Cyclokautschukprodukte sind in der Schweiz von untergeordneter Bedeutung (BUWAL 2000a).

In Ostdeutschland wurde ca. 80% der in offenen Anwendungen eingesetzten PCB (800 t) in PVC-Anstrichen verwendet, während für Westdeutschland weder die in Farbanstrichen verwendete PCB-Menge noch die Art der Anstriche bekannt sind (Detzel et al. 1998).

Bis 1972 sind PCB als Weichmacher in Chlorkautschuk-Lacken zum Schutz verschiedenster Oberflächen (wie z.B. Beton, Metalle) verwendet worden. Der PCB-Gehalt in Chlorkautschuk-Lacken kann bis etwa 10% betragen. Für die Schweiz wurde abgeschätzt, dass etwa 7 bis 15% der in offener Anwendung eingesetzten PCB hierfür verwendet wurden (BUWAL 2000a). Die Schweizer Behörden haben sich deshalb in den letzten 14 Jahren intensiv mit dem Thema PCB in Chlorkautschukanwendungen auseinandergesetzt. Erfahrungen aus der Schweiz zeigen, dass die PCB-haltigen Chlorkautschukbeschichtungen eine lange Lebensdauer haben und dass sie in der Regel mehrfach teilsaniert wurden. Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass sich auch heute noch relevante Mengen PCB-haltiger Chlorkautschukbeschichtungen auf Objekten befinden (BUWAL 2000a).

Hauptanwendungsbereiche von Chlorkautschuk-Lacken waren (BUWAL 2000a):

- Stahlwasserbau,
- Stahlbau,
- Industrieanlagen,
- Straßenmarkierfarbe
- Kläranlagen und Schwimmbassins.

Chlorkautschuklacke wurden sowohl für Grundierungen als auch für Zwischen- und Deckbeschichtungen eingesetzt (BUWAL 2000a). Zum Teil wurde auch Chlorkautschuk als Fugenmasse verwendet.

Die Verwendung im Stahlwasserbau in Deutschland und mögliche Auswirkungen sind nicht untersucht. Ebenso wenig sind Informationen zur Verwendung in Wasserleitungen, Wasserbassins und Klärwerken vorhanden, oder sie wurden nicht veröffentlicht. In der Schweiz gelten ein Fünftel der Schwimmbäder als belastet (Knechtenhofer 2009). Deshalb wurden 2013 alle Schweizer Kantone verpflichtet, bis 2017 ein Inventar der öffentlich zugänglichen Freibäder zu erstellen (Schweizer Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung 2013). Wenn die historische Verwendung von PCB in Fugenmassen oder Anstrichen nicht ausgeschlossen werden kann, muss die Bodenbelastung durch Analysen überprüft werden (Schweizer Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung 2013).

Nach dem PCB-Fund in einem Freibad in Hannover, beschloss die Stadt Hannover, die Böden aller Freibäder auf städtischen Flächen auf PCB untersuchen zu lassen (Stadt Hannover 2013). Von den sieben Freibädern, die bis April 2013 untersucht wurden, überschritt ein weiteres den Bodengrenzwert für PCB (Stadt Hannover 2013).

Untersuchungen von Freibädern in der Schweiz (Knechtenhofer 2009) und Pressemitteilungen aus Deutschland (Der Westen 2013, Neue Presse 2013) zeigen, dass PCB-haltige Farbanstriche von Schwimmbecken bei Sanierungen ganz oder teilweise unsachgemäß entfernt wurden und zur Kontamination des angrenzenden Bodens führten. Für PCB-haltige Becken-Anstriche in Freibädern wird eine Gefährdung vor allem durch die Farbpartikel gesehen, die nach nicht fachgerechter Sanierung im angrenzenden Boden verbleiben (Schweizer Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung 2013).

Auch diese Anwendung zeigt, dass während Sanierungsarbeiten PCB-Emissionen durchaus eine Relevanz für die Umwelt besitzen.

3) Kabelummantelungen

PCB wurden in den 1960er und Anfang 1970er Jahre als Weichmacher und Flammschutzmittel in Kabelummantelungen verwendet. Kabel mit langer Nutzungsdauer wie z.B. in Gebäuden oder der Straßenbeleuchtung könnten noch PCB enthalten¹⁸. Beim Recycling von Altkabeln fallen in Deutschland neben den etwa 50.000 t Kupfergranulat (und anderen Nichteisenmetallen) auch 60.000 t Kunststoffgranulate an. Die Hälfte davon wird als Recycling-Kunststoff weiterverwertet. Die PCB-Gehalte schwanken stark und liegen häufig über dem Wert von 5 mg/kg, der als Grenzwert für Recyclingkunststoff in Diskussion war (Verein Deutscher Metallhändler 2001).

Die Anlagen, in denen Kabel entsorgt wurden, haben zum Teil erhebliche Dioxinkontaminationen in der Umgebung verursacht (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 2001).

4) Papier und Recyclingpapier

PCB wurde in Spezialpapieren verwendet (kohlefreies Durchschlagpapier, Thermopapier, Glasfilterpapier) aber auch in Druckfarben. Ein Teil dieser Papiere kam über Recycling in den Recyclingpapier-Kreislauf. Die PCB-Konzentrationen in Recyclingpapier lagen Anfang der 1970er Jahre um 1 mg/kg und hatten bis zu den 1980er Jahren auf unter 0,1 mg/kg abgenommen. Während diese ehemalige PCB-Anwendung heute keine PCB-Quelle mehr darstellt, werden über Farbpigmente unbeabsichtigt gebildete PCB in Papier eingebracht (Grossman 2013; Washington State Department of Ecology 2014).

5) Schalöle

PCB wurden zum Teil auch als Schalöle verwendet und werden von der VDI-Richtlinie 4300 Blatt 2 als Primärquelle von PCB gelistet¹⁹ (VDI 1997; HVBG 2005). Diese Verwendung war ein Recycling im Rahmen der Altölverwertung (Varbelow 2013). PCB-Mengenangaben zu dieser Verwendung sind nicht veröffentlicht. Nach Aussagen eines erfahrenen PCB-Sanierers wurden

¹⁸ Die genaue Verwendung von PCB in Kabeln ist nicht bekannt

¹⁹ Mögliche Primärquellen für PCB in der Innenraumluft sind nach VDI 4300 Blatt 2 (VDI 1997) defekte Kondensatoren (z.B. in Leuchten), defekte Transformatoren, Farb- und Lackanstriche mit Flammschutzmitteln, in Kunststoff verwendete Weichmacher (z.B. Dichtungsmaterial für Dehnungsfugen im Betonfertigbau), im Betonbau verwendetes Schalöl sowie Staubeintrag von Emittenten und Altlasten.

bei Sanierungen in Nordrhein-Westfalen in keinem ihm bekannten Fall Schalöle als Quelle der PCB-Kontamination gefunden (Zwiener 2013). In Baden-Württemberg wurden hingegen in einem Gebäude PCB-haltige Schalöle festgestellt (Schukraft 2014). Insgesamt scheint diese Verwendung jedoch nur eine geringe Bedeutung zu haben.

Fazit

Offene PCB-Anwendungen sind wichtige historische und aktuelle PCB-Quellen. Für eine Reihe der offenen Anwendungen ist deren detaillierte aktuelle Relevanz nicht geklärt. So gibt es bisher nur eine publizierte Untersuchung zu PCB-Belastung um Strommasten, ohne Bestimmung der Reichweite der Belastung. Es wurde auch noch keine Studie veröffentlicht zu dl-PCB-Belastung von Böden in Stadtteilen, die in den 1960er/1970er Jahren unter Verwendung PCB-haltiger Materialien erbaut wurden sowie von PCB-belasteten Freibädern und Straßen. Unbekannt ist auch die räumliche Reichweite dieser Quellen. Hier gibt es deshalb Forschungsbedarf (Anhang 2).

4.2.3 PCB-Emission aus geschlossenen Anwendungen

Auch aus geschlossenen Anwendungen können PCB emittieren bzw. emittiert worden sein und dabei Belastungen der Umwelt einschließlich des Bodens verursacht haben (UNEP 2013).

1) Transformatoren

Durch Leckagen können Areale, in denen PCB-Transformatoren betrieben, gelagert oder zerlegt worden sind, mit PCB kontaminiert sein. Diese Belastung kann sowohl auf dem Areal der Nutzer als auch der Entsorger entstanden sein.

Bei Transformatorenbränden wurden PCB und in großen Mengen auch PCDF freigesetzt und haben so zu kontaminierten Arealen geführt (Rappe et al. 1985; O'Keffee et al. 1985).

2) Kondensatoren

Auch Kondensatoren können über Leckagen PCB verlieren, was die direkte Umgebung mit PCB kontaminieren kann. Neben Leckagen können vor allem Kleinkondensatoren auch explodieren, was die Freisetzung vom PCB-Inhalt in die Umwelt zur Folge hat. Da über 9100 t PCB in Kleinkondensatoren von etwa 220 Millionen Leuchtstofflampen eingesetzt wurden und diese Leuchtstofflampen auch in Ställen verwendet wurden, scheint dies eine potenziell relevante Quelle für die Nutztierhaltung zu sein. Teilweise sind diese Kondensatoren noch in Gebrauch. Zu dieser potenziellen Quelle gibt es noch keine Untersuchungen.

3) Hydrauliköle

3a) Verwendung im Untertagebau

Der größte Teil der Hydrauliköle wurde im Untertagebau eingesetzt. Durch Undichtigkeiten und Verschleiß von Dichtungen tritt aus hydraulischen Geräten Hydraulikflüssigkeit aus. Hydraulikflüssigkeiten müssen deshalb regelmäßig nachgefüllt, aber auch erneuert (Ölwechsel) werden. Laut Detzel et al. (1998) wurde der Großteil der 12.500 t PCB, die in Hydraulikölen verwendet wurden, freigesetzt. Dies deckt sich mit der Antwort auf eine kleine Anfrage im Bundestag, in der mitgeteilt wird, dass 95% der eingesetzten PCB im Untertagebau verbraucht wurden (dabei 10% gefiltert zurückgeführt) und nur 5% entsorgt wurden (Deutscher Bundestag 1984). Bergbauregionen, in denen in den 1960er bis 1980er Jahren Geräte mit PCB-Hydrauliköl verwendet wurden, können deshalb Reservoir/Quellen für PCB sein. So werden etwa die hohen PCB-Gehalte in Fischen aus der Saar auf die Verwendung von PCB im Bergbau zurück-

geführt (Focus 2010). Kleine Oberflächengewässer in die das Grubenwasser gepumpt wird sind zum Teil hoch mit PCB belastet (bis 1400 µg/l) (Der Spiegel 2015a). Die geplante Flutung von Bergwerken (Der Spiegel 2015b) könnte hier verstärkt PCB freisetzen (Forschungsbedarf; Anhang 2).

3b) Militärbereich

Auch im Militärbereich wurden PCB in Hydraulikölen eingesetzt. Neben der Belastung von militärischem Gelände (siehe Abschnitt 4.2.1.3) können PCB-Kontaminationen auch durch Unfälle entstehen wie z.B. der Flugzeugabsturz in Remscheid (Wolf 2005).

3c) Verwendung in Landwirtschaftsmaschinen

2003 wurden Malzkeime mit PCB-haltigem Mineralöl einer Ernte-/Transportmaschine kontaminiert (Bernsmann 2009). Inwieweit PCB als Hydrauliköl oder Fett in landwirtschaftlichen Maschinen eingesetzt wurden, oder über recycelte Altöle eingetragen wurden, ist unbekannt. Dies sollte wegen der potenziellen Relevanz für die Nutztierhaltung untersucht werden, ebenso die Frage, ob heute Chlorparaffine als Ersatzstoffe verwendet werden (Forschungsbedarf; Anhang 2).

4.2.4 Entsorgung und Recycling von PCB-haltigen Ölen und Materialien

PCB-haltige Öle und vor allem auch PCB-haltige Materialien wie Kleinkondensatoren, PCB-bestrichene Metalle, Holz oder Baustoffe, Kabel und Papier, sind in den letzten 40 Jahren in die Entsorgung und zum Teil ins Recycling gelangt. Die Schwierigkeit bei der Entsorgung und beim Recycling ist, dass offene PCB-Anwendungen, evtl. mit Ausnahme der Fugendichtungen, kaum als PCB-belastet erkannt werden und so die jeweiligen Recyclingkreisläufe belasten bzw. belastet haben. Während für PCB-haltige Öle die Entsorgung bis 2010 zum größten Teil abgeschlossen war, sind offene PCB-Anwendungen, vor allem im Baubereich, noch in Verwendung (Anhang 1). Bei der Entsorgung und beim Recycling von PCB-belasteten Materialien können Emissionen am Ort der Verwendung (siehe Abschnitt 4.2.2) und am Ort von Behandlung, Recycling und Entsorgung entstehen.

1) Standorte von PCB-Entsorgern

Unsachgemäße PCB-Entsorgung kann auch heute noch zu PCB-Emissionen in die Umwelt und zu hohen Expositionen von Menschen führen, wie der Fall des PCB-Entsorgers ENVIO in Dortmund zeigt (Prognos AG 2011a,b). Die größten Kontaminationen und Emissionen dürften allerdings bei der PCB-Entsorgung in den 1970er bis 1990er Jahren angefallen sein.

Kontaminationen um PCB-Entsorger sind auch von Verbrennungsanlagen bekannt (Lovett et al. 1998). Detaillierte Daten zur räumlichen Belastung von PCB um solche Emittenten sind wichtig für die jeweilige Abschätzung der räumlichen Ausdehnung der Kontamination (Lovett et al. 1998).

Standorte von PCB-Entsorgern und Anlagen, in denen PCB kontaminierte Materialien behandelt wurden, sind:

- Firmen, die in den letzten 50 Jahren PCB enthaltende Transformatoren, Kondensatoren sowie PCB-Öle und Altöle entsorgt haben.
- Schrottplätze
- Schredderanlagen

Neben den registrierten PCB-Entsorgern sind PCB-kontaminierte Geräte und Altmetalle auch auf Schrottplätzen gelagert worden. In Nordrhein-Westfalen wurden bei Untersuchungen von

Recyclingbetrieben hohe Belastungen in Böden von Schrottplätzen gefunden (Hiester et al. 2011). Ein PCB-kontaminierter Schrottplatz war auch die Ursache für die höchste PCB-Belastung von Rindfleisch in der BÜp Studie (Abschnitt 5.2.7). Schrottplätze können somit auch heute noch Quelle von PCB-Belastungen von Nutztieren sein.

2) Thermische und andere industrielle Anlagen, die PCB-belastete Abfälle behandeln

Hohe PCB-Belastungen wurden um eine Sondermüllverbrennungsanlage in Großbritannien gefunden, in der auch PCB-haltiger Abfall behandelt wurde (Lovett et al. 1998). Die PCB-Belastung resultierte hier nicht von Emissionen aus dem Schornstein der Verbrennungsanlage, sondern von fugativen Emissionen vom Gelände.

PCB werden zum Teil auch in Sekundärmetallindustrien eingetragen. Dies kann zum einen durch PCB-Farben auf Metallschrott geschehen oder durch Stahlschrott, der PCB-haltige Kondensatoren (insbesondere Kleinkondensatoren) oder schlecht gereinigte Transformatoren enthält. Anlagen, die PCB-belastete Materialien mechanisch behandeln, sind zum Beispiel Schredderanlagen für Elektronikgeräte oder Altfahrzeuge. In Sekundärmetallindustrien (Elektrostahlwerke, Kupfer-Schmelzen, Aluminium-Schmelzen) werden auch PCB-belastete Altmetalle zerkleinert und eingeschmolzen. Das einzige in Deutschland detailliert auf PCB-Emission vermessene Elektrostahlwerk (Kehl) hat eine im PRTR²⁰ gemeldete PCB-Emission von 4,2 kg/Jahr. Es ist davon auszugehen, dass andere Elektro-Stahlwerke ähnliche PCB-Emissionen aufweisen. Keines der anderen Stahlwerke hat jedoch bisher PCB-Emissionen an das PRTR gemeldet (bei einem Meldegrenzwert von 0,1 kg PCB/Jahr für die Luftemission). Da davon auszugehen ist, dass die Werte des detailliert vermessenen Stahlwerks in Kehl korrekt sind und andere Elektrostahlwerke PCB-Emissionen in ähnlicher Größenordnung aufweisen²¹, zeigt dies eine Lücke im PRTR auf (Handlungsbedarf; Anhang 2).

3) Anlagen die Bauschutt zerkleinern und recyceln

Bei Sanierungs- und Abbruchmaßnahmen können Fugenmassen und PCB-Anstriche in den Bauschutt gelangen. Die Verfüllung von PCB-belastetem Bauschutt war zum Teil Ursache der Belastung von Nutztieren (Hoogenboom et al. 2012).

Der Kanton Zürich²² hat erste Messungen von PCB in Bauschutt durchgeführt. Die Gehalte lagen für die Feinfraktion im Median bei 0,4 mg PCB/kg (Kuhn 2013). Der Schweizer PCB-Höchstgehalt für das Recycling von Bauschutt liegt bei 0,1 mg/kg. In Deutschland liegt der „Orientierungswert für die Bewertung von schadstoffbelasteten Gebäuden, Bauteilen oder Bauschutt vor der Aufbereitung“ für die Summe der Indikator-PCB bei 1 mg/kg (LAGA 2003). Die im Durchschnitt höhere Verwendung von PCB im Baubereich in Deutschland könnte zu einer höheren durchschnittlichen Belastung in Deutschland führen. Das Brechen und Zerkleinern von Bauschutt kann zu PCB-Emissionen führen. Es sind wenige PCB-Untersuchungen von Standorten von Baustoffrecyclern bekannt. In einem Fall in Hessen wurden erhöhte dl-PCB Gehalte um einen Recycler von Baustoffen (mineralischen Dämmstoffen) gefunden (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie 2012, 2013). Es konnte bisher aber nicht bewiesen werden, dass die Firma ursächlich für die PCB-Belastung war. Mineralische Dämmstoffe, die über PCB-Fugenmassen angebracht werden, können mit PCB-belastet sein (Sekundärbelastung;

²⁰ Schadstoffemissionsregister (Pollutant Release and Transfer Register) (<http://www.thru.de/>)

²¹ Emissionen dioxinähnlicher PCB müssen im Rahmen der novellierten 17. BImSchV erst seit Mai 2013 in der Metallindustrie gemessen werden.

²² Der Kanton Zürich ist im Management und Recycling von Bauschutt in der Schweiz führend und entwickelt aktuell Richtlinien für die Behandlung von Bauschutt.

Anhang 1). Beim Recycling von Beton und sonstigem Bauschutt werden zunehmend mobile Brecheranlagen eingesetzt, die die mineralischen Abfälle schon vor Ort zerkleinern und ein gewisses Risiko von Emission bergen.

4) Altöle und kontaminierte Mineralöle

Handhabungsbedingt wurden in der Vergangenheit in Abfüllstationen Mineralöltrafos mit PCB aus Askarel-Trafos verunreinigt. Insgesamt entstanden dadurch über 150.000 t Altöl-Flüssigabfall. Die ins Mineralöl verschleppte PCB-Menge wurde auf 18 t PCB geschätzt (Detzel et al. 1998). 1975 erließen die Europäischen Gemeinschaften eine Richtlinie über die Beseitigung von Altöl (Der Rat der Europäischen Gemeinschaft 1975)²³. Die Mitgliedstaaten verpflichteten sich Maßnahmen zu treffen, Altöle soweit wie möglich aufzubereiten oder als Brennstoff wiederzuverwenden. Erst 1987 wurde mit der Verabschiedung der Altölverordnung die Verwertung von Altöl unterbunden, das mehr als 20 mg PCB/kg enthält (Altölverordnung 1987). Bis dahin wurde PCB-haltiges Altöl als Brennstoff verwendet oder zu Fluxöl, Reduktionsöl und Arten von Gasöl und Schweröl aufgearbeitet. Altöle wurden in den 1970er/80er Jahren als Brennstoff von Autowerkstätten und anderen Betrieben verwendet, in denen Altöl anfiel (Bröker 2014). Aufbereitete Altöle wurden (und werden) vor allem zu Schmierstoffen weiterverarbeitet. Mehrere deutsche Altölrecycling-Firmen (sog. Zweittraffineure) stellten Fluxöle²⁴ her und belieferten Firmen, die Bitumen produzierten (Havemann 1980). Presseberichte deuten darauf hin, dass in den 1980er Jahren in großem Stil PCB-haltige Öle als PCB-frei deklariert wurden, um Entsorgungskosten zu sparen (Der Spiegel 1986, 1988).

5) Straßen, Asphalt und Bankettmaterial

Die Bundesanstalt für Straßenwesen zeigte mit einer bundesweiten Studie, dass Bankettmaterial²⁵ zum Teil stark (bis 20 mg/kg) mit PCB belastet ist und Straßen zum Teil PCB-Quellen darstellen (Kocher et al. 2008). Es werden jedoch nur bei etwa 10 bis 15% der Bankettproben hohe PCB-Gesamtgehalte im Bankettmaterial gemessen (Kocher et al. 2008). Aus den Verteilungen der PCB-Gehalte - von größtenteils PCB-Gehalten im niedrigen und wenigen im mittleren Konzentrationsbereich und den genannten 10 bis 15% der Straßen mit PCB im hohen Konzentrationsbereich - schloss die Bundesanstalt für Straßenwesen, dass es sich dabei nicht um die Emission des Verkehrs handelt, sondern um punktuelle Quellen in den Straßen.

PCB-haltige Chorkautschuk-Alkydharz-Kombinationen wurden früher als Straßenmarkierfarbe verwendet (BUWAL 2000a; Jartun et al. 2009) und könnten hier die Primärquelle sein. Alternativ können PCB über Bauschutt (häufig eingesetzt im Straßenbau) oder über Fluxöle in den Straßenbelag eingebracht worden sein. Auch könnten die auf einem früheren Straßenbelag verwendeten und mit dem Asphalt recycelten Farben PCB-Quelle für den Asphalt sein (Forschungsbedarf; Anhang 2). Die PCB-Kontamination von Asphalt war für eine Hühnerfarm in Niedersachsen der Grund für die Höchstgehaltsüberschreitung in Eiern (Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2012).

²³ Die Richtlinie 2008/98/EG vom 19. November 2008 über Abfälle (Abfallrahmenrichtlinie) ist eine Richtlinie der Europäischen Gemeinschaft und setzt den rechtlichen Rahmen für die Abfallgesetzgebung der Mitgliedstaaten. Die Richtlinien 75/439/EWG (über die Altölbeseitigung) wurden mit Wirkung vom 12. Dezember 2010 aufgehoben und durch die Richtlinie 2008/98/EG (Abfallrahmenrichtlinie) ersetzt.

²⁴ Fluxöle sind schwerflüchtige Öle, die Bitumen zur leichteren Verarbeitbarkeit zugegeben werden.

²⁵ Bankette sind der „unmittelbar neben der Fahrbahn oder dem befestigten Seitenstreifen liegende Teil der Straße“ (FGSV 2000)

6) Klärschlämme und Komposte

Klärschlamm und Komposte enthalten PCB (Zennegg et al. 2013; Brändli et al. 2005). In der Langzeitstudie über die Aufbringung von Klärschlamm auf eine Ackerfläche bei Bonn seit 1959 (Umlauf et al. 2004) sind die PCB-Gehalte in den 1960er bis Mitte der 1970er Jahren stark angestiegen (bis auf etwa 4,5 ng PCB-TEQ/kg TM) und zeigen seither einen langsamen Rückgang²⁶ bis etwa 3 ng PCB-TEQ/kg TM (Abbildung 4-4). Historischer Klärschlammauftrag aus den 1960er/70er Jahren hat auf anderen landwirtschaftlichen Flächen zu Gehalten im Boden von bis zu 31 ng PCB-TEQ/kg TM (Körner et al. 2011) und 26 ng PCB-TEQ/kg TM (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie 2014) geführt. Diese Gehalte liegen 10-bis 100-fach über den Hintergrundgehalten in Ackerböden (Bussian et al. 2013). Diese Gehalte führen bei Rindern in Mutterkuhhaltung zu dl-PCB-Gehalte im Fleisch, die über den EU-Höchstgehalten liegen (Abschnitt 5.2.5).

Die PCB-Belastungen in Klärschlamm sind in den letzten 20 Jahren zurückgegangen (Zennegg et al. 2013). Die Indikator-PCB-Gehalte in Klärschlamm liegen inzwischen noch bei 0,1 mg/kg TM (Kördel et al. 2007; Tabelle 4-3) was etwa 1 ng WHO-PCB-TEQ/kg entspricht. Diese Gehalte sind für eine Belastung von Böden über 1 ng TEQ/kg nicht ausreichend.

2009 wurden in Grüngut- und Bioabfallkomposten in Bayern von jeweils elf Kompostierungsanlagen dl-PCB-Gehalte von durchschnittlich 2,2 und 2,1 ng TEQ/kg TM gefunden und zeigten gegenüber 2002 und 2006 einen leicht abnehmenden Trend (Körner et al. 2011). Diese dl-PCB-Gehalte liegen im Bereich der aktuellen Belastung von Klärschlämmen. Die mittleren Konzentrationen der 6 Indikator-PCB lagen bei 14 und 17 µg/kg TM und wiesen einen deutlichen Trend zur zeitlichen Abnahme seit 2000 auf.

Andere Düngemittel haben deutlich geringere PCB-Gehalte als Klärschlämme (Tabelle 4-3) und verursachen daher heute i.d.R. keinen relevanten PCB-Eintrag in Böden.

Bei Kompost müssen allerdings die im Vergleich zu Klärschlamm bis zu sechsfach höheren flächenbezogenen Ausbringungsmengen berücksichtigt werden, sodass der Eintrag von dl-PCB auf landwirtschaftliche Flächen durch Kompost sogar höher liegen kann als der durch Klärschlamm.

Tabelle 4-3: Mittlere PCB6-Gehalte in Düngemitteln

Gülle		Kompost		Gärprodukte		Klärschlamm		Mineraldünger	
Median	Mittelwert	Median	Mittelwert	Median	Mittelwert	Median	Mittelwert	Median	Mittelwert
0,004	0,002	0,02	0,021	0,010	< 0,07	k.A.	0,098	0,001	0,001

Konzentration der 6 Indikator-PCB in mg/kg TM. Quelle: Kördel et al. (2007)

7) Deponien

PCB und PCB-haltige Materialien wurden und werden zum Teil deponiert. Deponien mit hoher PCB Fracht können zum Beispiel sein:

- Deponien von ehemaligen PCB-Produzenten und PCB-Verwendern

²⁶ Der Rückgang wird primär bei niederchlorierten PCB beobachtet was auf eine Desorption von flüchtigeren PCB Homologen hindeutet (Umlauf 2012).

- Deponien in denen Leichtschredderfraktionen von Altautos und Weißer Ware²⁷ deponiert wurden/werden.
- Deponien in denen PCB-kontaminierte Geräte (z.B. Kondensatoren), PCB enthaltende Materialien (Bauschutt) oder Abfall aus dem Bergbau entsorgt wurden.

PCB werden aus Deponien über Luft und Sickerwasser ausgetragen (Detzel et al. 1998; Zennegg et al. 2010a,b). Für das Jahr 1994 wird eine PCB-Konzentration im diffus freigesetzten Deponiegas von $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben (Detzel et al. 1998). Daraus berechneten Detzel und Mitarbeiter die aus deutschen Hausmülldeponien in die Luft freigesetzte PCB-Menge zu 5,9 kg für das Jahr 1994 (Detzel et al. 1998). Bei der Untersuchung von drei Abfalldeponien auf PCB-Emissionen fand das Bayerische Landesamt in allen untersuchten Proben von geführtem Deponiegas relativ hohe Konzentrationen an tri- und tetrachlorierten PCB jedoch praktisch keine höherchlorierten PCB; die Konzentration der Summe der 6 Indikator-PCB lag im Mittel bei $63 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009). Somit werden flüchtigere PCB aus Deponien teilweise freigesetzt.

Gehalte in Böden um eine Deponie in Nordrhein-Westfalen (Eyler Berg) liegen zwischen 3,1 und $6,6 \text{ ng WHO-PCB-TEQ}/\text{kg TM}$ (LANUV Nordrhein-Westfalen 2012a)²⁸. Die Deponie wurde von 1960 bis 1975 von der Stadt Kamp-Lintfort für Müll und Schlamm jeder Art genehmigt. Es wurden neben Hausmüll auch gewerbliche und industrielle Abfälle abgelagert. Im westlichen Bereich des Eyler-Bergs wurde von 1960 bis 1990 eine Bergbaudeponie unterhalten, die ebenfalls als potenzielle PCB-Quelle in Frage kommt.

4.2.5 Unbeabsichtigt gebildete PCB

Neben den industriell hergestellten PCB werden PCB auch unbeabsichtigt wie die PCDD/F in thermischen und chemischen Prozessen in Gegenwart von Chlor-/Chloridquellen gebildet (Anezaki et al. 2014, Weber et al. 2001; Sakurai et al. 2003, Hu & Hornbuckle 2010).

4.2.5.1 Unbeabsichtigt gebildete PCB aus thermischen Quellen

PCB werden nach demselben Mechanismus wie die PCDD/F in thermischen Prozessen gebildet (Weber et al. 2001). Insgesamt ist auf TEQ-Basis die Menge der thermisch gebildeten PCB allerdings gegenüber den industriellen produzierten PCB gering: Der TEQ-Beitrag der dl-PCB bei thermischer Bildung ist im Mittel ungefähr 2-5% des TEQ-Beitrags der Dioxine (Sakurai et al. 2003; Sakai et al. 2001; Liberti 2014). Somit lässt sich der TEQ-Beitrag der thermisch unbeabsichtigt gebildeten PCB für diese Emissionen aus dem PCDD/F-Emissionsinventar abschätzen.

Davon unterschieden werden muss allerdings die PCB-Emission aus der Sekundärmetallindustrie, in der zum Teil industriell produzierte PCB über Kondensatoren, Transformatorenteile oder mit PCB-Farbe behandelter Stahlschrott in die Metallschmelze eingebracht werden. Somit können technische PCB parallel mit den thermisch gebildeten PCB emittiert werden. Dies kann zu erhöhten PCB-Emissionen aus diesen Quellen führen.

²⁷ Altautos und Weiße Ware werden meist in derselben Anlage geschreddert. Die PCB aus den Kleinkondensatoren und andere PCB werden dabei zum Teil in die Luft emittiert und zum Teil in die Leichtschredderfraktion (Plastik, Polyurethanschäume, Gummi) und zum Teil in die Metallfraktion verschleppt. Die Leichtschredderfraktion wurde und wird primär deponiert.

²⁸ Diese Werte liegen somit in einem Konzentrationsbereich, in dem die PCB-Bodenbelastung den Großteil einer Höchstgehaltsüberschreitung beim Rind oder Schaf ausmachen kann (siehe Abschnitt 5.2.5)

4.2.5.2 Unbeabsichtigt gebildete PCB in Chemikalien und Produkten

PCB werden analog den PCDD/F auch unbeabsichtigt in Synthesen von Organochlorverbindungen gebildet. Beispiele sind Farbpigmente (zu unterscheiden von PCB-Farben) (Kerner & Maissen 1980, Anezaki et al. 2014), Pestizide (Huang et al. 2014a), Chloranil (Liu et al. 2012) oder Chlorparaffine (Takasuga et al. 2012a). Bei einer jährlichen Produktion von ca. 1 Million t Chlorparaffinen wird die jährlich unbeabsichtigt miterzeugte PCB-Menge auf eine Größenordnung von 100 t geschätzt (Takasuga et al. 2012b).

Auch chlororganische Pestizide können in relevanten Mengen PCB enthalten. Bei einer aktuellen Untersuchung von chinesischem Pentachlornitrobenzol (PCNB; Quintocene) waren die PCB-TEQ-Gehalte (700 bis 2500 ng PCB-TEQ/kg) über dem gesetzlichen japanischen Höchstgehalt, der bei 100 ng TEQ/kg aktive Substanz für jedes einzelne der 29 PCDD/F- und dl-PCB-Kongenere liegt (Huang et al. 2014a). Die deutsche Chemikalienverbotsverordnung enthält keine Grenzwerte für dl-PCB. Die PCDD/F-Gehalte lagen bei zwei der fünf Proben über den Höchstgehalten der Chemikalienverbotsverordnung²⁹ und bei allen fünf Proben über den strengeren japanischen Höchstgehalten.

4.2.6 PCB-Belastung und -Quellen von Sedimenten

Eine systematische Zusammenstellung von PCB-Belastungen von Sedimenten, Schwebstoffen und Fischen in deutschen und osteuropäischen Flüssen, in der auch eine Quellenzuordnung gemacht wurde, stammt von Heinisch und Mitarbeitern (Heinisch et al. 2004, 2006b, 2007). Sie werteten die PCB-Daten (Indikator-PCB) der Jahre 1984 bis 2004 von Behörden und anderen Instituten aus. Dabei wurden Flussprofile und Zeitreihen von PCB-Gehalten in Sedimenten und Fischen zusammengestellt. Die Studie zeigt hohe PCB-Belastungen z.B. im Rhein, Saar, Ruhr, Lippe und teilweise in der Elbe (Heinisch et al. 2006b).

Sie fanden an einigen industriell geprägten Flussabschnitten des Rheins und der Lippe bis 2000 noch hohe PCB-Gehalte. Dies betrifft unter anderem den Rheinabschnitt bei Hitdorf, der durch Emissionen des Abwassers der Bayer-Werke (dem ehemaligen deutschen PCB-Produzenten) beeinflusst wird. Aber auch in Marl/Hüls an der Lippe fanden sich hohe Belastungen der Fische, die durch die chemischen Industrien von Du Pont des Nemours, Hüls AG Marl and BASF Marl GmbH (Sickingsmühlenbach) verursacht wurden (Heinisch et al. 2006b, 2007). Auch an anderen Stellen macht Heinisch frühere Emissionen chemischer Industrien (z.B. bei Grenzach, Lampertheim, Biebesheim, Ingelheim, Frankfurt/Main und Darmstadt) als PCB-Kontaminationsquellen des Rheins und seiner Zuflüsse aus (Heinisch et al. 2006b, 2007). Für die Elbe kommt der größte Teil der PCB-Belastung aus Tschechien. Für die Elbe und Elbzuflüsse in Tschechien konnte Heinisch spezifische PCB-Punktquellen, wie die Skoda-Werke in Mlada Boleslav und die Spolchemie in Usti nad Labem, den Kontaminationen zuordnen (Heinisch et al. 2006b, 2007).

In einer aktuellen Studie zu PCB-Gehalten im Aal in Nordrhein-Westfalen wurden zum Teil auch Quellenzuordnungen gemacht. Die höchsten Gehalte wurden in Aalen in der Rur detektiert (mittlerer PCB-Gehalt von 1.630 ng/g FG) und dem Einfluss der PCB-Verwendung im Bergbau (Hydraulikölen) zugeordnet (Guhl et al. 2014). Die aktuelle Relevanz von PCB-Punktquellen für die Belastung von Fischen in Deutschland wurde auch für ein Gewässer in Teningen (Baden) gezeigt durch die extrem hohe Belastung von Aal (257 pg PCB-TEQ/g und damit 26-fach über dem EU-Höchstgehalt) (CVUA Freiburg 2013). Die Quelle ist hier eine PCB-Altlast einer ehemaligen Kondensatorfabrik (siehe Abschnitt 4.2.1.2). Auch für einen Fluss in der Schweiz

²⁹ Das Verbot für PCDD/F nach ChemVerbotsV gilt nicht für Pflanzenschutzmittel, die nach §11 des Pflanzenschutzgesetzes zulassungsbedürftig sind.

(Saane) wurde als Quelle für Sediment- und Fischkontamination die Deponierung von Abfällen aus einer ehemaligen Kondensatorenfabrik identifiziert (Amt für Umwelt Stadt Freiburg/Schweiz 2011, 2012). Auf der Deponie waren in den 1960er und 1970er Jahren etwa 20 t PCB in Kondensatoren abgelagert worden. Diese sind im Verlauf der letzten 40 Jahre korrodiert, wodurch kontinuierlich PCB freigesetzt wurden und werden.

Ein PCB-Gesamtinventar wurde bisher nur für den Hudson River aufgestellt (Mackler 2000). Die Gesamtmenge an PCB im Sediment wird auf 20 bis 440 t abgeschätzt mit 150 bis 200 t als wahrscheinlichste Menge (Mackler 2000). Dies stimmt in der Größenordnung mit der PCB-Emission von 95 bis 590 t in den Hudson River aus zwei General Electric Produktionsanlagen überein (Limburg et al. 1984; USEPA 2014). Dies zeigt, dass PCB zum Teil im Tonnenbereich von ehemaligen Verwendern in die Umwelt emittiert wurde.

Die Studie zeigt den zum Teil sehr hohen historischen PCB-Eintrag in Flüsse durch frühere PCB-Verwender. Bei der Suche und Evaluierung von ehemaligen PCB-Punktquellen mit hoher Emission von PCB in Flüsse und andere Oberflächengewässer sollten frühere PCB-Verwender eine prioritäre Gruppe darstellen. Das gilt auch für die Quellensuche bei Belastungen von Flusssauen. Weitere potenzielle historische PCB-Emittenten sind in den Abschnitten 4.2.1 bis 4.2.4 beschrieben.

Neben industriellen Punktquellen können Flusssedimente aber auch durch jahrzehntelangen ubiquitären PCB-Eintrag in einer Weise belastet worden sein, dass Fische den EU-Höchstgehalt von dl-PCB überschreiten. Dies wurde kürzlich für die Ammer (Baden-Württemberg) festgestellt (Abschnitt 6.3.3.2). Als wahrscheinlich wichtigster Eintrag wird hier die Langzeitemission aus offenen PCB-Anwendungen gesehen (Grathwohl 2013). Die Ammer ist ein kleines, langsam fließendes Fließgewässer mit Staustufen und wenig Bodeneintrag. Dadurch akkumulieren hydrophobe Schadstoffe wie die PCB stark an Sedimenten und werden nur sehr langsam ausgeschwemmt bzw. können in Fischen akkumulieren (Grathwohl 2013; Braun 2011). Die PCB-Belastung der Ammer ist somit ein Beispiel eines Flusses der keine bekannten spezifischen PCB-Einleiter hatte und dennoch PCB-Belastungen im Sediment aufweist³⁰, die ausreichen, um mittelfette Fische (Bachforelle) so hoch mit PCB zu belasten, dass der EU-Höchstgehalt überschritten wird.

4.2.7 Fazit

Aufgrund der großen PCB-Mengen, die im Reservoir der offenen PCB-Anwendungen, vor allem im Baubereich, vorhanden sind, hat die Kontrolle dieser PCB-Quelle die höchste Priorität. Da die aktuelle Luft-Emission dieses Reservoirs nach unserer Abschätzung mit mindestens 7 - 12 t PCB/Jahr im Vergleich zur PCB-Emission aus thermischen Quellen (220 kg PCB/Jahr; Karl et al. 2010; UBA 2013a) mehr als 90% der gesamten PCB-Primäremission ausmacht (siehe Abschnitt 4.4.2 und Anhang 1), hat die Reduktion dieser PCB-Emission die höchste Priorität für die Reduktion aktueller PCB-Emissionsquellen. Weiterhin erfordert diese Situation regulatorischen Handlungsbedarf (Anhang 2). Für die meisten der Emissionsquellen, einschließlich Entsorgung und Recycling von PCB-belasteten Materialien der letzten 50 Jahre, ist keine detaillierte Untersuchung der Emissionen und Depositionen gemacht worden. Auch die jeweilige räumliche Belastung ist nicht bekannt (Forschungsbedarf; Anhang 2).

³⁰ Die Qualitätsziele der VO-WRRL bzw. die Qualitätsnormen nach 76/464/EWG für Sedimente und Schwebstoffe (20 µg/kg TM pro PCB-Indikatorkongener) wurden nur vereinzelt überschritten (Braun 2011)

4.3 PCDD/F-Quellen und -Eintrag und Belastung von Böden und Sedimenten

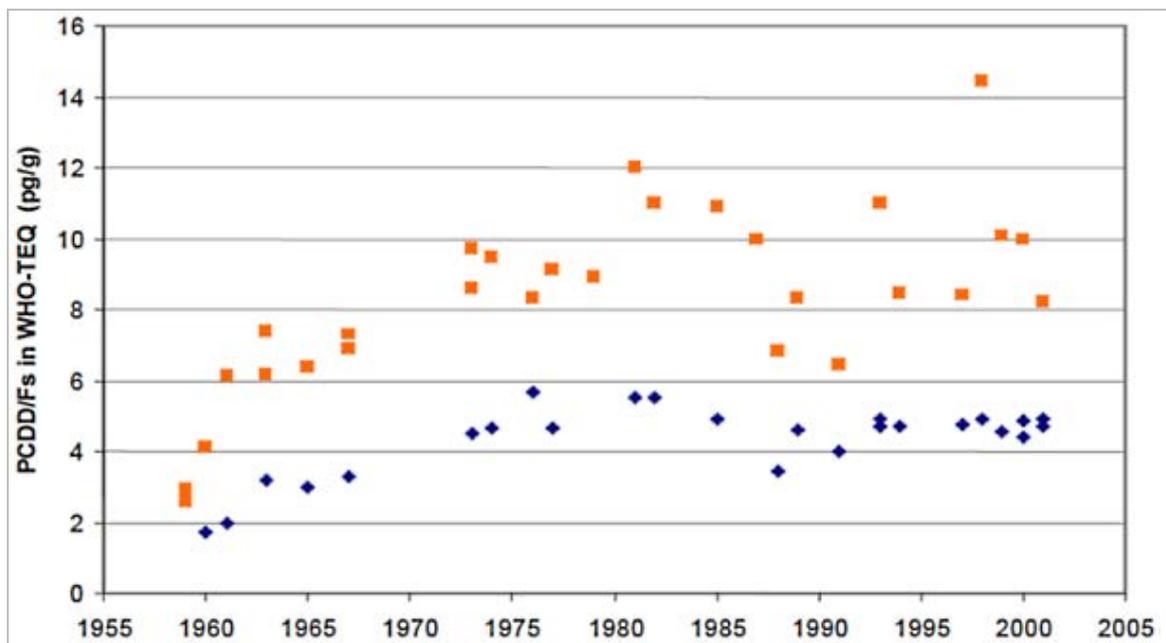
4.3.1 Historisch emittierte PCDD/F-Mengen und aktuelle PCDD/F-Emissionen

Datierte Sedimentkerne aus mitteleuropäischen Seen zeigen, dass die größten Mengen an PCDD/F in den 1960er und 1970er Jahren in die Umwelt eingetragen wurden (Hagenmaier et al. 1986, Czuczwa et al. 1985, Kjeller und Rappe 1995, Zennegg et al. 2007) (Abbildung 4-3).

Auch die einzige deutsche Bodenstudie, die über einen Zeitraum von 42 Jahren die PCDD/F- und PCB-Gehalte auf Test-Feldern bei Bonn untersucht hat, die kontinuierlich mit Klärschlamm oder Mineraldünger beaufschlagt wurden, bestätigen diesen Zeitverlauf (Umlauf et al. 2004; Abb. 2-5). In den 1960er, 1970er und bis in die frühen 1980er Jahre nahmen die PCDD/F-Gehalte im Boden von dem mit Klärschlamm oder Mineraldünger beaufschlagten Boden kontinuierlich zu und bleiben seit Anfang der 80er Jahre auf etwa demselben Belastungsniveau (Abbildung 4-5).

Das PCDD/F-Belastungsniveau des kontinuierlich mit Klärschlamm beaufschlagten Bodens liegt dabei etwa das 10- bis 20-fache über den Hintergrundgehalten von Ackerböden (Abbildung 4-5 und Tabelle 4-4).

Die PCDD/F-Belastung von Böden steigt mit der Siedlungsdichte (Tabelle 4-5). Die Gehalte in den Böden lagen hier in Parkflächen und Gärten in stark besiedelten Gebieten und Industriegebieten etwa 10- bis 20-fach über den Hintergrundgehalten bzw. statistischen Kenngrößen für Grünland und Acker aus der UBA-Studie (vgl. Tabelle 4-4 mit Tabelle 4-5). Die Anzahl der beprobten Gärten in stark besiedelten Gebieten und Industriegebieten in Baden-Württemberg war allerdings gering (12). Auch waren wahrscheinlich in diesen Messungen Gartenböden mit spezifischem Einfluss von industriellen Emissionen enthalten. Der hohe PCDD/F-Wert des 75. Percentils von 74 ng I-TEQ/kg TM legt diese Vermutung nahe.



Zeitlicher Verlauf der Dioxin-Gehalte in einem deutschen Boden der seit Anfang der 1960er Jahre mit Klärschlamm beaufschlagt wurde (rote Quadrate) im Vergleich zu einem Boden, der in diesem Zeitraum mit Mineraldünger behandelt wurde (blaue Rauten).
Quelle: Umlauf et al. (2004)

Abbildung 4-5: Vergleich des zeitlicher Verlaufs der Dioxin-Gehalte von Böden, die mit Klärschlamm bzw. Mineraldünger behandelt wurden

Tabelle 4-4: Vorläufige statistische Kenngrößen für PCDD/F, dl-PCB und PCB6 von Oberböden und Wald (Oberboden/Auflage) in Deutschland

		Acker Oberboden				Grünland Oberboden					Wald		
		Humusgehalte [Ma-%]										OB (0-5cm)	Aufl.
		(jeweils von Klassengrenze der vorherigen Spalte bis < X)											
		< 1	< 2	< 4	< 8	< 4	< 8	< 15	< 30	> 30			
Σ -	n	16	119	215	81	41	79	48	12	18	-	86	
PCDD_F	50. P.	0,5	0,6	0,9	1,1	0,6	1,1	1,3	2,3	3,6	---	16,9	
ng TE 05 / kg	90. P.	2,5	1,3	1,8	2,4	1,9	2,5	5,4	7,3	7,0	---	42,1	
Σ -	n	16	119	215	81	41	79	48	12	18	-	86	
dl-PCB	50. P.	0,10	0,12	0,17	0,23	0,17	0,25	0,37	0,47	0,74	---	8,5	
ng TE 05 / kg	90. P.	0,30	0,22	0,39	0,56	0,37	0,71	0,87	1,13	2,00	---	17,7	
Σ -	n	16	119	215	81	41	79	48	12	18	473	447	
PCB 6	50. P.	0,4	0,7	1,1	1,3	1,1	1,5	1,8	2,8	5,7	2,7	11,7	
μ g / kg	90. P.	1,3	2,8	3,6	6,0	7,5	4,4	13,1	13,5	12,6	9,0	36,8	

Quelle: Bussian et al. (2013)

Tabelle 4-5: PCDD/F-Konzentrationen in Böden in verschiedenen Gebietstypen Baden-Württembergs

	n	Median	25-Perzentil	75-Perzentil
Ubiquitär, ländlicher Raum				
Gesamt	79	0,6	0,3	1,3
Acker	40	1,0	0,1	2,0
Grünland	39	0,4	0,2	0,9
Durchschnittlich besiedelte Gebiete				
Landwirtschaftliche Nutzung	30	0,5	0,2	0,9
Parkflächen	8	1,6	1,0	3,9
Gärten	5	3,0	1,5	6,0
Stark besiedelte Gebiete und Industriegebiete				
Landwirtschaftliche Nutzung	27	5,0	2,0	7,0
Parkflächen	26	11,0	7,0	19,0
Gärten	12	20,0	10,0	74,0

Angaben in ng I-TEQ/kg TM. Quelle: LfU Baden-Württemberg (1995)

Wie oben erwähnt wird in Industrieländern erst seit den 1990er Jahren wegen der LRTAP Konvention nur die atmosphärische Emission inventarisiert³¹ (Abbildung 4-7). Somit beginnt das Inventar nach der Zeit der hohen PCDD/F-Emissionen, die primär zu der Umweltbelastung von Böden, Sedimenten und anderen Reservoirs geführt hat (Abbildung 4-3; Abbildung 4-5).

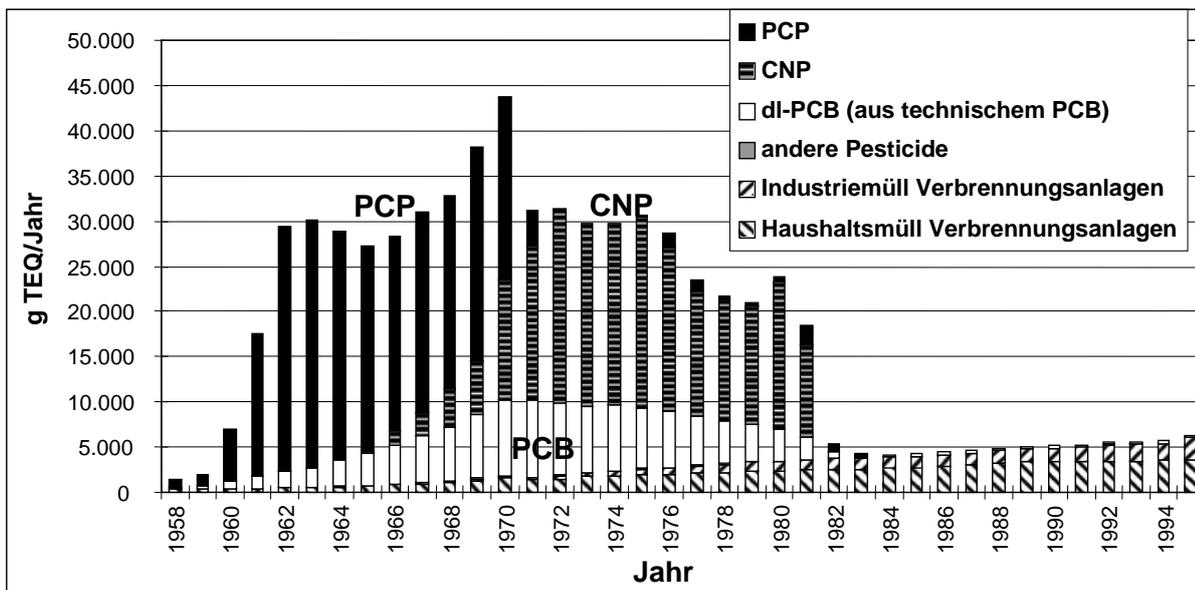
Aufgrund der Relevanz der historischen Belastung von Böden, Sedimenten und anderen Reservoirs enthält der UNEP Toolkit „Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants“ (UNEP 2013; <http://toolkit.pops.int/>) ein Kapitel für die Inven-

³¹ Für das europäische POPs-Inventar wurden auch die PCDD/F in den Abfällen abgeschätzt (BiPRO 2005).

tarisierung von potenziell PCDD/F-belasteten Arealen. Auch fordert die Stockholm Konvention in Artikel 6, dass die Mitgliedstaaten ein Inventar von potenziell mit POPs-belasteten Gebieten erstellen. Dies wurde für Deutschland im nationalen Umsetzungsplan noch nicht thematisiert. Die Erstellung eines Inventars von potenziell mit PCDD/F belasteten Flächen ist somit sowohl aus der Verpflichtung zur Umsetzung der Stockholm Konvention wie auch für die Lebensmittelsicherheit in Bezug auf die extensive Nutztierhaltung geboten (regulatorischer Handlungsbedarf; Anhang 2).

Die größte Menge der in den 1950er bis 1980er Jahren emittierten Dioxine stammt aus der Produktion von chlororganischen Verbindungen wie Pentachlorphenol (PCP), anderen Pestiziden und PCB (Weber et al. 2008; Basler 2009, Lahl 2005). Die PCDD/F-Profile in der deutschen Bodenstudie stammten zum Großteil von PCP (Umlauf et al. 2004).

Ein PCDD/F-Inventar, das die historischen PCDD/F-Emissionen in die Umwelt quantifiziert, wurde bisher nur für Japan erstellt (Abbildung 4-6; Masunaga et al. 1999; Weber & Masunaga 2005). Der bei weitem größte Eintrag stammt mit etwa 460 kg TEQ von PCP, Chlornitrophen (CNP) und anderen Pestiziden, die zwischen 1950 und 1980 primär auf japanischen Agrarflächen ausgebracht wurden (Abbildung 4-6). Dabei hatten die PCP- und CNP-Pestizidformulierungen aus den 1960er und 1970er bedeutend höhere Gehalte an PCDD/F als die Formulierungen aus den 1980er (Masunaga et al. 2001). Zum Vergleich: Es wurden von den etwa 6.000 japanischen Müllverbrennungsanlagen und 200.000 Kleinverbrennungsanlagen historisch "nur" etwa 100 kg TEQ direkt in die Umwelt emittiert (Abbildung 4-6).



Quelle: Masunaga 1999; Weber & Masunaga (2005)

Abbildung 4-6: Inventar der historischen Dioxin-Emission für Japan

In Europa hat nur Schweden ein historisches Dioxininventar für PCP erstellt und abgeschätzt, dass etwa 200 kg TEQ in behandeltes Holz eingebracht wurden und bei der Holzbehandlung etwa 50 kg TEQ im Boden verblieben (Swedish EPA 2005).

Die frühesten Dioxininventardaten aus Deutschland von Anfang der 1980er Jahre zeigen, dass in Deutschland auch noch zu dieser Zeit PCP mit 1,35 kg TEQ/Jahr und PCB mit 4,5 kg PCB-

TEQ/Jahr³² den größten Anteil an der jährlichen PCDD/F-TEQ-Emission ausmachten (Basler 2009; Lahl 2005; Tabelle 4-6). Diese Mengen sind vergleichbar mit den japanischen Inventardaten, die Anfang der 1980er Jahre die TEQ-Emission durch dl-PCB auf etwa 3 kg PCB-TEQ/Jahr und für PCP auf 0,5 bis 2 kg PCDD/F-TEQ/Jahr abschätzen (Abbildung 4-6).

Das historische japanische Emissionsinventar von etwa 120 kg TEQ durch die technischen PCB-Gemische zeigt dabei, welche TEQ-Relevanz historische PCB-Emissionen besitzen (Abbildung 4-6; Masunaga 1999).

PCDD/F-Emission aus thermischen Prozessen wie Müllverbrennungsanlagen (MVA) oder der Metallindustrie werden im deutschen PCDD/F-Inventar als kleiner eingeschätzt: in den 1980er Jahren betrug das PCDD/F-Emissionsinventar von MVA und Metallindustrie etwa 1 kg pro Jahr (Tabelle 4-6). Diese Emission nahm in den 1990er Jahren aufgrund von umfassenden Maßnahmen zur Emissionsreduktion stark ab (Abbildung 4-7; BMU 2013).

Für Deutschland existieren darüber hinaus vereinzelte Dioxininventardaten von Organochlor- und Chlorproduktionen, die die hohe Gesamtemissionsfracht dieser Industrien vor 1980 belegen: So enthält der von 1950er bis 1980er Jahren deponierte Chemiemüll einer Hamburger Pestizidfabrik 333 bis 854 kg TEQ (Götz et al. 2013). In Deutschland haben viele Chemieindustrien in den 1970er und manche schon in den 1960er Jahren die PCDD/F-belasteten Chemieabfälle in Sondermüllverbrennungsanlagen zerstört. Bei anderen Industrien wie z.B. der PCP-Produktion in Rheinfelden wurden aber auch noch in den 1980er Jahren hoch PCDD/F-belastete Chemikalienabfälle im kg TEQ Bereich deponiert. Das Dioxininventar aus der Chloralkalielektrolyse (Rheinfelden) in Deponien und Böden in Rheinfelden wird mit 8,5 kg TEQ und der in eine Sondermülldeponie verbrachte Abfall der PCP-Produktion derselben Anlage wird mit 7,7 kg TEQ abgeschätzt (Otto et al. 2006).

Falls solche Emissionen nicht deponiert, sondern als Schlämme ausgebracht oder in einen Fluss geleitet wurden, können, wie im Fall Bitterfeld-Mulde/Elbe, das Flussbett und Flussauen über hunderte von Kilometern stark mit PCDD/F kontaminiert worden sein (siehe Abschnitt 4.3.3.1; Götz et al. 2007; Förstner 2011).

Zusammenfassend kann man feststellen, dass in Deutschland durch Produktionsprozesse und Chemikalien (wie PCP und PCB) mehrere 100 kg bis einige Tonnen PCDD/F-TEQ in die Umwelt/Deponien eingebracht wurden. Auch die Größenordnung des Dioxininventars deutscher Böden ohne Altlasten kann grob abgeschätzt werden: pro 1 ng TEQ/kg Boden errechnet sich für die Fläche Deutschlands bei durchschnittlich etwa 15 cm betroffener Bodenmächtigkeit³³ ein Wert von 70 kg TEQ. Da die durchschnittliche Dioxin-Belastung von Böden mehrere ng TEQ/kg beträgt (z.B. in Waldbodenaufgabe im Median 17 ng TEQ/kg 88% TM und das 90. Percentil 42 ng TEQ/kg 88% TM), kann damit abgeschätzt werden, dass die Größenordnung des Dioxininventars deutscher Böden im 100 kg TEQ-Bereich liegt³⁴.

Gegenüber dieser Abschätzung der Größenordnung des deutschen Dioxinbodeninventars wird auch die geringe Relevanz der aktuellen Dioxin-Luftemission deutlich: Das aktuelle Inventar

³² Die TEQ-Werte von Basler beziehen sich hier auf die dl-PCB und nicht auf die in den technischen PCB vorhandenen PCDF. Diese machen jedoch nur etwa 5% des TEQ in technischen PCB aus (Behnisch 1997).

³³ Ackerböden (ca. 50% des deutschen Bodens ist Landwirtschaftsfläche; Werner 2006) haben durch Umpflügen etwa 30 cm durchmischte Bodenschicht (Umlauf 2012). Waldböden (ca. 30% des deutschen Bodens; Werner 2006) und Wiesen sind primär in dem obersten Bodenhorizont von 5 bis 10 cm belastet.

³⁴ Zurzeit werden in einem Bodenmonitoring-Projekt für 500 Waldböden und 450 Ackerböden Dioxin- und PCB-Konzentrationen gemessen (Giese 2012). Mit dieser Datenerhebung lässt sich voraussichtlich ein erstes Dioxin/PCB-Bodeninventar für die Hintergrundbelastung in Deutschland erstellen.

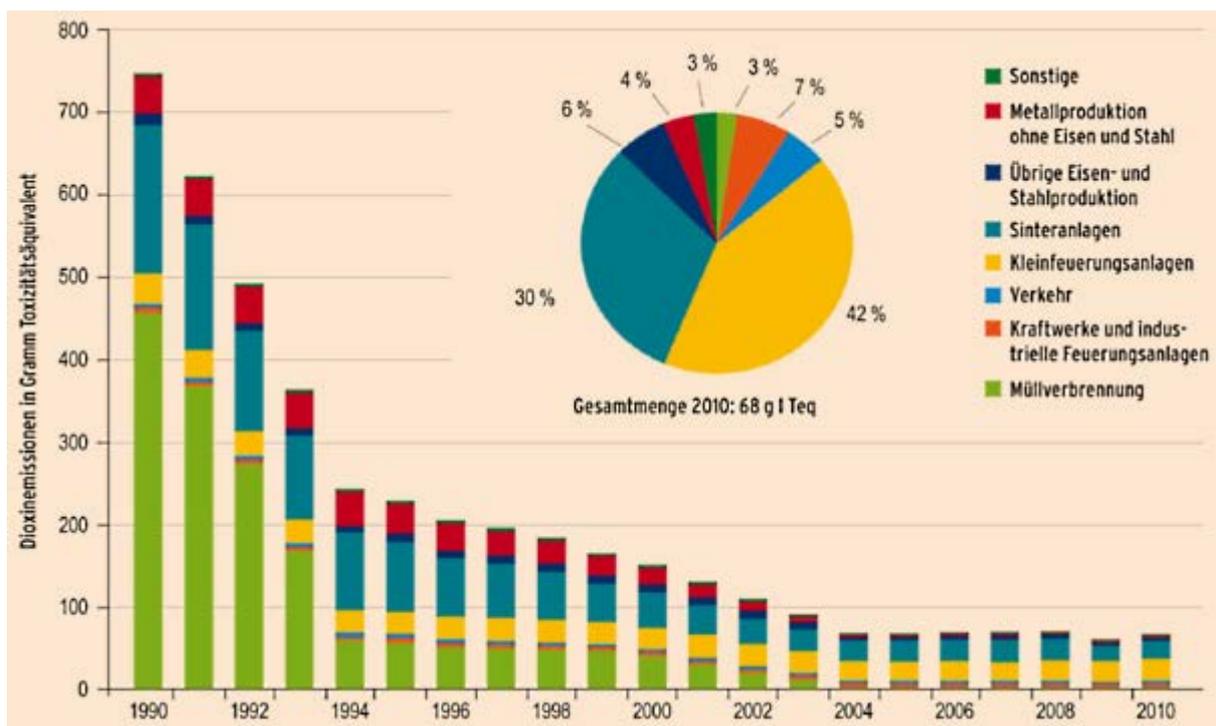
der Dioxin-Luftemissionen in Deutschland von etwa 68 g TEQ (für 2010; BMU 2013; Abbildung 4-10; Abschnitt 4.4.1) liegt im Promille-Bereich der Dioxin-Belastung des Bodens.

Bei der PCDD/F-Exposition von Nutztieren in Freilandhaltung kommt der Belastung der Böden durch die historische Emission eine zentrale Rolle zu. Dabei muss für die einzelnen belasteten Areale abgeklärt werden, wie hoch die jeweiligen Belastungen im Vergleich zu den für Nutztiere kritischen Bodengehalten sind, die zur Überschreitung von EU-Höchstgehalten in Fleisch oder Leber oder anderem tierischen Produkten wie Eier oder Milch führen (Abschnitte 5.2.5, 5.3.3 und 5.4.3).

Tabelle 4-6: Dioxineintrag in die Umwelt in den 1980er Jahren in der Bundesrepublik Deutschland

Quelle	g I-TEQ pro Jahr
Polychlorierte Biphenyle	4500
Pentachlorphenol	1350
Müllverbrennungsanlagen	400
Hausbrandfeuerung	20-45
Krematorien	4
Verkehr	50
Sinteranlagen	400-800
Kupfer	50
Zink	30
Zinn	1
Kraftwerke	5
Industrie- und Gewerbefueuerung	20

Quelle: Basler (2009); Lahl (2005)



Quelle: BMU (2013)

Abbildung 4-7: Dioxin-Inventar (Luftpfad) für Deutschland von 1990 bis 2010

4.3.2 PCDD/F-Quellen und Eintrag in die Umwelt

Im Folgenden wird ein Überblick über die wichtigsten PCDD/F-Emissionsquellen und damit Expositionsquellen gegeben. Die mögliche Relevanz für die Exposition von Nutztieren wird jeweils kurz benannt. Dabei werden die Quellen nach der Systematik des UNEP Toolkit „*Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*“ gegliedert, angefangen von den wichtigsten Quellen für die historisch höchsten Belastungen, die vielfach zu PCDD/F-Altlasten geführt haben (UNEP 2013).

4.3.2.1 Chlor produzierende Industrien

1) Chloralkali-Prozess

Bei der Produktion von Chlor durch Chloralkali-Elektrolyse entstanden besonders bei Verwendung von Graphitelektroden hohe PCDD/F-Belastungen der Schlämme (Lutz et al. 1991; Otto et al. 2006; Rappe et al. 1990, 1991; UNEP 2013). Mit einem PCDD/F-Inventar in Deponien und Böden von 8,7 kg TEQ (Otto et al. 2006) ist in Deutschland die PCDD/F-Emission eines Chloralkali-Prozesses für zumindest einen Fall (Rheinfelden) sehr gut dokumentiert. Durch Verschleppung dieser Abfälle in Böden der Stadt Rheinfelden sowie der Erschließung von Baugebieten und somit der Remobilisierung von deponierten Chloralkali-Schlämmen wurde ein Teil des Ortes hoch mit PCDD/F kontaminiert (Otto et al. 2006). Grundstücke mussten detailliert untersucht und zum Teil saniert werden. Untersuchungen von Eiern in den 1990er Jahren ergaben hier die höchsten Belastungen, die jemals publiziert wurden (bis 514 pg I-TEQ/g Fett) (Malisch et. 1996). Die Eier lagen damit bis zum 200-Fachen über dem heutigen EU-Höchstgehalt.

Es gibt in Deutschland eine Reihe von Anlagen, die zum Teil seit mehr als 100 Jahren Chloralkali-Produktion betreiben. Untersuchungen der potenziellen PCDD/F-Belastung der Umwelt und speziell von Nutztieren sind für diese Produktionen nicht dokumentiert.

2) Leblanc-Prozess und daran angeschlossene Prozesse

Im Leblanc-Prozess wurde von 1790 bis Anfang des 20. Jahrhunderts aus Natriumchlorid Soda hergestellt. Bei diesen Produktionen entstanden große Mengen HCl die zu Umweltbelastungen führten³⁵ (Balzer et al. 2007, 2008). In Deutschland (Lampertheim) wurden auf dem Gelände einer Leblanc-Anlage hohe Belastungen durch PCDD/F, polychlorierte Naphthaline (Bogdal et al. 2008) und Schwermetalle gefunden. Das PCDD/F-Reservoir in Lampertheim wird auf 1 bis 10 kg TEQ abgeschätzt. Die Personen, die auf dem Gelände wohnten, hatten erhöhte PCDD/F-Konzentrationen im Blut mit dem typischen PCDD/F-Profil der Altlast (Balzer et al. 2007). Es wurde nicht geklärt, ob diese Belastung über Nutztiere oder Gemüse oder andere Pfade aufgenommen wurde.

Es gab in Deutschland etwa 15 Leblanc Produktionsstandorte (Balzer et al. 2008). Eine Untersuchung der potenziellen PCDD/F-Belastung der Areale und der Umwelt einschließlich Nutztieren ist für die anderen 14 ehemaligen Produktionen nicht dokumentiert (Handlungsbedarf; Anhang 2).

³⁵ In England wurde wegen der Umweltschäden durch die HCl Emission aus der Leblanc-Produktion das erste Emissionsschutzgesetz erlassen.

4.3.2.2 Chlororganik-Produktionen

Die höchsten PCDD/F-Emissionen und Reservoirs stammen von der historischen Produktion von Chlororganika. Emissionen aus der Produktion und der Deponierung von Abfällen aus der Organochlorindustrie lagen für einzelne Produktionen zum Teil im kg TEQ- und bis 100 kg TEQ-Bereich (Dohmeier and Janson 1983; Forter 2006, Götz et al. 2013; Otto et al. 2006, Verta et al. 2009; Weber & Varbelow 2013, Weber et al. 2008; Weidenbach et al. 1984). So enthält der deponierte Chemiemüll einer Hamburger Pestizidfabrik 333 bis 854 kg TEQ (Götz et al. 2013). Neben den bekannten Chlororganika mit hoher PCDD/F-Belastung wie Chloranil, PCP, 2,4,5-T, PCB oder HCH-Recycling (Zersetzerprozess) (UNEP 2013) wurden auch bei der Produktion von anderen Chlororganika zum Teil Abfälle produziert, die im 10 kg TEQ-Bereich lagen (Forter 2005; Forter 2006). In den Städten der Produktionsstandorte wurden zum Teil auch in erheblichem Maße die Böden kontaminiert (Sievers & Friesel 1989; Otto et al. 2006).

Große Mengen PCDD/F und andere unbeabsichtigt gebildete POPs wurden auch bei der PVC-Produktion (vor allem bei der Ethylendichlorid Synthese) produziert und haben zu großen PCDD/F-Kontaminationen geführt (Fattore et al. 1997; Guerzoni et al. 2007, Isoaari et al. 2000).

Zum Teil sind die Kontaminationen von Nutztieren dokumentiert (Birch et al. 2007; Otto et al. 2006; Malisch et al. 1996; Malisch 2000; Torres et al. 2013a). Die Belastung von Fischen mit Hexachlorbutadiene (HCB) - die mit PCDD/F-Kontamination korreliert (Terytze & Ricking 1995) - wurde kürzlich in Nordrhein-Westfalen im Rahmen der Umweltqualitätsnormen (UQN) untersucht. Zum Teil wurden Überschreitungen der UQN gefunden (Lowis 2014). Diese Belastungen stammen aus Prozessen der Organochlorindustrie, insbesondere aus der Produktion von chlorierten Lösungsmitteln (z.B. Tetrachlorethylen, Trichlorethylene, Tetrachlormethan). Die historische Emission und die Deposition der Abfälle aus der Lösungsmittelproduktion führt hier zur Kontamination mit einer Reihe unbeabsichtigt gebildeter POPs insbesondere Hexachlorbenzol (HCB), HCB, Pentachlorbenzol (PeCBz) und Oktachlorstyrol (OCS) (UNEP 2012, 2013a; Weber et al. 2011b, Wenborn et al. 1999). Die Korrelation von HCB und PCDD/F in Sedimenten (Terytze & Ricking 1995) deutet darauf hin, dass dabei³⁶ oder aus anderen Prozessen derselben Firma auch PCDD/F emittiert wurden.

In Industrieländern werden solche hoch mit PCDD/F-belasteten Abfälle seit den 1980er Jahren und zum Teil schon seit den 1950er Jahren verbrannt. Zuvor wurden aber im großen Maßstab PCDD/F-belastete Abfälle deponiert (Götz et al. 2013; Forter 2005, 2006, 2010).

Ein Inventar solcher Abfälle wurde bisher nur für die Deponien der oben erwähnten Hamburger Pestizid-Fabrik (Götz et al. 2013) und der Basler Chemischen Industrie erstellt (Forter 2005, 2006). Ein Grund dafür ist, dass es kaum Emissionsfaktoren für die Abschätzung der PCDD/F-Belastung in Abfällen der chemischen Industrie gibt (UNEP 2013; siehe Forschungsbedarf; Anhang 2). Ein zweiter Grund ist, dass es über deponierte Abfälle meist keine zugänglichen Informationen gibt und erst mit der Stockholm Konvention solche Reservoirs inventarisiert werden sollen (regulatorischer Handlungsbedarf; Anhang 2).

4.3.2.3 Verwendung PCDD/F-belasteter Chlororganika

Die Verwendung belasteter Pestizide und anderer Chlororganika (z.B. Chloranil, PCP, PCB, 2,4,5-T, CNP) hat zu PCDD/F-Belastungen von Umwelt und Nutztieren geführt (Brambilla et al. 2009; Fiedler et al. 2000; Huwe et al. 2004; Weber et al. 2008).

³⁶ Die Bildung von PCDD/F bei der Produktion von chlorierten Lösungsmitteln wurde erst kürzlich dokumentiert (Zhang et al. 2015). Die Gehalte waren jedoch bedeutend geringer als die der Chlorbenzole, PCB oder PCN.

Die Anwendung von PCP (Holz, Leder) dürfte in Deutschland eines der größten Dioxin-Reservoirs in der Technosphäre und in der Umwelt darstellen. Das schwedische historische Dioxininventar gibt die eingetragene Dioxinmenge durch die Holzimprägnierung mit PCP mit 200 kg TEQ in behandelte Hölzer und 5 bis 50 kg TEQ in Böden an (Swedish EPA 2005). Auch die PCDD/F Belastung in Queensland/Australien (vor allem OCDD) von der historischen Verwendung von PCP liegt im Tonnenbereich (Camenzuli et al. 2014). Das zeigt die Größenordnung der ehemaligen Anwendung und das potenzielle Reservoir. Zu der historischen und aktuellen Menge in Deutschland gibt es keine Abschätzung. Die früher in Deutschland verwendete PCP-Menge dürfte aber nicht geringer sein als in Schweden. Die Relevanz der PCDD/F-Emission aus PCP-Anwendungen kann auch aus den Kongenerenprofilen in Klärschlämmen und Böden abgeleitet werden. So hatte Klärschlamm in Deutschland, der Schweiz oder Spanien bis in die 1990er Jahre ein PCDD/F-Kongenerenprofil, das nahezu identisch war mit dem PCDD/F-Profil von PCP (Hagenmaier et al. 1986; Zennegg et al. 2013; Eljerrat et al. 1999). Auch das PCDD/F-Kongenerenprofil in den Bodenuntersuchungen von Umlauf et al. (2004) war durch PCP geprägt (siehe Anhang 3). Auch die große Menge atmosphärischen OCDDs wird zum Großteil auf PCP zurückgeführt (Baker & Hites 2000).

Die Folgen der Verwendung von PCP-behandeltem Holz in Ställen auf die Dioxin-Exposition von Rindern wurde 2004 in einer Studie des US-Ministeriums für Landwirtschaft USDA gezeigt: Von 158 untersuchten Rindern wiesen etwa 20% PCDD/F-Gehalte im Fleisch von über 4 pg TEQ/g Fett auf (8 bis 58 pg TEQ/g Fett). Alle diese Rinder stammten aus Ställen mit PCP-behandeltem Holz und das PCDD/F-Profil im Fleisch korrelierte mit dem Profil im PCP (Huwe et al. 2004). PCP-behandeltes Holz und dessen Verbrennung hat in mehreren Fällen zur Belastung von Futtermitteln geführt (Fiedler et al. 2000).

Einer der wichtigsten historischen (und zum Teil noch aktuellen (Holt et al. 2010, Huang et al. 2014a)³⁷) Dioxineinträge in die Umwelt war/ist der Eintrag über kontaminierte Pestizide (z.B. 2,4-D, 2,4,5-T, PCP, CNP, PCNB). Die Reisfelder in Japan weisen nach jahrzehntelanger Anwendung von PCP und CNP Dioxin-Gehalte von 30 bis 330 ng TEQ/kg auf (Kobayashi et al. 2001, Sakai et al. 2008). Inwieweit Areale in Deutschland, die in der Vergangenheit mit PCDD/F-belasteten Pestiziden (siehe z.B. Wilken et al. 1992) behandelt wurden, über den kritischen PCDD/F-Bodengehalten für sensible Nutztiere liegen, wurde noch nicht untersucht.

Da persistente hoch chlorierte Pestizide (z.B. PCNB, PCP) und problematische Dioxinvorläufer-substanzen (z.B. 2,4,5-T, PCP) in Deutschland verboten sind, sollten die gegenwärtig in Deutschland verwendeten Pestizide keine hohen Dioxinkontaminationen mehr enthalten. Ein gewisser Klärungsbedarf besteht für folgende in Deutschland zum Teil verwendete Pestizide:

- Für das Pestizid 2,4-D und verwandte Verbindungen, da es hier abhängig von der Produktionsqualität zu großen Unterschieden in der Dioxinkonzentration im Pestizid kommt (UNEP 2013).
- Für Chlorpyrifos/Chlorpyrifos-Methyl. Hier wird zurzeit die Relevanz von 2,3,7,8-TCDD Pyridin-analogen Verbindungen untersucht³⁸ (Sakiyama et al. 2012, Behnisch et al. 2013).

³⁷ In einem Monitoring von 17 in Australien verwendeten Pestiziden wurden in allen Pestiziden PCDD/F gefunden. Der jährliche Dioxin-TEQ-Eintrag des am höchsten kontaminierten Pestizids (PCNB) in die Umwelt wurde für Australien auf >30 g TEQ/Jahr abgeschätzt (Holt et al. 2010).

³⁸ Es wurde gezeigt, dass sich die 2,3,7,8-TCDD Pyridin-analogen Verbindungen aus Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-Methyl bei thermischer Behandlung bilden und dass diese Verbindungen eine dioxinähnliche Aktivität besitzen (Sakiyama et al. 2012, Behnisch et al. 2013).

4.3.2.4 Chlor verwendende Industrien

Chlor verwendende oder ehemals Chlor verwendende Industrien wie z.B. die Produktion von Papier, Magnesium, Aluminium oder Titandioxid hatten bzw. haben ein hohes PCDD/F-Emissionspotenzial. So wurde das historische Emissionsinventar einer norwegischen Magnesiumproduktion auf 50 bis über 100 kg TEQ geschätzt (Knutzen und Oehme 1989). Für die Magnesiumproduktionen in Bitterfeld, Staßfurt und Aken sind hohe historische Emissionen dokumentiert, die zur Kontamination der Mulde, Bode, Saale, Elbe, dem Hamburger Hafen und einem Korridor in der Nordsee geführt haben (siehe Abschnitt 4.3.3.2; Heinemann 2013; Jacobs et al. 2013; Götz & Lauer 2003; Umlauf et al. 2011). Kontaminiert sind auch Nutztiere auf den Elbauen und Fische (Gude 2008; Kamphues & Schulz 2006; Kamphues 2013; Knoth et al. 2002, 2003; Schulz 2005; Stachel et al. 2006).

Die Emission einer Reihe von unbeabsichtigt gebildeten POPs aus einer Aluminiumproduktion war die Ursache der Belastung von Fischen im Neckar (Vogelsang et al. 1986).

Auch die Titandioxid-Produktion über Titanchlorid hat ein PCDD/F- und PCB- Emissionspotenzial (UNEP 2013; USEPA 2001) und hat zur PCB-Belastung des Delaware Flusses geführt (Praipipat et al. 2013, Praipipat 2014). Zu PCDD/F- und PCB-Belastungen aus der Titandioxid-Produktion in Deutschland ist nichts dokumentiert.

Auch die Papierproduktion mit elementarem Chlor führte in der Geschichte zu relevanten PCDD/F-Belastungen (UNEP 2013; Rappe et al. 1990; Rotard et al. 1990). PCDD/F gelangten aus der Papierproduktion vor allem ins Abwasser und in Schlämme. Schlämme aus der Papierproduktion haben zum Teil Böden kontaminiert (Rotard et al. 1990; Jennings & Halloran 1990). In einem Fall in Deutschland führte der Auftrag von Schlämmen aus der Papierproduktion zu PCDD/F-Gehalte im Boden bis 150 ng I-TEQ/kg TM mit Gehalte im aufgetragenen Papierschlammmaterial von bis zu 5165 ng I-TEQ/kg TM (Rotard et al. 1990).

Die historischen Belastungen durch den Austrag von belasteten Schlämmen und Abfällen aus den (historisch) Chlor verwendenden Industrien wurde in Deutschland noch nicht systematisch untersucht (Forschungsbedarf; Anhang 2).

4.3.2.5 Müllverbrennungsanlagen (UNEP Toolkit Kategorie 1)

Müllverbrennungsanlagen sind in Deutschland, nach Einführung von Emissionsgrenzwerten in den 1990er, keine relevanten Quellen für atmosphärische PCDD/F-Emission (UBA 1996) und haben heute nur noch eine Luftemission von ca. 2 g TEQ/Jahr (Abbildung 4-7). Jedoch entstehen auch heute noch große Mengen Dioxin-belasteter Aschen (insbesondere Filterstäube) die PCDD/F in der Größenordnung von kg TEQ/Jahr enthalten. Diese werden in Untertagedeponien verbracht. (Historische) unsachgemäße Verwendung solcher Filterstäube führten zu Kontamination(en) von Böden weit über den kritischen PCDD/F-Gehalten für Nutztiere (Pless-Mulloli et al. 2000, 2001).

Müllverbrennungsanlagen waren in den 1970er bis 1990er Jahren aber eine der wichtigsten Dioxin-Emissionsquellen mit abgeschätzten Emissionen von 400 g TEQ/Jahr (Tabelle 4-6). Einzelne Verbrennungsanlagen hatten Jahresfrachten von bis zu 100 g TEQ/Jahr (Rappe et al. 1987). Die hohen PCDD/F-Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen haben in den 1980er und 1990er Jahren zur Kontamination von Fleisch und Milch in ihrer Umgebung geführt (Liem et al. 1991; Malisch et al. 1999). Für Böden in der Umgebung einer Sondermüllverbrennungsanlage in Großbritannien lagen die Gehalte bei bis zu 58 ng TEQ/kg (Holmes et al. 1998) und bei einer Verbrennungsanlage in den USA bei bis zu 450 ng TEQ/kg (Goovaerts et al. 2008). Diese Bodenbelastungen können auch heute noch zur Kontamination von Nutztieren führen oder beitragen (Costera et al. 2006).

4.3.2.6 Metallindustrien (UNEP Toolkit Kategorie 2)

Die Metallindustrie war neben den Verbrennungsanlagen die wichtigste historische thermische Emissionsquelle für PCDD/PCDF (Tabelle 4-6; UBA 1996).

a) Sinteranlagen

Sinteranlagen haben im deutschen Dioxininventar mit etwa 20,4 g TEQ/Jahr die zweitgrößte Emissionsfracht (Abbildung 4-7). Vor der Einführung eines Grenzwerts von 0,4 ng TEQ/Nm³ mit Zielwert 0,1 ng TEQ/Nm³ (nach TA Luft 2002) hatten die Sinteranlagen hohe Emissionsfrachten von etwa 200 g TEQ/Jahr (Abbildung 4-7) und in den 1980er Jahren Emissionen von 400 bis 800 g TEQ/Jahr (Tabelle 4-6). Diese Emissionen haben zu Belastungen des Bodens in der Umgebung von Sinteranlagen geführt. Die Bodengehalte um eine italienische Sinteranlage lagen im Umkreis von 5 km im Durchschnitt bei 3,1 ng TEQ/kg TM mit Maximalgehalten von 10,3 ng TEQ/kg TM (Esposito et al. 2010). Die PCDD/F- und PCB-Emissionen dieser Sinteranlage hatten, wie im Kapitel 4.2 erwähnt, zu Überschreitungen der EU-Höchstgehalte bei Schafen (Fleisch und Leber) geführt (Esposito et al. 2010, 2014; Diletti et al. 2009). 2010 wurde die Weidhaltung im Umkreis von 20 km um die Sinteranlage verboten (Esposito et al. 2014).

b) Elektrostahlwerke

Elektrostahlwerke sind in der ersten Inventarerhebung in den 1980er Jahren nicht genannt und haben im 1990er Inventar eine geschätzte Emission von ca. 10 g TEQ/Jahr. Für die Luftemission der Elektrostahlwerke gibt es seit mehr als 10 Jahren einen Grenzwert von 0,1 ng TEQ/Nm³ (TA Luft 2002) und die PCDD/F-Emission der Elektrostahlwerke wird heute auf ca. 4 g TEQ/Jahr geschätzt (Abbildung 4-7). Der UNEP Toolkit gibt für nicht BAT-Stahlwerke eine um den Faktor 30 bis 100 höhere Abgaskonzentration an als die für BAT-Stahlwerke erlaubten 0,1 ng TEQ/Nm³. Die Emissionen aus deutschen Elektrostahlwerken der 1990er Jahre wurden sehr wahrscheinlich unterschätzt und werden bedeutend höher gelegen haben als die abgeschätzten 10 g TEQ/Jahr.

Sekundärstahlwerke können aufgrund von PCB enthaltenden Ausgangsmaterialien (PCB-lackierte Stahlteile oder mit PCB-Öl belasteter Schrott) erhöhte PCB- und PCDF-Emissionen aufweisen. So haben PCB-Emissionen aus einem Schweizer Elektrostahlwerk (Wasserpfad) bei Fischen in dem betroffenen Fluss zu Überschreitungen des EU-Höchstgehalts geführt (Zennegg et al. 2010b).

c) Kupferproduktion

cI) Sekundärkupferproduktion

Kupferschmelzen haben ein sehr hohes PCDD/F-Bildungspotenzial, da Kupfer der beste Katalysator für die Dioxinbildung ist. Die historische Emission in den 1980er Jahren wurde für Deutschland auf 50 g abgeschätzt (Tabelle 4-6) und liegt heute unter 3 g TEQ/Jahr (Abbildung 4-7). Für eine Anlage in Österreich war eine hohe Belastung der Umgebung und, damit einhergehend, von Rindern und Milch festgestellt worden (Riss 1993; Riss et al. 1990). Die PCDD/F-Bodengehalte lagen bei bis zu 330 ng TEQ/kg.

cII) Primärkupferproduktion

Obwohl die Primärkupferproduktion insgesamt als eine nicht relevante PCDD/F-Quelle eingestuft wird (UNEP 2013), gab es Prozesse in der Primärkupferproduktion, die zu extrem hohen Emissionen von PCDD/F und zu belasteten Schlacken geführt haben. Das bekannteste Beispiel sind 400.000 t Kieselrot-Aschen aus der deutschen Kupferproduktion, die in Deutschland in den

1950er und 1960er Jahren auf Sportplätzen eingesetzt wurden (Ballschmiter und Bacher 1996; Theisen et al. 1993)

d) Aluminiumproduktion

dl) Produktion von Sekundäraluminium

Die Sekundär-Aluminiumgewinnung bildete für PCDD/F die mit Abstand wichtigste Quelle bei der Aluminiumproduktion. Die jährliche PCDD/F-Emission wurde für den Zeitraum 1985 bis 1990 auf 25 - 50 g TEQ abgeschätzt (Lahl 2005).

dII) Primäraluminiumproduktion

Auch in der Primäraluminiumproduktion entstanden hohe Frachten von unbeabsichtigt gebildeten POPs (HCB, PeCBz und OCS) im Reinigungsprozess des Aluminiums mit Chlor oder anderen verwendeten Chlorquellen (Tetrachlorethan) (Vogelsang et al. 1986). Emissionen aus diesem Prozess haben zur Belastung von Flussabschnitten mit hohen Gehalten von HCB, PeCBz und OCS geführt (Vogelsang et al. 1986 und Kypke-Hutter et al. 1986). In diesen Prozessen werden auch PCB und PCDD/F gebildet (UNEP 2013). Diese wurden in der Studie nicht untersucht.

e) Zinkproduktion

Die PCDD/F-Jahresfracht aus der Zinkproduktion in Deutschland wird für die 1990er Jahre auf 30 g TEQ/Jahr abgeschätzt (Lahl 2005). Insbesondere in der Sekundärzinkindustrie bei der Aufarbeitung zinkhaltiger Rückstände und Filterstäube im Wälzrohr und bei der Heißbrikettierung traten hohe PCDD/F-Emissionen auf (Bruckmann et al. 1994, Lahl 2005). In einer Anlage in Taiwan wurden noch vor wenigen Jahren Emissionen von bis zu 194 ng TEQ/Nm³ gemessen (Chi et al. 2007). Belastungen der Böden oder Nutztiere um die Anlagen sind nicht publiziert.

Fazit

Die hier genannten Prozesse in der Metallindustrie hatten in der Vergangenheit hohe PCDD/F- und zum Teil hohe PCB-Emissionen. Die Jahresfrachten in den vergangenen Jahrzehnten wurden deutlich gesenkt. Jedoch können die Böden in der Umgebung dieser Anlagen Gehalte aufweisen, die weit über den kritischen Gehalten für sensible Nutztiere (Mutterkuhhaltung; Huhn) liegen (Abschnitte 5.2.5 und 5.4.3). Die räumliche Ausdehnung der dl-PCB-Belastung im Hinblick auf kritische Gehalte für sensible Nutztiere wurde noch nicht untersucht (Forschungsbedarf; Anhang 2).

4.3.2.7 Kraftwerke und Kleinf Feuerungsanlagen (UNEP Toolkit Kategorie 3)

a) Kraftwerke

Die Emission aus Kraftwerken wird im aktuellen und historischen deutschen Emissionsinventar auf ca. 5 g TEQ/Jahr abgeschätzt (Lahl 2005). Damit dürfte die PCDD/F-Emission zu keinem relevanten Eintrag in Böden der Umgebung von Kraftwerken geführt haben.

In Polen werden in den letzten Jahren Kupfer-Salze für den verbesserten Ausbrand in Kohlekraftwerken vertrieben und z. T. bereits eingesetzt. Die Zugabe des Katalysators führte zu einer 200-fachen Zunahme der PCDD/F-Emission (Grochowalski 2010). Es ist nicht bekannt, ob in Deutschland solche Kupfer-Salze in Kraftwerken zum Einsatz kommen (Klärungsbedarf).

b) Kleinf Feuerungsanlagen/Hausbrand

PCDD/F-Emissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen und Hausbrand (Struschka et al. 2008; Vatter 1996) tragen in Deutschland mit 29 g I-TE/Jahr etwa 42% zu den jährlichen Dioxinmissionen über den Luftpfad bei (Abbildung 4-7). Jedoch ist diese Quelle diffus und die Luftmission individueller Kleinf Feuerungsanlagen sollte aufgrund der normal geringen Dioxinmission bei der Verbrennung von Biomasse, Öl oder Gas und des geringen Massenstroms aus Kleinf Feuerungsanlagen keine relevanten lokalen Auswirkungen auf Futtermittel haben. Jedoch könnte jahrzehntelange Emission aus einer Quelle zu Belastungen der Böden in der näheren Umgebung führen. Auch ausgebrachte Aschen aus Kleinf Feuerungsanlagen und Hausbrand können Punktquellen darstellen. Anlagen die nur mit reinem naturbelassenem Holz betrieben werden, haben in der Regel eine geringe PCDD/F-Bildungsrate, die nicht zu einer nennenswerten Belastung durch Emissionen und zur Belastung von Aschen führt. Emissionen und Aschen aus Kleinf Feuerungsanlagen, in denen Altholz oder andere Abfälle mit verbrannt wurden bzw. werden, können hohe PCDD/F-Gehalte aufweisen, die hier zu Belastungen der Böden führen. Diese können für sensible Nutztiere (insbesondere Hühner) kritisch sein (Abschnitt 5.4.3). Hier gibt es einen gewissen Forschungsbedarf bei Aschen aus kommerzieller und privater Biomasseverbrennung (siehe Anhang 2).

Historisch hat die Verbrennung von PCB-haltigen Altölen in Kleinf Feuerungsanlagen zu lokalen PCDF-Kontaminationen von Böden geführt und wurde als Quelle für die Belastung eines Legebetriebs identifiziert. Altöle wurden historisch z.B. von Autowerkstätten verbrannt. Dies wurde erst Ende der 1980er Jahre durch die Einführung von PCDD/F-Emissionsmessungen unterbunden (Bröker 2014)³⁹.

Seit einigen Jahren werden Kupfersalze als „Katalysatoren“ für die „Reinigung“ von (privaten) Kleinf Feuerungsanlagen kommerziell in Deutschland und anderen europäischen Ländern vertrieben⁴⁰. Die Verwendung dieser Kupfersalze führt hier zu extrem hohen PCDD/F-Emissionen in die Atmosphäre und zu hoch kontaminierten Aschen. Bei Untersuchungen in polnischen Holzfeuerungen hat die Zugabe des Katalysators zu einer Steigerung der PCDD/F-Emission um einen Faktor von 1000 bis 10.000 geführt mit Luftmissionen von 350 ng TEQ/Nm³ und Aschengehalten über 15 µg TEQ/kg (Grochowalski 2009, 2010). Die Verwendung kann zu lokal hohen Dioxinmissionen und, bei breiterer Vermarktung/Verwendung, zu einer signifikanten Steigerung der PCDD/F-Emission dieser Quellen bzw. des deutschen PCDD/F-Gesamtinventars führen (Handlungsbedarf; Anhang 2).

Die offene Trocknung von Pflanzen oder Futtermitteln und die Räucherung von Lebensmitteln im Abgasstrom von Verbrennungsprozessen sind besonders sensitiv für PCDD/F-Kontamination.

Bei pflanzlichen Futtermitteln können solche Trocknungsprozesse eine Kontaminationsquelle darstellen. Je nach verwendeter Technologie und Brennstoff können sich über die Rauchgase PCDD/F auf dem Trocknungsgut niederschlagen. So wurde beim irischen Schweinefleischskandal PCB-kontaminiertes Mineralöl verbrannt und Brot belastet, das nach Trocknung zu Schweinefutter verarbeitet wurde (Marnane 2012). In Brandenburg wurden Futtermittel über Brandgasen aus der Verbrennung von PCP-kontaminiertem Altholz offen getrocknet und dadurch kontaminiert (Fiedler et al. 2000).

³⁹ In Deutschland wurden wegen diesen Altölverbrennungen die ersten PCDD/F-Emissionsmessungen durchgeführt und der erste Vorschlag für einen PCDD/F-Grenzwert gemacht (Bröker 2014).

⁴⁰ Beschreibung der Kupfersalze zur Rußverbrennung <http://www.skwat.com.pl/SADPAL-de.pdf>; Marketing in Deutschland z.B. <http://www.heimbaucenter.de/markt/SADPAL-Katalysator-zur-Russverbrennung-5-kg>.

4.3.2.8 Zementwerke und andere Mineralindustrien (UNEP Toolkit Kategorie 4)

PCDD/F-Emissionen von modernen Zementwerken mit Vorwärmern stellen heute keine relevante PCDD/F-Quelle mehr dar (UNEP 2013; World Business Council for Sustainable Development 2006). Im deutschen Dioxininventar werden die Emissionen auf 1 g TEQ/Jahr abgeschätzt (UBA 2013b; Karl et al. 2010).

In der Vergangenheit wurden aber auch Zementanlagen mit hoher PCDD/F-Emission gemessen, vor allem in Zementanlagen die nach dem Nassverfahren ("wet kilns") arbeiten (UNEP 2013). Diese Anlagen wurden auch in Deutschland zum Teil bis in die 1980er Jahre betrieben. Hier liegen keine Emissionsmessungen oder Bodenmessungen von PCDD/F oder PCB vor.

Die PCDD/F-Emissionen aus der Glas- oder Keramikindustrie werden als nicht relevant eingeschätzt und haben im UNEP Toolkit kleine Emissionsfaktoren (UNEP 2013).

4.3.2.9 Verkehr und Transportssektor (UNEP Toolkit Kategorie 5)

Die Dioxin-Emissionen aus dem Verkehr wurden für die 1980er Jahre auf 50 g TEQ/Jahr abgeschätzt (Tabelle 4-6). Seit dem Verbot von verbleitem Benzin sind PCDD/F-Emissionen aus dem Verkehrssektor nicht mehr relevant⁴¹ (heutige Emission ca. 3 g TEQ/Jahr; Abbildung 4-7) und die Dioxinemissionsfaktoren für unverbleites Benzin und Diesel⁴² sind klein (UNEP 2013). Bei der ehemaligen Verwendung von verbleitem Benzin, das chlorierte und bromierte Aliphaten enthielt, wurden chlorierte, bromierte und bromiert-chlorierte PXDD/F emittiert (Dawidovski 1993). Die Belastung dieser historischen Emission in der Umwelt einschließlich Böden wurde bisher noch nicht untersucht. Eine Lebensmittelstudie in Großbritannien schätzt für Großbritannien, dass bromierte und bromiert-chlorierte PXDD/F einen relevanten Beitrag zur Lebensmittelbelastung in Großbritannien leisten (Mortimer et al. 2013; Kapitel 8.1.2). Die Quellen dieser Belastung wurden nicht benannt. Es ist nicht bekannt, ob es in Deutschland eine ähnliche Belastung von Lebensmitteln mit bromierten oder bromiert-chlorierten PXDD/F gibt (Forschungsbedarf; Anhang 2).

4.3.2.10 Brände und offene Verbrennungen (UNEP Toolkit Kategorie 6)

a) Brände

Deponiebrände und Großbrände können relevante Dioxinmengen freisetzen (UNEP 2013). Durch Großbrandereignisse kann Futter auf Feldern mit PCDD/F kontaminiert werden und den EU-Höchstgehalt von 0,75 ng TEQ/kg 88% TM weit überschreiten. Nach dem Brand bei einem Metallrecycler wurden Gehalte bis 219 ng PCDD/F-TEQ/kg 88% TM und 37 ng PCB-TEQ kg 88% TM im direkt angrenzenden Aufwuchs gemessen. Auch in einer Entfernung von 800 m lagen die Gehalte mit 2,2 ng PCDD/F-TEQ/kg 88% TM noch deutlich über dem EU-Höchstgehalt (Hoogenboom et al. 2012). Der Beitrag von ca. 20% PCB-TEQ weist darauf hin, dass der Großteil dieser PCB nicht thermisch gebildet wurde (bei thermischer Bildung in Verbrennungsanlagen liegt der Anteil bei ca. 2-5% siehe Abschnitt 4.2.5.1), sondern durch Desorption von PCB aus PCB-Ölen oder -Lacken der vom Schrott des Metallrecyclers stammte.

⁴¹ Anmerkung: Es wäre interessant die rechnerische Basis der 3,4 g TEQ (5% des Inventars) zu überprüfen. Die gemessenen Emissionen aus Motoren im normalen Betrieb liegen oft beim Laborblindwert was in einer Unsicherheit beim Emissionsfaktor resultiert. Auf der anderen Seite werden Rußfilter zum Teil mit Kupfer- oder Eisenkatalysatoren oxidiert was zu einer stark erhöhten PCDD/F-Emission führen kann (Heeb et al. 2007, 2013).

⁴² Inwieweit Altölentsorgung in Schiffsdiesel eine Emissionsquelle darstellt, ist z. Z. Gegenstand der Forschung. Hier wird auch über die (historische) Entsorgung von PCB-Ölen über Schiffsdiesel diskutiert. Der PCB-Emissionsfaktor für Schweröl im UNEP Toolkit ist hoch (UNEP 2013).

Bei einem der größten Industriebrände in den Niederlanden (Moerdijk) brannte eine Firma mit großen Mengen Chemikalien ab. Die PCDD/F-Gehalte im Aufwuchs lagen noch in einer Entfernung von 10 km bei 1,1 und 2,4 ng TEQ/kg 88% TM und damit deutlich über dem EU-Höchstgehalt für Futtermittel. Dies kann zu Überschreitung von EU-Höchstgehalten in tierischen Lebensmitteln führen (Hoogenboom 2012).

Ein einzelnes Brandereignis wird meist nicht zu einer relevanten Belastung des Bodens führen. Deponien, die in den 1960er und 1970er Jahren (und heute in Entwicklungsländern) über die Jahre häufig brannten, hatten das Potenzial Böden in der Umgebung zu belasten. Dies wurde bisher nicht untersucht (Forschungsbedarf; Anhang 2).

b) Offene Verbrennung

Offene Verbrennungen (z.B. auf Privatgelände, Gärten oder Feuerstellen) können besonders bei Verwendung von Materialien, die ein PCDD/F-Bildungspotenzial aufweisen, zu lokalen PCDD/F-Belastungen führen. Dies sind zum Beispiel:

- Verbrennung von Altholz (PCP-behandelt oder mit Kupfersalzen behandelt)
- Mitverbrennung von PVC
- Mitverbrennung von Pestizidbehältern

Solche (historischen) offenen Verbrennungen werden für EU-Höchstgehaltsüberschreitungen von Eiern aus Freilandhaltung in Italien verantwortlich gemacht (Fedrizzi 2011) und könnten zu Belastungen auf Freilauflächen in Höfen oder Gärten geführt haben und hier zur Belastung von Eiern aus Freilandhaltung beitragen (Abschnitt 5.4.4; Anhang 3). Die Relevanz in Bezug auf sensible Nutztiere wurde noch nicht untersucht (Forschungsbedarf; Anhang 2).

c) Waldbrände

Die Emissionsfaktoren im UNEP Toolkit für Waldbrand wurden für die Ausgabe 2013 um fast den Faktor 10 gesenkt, nachdem Forschungsstudien in den letzten Jahren gezeigt haben, dass bei Waldbränden geringe Mengen PCDD/F gebildet werden, beziehungsweise primär eine Remobilisierung stattfindet (Prange et al. 2003).

Jedoch fungiert der Wald durch Adsorption und Deposition als eine Senke für PCDD/F und PCB. Die Hintergrundgehalte von PCDD/F und dl-PCB in der Auflage des Waldbodens (16,9 ng PCDD/F-TEQ/kg TM und 8,5 ng PCB-TEQ/kg TM) liegen im Vergleich zu Oberböden von Acker- oder Grünland-Flächen für PCDD/F um einen Faktor von 20 und für dl-PCB um einen Faktor von 40 bis 60 höher (Bussian et al. 2013; Tabelle 4-4). Diese erhöhten PCDD/F- und PCB-Gehalte im Waldboden sind wahrscheinlich der Grund für die PCDD/F- und PCB-Belastungen von Wildfleisch (Kapitel 5.6).

4.3.2.11 Recycling und Deponierung von Abfällen (UNEP Toolkit Kategorie 9)

a) Klärschlämme

Ein Einflussfaktor auf die PCDD/F- und PCB-Gehalte von Böden ist der (historische) Eintrag von Klärschlamm (Abbildung 4-4, Abbildung 4-5 und Abbildung 4-8). Dies wird in Deutschland seit 1992 durch die Klärschlammverordnung geregelt, die die PCDD/F- und PCB-Gehalte limitiert⁴³.

⁴³ Des Weiteren wurden Studien zu organischen Schadstoffen aus Klärschlämmen und deren Bewertung erstellt (Kördel et al. 2007; Friedrich et al. 2005).

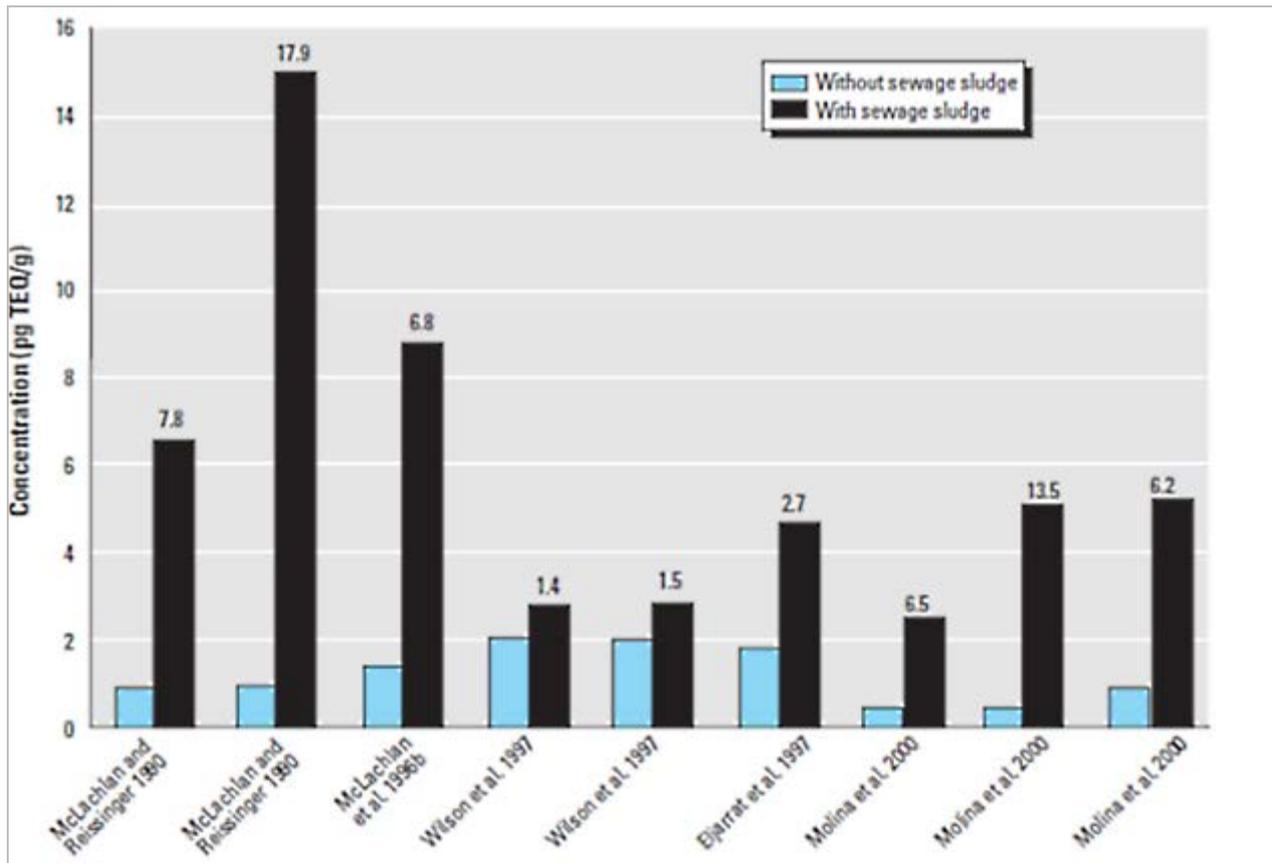
Klärschlämme hatten in den 1970er bis in die 1980er Jahre zum Teil extrem hohe Dioxinbelastungen von mehreren 100 ng TEQ/kg bis zu mehreren 1.000 ng TEQ/kg. Die wenigen Daten zu Klärschlämmen aus den 1970er Jahren stammen aus Spanien mit Durchschnittswerten von 620 ng TEQ/kg (bis über 8.000 ng TEQ/kg) (Eljerrat et al. 1999). Mitte der 1980er Jahre hatten Klärschlämme in Deutschland noch Dioxinbelastungen von durchschnittlich 200 ng TEQ/kg (Hagenmaier 1988), die bis Ende der 1980er Jahre auf durchschnittlich 50 bis 60 ng TEQ/kg zurückgingen (Butzkamm-Erker und Mach 1990). Heute liegt die Dioxinbelastung von Klärschlämmen ohne spezifische Industrieeinleitung in Mitteleuropa meist unter 10 ng TEQ/kg (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2011b; Zennegg et al. 2013)⁴⁴.

Die Belastung von Böden durch Klärschlämme (Abbildung 4-5 und Abbildung 4-8) hängt also sowohl von der Zeit ab, in der Klärschlämme aufgebracht wurden, als auch von spezifischen Einleitern mit hoher Dioxinfracht in die jeweilige Kläranlage. Als gefährdet sind vor allem Böden anzusehen, auf denen seit Beginn der 1960er bis Ende der 1980er Jahre Klärschlämme aufgebracht wurden.

Besonders Schlämme aus einer Reihe verschiedener Industriebranchen mit (historischem) hohem PCDD/F-Kontaminationspotenzial können bei Aufbringung auf Böden zu Bodenbelastungen geführt haben (UNEP 2013; Rotard et al. 1990):

Neben den Schlämmen aus der Papier- und Zellstoffindustrie (siehe Abschnitt 4.3.2.4) und den Schlämmen aus der Chemieindustrie (Produktion von Chlor und Chlororganika) waren auch Schlämme aus der Leder- und Textilproduktion mit PCDD/F belastet (UNEP 2013). Areale auf dem solche Schlämme ausgebracht wurden, können erhöhte Gehalte an Dioxinen in den Böden aufweisen (UNEP 2013; Rotard et al. 1990).

⁴⁴ In Deutschland wird seit 1992 die PCDD/F-Konzentration in Klärschlämmen durch die Klärschlammverordnung geregelt und auf 100 ng TEQ/kg Klärschlamm limitiert.



Änderung der Dioxin-Gehalte in Böden vor und nach Klärschlammaufbringung (mit Faktor der Änderung der Dioxin-Gehalte vor und nach der Klärschlammaufbringung). Quelle: Rideout & Teschke (2004)

Abbildung 4-8: Dioxin-Gehalte in Böden vor und nach Klärschlammaufbringung

b) Rieselfelder

Vor dem Einsatz von Kläranlagen wurde Abwasser von Großstädten teilweise auf offenen Flächen (Feldern) verrieselt. Insgesamt wurden in Deutschland mehr als 30.000 Hektar als Rieselfelder verwendet, einschließlich 22.000 Hektar Rieselfelder im Bereich Berlin-Brandenburg (Landesumweltamt Brandenburg 2003). Flächen, die hierfür von 1950 bis in die 1980er Jahre verwendet wurden, können mit Dioxinen und PCB belastet sein.

c) Ausbringung von Sedimenten auf Weideflächen

Sedimente von Flussausbaggerungen wurden in der Vergangenheit zum Teil auf Grünland und Ackerboden ausgebracht. Durch Rheinsediment in den 1990er Jahren kontaminierte Weideflächen wurden 2011/2012 wegen erhöhter Dioxin- und PCB-Gehalte im Fleisch der Weidetiere (8 pg TEQ/g Fett) für Rinderherden gesperrt (Mielkarek 2012; Wahl et al. 2013a).

d) Komposte und Gartendünger

In den 1980er Jahren hatten Komposte vereinzelt Dioxin-Gehalte von über 100 ng TEQ/kg (UNEP 2013). Insgesamt ist historisch gesehen von einem moderaten Kontaminationspotenzial von Böden durch Komposte auszugehen. Allerdings müssen die im Vergleich zu Klärschlamm bis zu sechsfach höheren flächenbezogenen Ausbringungsmengen berücksichtigt werden. Die Dioxin-Gehalte liegen inzwischen bei 10 ng TEQ/kg und darunter (Brändli et al. 2005). 2009 wurden in Grüngut- und Bioabfallkomposten in Bayern von jeweils elf Kompostierungsanlagen

PCDD/F-Gehalte von durchschnittlich 5,2 und 5,4 ng TEQ/kg TM gefunden und zeigten gegenüber 2002 und 2006 einen abnehmenden Trend (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2011a). Im Mittel lagen die PCDD/F-Konzentrationen in den Komposten also im Bereich des Höchstgehaltes, den die Düngemittelverordnung für die Anwendung auf Grünland zur Futtergewinnung und auf Ackerfutterflächen mit nichtwendender Bodenbearbeitung vorsieht. Das aktuelle Kontaminationspotenzial durch Komposte ist als gering einzustufen.

Eine Reihe von Gartendüngern wurde 2013 von Öko-Test auf Schadstoffe untersucht (Öko-Test 2013). Dabei wurden auch Dioxine gemessen. Zwei Guano-Dünger wurden als erhöht bzw. stark erhöht eingestuft. Der Guano-Dünger mit mineralischen Zusätzen, dessen Dioxin-Gehalt als „stark erhöht“ bezeichnet wurde, lag bei 5,3 ng TEQ/kg TM. Der Dünger hatte das PCDD/F-Profil von Tonen/Kaoliniten (nur PCDD die zum OCDD stark ansteigen und eine HxCDD-Verteilung mit erhöhtem 1,2,3,7,8,9-HxCDD) (Jobst und Aldag 2000; Horii et al. 2011). Die Dioxine in dieser Probe kommen sehr wahrscheinlich von den mineralischen Bestandteilen, bei dem es sich wahrscheinlich um ein Tonmineral handelt. Beim zweiten als „erhöht“ bezeichneten Dünger (auch ein Guano-Dünger) lag der Dioxingehalt bei 3,4 ng TEQ/kg TM. Die Dioxin TEQ-Werte anderer Dünger lagen unter 1 ng bzw. meist unter 0,5 ng TEQ/kg TM. Somit lagen alle Dünger unter den Dioxin-Höchstgehalten von 30 ng TEQ/kg TM der Düngemittelverordnung. Jedoch lag der „stark erhöhte“ Guano-Dünger mit 5,3 ng TEQ/kg TM numerisch über den 5 ng TEQ/kg TM Höchstgehalt, den die Düngemittelverordnung für die Anwendung auf Grünland zur Futtergewinnung und auf Ackerfutterflächen mit nichtwendender Bodenbearbeitung vorsieht. Er müsste dementsprechend gekennzeichnet werden.⁴⁵ (Düngemittelverordnung 2012). Somit ist insgesamt nicht mit einer Dioxin- oder PCB⁴⁶-Belastung von im Handel erhältlichen Gartendüngern auszugehen.

e) Deponien

Wie in den Abschnitten 4.3.2.1 und 4.3.2.2 für Industrien beschrieben, wurden zum Teil große Mengen mit PCDD/F belastete Abfälle auf Deponien verbracht (Götz et al. 2013, Forter 2005, Weber et al. 2011a). PCDD/F werden aber aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit nicht über den Luftpfad aus diesen Deponien emittiert (Götz et al. 2013). Jedoch wurde in den 1950er bis 1970er Jahren Müll auf Deponien offen verbrannt. Dies könnte in der Umgebung dieser Deponien zu einer PCDD/F Belastung der Böden geführt haben. Die Belastung um Deponien im asiatischen Raum, auf denen teilweise heute noch Müll verbrannt wird, hat zur Kontamination der Umgebung geführt (Nguyen et al. 2003). Eine Untersuchung der Umgebung von Deponien in Bezug auf die kritischen PCDD/F-Gehalte im Boden für sensible Nutztiere (Abschnitt 5.4.3) wurde noch nicht durchgeführt (Forschungsbedarf; Anhang 2).

4.3.2.12 Lagerstätten Tone/Kaolinite

In Lagerstätten-Tonen – überwiegend kaolinitische, natürliche Tonminerale – werden zum Teil hohe Gehalte von PCDD (praktisch keine PCDF) von bis zu mehreren hundert ng TEQ/kg gefunden (Jobst und Aldag 2000; Horii et al. 2011). Diese PCDD wurden wahrscheinlich geogen gebildet. Tonmineralien wie Kaolintone werden häufig als Trägerstoff für Zusatzstoffe in der

⁴⁵ Bei Anwendung auf Grünland zur Futtergewinnung und auf Ackerfutterflächen mit nichtwendender Bodenbearbeitung nach der Aufbringung, ausgenommen Maisanbauflächen, gilt ein Grenzwert von 5 ng WHO-TEQ/kg Dioxine. Bei Überschreitung des Grenzwertes ist im Rahmen der Hinweise zur sachgerechten Anwendung wie folgt zu kennzeichnen: „Keine Anwendung auf Grünland zur Futtergewinnung und auf Ackerfutterflächen mit nichtwendender Bodenbearbeitung nach der Aufbringung, ausgenommen Maisanbauflächen!“

⁴⁶ Die PCB-Gehalte in den Düngemitteln lagen meist unter dem Detektionslimit. Der Maximalgehalt lag bei 0,35 ng PCB-TEQ/kg. Diese Gehalte sind für die Anwendung der Düngemittel unbedenklich.

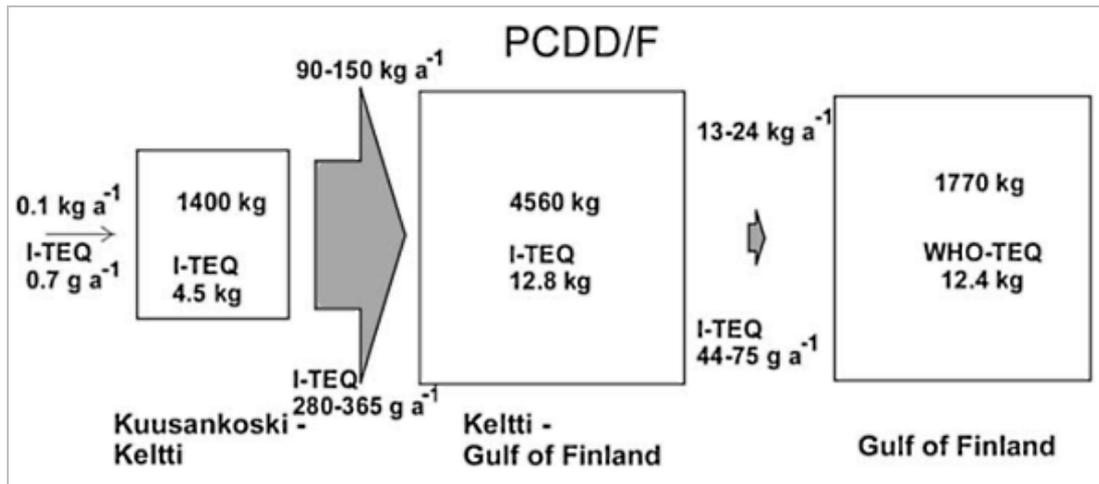
Futtermittelproduktion eingesetzt. Minerallagerstätten liefern die in der Masttierhaltung benötigten Spurenelemente und für Mineralfuttermittel. Kontaminierte Tonminerale haben hier zu Dioxinkontaminationen von Nutztieren geführt (Rappe et al. 1998).

4.3.3 Sedimente als Senken und Quellen von PCDD/F

Sedimente sind – neben Böden und Deponien (Weber et al. 2008; Weber et al. 2011a) – wichtige Senken und Reservoirs für persistente Schadstoffe wie PCDD/F und PCB (Nizzetto et al. 2010, Tertyze et al. 1995, Förstner & Salomons 2010). Sedimente sind dadurch aber auch die wichtigste Quelle für die PCDD/F- und PCB-Belastung von Fischen (z.B. Babut et al. 2012, Birch et al. 2007, Chang et al. 2010) (Abschnitt 6.3.1). Quantitative Korrelationen zwischen der PCDD/F-Sedimentkontamination und -Fischkontamination wurden bisher nur für wenige kontaminierte Gebiete dargestellt (Chang et al. 2010). Obwohl die PCDD/F- und PCB-kontaminierten Sedimente als wichtige Reservoirs eingestuft werden (Nizzetto et al. 2010), gibt es kaum detaillierte Inventare und Massenflüsse für PCDD/F und PCB in Sedimenten, die einen Überblick über die aktuelle Kontamination individueller Gewässer und eine Abschätzung der zukünftigen Entwicklung der Kontamination von Sedimenten, z.B. an Flussunterläufen oder für Überflutungsgebiete, erlauben könnten. Die größten PCDD/F- und PCB-Einträge in Flüsse stammen aus der Vergangenheit, vor allem aus der Produktion oder Verwendung von Chlororganik oder aus Chlor verwendenden Industrien wie z.B. Magnesiumindustrie oder Zellstoffindustrie und wurden in die Gewässer eingebracht (Heinisch et al. 2007, Weber et al. 2008, Forter 2000, UNEP 2013; Assmuth & Jalonen 2005). Zum Teil wurden Flüsse oder Meeresgebiete in einem Ausmaß belastet, dass der Verzehr von Fisch eingeschränkt oder verboten werden musste (Assmuth & Jalonen 2005; Birch et al. 2007, Wadsley 2007; Verta et al. 2009).

Eines der wenigen detaillierten PCDD/F-Inventare für Sedimente eines Gewässers wurde für den Fluss Kymioki in Finnland erstellt, um über die Sanierungsmaßnahmen des Flusses zu entscheiden (Abbildung 4-9; Verta et al. 2009). Das historische PCDD/F-Gesamtinventar der Sedimente des Kymioki beläuft sich auf 28 kg I-TEQ (6.730 kg Gesamt-PCDD/F). Diese wurden von einer Chlorphenolproduktion zwischen 1940 bis 1984 emittiert. Die PCDD/F haben sich innerhalb von 70 Jahren durch Migration sukzessiv in Richtung Ostsee verlagert und inzwischen wurden etwa 50% des PCDD/F-TEQ-Inventars (12,4 kg PCDD/F-TEQ) in den Golf von Finnland emittiert (Abbildung 4-9). Jährlich werden PCDD/F-Frachten von ca. 320 – 440 g PCDD/F-TEQ in diesem Fluss mobilisiert. Die finnische Studie verdeutlicht:

- welches PCDD/F-Reservoir Sedimente in einzelnen Flüssen stecken kann,
- welche TEQ-Relevanz historische Emissionen einzelner Emittenten haben können,
- wie PCDD/F über Jahrzehnte in Flüssen verfrachtet und jährlich re-mobilisiert werden.



Quelle: Verta et al. (2009)

Abbildung 4-9: PCDD/F-Inventar des Flusses Kymioki und jährliche Frachten

Sedimentkernstudien an Seen zeigen, dass in Mitteleuropa die größten PCDD/F- und PCB-Mengen während der 1950er bis 1970er Jahre in die Sedimente eingetragen worden sind (Hagenmaier et al. 1986; Hagenmaier & Walczok 1994; Zennegg et al. 2007). Für die Mulde/Elbe erfolgte der Großteil des PCDD/F-Eintrags schon von ca. 1930 bis 1945 (Jacobs et al. 2013).

Detaillierte PCDD/F- oder PCB-Inventare in Sedimenten von Flüssen/Gewässern wurden in Deutschland mit Ausnahme der Region Bitterfeld (Spittelwasser) (Jacobs et al. 2013) bisher noch nicht erstellt.

Die PCDD/F-Belastungen in Sedimenten werden durch den Fluss kontinuierlich stromabwärts verlagert. Die Belastung befindet sich nicht mehr an der Stelle des Eintrags (z.B. Abbildung 4-9) sodass eine Zuordnung schwierig sein kann. Jedoch konnte für manche Gewässer die PCB- oder PCDD/F-Belastung der Sedimente und der Fische Quellen zugeordnet werden (Abschnitte 4.3.3.1 und 4.3.3.2).

4.3.3.1 PCDD/F-Belastung und Quellen in Sedimenten deutscher Flüsse

Terytze und Ricking haben 1995 in einem UBA F&E Bericht Informationen zu PCDD/F in Sedimenten in Deutschland zusammengestellt (Terytze & Ricking 1995). Darin wurden verschiedene Quellen benannt. Terytze und Ricking betonen in ihrer Übersichtsstudie, dass es in Fluss-sedimenten eine Parallelität von PCDD/F und Hexachlorbutadien (HCB⁴⁷) gibt. HCB⁴⁷ ist ein Marker für spezifische Prozesse der Chlororganischen Industrie vor allem der Produktion von Tetrachlorethen, Trichlorethan oder Tetrachlormethan (UNEP 2012, UNEP 2013a). In diesen Prozessen entstehen große Mengen an unbeabsichtigt gebildeten POPs (HCB, HCB⁴⁷, Octachlorstyrol) in einer Größenordnung von 10.000 t für einzelne Produktionen (UNEP 2012, UNEP 2013a, Weber et al. 2011a, b). Die enge Korrelation indiziert, dass von denselben Prozessen oder zumindest denselben Emittenten auch relevante Mengen PCDD/F unbeabsichtigt gebildet und emittiert wurden. Die Lippe war schon 1991 als PCDD/F-belasteter Fluss identifiziert worden (Friege & Klos 1990) und war bei einem aktuellen Monitoring durch die Überschreitung der UQN durch HCB⁴⁷ aufgefallen (Lowis 2014). Somit treten auch an der Lippe PCDD/F-

⁴⁷ Hexachlorbutadien wurde vom POP Reviewing Committee als POP in Annex C der Stockholm Convention vorgeschlagen und wird 2015 von der Conference of Parties als POP gelistet.

und HCB-D-Belastung gemeinsam auf. Auch hier sollte diesem Zusammenhang weiter nachgegangen werden.

Für den Rhein und Zuflüsse konnten für PCDD/F weitere Punktquellen zugeordnet werden (Terytze & Ricking 1995):

- Rheinsedimente wurden durch eine Deponie in der Na-PCP Abfälle gelagert wurden beeinflusst (Terytze & Ricking 1995)
- Von den Rheinzufüssen hatte die Ruhr hohe PCDD/F- (primär PCDF-) Konzentrationen. Hier wurde eine enge Korrelation zwischen PCB und PCDF (0,96) gefunden (Terytze & Ricking 1995). Auch das PCDF-Kongenerenprofil stimmte mit dem PCDF-Kongenerenprofil von PCB überein. Daraus wurde geschlossen, dass PCB, die im Bergbau verwendet worden waren, hier aus Anwendungen, Deponien und durch Verbrennen PCB-haltiger Abfälle in die Ruhr und den Rhein gelangten (Terytze & Ricking 1995). Dies zeigt, dass die 12.500 t PCB in Hydraulikölen, die zu einem großen Teil im Bergbau Untertage in die Umwelt gelangten sind (Detzel et al. 1998) nicht nur für die PCB-Kontamination von Ruhr-, Rur- und Rheinsedimenten mitverantwortlich sind (Gruhl et al. 2014; Heinisch et al. 2006b), sondern dass diese Emission aus PCB-Anwendung auch für eine PCDF-Belastungen von Ruhr und Emission in den Rhein verantwortlich ist.

Hagenmaier et al. (1986) identifizierten mit einer Analyse der Kongenermuster für die süd-deutschen Flüsse Donau und Neckar sowie den Bodensee PCP als wichtigste Dioxinquelle der Sedimente. PCDD/F aus der historischen PCP-Verwendung wurde durch ehemalige PCP-Produzenten und -Verwender (z.B. Holzverarbeitung, Papierfabriken, lederverarbeitende Betriebe) in Flüsse eingebracht. PCP wurde jedoch als Holzschutzmittel auch breitflächig in Deutschland verwendet, war auch die dominierende Dioxinquelle in Klärschlämmen (Hagenmaier et al. 1986, Eljerat et al. 1999, Umlauf et al. 2004) und gelangte über Abwässer und durch Auswaschungen Partikel-gebunden über diffuse Einträge in die Flüsse.

4.3.3.2 PCDD/F-Belastung der Elbe und Management der Sedimente

Detailliert wurde und wird die PCDD/F- und POP-Kontamination in der Elbe untersucht (Förstner 2011; Götz et al. 1998, 2007, Heise et al. 2008; Wilken et al. 1994). Durch diese PCDD/F- und andere POP-Kontaminationen werden sowohl Nutztiere auf den Elbauen (Kamphues 2013; Kamphues & Schulz 2006; Abschnitt 5.2.7) als auch Fische der Elbe (UBA 2005, 2006; Abschnitt 6.2.3.2) und Biota in der Nordsee belastet (Hamburg Port Authority 2014).

Der Großteil der Dioxine stammt aus der Industrieregion Bitterfeld-Wolfen und wurde/ wird über die Mulde, Saale und Bode in die Elbe eingetragen (Jacobs et al. 2013; Wilken et al. 1994). Die PCDD/F-Belastung aus der Region Bitterfeld ist neben der Kontamination überschwemmter Elbauen auch für die PCDD/F-Belastung des Hamburger Hafens mitverantwortlich und reicht bis in die Nordsee (Götz & Lauer 2003; Umlauf et al. 2011). In Hamburg werden jährlich ca. 23 g TEQ aus der Elbe und dem Hafen des Stadtgebietes entfernt und auf gesicherten Flächen und Schlickhügeln abgelagert (Universität Bayreuth und Tritschler & Partner 1995). Ungefähr 47 g TEQ werden jährlich mit der Elbe Richtung Nordsee transportiert (Universität Bayreuth und Tritschler & Partner 1995). Dies ist in etwa die gleiche Menge wie das gesamte aktuelle deutsche PCDD/F-Emissionsinventar von 68 g TEQ/Jahr (BMU 2013).

Als historisch wichtigste Dioxinquelle für die Elbe wird die ehemalige Magnesiumproduktion im Raum Bitterfeld gesehen (Götz et al. 1998, Jacobs et al. 2013). Die Magnesiumproduktion

hat historisch gesehen extrem hohe PCDD/F-Emissionen⁴⁸. Das PCDD/F-Inventar von Sedimenten eines norwegischen Fjordes, der von einer Magnesiumproduktion kontaminiert wurde, wurde auf 50 bis über 100 kg TEQ abgeschätzt (Knutzen & Oehme 1989). Seit Anfang der 1930er-Jahre wurde in Bitterfeld sowie in den Tochterwerken Aken und Staßfurt Magnesium produziert. 1940 produzierte der größte Standort in Aken mit ca. 10.000 t etwa die Hälfte des in Deutschland hergestellten Magnesiums und etwa ein Drittel der Weltproduktion (Harbott 2006). Wahrscheinlich wurde das Waschwasser mit den enthaltenen Dioxinen vollständig in die Flüsse Mulde (über Spittelwasser), Bode und Saale abgeleitet (Jacobi et al. 2013) und hat in der Folge über die letzten 70 Jahre die Sedimente und Flussauen der Elbe kontaminiert. In Tabelle 4-7 sind die Sediment-Reservoirs der Elbe und der durch die Magnesium- und Organochlorproduktion belasteten Elbzuflüsse Bode, Mulde und Saale aufgeführt. Eine Gesamtbilanzierung der PCDD/F in diesen Sedimenten wurde noch nicht vorgenommen. In Anbetracht des Sedimentinventars aus der norwegischen Magnesiumproduktion (Knutzen & Oehme 1989) dürfte das Gesamtinventar aus den Magnesiumproduktionen, die in den Elbeeinzugsbereich emittiert haben, im Bereich von mehreren 10 kg TEQ bis 100 kg TEQ liegen.

In Bitterfeld war in den 1990er Jahren mit dem Spittelwasser noch ein hochbelastetes PCDD/F-Reservoir verblieben. Das Sediment im Spittelwassergebiet hatte eine PCDD/F-Belastung mit Spitzen von 140.000 ng I-TEQ/kg und Zinnorganika Gehalte bis 1.050 mg/kg. Das Reservoir war in den 1990er Jahren primär einem Stillwasserbereich von ca. 800 m Länge im Spittelwasserbach zugeschrieben, der eine Mächtigkeit von bis zu ca. 2 m Sediment hatte (Staatliches Amt für Umweltschutz Dessau/Wittenberg 1997). Eine Überschlagsrechnung zeigte, dass die Hauptkontamination – 5.000 m³ Schlamm aus dem größten und am stärksten belasteten Spittelwasser-Teich – mit geschätzten durchschnittlichen 20.000 ng PCDD/F-TEQ/kg TM ein Reservoir von ca. 20 bis 50 g PCDD/F-TEQ besaß. Dieses PCDD/F Reservoir hatte das Potenzial 5 Mio. Kubikmeter Elbsediment auf eine Konzentration von 20 ng TEQ/kg TM (safe sediment value; Evers et al. 1996) zu kontaminieren (Heise et al. 2008).

In den Stellungnahmen des damaligen Staatlichen Amtes für Umweltschutz Dessau/Wittenberg (1997) war abgeschätzt worden, dass die hochkontaminierten Feinkornsedimente im Spittelwasserbach bei episodischen Hochwässern von etwa 5-jähriger Wiederkehr (HQ₅) aufgewirbelt werden. Die Risiko-Studie „Feststoffgebundene Schadstoffe im Elbeeinzugsgebiet“ (Heise et al. 2008) wies darauf hin, dass die Dioxinquelle Bitterfeld mit dem „Spittelwasser“ ein aktuelles Reservoir darstellt, das saniert werden sollte. Bereits 1993 wurde im Auftrag des Landratsamtes Bitterfeld eine „Modellhafte Machbarkeitsstudie zur Sedimentsanierung des Spittelwassers im Landkreis Bitterfeld“ erstellt (UBS Schwerin & IGB Hamburg). Von den 24 Sanierungsvarianten bevorzugten die Gutachter aus ökologischer, technischer und wirtschaftlicher Sicht die trockene Entnahme und eine Nassstrennung der Sedimente in eine Sand-Kies- und in eine Feinkornfraktion (Korndurchmesser < 0,06 mm) mit anschließendem Waschen der Sande und Kiese bzw. thermischer Behandlung der Feinfraktion (Variante V-6 WV). Der Kostenschätzung belief sich auf 20,9 Mio. DM. (UBS Schwerin & IGB Hamburg).

In der Folge wurden die Sanierungsvorschläge nicht umgesetzt. Bei der Erstellung eines PCDD/F-Inventars des Spittelwassers wurde 2013 festgestellt, dass die hochkontaminierten Feinsedimente nicht mehr im Spittelwasserbereich lagern und nur noch wenige mg TEQ vorhanden sind. Somit war das verbliebene TEQ-Reservoir des Spittelwassers mit den Hochwässern zwischen 1998 und 2012 auch in die Mulde und Elbe eingetragen worden.

⁴⁸ In dem Herstellungsprozess wurden zunächst die Rohstoffe (u.a. Magnesiumoxid) in Chlorierungsöfen mit Chlorgas umgesetzt, um Magnesiumchlorid für die schmelzelektrolytische Herstellung des metallischen Magnesiums zu erhalten.

Tabelle 4-7: Sedimentreservoir der Elbe und die durch die historische Magnesiumproduktion und Organochlorproduktionen belasteten weiteren Sedimentreservoir

Sedimenttyp	Reservoir
Auensedimente (Krüger et al. 2013)	Die überschlägig kalkulierte Sedimentretention entlang der Elbe zwischen 2003 und 2008 ergab, dass bei niedrigen Hochwässern zwischen 25.000 t bis 75.000 t zurückgehalten werden (selten oberstromig von Barby, Elbe-km 294), bei mittleren Hochwässern waren es zwischen 85.000 t und 155.000 t; im Extremhochwasser 2006 waren es knapp 500.000 t. Das Gesamtvolumen der deponierten Sedimente ist nicht abgeschätzt.
Buhnenfelder der Elbe (Hillebrand und Claus, 2013)	Die Binnnelbe weist mehr als 6.600 Buhnenfelder auf, die für den Feinsedimenttransport als Zwischenspeicher bzw. Senke eine zentrale Rolle spielen. Die Gesamtmasse an Feinsedimenten in der Elbe wird auf 1,3 Mio t geschätzt. Mehr als 80% der als schlammhaltig charakterisierten Beispiele mit guter Remobilisierbarkeit liegen unterhalb von Elbe-km 350
Elbe-Seitenstrukturen (Heise 2013)	In der Talau der Elbe liegen mehr als 1.000 Seitenstrukturen, d.h. Häfen, Altarme und Buchten sowie Altwässer. Sie nehmen eine Fläche von ca. 50 km ² ein. Gesamtfrachtpotenzial liegt bei ca. 20 – 100 Mio t. Erhöhtes Mobilisierungsrisiko besteht für Buchten und Altarme, die bei Hochwasser überströmt werden.
Unterlauf der Mulde einschl. Schachtgraben/Spittelwasser (Jacobs et al. 2013)	Im Spittelwasser wurden noch ca. 2.700 t festgestellt. Teilgebiete wie z.B. nördlich des Spittelwassers sind noch nicht inventarisiert. In der Mulde unterhalb des Stausees wurde keine nennenswerten Feinsedimentdepots mehr gefunden. Die Menge an Sedimenten im Auengebiet ist nicht bekannt.
Hauptgewässer Saale (Kasimir und Claus 2013)	Relevante Mengen an kohäsiven, schadstoffbelasteten Sedimenten finden sich in den 12 Staufufen. Vor dem Hochwasser 2013 waren ca. 140.000 t Feinsediment gespeichert, das als potenziell mobil angesehen wird. Gegenüber 2012 hatte sich die Menge um ca.19.000 t erhöht; dies entspricht etwa 15% der jährlichen Gesamtfracht der Saale in die Elbe.
Seitenstrukturen Saale (G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH 2012, Hartmann et al. 2013)	Systematische Untersuchungen zeigen, dass in den Seitenstrukturen des schiffbaren Teils der Saale ca. 190.000 t feinkörniger Sedimente lagern, von denen ca. 75% als mobilisierbar eingestuft werden. In den Sedimenten ist das Leichtmetallkongenenspektrum der Dioxine abgebildet.
Bode (Nebenfluss der Saale) Kasimir und Claus (2013)	Von den Nebenflüssen der Saale liegen Ergebnisse zu Schlenze und Bode vor; in der Bode wurden ca. 37.500 t festgestellt (z.B. Wehr Staßfurt). Davon sind ca. 75% mobilisierbar. Das Frachtpotenzial der unteren Bode ist insbesondere wegen der hohen PCDD/F-Belastung relevant.

Die Sedimente aus der Elbe werden in den Hamburger Hafen eingetragen. Aus dem Hamburger Hafen werden jährlich etwa 0,5 bis 1 Mio. m³ höher belastete Sedimente einschließlich persistenter Schadstoffe (Schwermetalle, PCDD/F, PCB, HCB, Octachlorstyrol und DDT) auf Deponien verbracht. Seit 2005 werden zusätzlich geringer belastete Sedimente aus dem Hamburger Hafen in ein ausgewähltes Areal in den Nordseebereich von Schleswig-Holstein vor Helgoland verfrachtet (Hamburg Port Authority 2014). Bis März 2010 wurden hier insgesamt 2 Mio. m³ Laderaumvolumen Sedimente abgelagert (Hamburg Port Authority 2014). Die Verbringung der Sedimente wird mit einem Monitoring Projekt an Sedimenten und Biota begleitet, um die Bioverfügbarkeit und Bioakkumulation zu untersuchen. Während der Phase der Baggergutverbringung bis zum Frühjahr 2010 wurde eine Anreicherung von PCB, HCB, Octachlorstyrol und DDT in den Tieren des Klappzentrums und zum Teil auch des 1 km-Kreises gefunden. Die erhöhten Gehalte gingen bis 2012 zurück was durch eine Neusedimentation und reduzierter Bioverfügbarkeit erklärt wird (Hamburg Port Authority 2014).

Fazit

Die Studie der Elbe zeigt eindrücklich den problematischen Lebenszyklus belasteter Sedimente einschließlich PCDD/F und anderer persistenter Schadstoffe (HCH, HCB, PCB, Schwermetalle, Zinnorganika) und welche Schwierigkeiten das Management belasteter Sedimente im Flusslauf und an den Mündungen der Flüsse mit sich bringt.

Bei Deponierungen im Meer werden die Schadstoffe zum Teil wieder freigesetzt. Die ersten Ergebnisse der Verbringung der Hamburger Hafensedimente zeigten, dass bei den Schadstoffgehalten der niedriger belasteten Sedimente der Anstieg der Belastung von Biota innerhalb von 2 Jahren wieder auf die Ausgangsgehalte zurückgegangen ist (Schäfer et al. 2013; Hamburg Port Authority 2014). Um die (teilweise) Deponierung von Hafensedimenten im Meer zu ermöglichen sollte die Schadstoffeinträge aus den Flusssedimenten möglichst gering gehalten werden.

Das Sedimentvolumen der Elbe und Zuflüsse (Tabelle 4-7) und das damit verbundene Schadstoffpotenzial zeigt, dass hier für die nächsten Jahrzehnte vielfältige Managementaufgaben im Flusseinzugsgebiet der Elbe bestehen. Die Erstellung eines Schadstoffinventars (einschließlich PCDD/F, HCH, und anderer PBT) sollte eine der Grundlagen für Maßnahmen werden. Hier besteht somit sowohl Handlungsbedarf als auch Forschungsbedarf (Anhang 2).

Eine vergleichbare Problematik findet man bei den Sedimenten des Rheins. Auch hier liegt die Belastung mittelfetter Fische und des Aals über den EU-Höchstgehalten für PCDD/F-PCB-TEQ und damit auch über den Umweltqualitätsnormen (UQN) der Wasserrahmenrichtlinie (siehe Abschnitt 6.3.2). Auch die dl-PCB-Gehalte in den Böden der bisher untersuchten Überflutungsflächen des Rheins (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie 2014; LANUV Nordrhein-Westfalen 2010) liegen über dl-PCB-Bodengehalten, die bei Nachkommen aus Mutterkuhhaltung zu EU-Höchstgehaltsüberschreitungen von PCDD/F-PCB-TEQ im Fleisch führt (Abschnitt 5.2.7). Auch führten auf Grünland ausgebrachte Rhein-Sedimente bei Nachkommen aus Mutterkuhhaltung zu EU-Höchstgehaltsüberschreitungen von PCDD/F-PCB-TEQ im Fleisch (Wahl et al. 2013a; Mielkarek 2012). Im Rotterdamer Hafen an der Mündung des Rheins werden die belasteten Sedimente ausgebaggert und in den Niederlanden auf Deponien verbracht (Van der Kooij 2011). Auch hier wird wegen der Kosten und dem an Land beschränkten Deponieraum eine teilweise Deponierung in der Nordsee geplant.

4.4 Atmosphärische PCDD/F- und PCB-Emission und Eintrag in die Umwelt

4.4.1 Inventar des atmosphärischen Eintrags von PCDD/F

Die heutige atmosphärische Emission von PCDD//F wird für Deutschland auf ca. 68 g TEQ/Jahr abgeschätzt (Abbildung 4-10, BMU 2013). Diese Emissionsmenge ist für die Belastung der Umwelt von geringer Relevanz, da sie im Promille-Bereich der gespeicherten PCDD/F-Belastung der Böden liegt und damit wenig zum Gesamtdioxininventar beiträgt.

Zum Teil kann es aber auch heute noch zu hohen lokalen Luftemissionen kommen. Dazu gehören Brände (Hoogenboom et al. 2012) oder die Verwendung von kommerziell erhältlichen Kupfersalzen zur Reinigung von Kleinfeuerungsanlagen (siehe Abschnitt 4.3.2.7). Bei Untersuchungen in polnischen Holzfeuerungen hat die Zugabe der Kupfersalze zu einer Steigerung der PCDD/F-Emission um einen Faktor von 1000 bis 10000 geführt mit Luftemissionen von 350 ng TEQ/Nm³ (Grochowalski 2009, 2010). Die Verwendung kann zu lokal hohen PCDD/F-Emissionen und, bei breiterer Vermarktung/ Verwendung, zu einer signifikanten Steigerung des deutschen PCDD/F-Gesamtinventars führen.

Die historischen PCDD/F-Emissionen der wichtigsten PCDD/F-Quellen und die resultierende Bodenbelastung sind in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Diese Emissionen haben zu hohen Reservoirs im 100 kg TEQ Bereich geführt. Die Re-Emission/Sekundäremission aus den Böden und Reservoirs in die Luft scheint jedoch gering und deutlich unterhalb der aktuellen Primäremission zu liegen. Dies wird durch den Jahresgang der atmosphärischen PCDD/F-Konzentration gezeigt: PCDD/F-Konzentrationen in der Luft sind im Winter höher als im Sommer. Bei einer Desorption aus Böden und anderen Reservoirs würde jedoch eine höhere atmosphärische Belastung in den warmen Sommermonaten erwartet. Dieser Jahresgang wird für die PCB in der Atmosphäre gefunden (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2006).

4.4.2 Inventar und Abschätzung von atmosphärischer PCB-Emission und -Eintrag

PCB werden auch heute noch aus einer Reihe von Quellen emittiert. Die wichtigsten Emissionsquellen sind:

- Emission von PCB aus offenen und geschlossenen PCB-Anwendungen (Primäremission) (Anhang 1)
- Emission von unbeabsichtigt gebildeten PCB aus thermischen Quellen
- Emission von PCB aus Böden, Altlasten und Deponien (Sekundäremission)

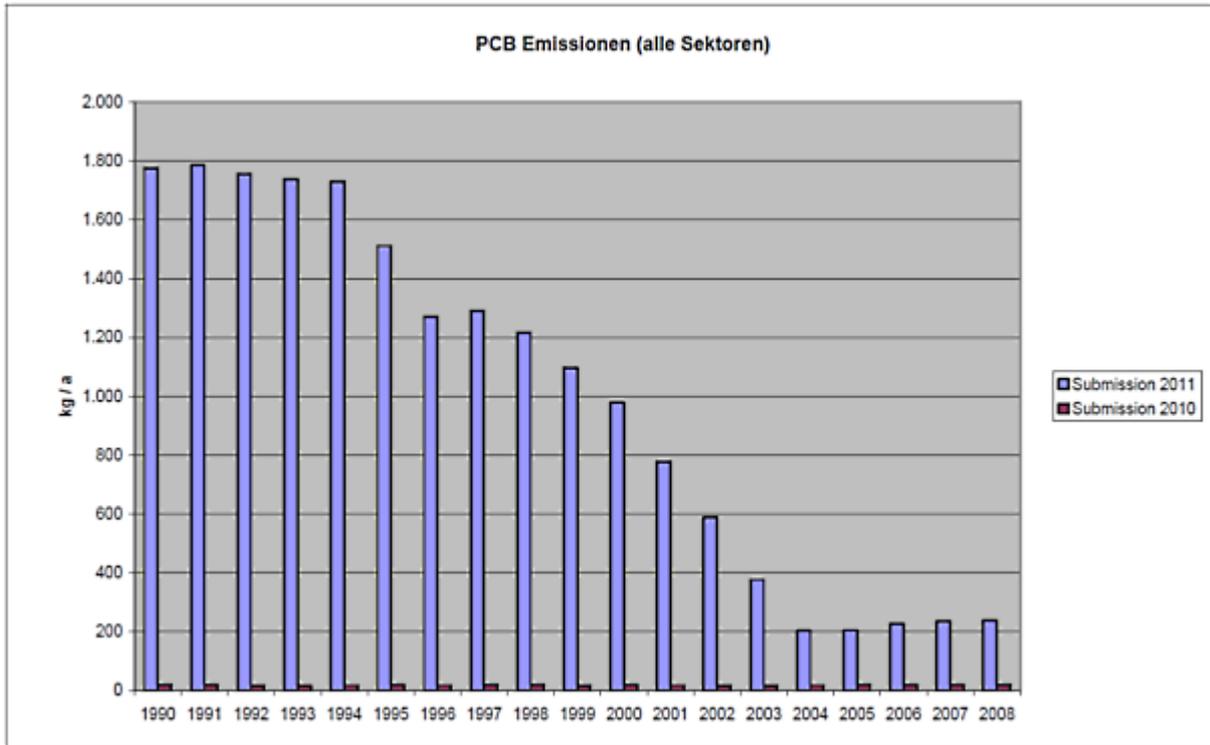
Im Folgenden wird die Relevanz dieser drei Quellen für die atmosphärische Belastung diskutiert. Die atmosphärische Deposition hat heute noch hohe Relevanz für die Belastung von Nutztieren insbesondere von Rind und Schaf (siehe Abschnitte 5.2.7.1 und 5.3.3).

4.4.2.1 Emission aus thermischen Quellen (Offizielles deutsches PCB-Emissionsinventar)

Deutschland berichtet im Rahmen des Übereinkommens über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, LRTAP) jährlich über die dort gelisteten Schadstoffe einschließlich PCB. Die aktuelle atmosphärische PCB-Emission für Deutschland wurde 2011 im offiziellen POP- Emissionsinventar auf etwa 220 kg/Jahr (für 2008) abgeschätzt (Karl et al. 2010; UBA 2013a Abbildung 4-10 Submission 2011), nachdem sie bis 2010 auf nur etwa 10 kg/Jahr abgeschätzt worden war⁴⁹ (Abbildung 4-10 Submission 2010).

Dabei wurden jedoch auch für die Submission 2011 nur die unbeabsichtigt gebildeten PCB aus thermischen Quellen berücksichtigt (Stahlwerke, Müllverbrennungsanlagen, Kraftwerke etc.) (Karl et al. 2010; UBA 2013a).

⁴⁹ Auf der 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants in San Antonio (09/2010) wurde in einem Plenar Vortrag von Prof. Scheringer darauf hingewiesen, dass sowohl das offizielle Schweizer wie auch das offizielle Deutsche PCB-Inventar die Emissionen auf wenige kg abschätzt, während allein die jährlichen PCB-Emissionen der Region Zürich mehrere 100 kg PCB betragen (Gasic et al. 2009).



Quelle: Karl et al. (2010); UBA (2013a)

Abbildung 4-10: Deutsches Inventar für atmosphärische Emission thermisch gebildeter PCB

4.4.2.2 Emission aus offenen und geschlossenen PCB-Anwendungen

Aus offenen PCB-Anwendungen in Gebäuden und anderen Bauwerken dünsten PCB kontinuierlich aus, belasten den Innenraum und gelangen letztendlich in die Umwelt. Offene PCB-Anwendungen im Außenbereich (Fugenmassen, Farbanstriche) emittieren direkt in die Umwelt.

Csiszar et al. (2013) berechneten aus dem PCB-Inventar der Stadt Toronto (440 t) und aus der über Außenluftmessungen und Modellierung bestimmten jährlichen PCB-Freisetzung aus den Gebäuden Torontos (230 kg/Jahr) eine jährliche Emissionsrate von 0,05% (0,01 – 0,1%). In einer schwedischen Studie wurde aus Innenraumkonzentration, Luftwechselrate, Gebäudevolumen und vorhandener Abschätzung der PCB-Menge in den Fugendichtungen eines Gebäudes der Anteil der jährlich durch Ausdünstung freigesetzte PCB-Menge zu 0,067% berechnet (Sundahl et al. 1999). Auch die exemplarisch für ein Gebäude eines Universitätscampus mit einem PCB-Inventar von ca. 1.000 kg ermittelte jährlich aus der Innenraumluft in die Umwelt gelangte PCB-Menge (600 g PCB/Jahr) entsprach ca. 0,06% des eingebauten Inventars (siehe Anhang 1). Die jährlich aus der Innenraumluft in die offene Umwelt gelangte PCB-Menge überstieg damit den Schwellenwert für die Meldung von PRTR -Anlagen (100 g PCB/Jahr) um den Faktor 6. Verglichen mit der in diesem Gebäude vorhandenen PCB-Menge (geschätzt ca. 1.000 kg) ist die jährliche PCB-Ausdünstung (600 g) jedoch gering (theoretisches Emissionspotenzial über mehrere Jahrhunderte).

Geht man davon aus, dass von den 25.000 t PCB, die in Deutschland in offenen Anwendungen zum Einsatz kamen, 50 bis 80% heute noch in Gebrauch sind, dann befinden sich in Deutschland noch ca. 12.000 bis 19.000 t PCB in und an Gebäuden und Bauten. Bei einer jährlichen Ausdünstung von 0,06% errechnet sich eine Gesamtemission aus den verbliebenen offenen Anwendungen von 7 bis 12 t PCB im Jahr. Die durch Desorption von PCB aus offenen Anwendungen jährlich in die Luft freigesetzte PCB-Menge liegt somit mit 7 bis 12 t ca. 30- bis 60-mal

höher als die im offiziellen PCB Emissionsinventar aufgeführten 220 kg PCB, die bei thermischen Prozessen emittiert werden (Abschnitt 4.4.2.1).

Bogdal et al. (2014) berechneten aus Luftmessungen die PCB-Emissionen für die gesamte Schweiz auf ca. 1,5 t PCB pro Jahr⁵⁰. Hochgerechnet auf die Einwohnerzahl Deutschlands⁵¹ entspräche dies einer jährlichen Emission von ca. 15 t PCB. Dieser Menge liegt in derselben Größenordnung aber etwas höher als die aus verbauter PCB-Menge und Ausdünstungsrate hier abgeschätzte jährliche Emission von 7 bis 12 t PCB. Dabei ist noch nicht berücksichtigt, dass der Pro-Kopf-Verbrauch von PCB in offenen Anwendungen in der Schweiz bei ca. 140 bis 280 g lag⁵² und damit niedriger war als der Pro-Kopf-Verbrauch von 375 g⁵³ in Westdeutschland. (Niedriger als in Westdeutschland und in der Schweiz war der PCB-Pro-Kopf-Verbrauch in Ostdeutschland. Er lag bei 60 g⁵⁴ pro Einwohner.)

Die in die Atmosphäre freigesetzten PCB werden zum Teil abgebaut (durch UV-Licht und OH-Radikale) und zum Teil über verschiedene Mechanismen, wie Staubbiederschlag, Auswaschung durch Regen, durch den Auskämmeffekt von Pflanzenoberflächen etc. auf der Erdoberfläche deponiert (atmosphärische Deposition). Körner et al. bestimmten in den Jahren 2002/2003 in Bayern die PCB-Deposition zu 200 ng PCB pro Quadratmeter und Tag (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2006). Aus dieser Depositionsrate würde sich für die Fläche Deutschlands (357.000 km²) jährlich eine Gesamtdosition von 26 t PCB ableiten. Diese auf dem Boden Deutschlands jährlich deponierte PCB-Menge wäre in der Größenordnung der für die Ausdünstung aus offenen Anwendungen abgeschätzten Emission von 7 bis 12 t PCB. Die jährlich deponierte PCB-Menge liegt aber mehr als das 100-Fache über dem aktuellen PCB-Emissionsinventar von 220 kg (Abbildung 4-10). Wenn man zudem berücksichtigt, dass PCB zum Teil in der Atmosphäre abgebaut werden und primär die hochchlorierten PCB deponieren (PeCB-DeCB), dann sollte die Emission noch höher liegen als die aus den bayrischen Depositionsmessungen abgeleiteten 26 t. Emissionsseitig könnte diese Diskrepanz dadurch erklärt werden, dass bei Sanierungs- und Abbrucharbeiten mehr PCB freigesetzt werden, als durch die abgeschätzte Emission durch Desorption von 7 bis 12 t. Dass die Emission aus Sanierungs- und Abbruchmaßnahmen sehr wahrscheinlich höher ist als die abgeschätzten 0,06% jährliche Emission aus Desorption wird durch die Erfahrungen mit dem Umgang von offenen Anwendungen nahe gelegt (siehe Anhang 1, Kap. 1.5 sowie hierin die Abschnitte 4.2.2 und 4.2.4). Auch Sekundäremissionen aus Reservoirs (Böden, Sedimente und Vegetation) könnten zu einer zusätzlichen Emission beitragen. Dies entspricht allerdings nicht dem aktuellen Stand der Forschung in anderen Ländern (siehe Abschnitt 4.4.1).

Diese emittierte bzw. deponierte PCB-Menge zeigt die potenzielle Relevanz von offenen PCB-Anwendungen für die Kontamination von Umwelt einschließlich Grünland in der Umgebung von Städten und Ballungsgebieten. Für die Dauerbeobachtungsstationen in Baden-Württemberg nimmt der Median im Grasaufwuchs vom ländlichen Raum (0,07 ng WHO-PCB-TEQ /kg TM) zum leicht verdichteten Raum (0,1 ng WHO-PCB-TEQ /kg TM) und stark verdichteten Raum (0,13 ng WHO-PCB-TEQ /kg TM) zu (CVUA Freiburg 2014). Im dichter besiedelten Nordrhein-Westfalen liegt der Median-Gehalt im Aufwuchs bei ca. 0,15 ng WHO-PCB-TEQ /kg TM (LANUV Nordrhein-Westfalen 2010; Hembrock-Heeger 2011). Ein Gehalt von 0,15 ng TEQ/kg TM im

⁵⁰ Angabe der Autoren: 312 kg für die Indikator-PCB

⁵¹ Schweiz: 8,0 Mill. Einwohner, Deutschland: 81,9 Mill. Einwohner

⁵² Die historische offene Anwendung in der Schweiz wird auf 1000 bis 2000 t abgeschätzt (Stolz 1995; BUWAL 2000a)

⁵³ Basierend auf den 24.000 t offene PCB-Anwendungen und einer Bevölkerungszahl von 64 Millionen Einwohner.

⁵⁴ Basierend auf den 1.013 t offene PCB-Anwendungen und einer Bevölkerungszahl von 17 Millionen Einwohner.

Aufwuchs führt bereits dazu, dass das Fleisch von Kälbern aus Mutterkuhhaltung den EU-Höchstgehalt für Dioxine und dl-PCB überschreiten kann (siehe Abschnitt 5.2.5, Abbildung 5-4, Abbildung 5-5). Dies zeigt die Relevanz der aktuellen PCB-Emissionen.

4.4.2.3 Reemission aus Böden und anderen Reservoirern

Die Reemission von PCB und PCDD/F aus Böden und anderen Reservoirern hängt vor allem vom Dampfdruck der jeweiligen Verbindungen und der Adsorptionsstärke ab. Nach Korte (1987) ist der Dampfdruck von am Boden adsorbierten Chemikalien bis in den unteren mg/kg-Bereich deutlich erniedrigt; erst mit höheren Konzentrationen steigt auch der Dampfdruck wieder an bis er demjenigen der Reinsubstanz gleichkommt.

Neben der atmosphärischen Reemission (siehe Abbildung 4-11) gibt es noch andere zum Teil wichtigere Mobilisierungsmechanismen für die einzelnen Reservoirern (siehe Abschnitt 4.5.2).

Reemission aus Böden

Eine Remobilisierung von semivolatilen Verbindungen wie Dioxinen und PCB aus Böden erfolgt über die Gasphase nur begrenzt. Die Desorption ist dabei stark abhängig vom Chlorierungsgrad der PCB, sie sinkt mit zunehmender Zahl der Chloratome. So zeigte sich in dem deutschen Ackerboden, der 42 Jahre mit Klärschlamm beaufschlagt und regelmäßig von Umlauf und Mitarbeitern beprobt wurde, auch 40 Jahren nach dem hohen Eintrag der 1960er und 1970er Jahre keine signifikante Abnahme für PCB-169 (3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl) (Umlauf et al. 2004). Dagegen nahm die Konzentration von PCB-77 (dem etwas leichter flüchtigen 3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl) in diesem Zeitraum im Boden um etwa 80% ab, was von Umlauf (2012) zum Teil auf eine Desorption zurückgeführt wird. Aber es ist auch ein biologischer Abbau denkbar. Eine Remobilisierung aus Böden durch Desorption scheint nur für niederchlorierte PCB (DiCB bis TeCB) eine Rolle zu spielen. Dies zeigen auch PCB-Messungen in Deponiegasen, in denen nur die niederchlorierten PCB bis TeCB (Biphenyl mit 4 Chloratomen) emittiert wurden (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009; siehe unten in diesem Abschnitt).

Die Messung chiraler⁵⁵ PCB in England zeigte, dass die PCB in der Atmosphäre zum größten Teil aus Primäremissionen stammen und nicht aus einer Reemission aus Böden oder Vegetation (Jamshidi et al. 2007). Die Studien für Toronto schätzen die Emission aus Primärquellen (ca. 50 g/Tag) etwa 10-mal höher als die Reemission aus Böden und Vegetation (1-7 g/Tag) (Csiszar 2012, Csiszar et al. 2013).

Somit hat die Sekundäremission aus Böden und Sedimenten nur einen geringen Anteil an der atmosphärischen Belastung.

Dies stimmt auch mit der Beobachtung überein, dass selbst auf hoch belasteten Überschwemmungsgebieten keine oder nur eine geringe Korrelation zwischen PCB-Belastungen des Bodens und der PCB-Belastung des jeweiligen Aufwuchses gefunden wird (Hembock-Heeger 2011; Zeddel et al. 2011). Auch in diesen Fällen kommt der größte Teil der PCB im Aufwuchs aus der atmosphärischen PCB-Deposition und nicht aus einer Reemission des Bodens.

Die Mobilisierung von PCB und Dioxinen aus Böden, die zu einer Exposition von Nutztieren führt, geschieht somit nicht durch den Transport gasförmiger PCB oder PCDD/F über die Luft,

⁵⁵ 19 der PCB-Kongeneren treten bei Raumtemperatur in zwei jeweils zueinander spiegelbildlichen Strukturen auf, den sogenannten Enantiomeren. In technischen PCB-Gemischen liegen die beiden Enantiomere in gleichen Verhältnissen vor. Physikalische und chemische Transportprozesse beeinflussen die zwei Enantiomere auf gleiche Weise und ändern ihr Verhältnis nicht. Anders ist es bei biologischen Abbauprozessen, z.B. durch Bakterien im Boden.

sondern vielmehr über den partikelgebundenen Schadstofftransport. Die zwei wichtigsten Mobilisierungsmechanismen sind:

- Der Transfer von Bodenpartikeln auf die Pflanzenoberfläche von Futterpflanzen (durch trockene Deposition, durch Mobilisierung von Partikeln durch Regen und Spritzwasser, oder erntebedingt durch kurzen Schnitt, oder Kontakt mit dem Boden durch z.B. Wenden von Heu) (siehe Abschnitt 5.1)
- Die direkte Aufnahme von PCB und Dioxinen über Bodenpartikel, die beim Grasen oder durch Picken von Boden mit aufgenommen werden (siehe Abschnitt 5.1.3).

Reemission aus Deponien

PCB oder PCDD/F können aus Deponien über Sickerwasser (Götz et al. 2013), geführtes Deponiegas (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009) oder durch diffuse atmosphärische Emission remobilisiert werden. Auch durch Staubemission bei der Belieferung von Deponien und Arbeit auf Deponien können PCB partikelgebunden emittiert werden.

Für das Jahr 1994 wird eine PCB-Konzentration für diffus freigesetztes Deponiegas von $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben (Detzel et al., 1998). Bei der Untersuchung von drei bayerischen Abfalldeponien auf PCB-Emissionen wurden in allen untersuchten Proben von geführtem Deponiegas relativ hohe Konzentrationen an tri- und tetrachlorierten PCB und leichter flüchtigen PAK gefunden (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009). Mit abnehmender Flüchtigkeit nahmen die Gehalte in beiden Stoffgruppen drastisch ab. Aus den gemessenen PCB-Konzentrationen wurde eine Jahresfracht über Deponiegas von ca. 30 g Gesamt-PCB für die bayerischen Abfalldeponien abgeschätzt. Die vergleichsweise schwer flüchtigen PCDD/F und polybromierten Diphenylether (PBDE) waren im Deponiegas nicht nachweisbar (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009).

4.4.3 Reichweite atmosphärischer PCB-Emission

Für persistente organische Schadstoffe (POPs einschließlich PCB) wurden der Ferntransport und die globale Destillation als wichtige Migrationsmechanismen in der Atmosphäre beschrieben (Wania und Mackey 1996). Die Beobachtung, dass Konzentration und Chlorierungsgrad der in der Luft vorhandenen PCB mit zunehmender nördlicher Breite abnehmen, wurde bisher nach der Hypothese der globalen Destillation damit erklärt, dass beim Ferntransport in kältere Regionen die PCB-Kongeneren mit dem jeweils höchsten Chlorierungsgrad (und damit niedrigstem Dampfdruck) durch Kondensation nach und nach aus der Atmosphäre entfernt werden. Von Waldow et al. (2010) schränkten dies für die Verteilung von schwerflüchtigen POPs wie höher chlorierte PCB ein. Sie stellten fest, dass bei den schwerflüchtigen POPs der Ferntransport keine wichtige Rolle spielt. Sie konnten zeigen, dass die fraktionierte Aufspaltung der Kongeneren vom Abstand zur Emissionsquelle und nicht von der Umgebungstemperatur abhängt. Höher chlorierte PCB werden durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre herausgekämmt und werden primär in der Umgebung der Emissionsquelle deponiert (von Waldow et al. 2010).

Die Reichweite der PCB-Emission/Deposition der Stadt Toronto wird mit 20 bis 30 km in Hauptwindrichtung und mit 15 km im Durchschnitt angegeben (Csiszar et al. 2012). Csiszar schätzte ab, dass 95% der PCB-Emission Torontos mit der Luft aus der Stadt hinaus transportiert werden und die restlichen 5% der Emission in der Stadt deponiert werden. Green et al. berechneten für die PCB-Emission Chicagos, dass die PCB-Luftkonzentration über dem Lake Michigan erst in 40 bis 50 km Entfernung auf Hintergrundwerte abfällt (zitiert nach Csiszar 2012). Jamshidi et al. (2007) zeigten durch eine Transsekt-Studie, dass PCB-Emissionen aus dem Stadtzentrum von

Birmingham mit dem Wind in die nähere und weitere Umgebung transportiert werden. Ausgehend von der Innenstadt Birminghams nahmen die PCB-Konzentrationen in Luft und Boden mit zunehmender Entfernung vom Stadtzentrum ab. In Hauptwindrichtung waren die Bodenkonzentrationen noch in 30 km Entfernung erhöht (Jamshidi et al. 2007). Ein Ansteigen der Bodengehalte mit der Siedlungsdichte wurde in Nordrhein-Westfalen gefunden.

Diese PCB-Deposition führt aber auch zur Belastung von Aufwuchs. In dichter besiedelten Regionen ist der PCB-TEQ im Median heute bei ca. 0,13 ng PCB-TEQ/kg 88% TM und in ländlichen Regionen bei ca. 0,07 ng PCB-TEQ/kg 88% TM (Tabelle 5-9).

Regionale Unterschiede in der atmosphärischen Deposition von Schadstoffen zeigen sich besonders deutlich am Schadstoffgehalt der Oberböden in den Wäldern. Denn während auf landwirtschaftlichen Nutzflächen, durch Bewirtschaftung oder aufgrund lokaler Punktquellen, stark variable Ein- und Austräge von Schadstoffen und damit variable Bodengehalte möglich sind, erfolgt der Eintrag in Waldböden fast ausschließlich über die Luft und er wird noch verstärkt durch den Auskämmeffekt des Laubes. Die Bodenuntersuchungen des Umweltbundesamtes (Aichner et al. 2013; Bussian et al. 2013) zeigten für Waldböden (Auflagehumus) in Gebieten mit großer Industrie- und Bevölkerungsdichte die höchsten PCB-Gehalte, jedoch nur in Westdeutschland. Am niedrigsten waren die PCB-Gehalte in den Waldböden der neuen Bundesländer (Aichner et al. 2013). Nach Ansicht der Autoren deuten die relativ hohen Konzentrationen in dichtbesiedelten und industrialisierten Gebieten auf lokale oder regionale Quellen hin (Aichner et al. 2013). Die Messungen zeigen damit, dass in Westdeutschland die Freisetzung von PCB in die Atmosphäre deutlich höher war als in Ostdeutschland. Dies lässt sich gut damit erklären, dass in Westdeutschland erheblich größere PCB-Mengen in offenen Anwendung vorhanden sind als in Ostdeutschland (in offenen Anwendungen verwendete PCB-Menge: 24.000 t in Westdeutschland und 1000 t in Ostdeutschland).

Lokale Belastung durch Punktquellen

Der Auskämmeffekt für PCB aus der Atmosphäre und die daraus erfolgte Belastung von Böden und Vegetation durch Deposition ist für historische und aktuelle PCB-Quellen relevant (z.B. Gebäude/Städte, Stahlwerke, Schredderanlagen, Strommasten, Freibäder). Im Umfeld der Recyclingfirma Envio (Stadt Dortmund 2011), einer Deponie (LANUV Nordrhein-Westfalen 2014) und einer Schredderanlage (LANUV Nordrhein-Westfalen 2013) musste den Besitzern von Kleingärten empfohlen werden, auf den Verzehr von Grünkohl und Blattgemüse zu verzichten bzw. den Verzehr einzuschränken.

In der nächsten Umgebung von lokalen PCB-Quellen können, neben der Deposition, weitere Mechanismen zum PCB-Eintrag in Böden führen. Das sind z.B. die Freisetzung PCB-haltiger Stäube und Partikel bei Sanierungsarbeiten (Sundahl et al. 1999, Herrick 2010), die Verwitterung PCB-haltiger Materialien (Priha et al. 2005) und der Eintrag von bei Regen abgewaschenen sekundär belasteten Oberflächenfilmen (Wu et al. 2008, Jartun et al. 2009). Dass lokale Quellen zur Belastung von Böden in der unmittelbaren Nähe führen, wurde z.B. für PCB-haltige Gebäude, für Strommasten, Schwimmbäder und eine Deponie gezeigt. Priha et al. (2005) fanden in Finnland in der Umgebung von 11 Gebäuden, an denen Fugenmasse entfernt worden war, Bodenkonzentrationen zwischen 0,11 und 26,9 mg PCB/kg. Die höchsten Konzentrationen fanden sich im Abstand bis zu 2 m um die Gebäude. Im Boden um ein schwedisches Gebäude mit PCB-haltigen Innenfugen lag die Konzentrationen bei 0,1 bzw. 0,3 mg PCB/kg (Sundahl et al. 1999). In den Böden um 11 Schulgebäude in den USA wurden Konzentrationen von 3,3 bis 34 mg PCB/kg gemessen (Herrick 2007) und um eine weitere Schule Konzentrationen von 1 bis 40 mg PCB/kg (Herrick 2010). In einer ersten orientierenden Untersuchung zu PCB-Farben an Strommasten lagen die höchsten gemessenen Bodenkonzentrationen bei 0,3

und 0,4 mg PCB₆/kg (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2011b). Vor bzw. nach der Sanierung eines Züricher Freibades mit PCB-haltigem Farbanstrich waren die PCB-Konzentrationen im Boden 0,10 bis 0,32 mg PCB/kg bzw. 0,22 bis 0,65 mg PCB/kg (Stadt Zürich 2008). Im Ackerboden östlich einer Deponie/Bergbaudeponie waren die Konzentrationen im Boden 0,0035 bis 0,049 mg PCB₆/kg und 2,8 bis 7,2 ng PCB-TEQ/kg (LANUV Nordrhein-Westfalen 2012a). In Böden, die PCB-Konzentrationen um 1 mg PCB/kg aufweisen sind PCB-TEQ-Konzentrationen zu erwarten, die im zweistelligen ng/kg-PCB-TEQ-Bereich liegen. Bei Nutztieren kann dann der EU-Höchstgehalt weit überschritten werden (siehe Abschnitte 5.2.5 und 5.4.3.3). Jedoch ist die detaillierte räumliche Ausdehnung der PCB-Belastung um diese Punktquellen bisher nicht untersucht worden.

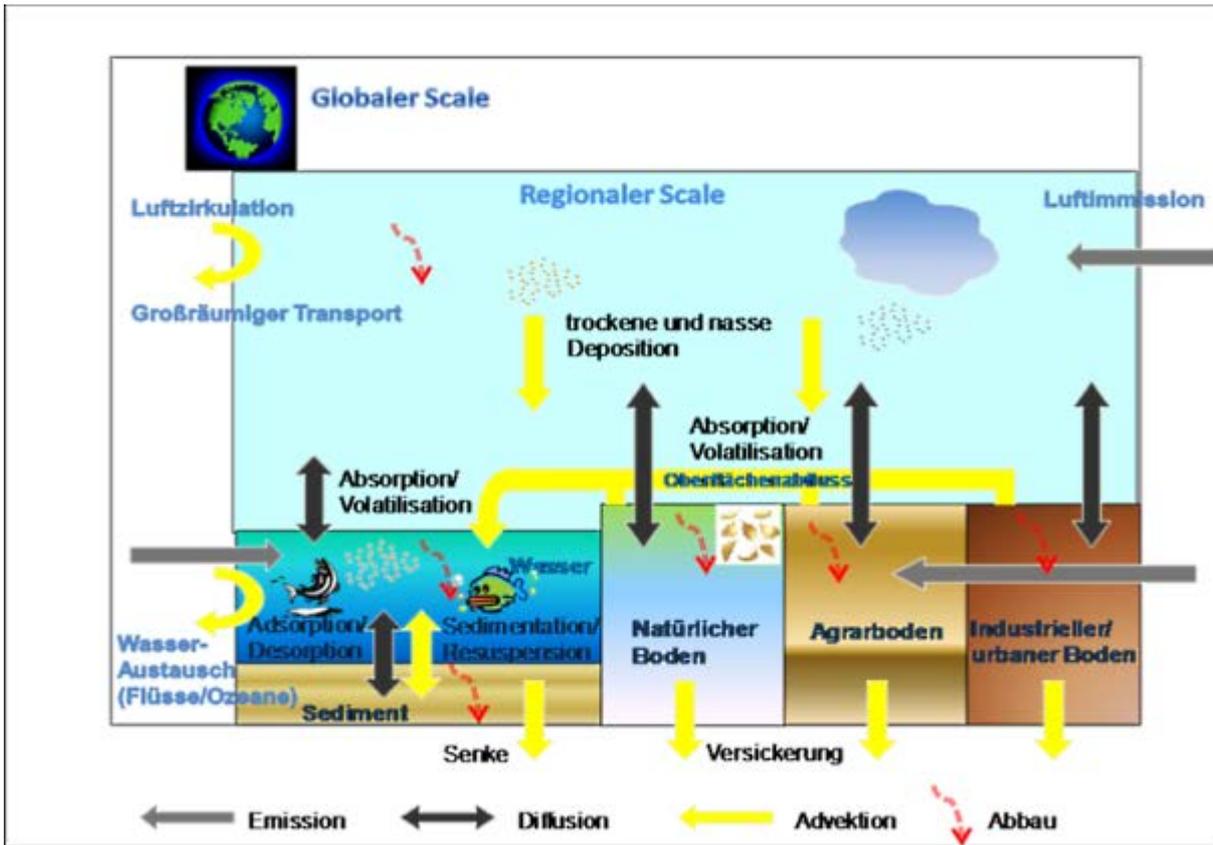
4.4.3.1 Eintrag von dl-PCB aus unbeabsichtigt gebildeten und technischem PCB

Neben der Gesamtmenge von emittiertem PCB ist vor allem auch die Emission von dioxinähnlichen PCB relevant, da bei Überschreitungen der EU-Höchstgehalte für PCDD/F und dl-PCB, die dl-PCB meist den Hauptanteil am TEQ tragen (siehe Abschnitt 5.2.2). Somit stellt sich die Frage, welche PCB-TEQ-Menge aus technischen PCB-Mischungen stammt (Emission aus offenen Anwendungen und Reservoiren) und welchen Anteil die unbeabsichtigt gebildeten dl-PCB aus thermischen Quellen (Verbrennungsanlagen, Hausbrand, Metallindustrie etc.) haben.

Die Emission aus thermischen Quellen kann aus dem Emissionsinventar der PCDD/F berechnet werden. Bei thermischen Prozessen beträgt der Anteil des PCB-TEQ am Gesamt-TEQ zwischen 2 und 5% (Liberti 2014; Sakai et al. 2001; Sakurai et al. 2003). Die Dioxin-Emission in Deutschland wird mit 68 g PCDD/F-TEQ pro Jahr angegeben (BMU 2013). Damit kann die dl-PCB Emission aus thermischen Prozessen mit etwa 1,3 bis 3,4 g PCB-TEQ pro Jahr abgeschätzt werden.

Das TEQ-Potenzial der jährlichen PCB-Emission von 7 bis 12 t aus offenen Anwendungen kann auf etwa 50 bis 120 g PCB-TEQ abgeschätzt werden und damit auf das 20- bis 90-Fache der thermisch unbeabsichtigt gebildeten PCB. Die jährliche Dioxin-Emission aus thermischen Quellen und die jährliche PCB-TEQ-Freisetzung aus offenen Anwendungen liegen damit in etwa auf gleicher Höhe (68 g PCDD/F-TEQ bzw. 50-120 g PCB-TEQ). Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass die TEQ-Beiträge im Aufwuchs von PCB und PCDD/F in etwa vergleichbar sind (CVUA Freiburg 2014, Abschnitt 5.2.7.1, Tabelle 5-9; Hembrock-Heger 2011; Körner 2011).

Schließlich zeigen auch die Messungen des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (2006) für den Jahresgang, dass die dl-PCB in der Luft mit der Gesamtkonzentration der PCB korrelieren und nicht mit den in thermischen Prozessen gebildeten PCDD/F: Während die Luft-Konzentrationen der PCDD/F in den kalten Wintermonaten deutlich höher waren als im Sommer, zeigte sich bei den dl-PCB und der PCB-Gesamtkonzentration ein entgegengesetzter jahreszeitlicher Verlauf mit höchsten Gehalten in den Sommermonaten. In den Sommermonaten trugen die dl-PCB mit 21% deutlich mehr zum Gesamt-TEQ in der Luft bei als im Winter mit 4% (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2006). Somit zeigen auch diese Messungen, dass die dl-PCB zum weit überwiegenden Teil von Emissionen industrieller PCB stammen, die (aufgrund höherer Desorption aus Materialien bei höherer Temperatur) ihr Emissionsmaximum in der warmen Jahreszeit haben.



Quelle: Knetsch (2012) verändert nach Scheringer et al. (2009)

Abbildung 4-11: Austausch und Pfade des PCB-Transfers zwischen den verschiedenen Umweltkompartimenten

4.5 Verweildauern, Halbwertszeiten, Remobilisierung

Die Verweildauer von Kontaminanten in einem Umweltkompartiment (z.B. Boden oder Sediment) oder einem Reservoir (z.B. Deponie) ist ein wichtiger Parameter um die aktuelle Belastung mit historischem Eintrag abzuschätzen und um Vorhersagen für die zukünftige Entwicklung der Belastung zu machen. Die Verweildauer wird durch die Halbwertszeit/Abbaurrate und durch die Remobilisierung einer Substanz bestimmt. Für PCB und PCDD/F gibt es Daten zu Halbwertszeiten in Böden und Sedimenten (siehe Abschnitt 4.5.1), die jedoch nur wenig experimentell belegt und deshalb mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten sind.

4.5.1 Halbwertszeiten/Abbauraten⁵⁶

Für die Vorhersage des Verhaltens von Chemikalien in der Umwelt ist die Halbwertszeit für den Abbau in den einzelnen Umweltmedien von zentraler Wichtigkeit. Die Halbwertszeit kann dabei folgendermaßen abgeschätzt werden:

⁵⁶ Der Begriff Halbwertszeit wird für PCB und PCDD/F etwas unscharf verwendet: In den PCB und Dioxin Gemischen hat theoretisch jedes Kongener eine eigene Halbwertszeit. Somit kann für Gesamt-Gemische und/oder Homologen eigentlich keine Gesamt-Halbwertszeit angegeben werden: die Gesamt-Konzentration zeigt dann keinen exponentiellen Abfall und nur bei exponentiellem Abfall ist eine Halbwertszeit definiert. Korrekt wäre es Halbwertszeiten z.B. nur für einzelne Kongenere anzugeben. Da die Datenlage für Böden und Sedimenten sehr dürftig ist, werden hier pragmatisch die in der Literatur genannten „Gruppenhalbwertszeiten“ zitiert.

$$t_{1/2} = \ln 2 / (k_H + k_B + k_P);$$

wobei k_H , k_B and k_P die Abbauraten (pseudo) erster Ordnung für Hydrolyse (H), biologischen Abbau (B) und Photolyse (P) sind.

Für Dioxine und PCB ist die Hydrolyse, d.h. die Spaltung der Verbindung durch eine Reaktion mit Wasser, in der Umwelt extrem gering und kann daher für die Halbwertszeitberechnung vernachlässigt werden (Sinkkonen und Paasivirta 2000). Der biologische Abbau hängt sehr stark von der Art der im Boden vorhandenen Mikroorganismen und von anderen Faktoren ab (Feuchtigkeit, Temperatur, Bodenzusammensetzung, Vegetation, etc.) und von der lokalen / regionalen Geschichte der Umweltverschmutzung. Der photolytische Abbau in der Luft und im Wasser umfasst direkte Photolyse und Abbaureaktionen mit OH-Radikalen, Ozon, Stickstoffoxiden und anderen photochemisch erzeugten Radikalen. Im Allgemeinen ist der Abbau über OH-Radikale der wichtigste Mechanismus der Photolyse von POPs. Der Photoabbau von PCDD/F in Böden ist auf etwa 0,2 mm Eindringtiefe begrenzt (Miller et al. 1989).

Somit können die Halbwertszeiten für den Abbau von POPs in Luft, Wasser, Boden und Sediment folgendermaßen angegeben werden (Sinkkonen und Paasivirta 2000):

$$t_{1/2} (\text{Luft}) = \ln 2 / [k_P (\text{direkt}) + k_P (\text{indirekt})];$$

$$t_{1/2} (\text{Wasser}) = \ln 2 / [k_P (\text{direkt}) + k_P (\text{indirekt}) + k_B];$$

$$t_{1/2} (\text{Boden}) = \ln 2 / k_B;$$

$$t_{1/2} (\text{Sediment}) = \ln 2 / k_B;$$

Die Halbwertszeiten von PCB und PCDD/F in der Atmosphäre durch Reaktionen mit OH-Radikalen sind kürzer als die Halbwertszeiten in den anderen Umweltkompartimenten: für PCB und für PCDD/F abhängig vom Chlorierungsgrad im Bereich von Tagen bis Wochen. Die photochemische Abbaugeschwindigkeit im Wasser wird auf etwa 10% des photochemischen Abbaus in der Atmosphäre geschätzt (Sinkkonen und Paasivirta 2000).

Belastbare Daten von Abbauraten und Halbwertszeiten von POPs in Sedimenten, Böden und Wasser sind rar. Die Abschätzungen von Halbwertszeiten von PCDD, PCDF und PCB in Sedimenten und Böden variieren von mehreren Jahren bis zu Jahrzehnten und länger (Brown und Wagner 1990; Lake et al. 1992; Mackay et al. 1985, Beurskens et al. 1995, Rappe et al. 1999). Dabei können sowohl aerober wie auch anaerober biologischer Abbau eine Rolle spielen, dies hängt auch vom Chlorierungsgrad ab. Halbwertszeiten in Boden wurden in Abhängigkeit von der Bodentiefe auf 10 bis 100 Jahre abgeschätzt (Nauman und Schaum, 1987). In einer Sedimentkernstudie wurden für PCDD Halbwertszeiten von etwa 100 Jahren und für TeCDF von 80 Jahren errechnet (Kjeller und Rappe 1995). Auch die Untersuchung von PCDD/F-Profilen und -Konzentrationen in der Altlast einer Leblanc-Fabrik in Lampertheim (mit Leblanc-Produktion von 1840 bis 1890) deutet darauf hin, dass während der vergangenen 120 bis 180 Jahre kein signifikanter Abbau von PCDD/F in den Böden und Ablagerungen stattgefunden hat (Balzer et al. 2008).

Diese langen Halbwertszeiten führen dazu, dass die PCDD/F- und PCB-Belastung der extensiv gehaltenen Nutztiere die nächsten Jahrzehnte nicht signifikant durch Abbau der PCDD/F im Boden abnehmen werden. Eine Reduktion kann nur durch geeignete Managementmaßnahmen erreicht werden (siehe Abschnitte 5.2.8, 5.4.5).

4.5.2 Remobilisierung

Die Remobilisierung von PCDD/F und PCB hängt neben physikalisch-chemischen Parametern wie Dampfdruck oder Löslichkeit vor allem von Mobilisierungsmechanismen der einzelnen Reservoirs ab. Die wichtigsten Mechanismen sollen hier kurz für die größten Reservoirs von PCDD/F und PCB in Umweltkompartimenten - Böden und Sedimente - beschrieben werden. Dazu gehören auch Überlegungen für die Remobilisierung aus Deponien und Altlasten, die große PCDD/F- und PCB-Reservoirs enthalten (Abbildung 4-2, Abbildung 4-3).

4.5.2.1 Remobilisierung aus Sedimenten

PCB und PCDD/F werden aus Flusssedimenten kontinuierlich remobilisiert (Abbildung 4-9 und Abschnitt 4.3.3.2). Diese Remobilisierung wird durch Starkregenfälle und Hochwasser verstärkt, was zum Beispiel an einem starken Anstieg von PCDD/F in Schwebstoffen in Rhein und Neckar während Starkregenfällen gezeigt wurde (Wölz et al. 2010). Dabei werden Sedimente aus dem Flussbett in Flussauen geschwemmt und zum Teil Boden/Altsedimente aus den Flussauen in die Flüsse gespült.

Ein anderer Mobilisierungsmechanismus von Sedimenten und darin enthaltenen Schadstoffen sind Baumaßnahmen wie Flussvertiefungen, in denen Sedimente ausgebagert und dabei teilweise in den Fluss resuspendiert werden. Solche Baumaßnahmen führen zu einer Remobilisierung von Schadstoffen einschließlich PCB, PCDD/F und anderer POPs (Heinisch et al. 2003). Eine Remobilisierung mit potenzieller Exposition erfolgt auch dadurch, dass Sedimente bei Flussvertiefungen oder anderen Sediment-Ausbaggerungen zum Teil auf Wiesen und Ackerland ausgebracht wurden.

4.5.2.2 Remobilisierung aus Böden

Wie oben beschrieben erfolgt eine Remobilisierung von semivolatilen Verbindungen wie PCDD/F und PCB aus Böden über die Gasphase nur sehr begrenzt. Die Desorption ist dabei stark abhängig vom Chlorierungsgrad der PCDD/F und PCB, sie sinkt mit zunehmender Zahl der Chloratome. So zeigte sich für den deutschen Ackerboden, der 42 Jahre mit Klärschlamm beaufschlagt und beprobt wurde (Umlauf et al. 2004), für PCB-169 (3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl) in den letzten 40 Jahren keine signifikante Abnahme, während PCB-77 (das etwas leichter flüchtige 3,3',4,4'-TetraCB) in diesem Zeitraum um etwa 80% abgenommen hat, was primär auf Desorption zurückgeführt wird (Umlauf 2012). Diese Daten weisen darauf hin, dass eine Remobilisierung aus Böden durch Desorption nur für niederchlorierte PCB eine gewisse Rolle spielt. Dies zeigen auch PCB-Messungen in Deponiegas (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009; siehe Abschnitt 4.5.2.3).

Dass keine relevante Desorption von dl-PCB und PCDD/F aus dem Boden stattfindet, wird auch dadurch gezeigt dass keine oder keine relevante Korrelation zwischen PCB- und PCDD/F-Gehalten im Boden und Gehalten im Aufwuchs gefunden wird (Zeddel et al. 2011, Hembrock-Heger 2011).

Von daher scheinen die wichtigsten zwei Mobilisierungsmechanismen für PCB und PCDD/F aus Böden, die zu einer Exposition von Nutztieren führen partikelgebundene Mechanismen zu sein:

- Der Transfer von Bodenpartikeln auf die Pflanzenoberfläche von Futterpflanzen (durch trockene Deposition, durch Mobilisierung von Partikeln durch Regen oder erntebedingt durch kurzen Schnitt oder Kontakt mit dem Boden durch z.B. Wenden von Heu)
- Die direkte Aufnahme von PCB und Dioxinen über Bodenpartikel, die beim Grasen oder durch Picken von Boden mit aufgenommen werden.

Eine Remobilisierung kann auch durch Ausbaggerungen oder Überschwemmungen erfolgen (siehe auch Abschnitt Deponien und Altlasten).

4.5.2.3 Remobilisierung aus Deponien und Altlasten

PCB oder PCDD/F können aus Deponien über Sickerwasser (Götz et al. 2013) oder geführtes Deponiegas (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009) oder durch diffuse Emissionen remobilisiert werden. Auch durch Staubemission bei der Belieferung von Deponien und bei Arbeiten auf Deponien können Schadstoffe emittiert werden.

Für das Jahr 1994 wird eine PCB-Konzentration in diffus freigesetztem Deponiegas von $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben (Detzel et al. 1998). Bei der Untersuchung von drei bayerischen Abfalldeponien auf PCB-Emissionen wurden in allen untersuchten Proben von geführtem Deponiegas relativ hohe Konzentrationen an tri- und tetrachlorierten PCB und leichter flüchtigen PAK gefunden (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009). Mit abnehmender Flüchtigkeit nahmen die Gehalte von beiden Stoffgruppen im Deponiegas drastisch ab. Aus den gemessenen PCB-Konzentrationen wurde eine Jahresfracht über Deponiegas von ca. 30 g Gesamt-PCB für die bayerischen Abfalldeponien abgeschätzt. Die vergleichsweise schwer flüchtigen PCDD/F und polybromierten Diphenylether (PBDE) waren im Deponiegas nicht nachweisbar (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009).

In Sickerwasser sind die schwerlöslichen Dioxine und PCB meist an Partikel gebunden. In Deponien mit hoher Organikfracht können neben Sickerwässern auch Sickeröle entstehen, mit denen Dioxine und PCB remobilisiert werden (Götz et al. 2013).

Auch Überschwemmungen von Deponien⁵⁷ oder Altlasten können zu starker Erhöhung von Kontaminationsfrachten führen (Laner et al. 2009). Hohe Emissionen von PCB werden bei einer Schweizer Deponie beobachtet, die PCB-Kondensatoren enthält und öfter überflutet wird (Zennegg et al. 2010a,b). Das Risiko der Remobilisierung von PCB und anderen POPs aus Deponien und Altlasten sollte vor dem Hintergrund des Klimawandels und erhöhter Starkregenfällen und Überflutungen untersucht werden (Weber et al. 2012).

Eine weitere Remobilisierung aus Deponien erfolgt durch Deponierückbau (Stief 1994), was heute – neben der Notwendigkeit von Sanierungen – vor allem im Rahmen der Rohstoffgewinnung („Landfill Mining“) diskutiert wird (Hölzle 2010). Für eine aktuell im Rückbau befindliche Deponie in der Schweiz wurde, wegen der Gefahr der Mobilisierung/Exposition von/durch Dioxinen, diese Stoffklasse bei den Arbeitsschutzmaßnahmen berücksichtigt (Forster 2006). Das Potenzial, durch „Landfill Mining“ die Futter- und Lebensmittelkette zu belasten, wurde Ende der 1990er Jahre durch einen Futtermittelskandal aufgezeigt (Malisch 2000, Torres et al. 2013a). Hier wurde mit PCDD/F belastetes Calciumhydroxid aus einer brasilianischen Sondermülldeponie der Organochlor-Industrie (PVC-, EDC-, VCM-Produktion) für die Neutralisation von Zitrustrester verwendet. Der behandelte Zitrustrester wurde 1998 nach Europa exportiert und als Futtermittel eingesetzt. Dies führte zu einer breitflächigen PCDD/F-Kontamination von Milch in Deutschland und anderen europäischen Ländern (Malisch 2000, Torres et al. 2013a).

⁵⁷ Für Deponien in Österreich wurde für etwa 30% der Altdeponien ein Überflutungsrisiko festgestellt (Laner et al. 2009).

4.5.2.4 Mobilisierung von PCB aus offenen und geschlossenen technischen Anwendungen

PCB werden aus offenen Anwendungen kontinuierlich in die Atmosphäre desorbiert (Abschnitt 4.4.2.2). Die PCB-Raumluftkonzentration in Gebäuden mit PCB-Fugenmassen kann Werte von 10.000 ng/m³ aufweisen. Eine Mobilisierung der PCB erfolgt hier durch unsachgemäße Behandlung von Reservoirien der Technosphären (z.B. Abschleifen/Abstrahlen von Farben und Fugenmassen; Abbruch von Gebäuden). Bei unsachgemäßer Entsorgung und Lagern/Recyclen von belastetem Bauschutt werden PCB aus Fugenmassen und Farben unkontrolliert in die Umwelt gebracht und können zu Exposition von Nutztieren führen. PCB werden auch aus geschlossenen Anwendungen durch Leckagen mobilisiert. Leckage-Raten für Transformatoren und Kondensatoren wurden quantifiziert (UNEP 2013). Auch kann PCB durch unsachgemäße Entsorgung dieser Geräte in Umwelt und Nahrungskette gebracht werden (Fiedler et al. 2000). Unsachgemäße PCB-Entsorgung kann auch zu hoher Exposition von Menschen führen wie der ENVIO PCB-Fall in Dortmund zeigt (Prognos AG 2011 a,b).

5 Belastung von Nutztieren durch PCDD/F und PCB an der Schnittstelle zwischen Umwelt und Lebensmitteln und Expositionsquellen

In den letzten Jahren hat sich in Deutschland gezeigt, dass Lebensmittel aus den folgenden Nutztierhaltungen⁵⁸ von PCDD/F- und PCB-Kontaminationen besonders betroffen sind:

- Extensive Rinderhaltung: Mehr als 25% der Fleischproben von Nachkommen aus Mutterkuhhaltung lagen über dem nominellen⁵⁹ EU-Höchstgehalt (BVL 2012). Ca. 14% lagen analytisch gesichert über dem EU-Höchstgehalt (Abbildung 5-1).
- Schafshaltung: Bei Schafslebern⁶⁰ lagen mehr als 90% und bei Schaffleisch etwa 7% über dem Höchstgehalt (BfR 2009).
- Eier aus Freilandhaltung: In den letzten Jahren waren aufgrund von Höchstmengenüberschreitungen eine Reihe von Höfen gesperrt.
- Fische: Besonders Aale und andere fettreiche Süßwasserfische in vielen Flüssen zeigen Werte über den EU-Höchstgehalten.

Bei den allermeisten der genannten extensiv gehaltenen Nutztieren und Flussfischen tragen die Kontaminationen durch dl-PCB den Hauptteil der Gesamt-PCDD/F-PCB-TEQ-Belastung (siehe 5.1.2).

Bevor für die einzelnen Nutztiere die spezifische Situation und Problematik der PCDD/F- und PCB-Belastung dargestellt wird (Kapitel 5.2 bis Kapitel 6), sollen zuerst die Expositionspfade im Überblick kurz dargestellt werden.

⁵⁸ Die Belastungen pflanzlicher Lebensmittel in Deutschland sind weit unter den Grenzwerten (BVL 2006)

⁵⁹ Die analytisch gesicherte Höchstgehaltsüberschreitung liegt etwa 20% über dem nominellen Höchstgehalt.

⁶⁰ Mit der Änderung der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Leber von an Land lebenden Tieren (Verordnung (EU) Nr. 1067/2013 Der Kommission vom 30. Oktober 2013 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006) (Europäische Kommission 2013) werden die Gehalte nicht mehr auf Fett Basis berechnet. Die neue Berechnung führt bei Schafen zu einer effektiven Erhöhung des EU-Höchstgehaltes um den Faktor 7. Damit müssen diese Studien neu bewertet werden. Im Ergebnis wird ein bedeutend geringerer Anteil der Lebern über dem Höchstgehalt liegen.

5.1 PCDD/F- und PCB-Expositionspfade von Nutztieren

Die PCDD/F- und PCB-Exposition von Nutztieren erfolgt primär mit der Nahrungsaufnahme. PCDD/F und PCB werden über kontaminiertes Futter und bei extensiv gehaltenen Nutztieren oder Wild zusätzlich über den Boden aufgenommen. Die Expositionspfade über das Tränkwasser oder die Atmung spielen für die PCDD/F- und PCB-Kontamination keine oder nur eine untergeordnete Rolle. PCB können evtl. auch direkt über PCB-kontaminierte Materialien aus technischen PCB-Anwendungen aufgenommen werden (z.B. Fugenmassen, Farbanstriche, Bauschutt) (Abbildung 4-1; Überblick Abbildung 5-12 und Abbildung 5-14).

5.1.1 PCDD/F-/PCB-Aufnahme über Futterpflanzen und Transfer in Futterpflanzen

Eine Anlagerung von PCDD/F und PCB an Nutzpflanzen erfolgt über den Luftpfad und durch Aufwirbelung und Deposition belasteter Boden- und Staubpartikel sowie Spritzwasser (Hennecke et al. 2011). Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe, wie Dampfdruck, Henry-Konstante und Lipophilie (K_{ow} -Wert), bestimmen, ob die Aufnahme über die Gasphase bei den flüchtigeren Kongeneren im Verhältnis zur Partikeldeposition einen signifikanten Beitrag liefert. Insbesondere PCDD/F und PCB mit höherem Chlorierungsgrad sind vorwiegend partikelgebunden und werden durch nasse oder trockene Deposition eingebracht. Aus der Luft können PCB auch direkt gasförmig auf Pflanzenoberflächen übergehen (BMU 2013). Es konnte zudem nachgewiesen werden, dass die PCB-Konzentration in 1,5 m über dem Boden exponierten Weidelgräsern höher ist als in bodennahen Weidelgraskulturen (BMU 2013; Körner et al. 2011). Dies zeigt deutlich die Relevanz des atmosphärischen PCB-Eintrags im Vergleich zur Belastung durch anhaftende Bodenpartikel.

In der Regel nehmen Pflanzen PCB und PCDD/F aus dem Boden nicht systemisch auf. Die Wurzelaufnahme spielt nur bei Zucchini und Schalen von Wurzelgemüse, wie zum Beispiel Karotte und Kartoffel, eine Rolle. In diesen Gemüsen werden Transferfaktoren > 1 gefunden. Die Pflanzenmorphologie (z.B. Lipidgehalt der Oberfläche, Behaarung der Blätter, Verhältnis Blattoberfläche zu Pflanzenmasse, Zusammensetzung und Dicke der Kutikula) bestimmt maßgeblich die Aufnahme (Hennecke et al. 2011).

PCDD/F- und PCB-Belastungen über den Pfad Desorption aus dem Boden und Adsorption an der Pflanze sind vermutlich auch von geringer Relevanz, da keine bzw. nur eine geringe Korrelation von Gehalten im Boden und Gehalten im Aufwuchs gefunden wird (Zeddel et al. 2011, Hembrock-Heger 2011) und der Dampfdruck von am Boden adsorbierten Chemikalien bei niedrigen Konzentrationen bis in den unteren mg/kg-Bereich gegenüber dem Dampfdruck der Reinsubstanz deutlich erniedrigt ist (Korte 1987). Partikulär gebundene PCDD/F und PCB können sich von außen in der Wachsschicht der Cuticula anreichern. Wird der Aufwuchs mit tiefem Schnitt (1-2 cm über dem Erdreich) geerntet, kann durch anhaftende Bodenverunreinigung PCDD/F oder PCB auf das Futtermittel gelangen⁶¹, während beim hohen Schnitt (5 cm über dem Erdreich) die Belastung durch anhaftenden Boden reduziert wird (Kamphues & Schulze 2006). Des Weiteren sind Wachstumsgeschwindigkeit und Erntezeitpunkt sowie der Schluss der Bodenabdeckung durch den Aufwuchs entscheidend für die Verschmutzung und Exposition.

Die anhaftende Verschmutzung ist abhängig von der Pflanzenart (z.B. hat Gras häufig höhere Bodengehalte als Mais), sowie der Bodenart und der Erntetechnik.

⁶¹ Bei tiefem Schnitt (1-2 cm über dem Erdreich) sollte deshalb eine Korrelation mit Dioxin-/PCB-Bodengehalten gefunden werden.

Eine Metabolisierung chlororganischer Aromaten in der Pflanze wurde bisher nur bei wenigen Pflanzen gefunden. Hier wurde bei Pappeln die Bildung von Hydroxy-PCB aus PCB festgestellt (Zhai et al. 2011) und transgene Pflanzen wurden für Umweltsanierungen (Phytoremediation) von PCB vorgeschlagen (van Aken et al. 2010).

Für Gehalte von PCDD/F, dl-PCB und ndl-PCB in Futtermitteln gelten europaweit einheitliche Höchstgehaltregelungen. 2006 wurden europaweit einheitliche Höchstgehalte für PCDD/F und dl-PCB in Futtermitteln festgelegt (Europäische Kommission 2006c). 2012 kamen Höchstgehalte für ndl-PCB hinzu (Europäische Kommission 2012) (siehe Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: EU-weite Höchstgehalte in Futtermitteln (Auszug)

	Höchstgehalt für Summe aus PCDD/F (WHO-PCDD/F-TEQ)	Höchstgehalt für Summe aus PCDD/F und dl-PCB (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ)	Höchstgehalt für Summe ndl-PCB*
Futtermittel-Ausgangserzeugnis pflanzlichen Ursprungs (z.B. Gras, Heu, Silage)	0,75 ng/kg (88% TM)	1,25 ng/kg (88% TM)	10 µg/kg (88% TM)
Mischfuttermittel	0,75 ng/kg (88% TM)	1,5 ng/kg (88% TM)	10 µg/kg (88% TM)

*(Summe aus PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180). Quelle: Europäische Kommission (2012)

5.1.2 Aufnahme über andere Futtermittel

Erfahrungen der letzten 20 Jahre haben gezeigt, dass die Quellen von PCDD/F und PCB in Futtermitteln vielfältig sind (BMU 2013; Fiedler et al. 2000; Gude et al. 2008; Kamphues & Schulz 2006; Behnisch 2005; Weber et al. 2008). PCB und PCDD/F wurden wiederholt über kontaminierte Fette in den Futterkreislauf gebracht (Fiedler et al. 2000; Weber & Watson 2011).

Aber auch Getreide und andere Futtermittel können - insbesondere an der Oberfläche - stärker mit PCDD/F und PCB kontaminiert sein. Deshalb sollten bei der Reinigung oder anderen Behandlungsprozessen der Oberfläche die anfallenden Stäube erfasst, separat abgeführt und nicht als Futtermittel genutzt werden (CODEX 2005; Schöppe und Kube-Schickwardi 1998). Besonderes Augenmerk ist dabei auch auf Produkte zu legen, die zu einem höheren Anteil aus den Schalen, d.h. äußeren Anteilen von Samen/Getreide bestehen, da in diesen Produkten die partikelgebundenen PCDD/F und PCB angereichert sein können (Bernsmann 2009, Schöppe und Kube-Schickardi 1996). In diesem Fall ist durch physikalische Methoden wie Windsichten und ähnliche Separationen von „Oberflächen-Abrieb“ und „Staub“ eine erhebliche Reduzierung der PCDD/F-Belastung möglich.

Da in dieser Arbeit der Fokus auf der PCDD/F- und PCB-Kontamination von extensiv gehaltenen Nutztieren liegt, wird die Thematik anderer Futtermittel hier nicht vertieft.

5.1.3 Exposition durch PCDD/F- und PCB-Kontaminationen im Boden und rechtliche Regelungen und Richtwerte

In Deutschland wurden über die letzten 150 Jahre mehrere 100 kg TEQ an PCDD/F und PCB in die Umwelt eingebracht, wobei die größten Einträge in den 1960er bis 1980er Jahren erfolgten (siehe Kapitel 4.2 und 4.3; Abbildung 4-4, Abbildung 4-5) (Balzer et al. 2007, Knappe et al. 2008, Otto et al. 2006; Umlauf et al. 2004; Weber et al. 2008). Diese sind heute in den Senken/Reservoirböden (einschließlich Deponien und Altlasten) und Sedimenten gespeichert. Die PCDD/F- und PCB-Belastung ist in Böden und Sedimenten ubiquitär. Dabei gibt es, je nach historischer

Immissionssituation in die Böden (z.B. industrielle Punktquellen, Überschwemmungsgebiete, Ballungszentren, Eintrag über Klärschlamm, besondere Altlastensituation), unterschiedliche Kontaminationsgrade der Böden, die von weniger als 0,5 ng TEQ/kg TM bis zu mehreren Millionen ng TEQ/kg TM reichen.

Nutztiere, die bei der Nahrungsaufnahme intensiven Kontakt mit dem Boden haben, z.B. extensiv gehaltene Schafe, Rinder und Hühner, nehmen mit der Nahrung auch Boden und dadurch die damit belasteten PCDD/F und PCB auf. Das Tier nimmt hauptsächlich über zwei Wege die an Bodenpartikel gebundenen Schadstoffe auf:

- direkt über die Aufnahme kontaminierten Bodens (besonders Huhn, Rind, Schaf) oder
- über die am Futter anhaftenden erdigen Verunreinigungen.

Ob EU-Höchstgehalte für Fleisch/Milch/Ei überschritten werden, hängt dabei von der Belastung des Bodens ab und von der vom Tier aufgenommenen Menge des Bodens. Die genaue Abschätzung von aufgenommener Bodenmenge ist für die unterschiedlichen Nutztiere komplex und hängt von verschiedenen Faktoren ab.

- Beim Rind u. a. von der Graslänge, die u. a. von der Jahreszeit abhängt; der Schnitthöhe von Gras/Futterpflanzen; der Menge der an den Pflanzen anhaftenden Bodenpartikel, die von Witterungsbedingungen und Dichte der Grasnarbe und der Besatzdichte auf der Weide abhängt.
- Beim Huhn: z.B. Größe des Betriebes; Vegetationsdichte des Freilaufs; Zufütterung.

Beim Grasen wird vom Rind Boden direkt aufgenommen, aber indirekt auch durch erdige Verunreinigungen am Aufwuchs. Das Huhn pickt Boden bei der Nahrungssuche, als Mineralstoffquelle und zur Unterstützung der Verdauung.

Bisher wurden für die einzelnen Nutztiere die kritischen Bodengehalte, bei denen die EU-Höchstgehalte in Fleisch oder anderen tierischen Produkten erreicht werden, noch nicht ermittelt. Die Belastungen von Huhn/Ei, Rind und Schaf haben gezeigt, dass Belastungen in der Umwelt zu einem relevanten Teil über den Gehalten liegen, die eine sichere Lebensmittelproduktion ermöglichen. Hier können selbst bei Belastungen des Bodens, die bisher als unbedenklich eingestuft wurden, Gehalte an PCDD/F und PCB im Fleisch resultieren, die in Höhe des EU-Höchstgehaltes oder darüber liegen (BMU 2011, 2013). Dabei können PCDD/F und PCB im Boden zum bestimmenden Kontaminationsfaktor von Nutztieren werden. Hier braucht es ein klares Verständnis, bei welchen PCDD/F- und PCB-Bodenbelastungen Nutztiere und Nutztierprodukte die EU-Höchstgehalte überschreiten. Es darf nicht sein, dass Bodengehalte, die für die Produktion von tierischen Lebensmitteln kritisch sind, unterhalb der bestehenden Bodengrenzwerte und Bodenrichtwerte liegen.

PCDD/F und PCB werden vom Menschen zu über 90% über tierische Nahrungsmittel aufgenommen (BMU 2013). Ein Teil der Bevölkerung liegt sowohl für Dioxine/dl-PCB, wie auch für PCB über der tolerierbaren täglichen Aufnahme (TDI Tolerable Daily Intake) der EU (BfR 2010, S. 55). Bodengrenzwerte für PCDD/F und PCB sollten nicht nur die Einhaltung der EU-Höchstgehalte für Lebensmittel gewährleisten, sie sollten auch sicherstellen, dass der TDI über die Nahrungsaufnahme nicht erreicht wird. Die Exposition von PCDD/F und PCB über Nutztiere wurde bisher unverständlicherweise nicht als Kriterium für die Ableitung von Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmewerte für PCDD/F und PCB in Böden verwendet. Die Ergebnisse für kritische Bodengehalte für Nutztiere sollten hier für die Ableitung von Grenzwerten für PCDD/F, PCB und anderen POPs in Böden verwendet werden (regulatorischer Handlungsbedarf; Anhang 2).

5.1.3.1 Stand Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte für PCDD/F und PCB in Böden

Aufgrund der Expositionsrelevanz von PCDD/F und PCB in Böden wurden verschiedene Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte für PCDD/F und PCB in die Bundesbodenschutzverordnung aufgenommen (BBodSchV 1999; Tabelle 5-2 bis Tabelle 5-4).

Die BBodSchV enthält Prüf⁶²- und Maßnahmenwerte⁶³. Prüf- und Maßnahmenwerte werden nutzungsdifferenziert für unterschiedliche Wirkungspfade angegeben. Für den Wirkungspfad Boden - Mensch (direkte Kontakt- bzw. Bodenaufnahme) enthält die BBodSchV Maßnahmenwerte für PCDD/F sowie Prüfwerte für Indikator-PCB (Tabelle 5-2). Weiterhin gibt die BBodSchV für den Wirkungspfad Boden – Nutzpflanze für Grünland einen Maßnahmenwert für Indikator-PCB an (Tabelle 5-3).

Tabelle 5-2: Maßnahmen- und Prüfwerte der BBodSchV (1999) für den Wirkungspfad Boden - Mensch

Maßnahmenwerte direkter Kontakt [ng I-TEQ/kg TM] ¹⁾				
Stoff	Kinderspielflächen	Wohngebiete	Park- und Freizeitanlagen	Industrie- und Gewerbe- grundstücke
PCDD/F	100	1.000	1.000	10.000
Prüfwerte direkter Kontakt [mg/kg TM]				
PCB ₆	0,4	0,8	2	40 ⁶⁴

¹⁾ Summe der 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalente (nach NATO/CCMS)

Tabelle 5-3: Maßnahmenwert der BBodSchV (1999) für den Wirkungspfad Boden - Nutzpflanze (Grünland)

Grünland	
Stoff	Maßnahmenwert [mg/kg TM]
PCB ₆	0,2

Die BBodSchV gibt für die Indikator-PCB nach Humusgehalt differenzierte Vorsorgewerte⁶⁵ an (Tabelle 5-4). Für dl-PCB sind in bodenschutzrechtlichen Regelungen derzeit keinerlei Werte enthalten. Im Rahmen der geplanten Novellierung der BBodSchV wird aber für den Wirkungspfad Boden – Pflanze ein gemeinsamer Prüfwert für die Summe PCDD/F + dl-PCB für Grünland vorgeschlagen. Im aktuellen Entwurf der sogenannten Mantelverordnung beträgt dieser 30 ng WHO(1998)-TEQ/kg TM (BMU 2012)⁶⁶.

⁶² Das Bundes-Bodenschutzgesetz definiert Prüfwerte als „Werte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt“ (BBodSchG 1998).

⁶³ Das Bundes-Bodenschutzgesetz definiert Maßnahmenwerte als „Werte für Einwirkungen oder Belastungen, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der jeweiligen Bodennutzung in der Regel von einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast auszugehen ist und Maßnahmen erforderlich sind“ (BBodSchG 1998)

⁶⁴ Der Wert sollte überprüft werden, da er einer Gesamt-PCB-Konzentration von 200 mg/kg entspricht und damit um den Faktor 4 höher liegt als der Grenzwert der PCB-Abfallverordnung.

⁶⁵ Das Bundes-Bodenschutzgesetz definiert Vorsorgewerte als „Bodenwerte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung von geogenen oder großflächig siedlungsbedingten Schadstoffgehalten in der Regel davon auszugehen ist, dass die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung besteht“ (BBodSchG 1998).

⁶⁶ Die 30 ng WHO-TEQ/kg TM werden inzwischen vom UBA nicht mehr als geeigneter Prüfwert angesehen.

Tabelle 5-4: Indikator-PCB-Vorsorgewerte der BBodSchV (1999)

Böden	PCB6 [mg/kg TM]
Humusgehalt > 8%	0,1
Humusgehalt ≤ 8%	0,05

Da für PCDD/F in der BBodSchV nur Maßnahmenwerte für den Wirkungspfad Boden- Mensch angegeben werden, können als Bewertungshilfe auch noch die bereits 1992 von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft DIOXINE (B/L-AG DIOXINE) veröffentlichten Bodenrichtwerte und Maßnahmen herangezogen werden, die sich auf Grünland- bzw. Acker- und Gartenbaunutzung beziehen (B/L-AG DIOXINE 1992, Tabelle 5-5). Auf Böden mit Gehalten unterhalb 5 ng I-TEQ/kg TM ist laut der Empfehlung eine uneingeschränkte landwirtschaftliche und gärtnerische Nutzung möglich. Für Gehalte zwischen 5 - 40 ng I-TEQ/kg TM wird eine uneingeschränkte Nutzung für Nahrungsmittel- und Feldfutteranbau, aber eine Einschränkung der Beweidung bzw. Verzicht auf Freilandhaltung von Tieren für Selbstversorger empfohlen. Ab 40 ng I-TEQ/kg TM sollen bodengebundene Nutztierhaltung, der Anbau bodennah wachsender Feldfutterpflanzen und der Anbau bodennah wachsender Obst- und Gemüsearten unterbleiben:

Tabelle 5-5: Bodenrichtwerte und Maßnahmen für PCDD/F nach B/L-AG Dioxine (1992)

Bodengehalte [ng I-TEQ/kg TM]	Maßnahmen	Bezugssystem
< 5	Uneingeschränkte landwirtschaftliche und gärtnerische Nutzung, Zielgröße der Bodensanierung	Grünland 0-10 cm, Acker-/Gartenbau 0-30 cm bzw. Bearbeitungstiefe
5 - 40	Uneingeschränkte Nutzung für Nahrungsmittel- und Feldfutteranbau, Einschränkung der Beweidung bzw. Verzicht auf Freilandhaltung von Tieren für Selbstversorger	Grünland 0-10 cm, Acker-/Gartenbau 0-30 cm bzw. Bearbeitungstiefe
> 40	Ermittlung der Ursachen Folgende Nutzungen sollten unterbleiben: - Anbau bodennah wachsender Obst- und Gemüsearten - Anbau bodennah wachsender Feldfutterpflanzen - Bodengebundene Nutztierhaltung	Grünland 0-10 cm, Acker-/Gartenbau 0-30 cm bzw. Bearbeitungstiefe

5.1.4 Exposition aus PCB-Anwendungen/Punktquellen

24.000 t PCB wurden in offenen Anwendungen in Deutschland im Bausektor verwendet (siehe Kapitel 4.1). Ein großer Teil dieser offenen Anwendungen ist noch in der Technosphäre eingebaut, doch ein Teil ist schon in die Umwelt und auf Deponien gelangt oder wurde thermisch behandelt. Auch von den etwa 60.000 t PCB aus geschlossenen Anwendungen ist ein relevanter Teil in die Umwelt gelangt (siehe Kapitel 4.1). Aktuelle PCB-Höchstgehaltüberschreitungen von Eiern und Rindfleisch durch PCB-belastete Farbanstriche oder Bauschutt zeigen, dass offene PCB-Anwendungen als Punktquellen einen direkten Expositionspfad für Nutztiere darstellen (Bayerisches LGL 2012, Hoogenboom et al. 2014; Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Verbraucherschutz und Landesentwicklung 2013).

5.1.5 Exposition von Nutztieren und Wasseraufnahme

Die Aufnahme lipophiler und schwerflüchtiger POPs wie PCDD/F und PCB über das Trink- bzw. Tränkwasser kann bei der Gesamtexposition von Tier und Mensch normalerweise vernachlässigt werden.

Bei einer Beweidung von Flächen durch Rinder und/oder Schafe erfolgt eine Tränkwasseraufnahme nicht selten am Ufer bzw. direkt im Fluss- oder Bachbett. Dabei können durch Aufwirbelungen beim Tränken Sedimente mit aufgenommen werden⁶⁷. Auch bei der Aufnahme von Brackwasser auf Weiden kann Boden/Schlamm aufgenommen werden.

Da PCB-haltiger Chlorkautschuk (bis 10% PCB) bis in die 1970er Jahre im Stahlwasserbau eingesetzt wurde, könnten Wasserleitungen oder Metallbehälter solche Beschichtungen enthalten (BUWAL 2000a). Auch Wasserreservoirs aus Beton oder Schwimmbäder sind bis in die 1970er Jahre mit Chlorkautschuk ausgeschlagen oder mit PCB-haltigen Farben gestrichen worden (BUWAL 2000a). Es sind bisher keine Untersuchungen von Wasserproben veröffentlicht, die mit Chlorkautschuk in Kontakt gekommen sind.

5.1.6 Exposition von Nutztieren über die Atmung

Die PCB-Gehalte in der Atmosphäre führen zu keiner nennenswerten direkten Exposition. In PCB-kontaminierten Gebäuden (über Fugenmassen, Farbanstriche oder Deckenplatten) können hohe PCB-Innenraum-Konzentrationen erreicht werden (bis etwa 10.000 ng/m³) die für Menschen in diesen Gebäuden eine relevante Exposition darstellen (Meyer et al. 2013). Für den Sonderfall von PCB-kontaminierten Ställen (z.B. offene Anwendungen von Farben oder Bodenbeläge) könnte analog der Luftpfad eine gewisse Rolle spielen. In einer ersten Studie in einem Stall mit PCB-haltiger Wandfarbe (6% und 1% PCB), in dem das Fleisch von Rindern über dem EU-Höchstgehalt lag, wurde die Exposition über die Atmung als nicht relevant eingestuft (Zennegg et al. 2014).

5.2 PCDD/F- und PCB-Belastung von Rindern

5.2.1 Rindfleischproduktion in Deutschland

Die Rindfleischproduktion in Deutschland erfolgt über Mastbullen, Mastfärsen, Schlachtkühe und Mastkälber. Das Standardverfahren ist die Mast männlicher Nachkommen der Milchkühe, wobei nur ein geringer Anteil als sogenannte Mastkälber (mit ≈ 5 Monaten) geschlachtet wird. Die eigentliche Rindfleischproduktion erfolgt also über die Mastbullen (Alter zur Schlachtung: 15-18 Monate). Diese Mast von Jungbullen (≈ 90%) bzw. Mastfärsen (< 10%) erfolgt in Deutschland im Standardverfahren einer ausschließlichen Stallhaltung, in der die Versorgung mit Energie und Nährstoffen zu 70 - 80% über die Maissilage und ein eiweißreiches Kraftfutter (< 20%) gesichert wird. Von der Gesamtanzahl der geschlachteten Rinder dürften über 80-90% der Tiere aus der Stallhaltung kommen, wobei hier Maissilage und Grassilage die Fütterung bestimmen. Auch in der Milchkuhhaltung entwickelte sich die ganzjährige Stallhaltung zum Standardverfahren, in reinen Grünland-Regionen wird aber durchaus noch eine Weidehaltung (zumindest tagsüber) praktiziert.

⁶⁷ Das Tränken von Kühen und anderen Nutztieren in der Elbe ist wegen der Kontaminationsgefahr verboten (Landwirtschaftskammer Niedersachsen 2010), des Weiteren sind dort Bracks einzusäumen, um eine Tränkwasseraufnahme aus diesen Senken zu vermeiden.

Die ganztägige Weidehaltung von Rindern (Mutterkühe und ihre Nachzucht) ist die typische Form einer extensiven Grünlandnutzung, d.h. man kombiniert hier eine möglichst lange Weidesaison (Haltung und Fütterung auf der Weide) mit einer eher kürzeren Stallhaltung im Winter (Dezember - April), wobei im Stall dann Grassilage die Grundlage der Versorgung der Mutterkühe darstellt. Die Nachzucht der Mutterkühe wird sowohl „von der Weide“ zur Schlachtung abgegeben (d.h. ohne echte Mast im Stall), als auch nach einer Ausmast im Stall (d.h. bis zum Alter von 6-8 Monaten auf der Weide bei der Mutterkuh, dann Aufstallen zur Mast für 6-8 Monate, am besten auf der Basis von Maissilage (Produkt = Mastbulle/Mastfärse).

Vor diesem Hintergrund ist eine grundsätzlich stark unterschiedliche Exposition der Schlachtkörper von Rindern zu erwarten, sofern die Kontamination (z.B. dl-PCB oder PCDD/F) über das Futter oder den Boden erfolgt (siehe Übersicht in Tabelle 5-6).

In Deutschland gab es zum Stichtag 3. Mai 2014 (Statistisches Bundesamt 2014):

- 154.980 Betriebe mit 12.702.049 Rindern insgesamt
- davon waren 4.311.376 Milchkühe

Das gesamte Rindfleischaufkommen (Bruttoeigenerzeugung, incl. Kalbfleisch) lag 2013 bei gut 1,1 Mio. t (Statistisches Bundesamt 2014).

Zahlen zur Rinderhaltung in extensiver Haltung wurden in Deutschland zuletzt mit der Landwirtschaftszählung 2010 gesondert erfasst (Statistisches Bundesamt 2014). Danach wurden im Jahr 2009 von rund 4.200.200 Milchkühen 1.754.000 Tiere (entspricht 41,7%) in Weidehaltung gehalten. Von den übrigen 8.448.900 Rindern hatten 2.995.700 (entspricht 35,5%) Weidegang.

Der Anteil der extensiv gehaltenen Rinder kann laut BMELV mit 16% bis 34% grob abgeschätzt werden (Bünder 2013). Nach Schätzungen der TiHo Hannover liegt heute der Anteil der extensiv gehaltenen Tiere hier eher im unteren Bereich oder ist noch geringer (Kamphues 2014).

Tabelle 5-6: Rinderhaltungsformen und erwartete PCB und PCDD/F Exposition

Rinderhaltungsformen (Art/Herkunft)	erwartete Exposition
Alte Mutterkühe von der Weide	++
Kälber von der Weide (Areal mit Belastung)	++++++
Kälber von der Weide (Areal mit Hintergrundgehalten)	+++
Junge Mastbullen/-färsen (Fleischrinder) von der Weide (Areal mit Belastung)	++++
Junge Mastbullen/-färsen von der Weide (Areal mit Hintergrundgehalten)	++
Aufgestallte, d.h. im Stall ausgemästete Jungtiere aus der Mutterkuhhaltung	
- Basis Grassilage	++
- Basis Maissilage	+
Jungbullen/Jungfärsen aus der Milchkuhhaltung	
- mit einer Weideperiode	+
- ohne Weide, d.h. Maissilagemast	-
Schlachtkühe aus der Milchkuhhaltung	
- mit Weidegang	(+)
- ohne Weidegang	-

5.2.2 Gemessene PCDD/F- und dl-PCB-Belastungen von extensiv gehaltenen Rindern aus dem Bundesweiten Überwachungsplan (BÜp)

Für Rindfleisch ist ein EU-Höchstgehalt für PCDD/F in Höhe von 2,5 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett, ein EU-Höchstgehalt von 4 pg WHO-TEQ/g Fett für die Summe von PCDD/F und dl-PCB und zusätzlich ein EU-Höchstgehalt für nicht dioxinähnliche PCB (ndl-PCB) von 40 ng/g Fett festgelegt (Europäische Kommission 2011).

Nachdem Untersuchungsergebnisse einzelner Bundesländer darauf schließen ließen, dass es bei Rindfleisch aus extensiver Haltung möglicherweise bundesweit vermehrt zu Überschreitungen insbesondere des EU-Höchstgehalts für die Summe von PCDD/F und dl-PCB kommen kann (Landesbetrieb Hessisches Landeslabor 2010; LANUV Nordrhein-Westfalen 2010), wurde für eine repräsentative Datengrundlage hinsichtlich der Belastung von Rindfleisch aus extensiver Haltung eine breitere Monitoring-Studie der Bundesländer aufgelegt (BVL 2012). Danach liegt das Fleisch von Rindern aus Stallhaltungen in Deutschland deutlich unter den PCDD/F- und PCB-Höchstgehalten (BMELV 2009). Auch alle anderen in die Dioxindatenbank des Bundes und der Länder eingestellten Werte zu Rindfleisch aus der Stallhaltung^{68, 69} lagen unterhalb des TEQ-Höchstgehalts von 4 pg TEQ/g Fett (Maximalwert 3,5 pg TEQ) und hatten einen Medianwert von 0,56 pg TEQ/g Fett (Jud 2013). Somit konzentrierten sich die Untersuchungen auf Rinder aus extensiver Haltung/Produktion.

Die Studie wurde durch einen Beschluss der Agrarministerkonferenz am 30.04.2010 veranlasst und durch die für die Lebensmittelüberwachung zuständigen Länderbehörden im Jahr 2011 als bundesweites Lebensmittel-Überwachungsprojekt zur Feststellung des Gehalts von PCDD/F und dl-PCB in Rindfleisch aus extensiver Haltung durchgeführt. Das Untersuchungsprogramm „Dioxine und dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dl-PCB) in Rindfleisch aus der Mutterkuhhaltung (Weidehaltung)“ wurde im Rahmen der BÜp Studie 2011 durchgeführt. An dem Untersuchungsprogramm haben sich 12 Bundesländer mit insgesamt 220 Proben beteiligt. Die Untersuchungen waren fokussiert auf Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung, da bei dieser Haltungswahl wesentliche Elemente der extensiven Tierhaltung umgesetzt werden. Dabei handelt es sich u. a. um in der Regel lange Weidehaltungszeiten, überwiegender Einsatz betriebseigener Futtermittel und geringere Nutzung anderer Produktionsfaktoren (BVL 2012). Dabei sollte sowohl das Fleisch von Mutterkühen als auch das ihrer Nachkommen untersucht werden.

Um mögliche Belastungseinflüsse zu ermitteln, wurden folgende ergänzende Angaben zu den beprobten Rindern erhoben (BVL 2012):

- Herkunft des Fleisches von Mutterkuh oder von Nachkommen aus der Mutterkuhhaltung
- Alter und Rasse der Rinder
- Dauer der Weidehaltung in Monaten und Absetzalter bei den Nachkommen
- Angaben zur Verwendung zusätzlicher Futtermittel

Die Untersuchung ergab, dass bei 37 von 220 Rindfleischproben (entsprechend 16,8%) eine Überschreitung des nominellen Höchstgehaltes von 4,0 pg WHO₂₀₀₅-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB vorlag (BVL 2012, Tabelle 5-7).

⁶⁸ Die detaillierten Untersuchungen bei den BÜp Herden haben gezeigt, dass es durch PCB-Belastungen im Stall oder Silo in Einzelfällen auch zur Exposition von aufgestallten, d.h. im Stall ausgemästeten Rindern, kommen kann (siehe Kapitel 5.2.7). Eine Zunahme von PCB-Gehalten durch Aufstallung wurde auch in einer Studie in Niedersachsen gefunden (Ungemach 2013; Kamphues et al. 2013).

⁶⁹ In der Vergangenheit wurde bei der Einstellung der Rindfleischdaten in die Dioxindatenbank oft die Haltungswahl nicht angegeben. So sind von den 685 Rindfleischproben, in denen in den Datensätzen Dioxin und dl-PCB TEQ angegeben wurden, nur 283 (41%) einer Haltungswahl zugeordnet (Jud 2013).

Dabei waren nach Berechnungen auf Basis der zum Zeitpunkt der Probenahme gültigen WHO (1998) TEF für die meisten Höchstgehaltsüberschreitungen (97%) allein die dl-PCB verantwortlich (BVL 2012). Bei 2 der Proben wurde gleichzeitig auch der Höchstgehalt für PCDD/F von 2,5 pg PCDD/F-TEQ/g Fett überschritten. Die Auswertung der Untersuchungsergebnisse auf der Grundlage der aktuell gültigen WHO (2005) TEF und des aktuell gültigen EU-Höchstgehalts in Höhe von 4 pg WHO-TEQ/g Fett ergab zwar keine Änderung hinsichtlich der Anzahl der festgestellten Höchstgehaltüberschreitungen⁷⁰ (Abbildung 5-1). Jedoch waren für die EU-Höchstgehaltsüberschreitungen in den 37 Fällen nur bei 17 Fleischproben allein die dl-PCB und bei 20 Proben die Summe von PCDD/F und dl-PCB verantwortlich. Die getrennte Auswertung der Daten für Rindfleisch von Mutterkühen und für Nachkommen aus Mutterkuhhaltung zeigte, dass das Muskelfleisch von Mutterkühen eine deutlich geringere Belastung aufwies als das der Nachkommen. Während das Muskelfleisch der Mutterkühe (52 Proben) in keinem einzigen Fall eine Überschreitung der Höchstgehalte aufzeigte, überschritten 36 der 145 Rindfleischproben von Nachkommen (entsprechend 25%) den Summenhöchstgehalt für PCDD/F und dl-PCB (BVL 2012). Insgesamt überschritten aber nur ca. 21 Rindfleischproben (14%) analytisch gesichert den EU-Höchstgehalt und nur 2 Proben lagen mehr als 100% über dem Höchstgehalt (Abbildung 5-1).

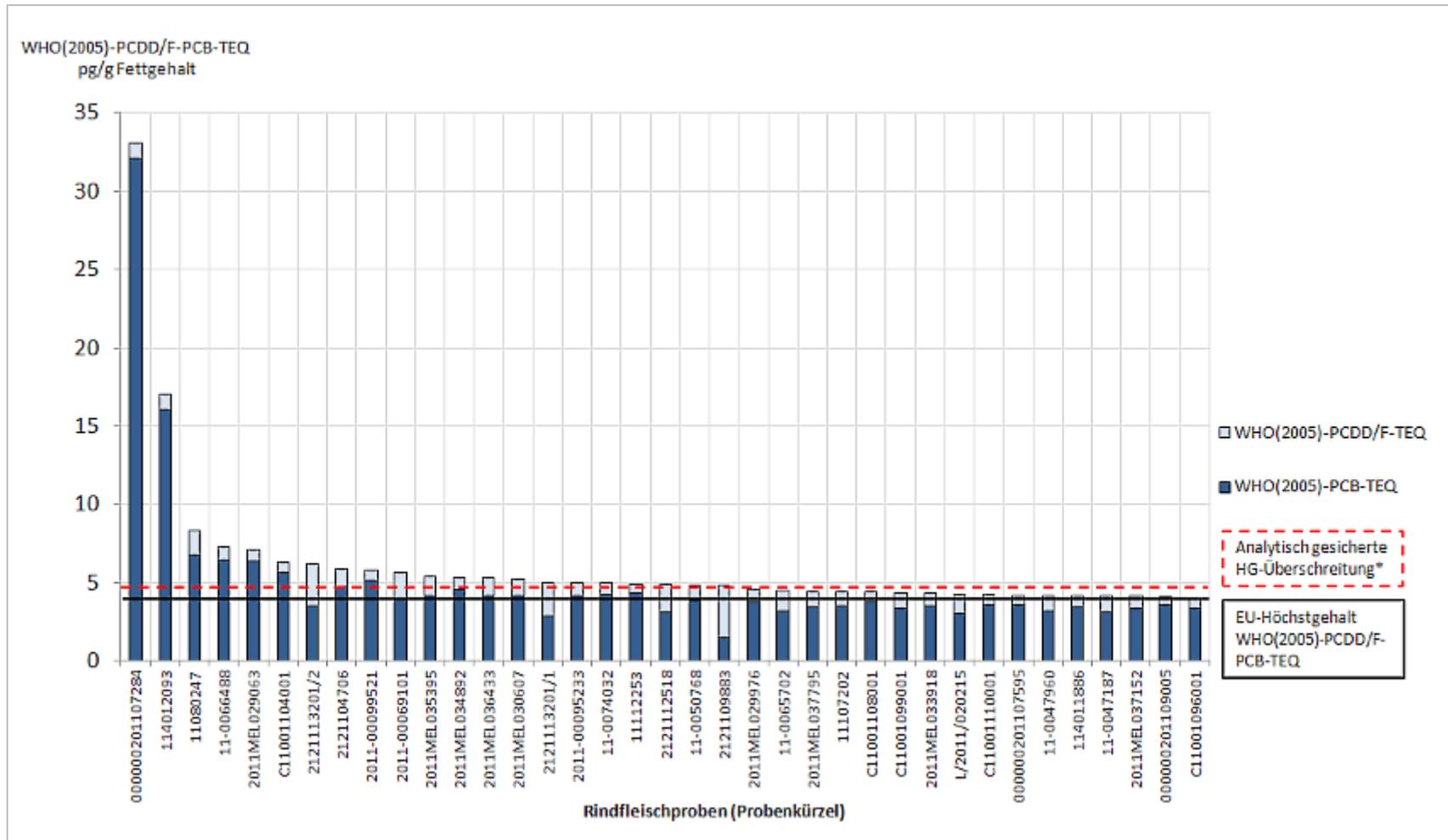
Die PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte des Muskelfleisches der Mutterkühe scheinen aufgrund der Laktationsphasen nicht über ein bestimmtes Belastungsniveau zu steigen, da vom Tier aufgenommene PCDD/F und dl-PCB kontinuierlich mit dem Milchfett wieder ausgeschieden werden (BVL 2012) (siehe Carry-Over-Berechnung unter 3.1.6). Auf stärker belasteten und von Mutterkühen beweideten Arealen wie der Elbaue oder wie in einer belasteten Herde der BÜp-Studie in Baden-Württemberg kann jedoch auch das Fleisch der Mutterkühe über den EU-Höchstgehalten liegen (Schulz 2005; Wahl et al. 2013a; Abbildung 5-6).

Die aggregierten Ergebnisse aller Rindfleischproben und zusätzlich die Ergebnisse differenziert nach Proben von Mutterkühen und von Nachkommen⁷¹ aus Mutterkuhhaltung sind in Tabelle 5-7 dargestellt (BVL 2012).

⁷⁰ Aufgrund der Verwendung der TEF 2005 sank insgesamt der TEQ-Gehalt der Rindfleischproben, jedoch wurde dies durch die gleichzeitige Absenkung des EU-Höchstgehaltes kompensiert.

⁷¹ 23 Rindfleischproben konnten keiner Kategorie zugeordnet werden (BVL 2012).

Dioxin/PCB - Schnittstelle Umwelt-Lebensmittel



* Die analytische Unsicherheit beträgt ca. 20%. Quelle: Daten aus Dioxindatenbank

Abbildung 5-1: Rindfleischproben aus der BÜp-Studie mit Überschreitungen des nominellen EU-Höchstgehalts

Der für die Rindfleischproben aus einer Mutterkuhhaltung festgestellte Medianwert für dl-PCB (bezogen auf WHO(2005)) von 1,80 pg dl-PCB-TEQ/g Fett liegt über dem aktualisierten erhöhten Auslösewert von 1,75 pg dl-PCB-TEQ/g Fett (BVL 2012) (Tabelle 5-7). Der alte Auslösewert von 1 pg TEQ/g Fett wäre für dl-PCB in 188 Proben (85%) und für PCDD/F in 11 Proben überschritten gewesen.

Die Klärung der Quellen dieser Belastung sowie der Frage des Zusammenhangs von PCDD/F- und dl-PCB-Umweltbelastungen und einer Belastung von Nutztieren war ein Anlass für das F&E-Vorhaben⁷², in dessen Rahmen dieser Bericht erstellt wurde.

Tabelle 5-7: Überschreitungen der Auslösewerte und Höchstgehalte in Muskelfleisch von Rindern aus Mutterkuhhaltung

	n ^a	Median	90. Perzentil	95. Perzentil	Maximum	AL ^b	n > AL	HG ^c	n > HG
Rindfleisch, alle									
WHO-PCDD/F-TEQ	220	0,57	1,04	1,25	3,26	1,75	5	2,5	2
WHO-PCB-TEQ	220	1,80	3,56	4,24	32,12	1,75	118		
WHO-PCDD/F-PCB-TEQ	220	2,45	4,53	5,41	33,06			4,0	37
Rindfleisch, nur Mutterkühe									
WHO-PCDD/F-TEQ	52	0,47	0,77	0,98	1,07	1,75	0	2,5	0
WHO-PCB-TEQ	52	1,61	2,48	2,61	2,90	1,75	20		
WHO-PCDD/F-PCB-TEQ	52	2,03	3,06	3,34	3,40			4,0	0
Rindfleisch, nur Nachkommen									
WHO-PCDD/F-TEQ	145	0,64	1,12	1,30	3,26	1,75	5	2,5	2
WHO-PCB-TEQ	145	2,06	3,99	4,68	32,12	1,75	89		
WHO-PCDD/F-PCB-TEQ	145	2,82	4,97	5,84	33,06			4,0	36

n^a – Anzahl der untersuchten Proben;

AL^b – Auslösewert gemäß Empfehlung der Kommission 2011/516/EU in pg/g Fett;

n > AL – Anzahl der Proben, für die das Ergebnis größer ist als der AL; für PCDD/F gilt zusätzlich: gleich bzw. kleiner als HG;

HG^c – Höchstgehalt für PCDD/F und für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB gemäß Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 in pg/g Fett.
Quelle: BVL (2012)

Aus den BÜp-Daten war ein Zusammenhang zwischen der Belastungshöhe und Schlachalter bei den Nachkommen nicht erkennbar (Abbildung 5-2). Eine geringfügig höhere Belastung sehr jung geschlachteter Tiere (3 - 10 Monate) lässt sich aber auch aus den BÜp-Daten ableiten (BVL 2012). Bei einem Vergleich von Rindern innerhalb einer Herde zeigte sich, dass die Gehalte der Jungrinder während der Versorgung über die Muttermilch zunehmen und nach dem Absetzen (mit ca. 8 bis 10 Monaten) dann abnehmen (Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8).

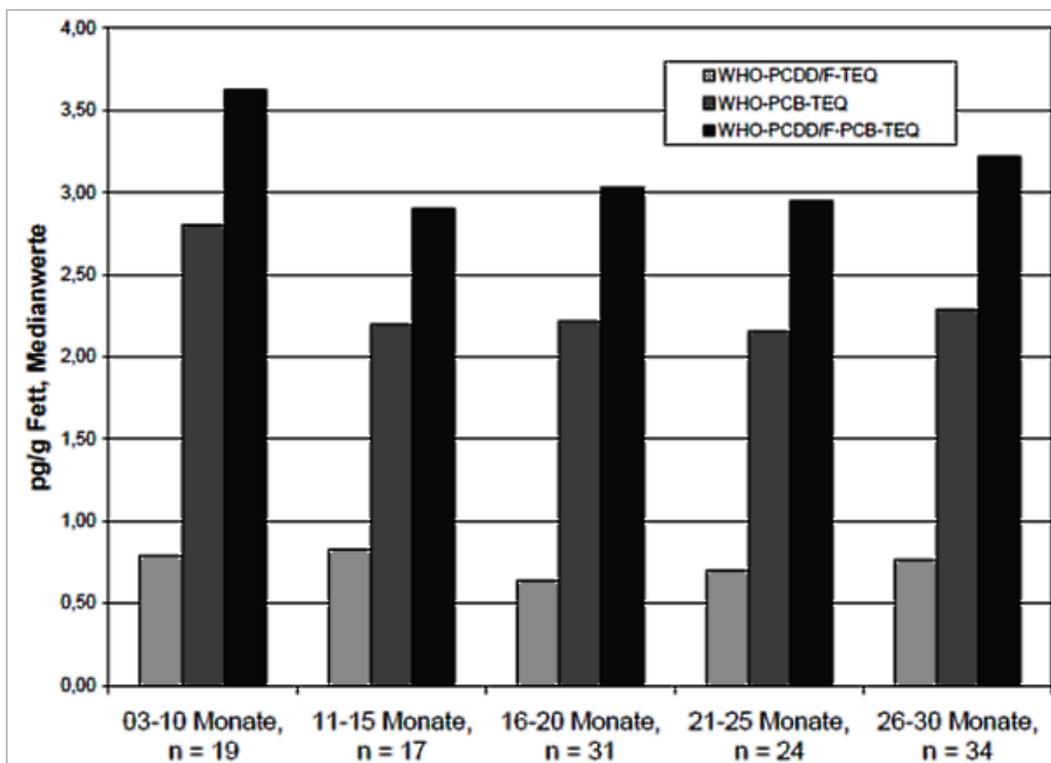
Eine signifikante Abweichung der PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte im Muskelfleisch der drei meist beprobten Rassen (Angus (n = 15), Limousin (n = 22) und Galloway (n = 25)) zu den Medianwerten der Gehalte aller Proben war nicht festzustellen (BVL 2012).

⁷² „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“ FKZ 3712 65 407/01.

Die Auswertungen hinsichtlich der Angaben zu den zusätzlich eingesetzten Futtermitteln erwiesen sich aufgrund der Vielfalt der eingesetzten Futtermittel, der Mehrfachnennungen und der geringen Fallzahlen als wenig aussagekräftig (BVL 2012).

Die Schlussfolgerungen der Ergebnisse des BÜp waren (BVL 2012):

- Die Ergebnisse des Programms zeigen, dass das hier behandelte Thema im Rahmen der amtlichen Kontrolle verstärkt berücksichtigt werden sollte.
- Ein Aufgreifen dieses Themas in einem späteren, ggf. angepassten Programm sollte in Erwägung gezogen werden.
- Handlungsempfehlungen und Beratung zum Weide- und Fütterungsmanagement für Betriebe mit extensiver Rinderhaltung sollten bundesweit auf Basis der BMU-Broschüre: „PCDD/F und PCB-Einträge in Lebensmitteln vermeiden – ein Leitfaden für Geflügel-, Rinder-, Schaf und Schweinehalter“ (BMU 2011) hinsichtlich PCB weiterentwickelt und verstärkt eingesetzt werden.



WHO-Toxizitätsäquivalente für PCDD/F, dl-PCB und die Summe aus PCDD/F und dl-PCB für Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung in Abhängigkeit vom Schlachtager (Medianwerte in pg/g Fett, TEF 1998). Quelle: BVL (2012)

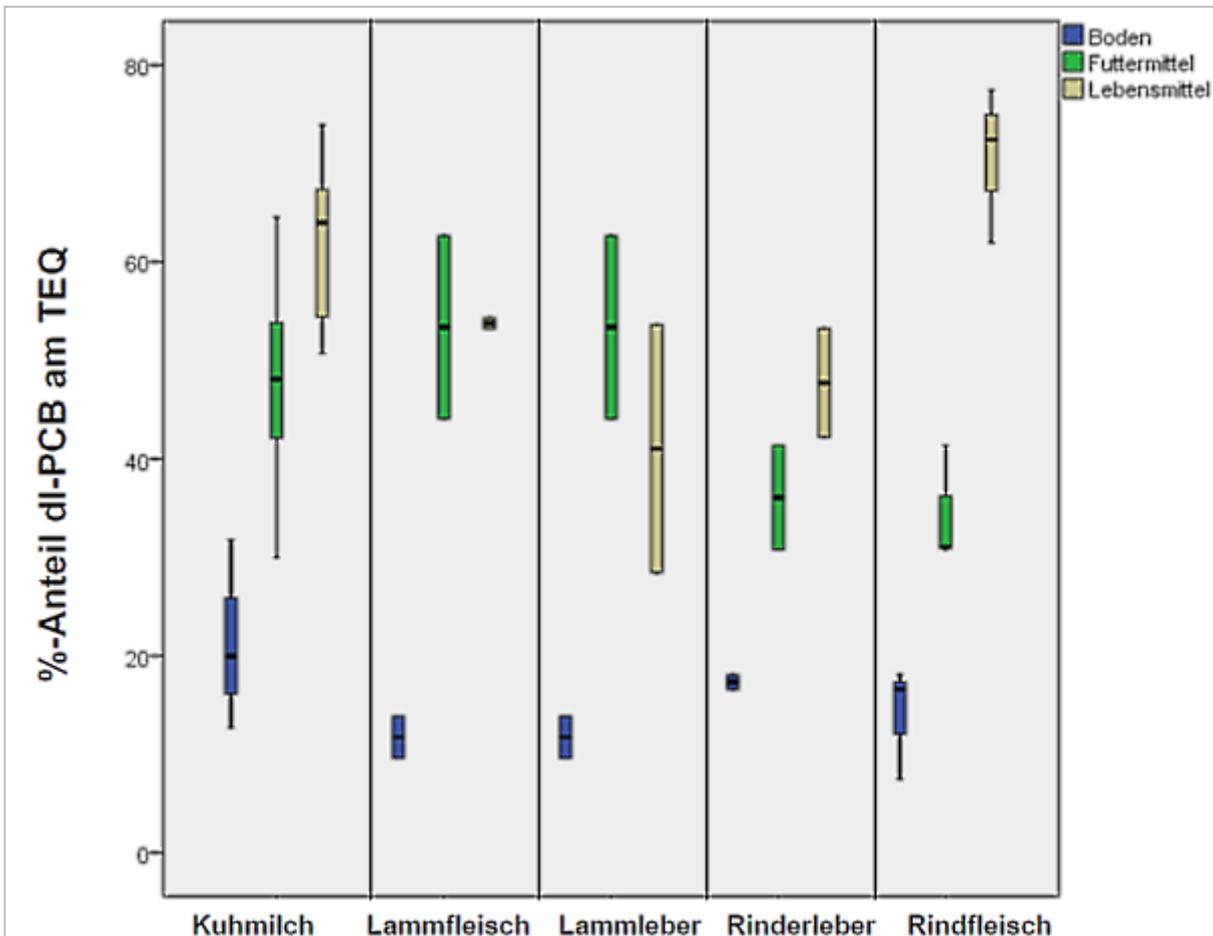
Abbildung 5-2: TEQ-Belastung von Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung in Abhängigkeit vom Schlachtager

5.2.3 Anreicherung von dl-PCB im Rindfleisch im Vergleich zu PCDD/F

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, werden PCDD/F und dl-PCB vom Rind primär über das Futter und in extensiver Haltung zum Teil über den Boden aufgenommen. Die Aufnahme von PCDD/F und dl-PCB über die Atmung, das Tränkwasser und die Haut werden als gering eingeschätzt.

Untersuchungen zeigen, dass dl-PCB bei gleichen Boden- bzw. Futter-Gehalten deutlich stärker im Fleisch angereichert werden als PCDD/F (Abbildung 5-3) (Hembrock-Heger et al. 2013; Kamphues et al. 2013). Details zur genauen Anreicherung und Verteilung von (dl)-PCB im Rind sind bisher nicht untersucht und müssen durch Forschung noch erarbeitet werden (Forschungsbedarf; Anhang 2).

Die starke Anreicherung der dl-PCB im Fleisch bedeutet, dass kritische TEQ-Gehalte in Futter und Böden, die zu Höchstgehaltsüberschreitungen im Fleisch führen, für dl-PCB deutlich niedriger liegen als für PCDD/F. Somit muss in besonderem Maß auf den PCB-Eintrag und speziell auf die dl-PCB-Gehalte in Futter und Böden geachtet werden. Wegen der stärkeren Akkumulation von dl-PCB in Rindfleisch sollten bodenbezogene Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Pflanze-Tier für PCDD/F und dl-PCB getrennt abgeleitet werden.



Quelle: Hembrock-Heger et al. (2013)

Abbildung 5-3: Zunahme des prozentualen Anteils der dl-PCB am Gesamt-TEQ in der Wirkungskette „Boden – Futterpflanze – Lebensmittel“

5.2.4 Gründe für erhöhte dl-PCB-Gehalte in Rindfleisch aus der Mutterkuhhaltung

Extensiv gehaltene Fleischrinder, insbesondere aus Mutterkuhhaltungen, zeichnen sich durch eine stärkere Grünlandnutzung aus. Sie leben vorwiegend im Freien und sind einem anderen Fütterungsregime (Beweidung mit teilweiser Aufnahme von Boden) ausgesetzt als Mastrinder aus intensiver Stallhaltung. Mastrinder in Stallhaltung erhalten überwiegend Maissilage und Kraffutter (z.B. Sojaschrot), denen in der Regel weniger Bodenpartikel anhaften und die weniger der atmosphärischen Deposition ausgesetzt sind. Deshalb sind sie insgesamt niedriger belastet. Der Medianwert von 207 Futtermittelproben in der nationalen Studie lag bei 0,017 ng PCB-TEQ/kg TM (BMELV 2009). Dabei waren die Mischfuttermittelproben (z.B. mit Sojaschrot) deutlich geringer mit PCB belastet (Median 0,007 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM) als die Rau- und Saffutterproben (0,06 WHO-PCB-TEQ/kg TM) (BMELV 2009). Dabei ist der dl-PCB-Gehalt im Aufwuchs von der atmosphärischen Deposition an den jeweiligen Standorten abhängig. Zum

Beispiel liegen in Baden-Württemberg im ländlichen Raum die Mediane der dl-PCB im Aufwuchs bei 0,07 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM (vergleichbar mit dem Mediangehalt der BMELV Studie), während die Gehalte im Verdichtungsraum im Mittel bei 0,13 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM lagen (CVUA Freiburg 2014; Tabelle 5-9).

Die wichtigsten Ursachen für die Belastung von Rindfleisch extensiv gehaltener Fleischrinder, die in diesem Kapitel dann weiter ausgeführt und belegt werden, sind folgende:

- Ein dl-PCB-Eintrag erfolgt bei extensiver Haltung nicht nur über das Futter (das zum großen Teil aus Aufwuchs besteht, der durch atmosphärische Deposition belastet wird), sondern auch über dem Futter anhaftenden und zusätzlich beim Grasen aufgenommenen Boden (siehe Abschnitt 5.2.5).
- Sowohl lokale als auch regionale Punktquellen können die Primärquelle für eine Exposition von Herden sein, aber auch erhöhte dl-PCB-Konzentrationen im Boden durch historische Einträge (siehe Abschnitt 5.2.7).
- In der Mutterkuhhaltung nimmt das Kalb, insbesondere in den ersten Lebensmonaten, erhebliche Mengen an dl-PCB über die Muttermilch auf. Die Nachkommen (Kalb bzw. Fleischrind) können die dl-PCB-Körperlast nicht über die Abgabe von Milch eliminieren. Daher werden im Fleisch dieser Nachkommen höhere PCB-Gehalte gefunden, als im Fleisch der Mutterkühe (siehe Abschnitt 5.2.5.1).

Fazit

Die extensive Mutterkuhhaltung erfordert wegen der besonderen Expositions- und Akkumulationssituation im besonderen Maße dl-PCB-Gehalte in Futter und Boden auf einem niedrigen Niveau. Rinderhaltungsformen und die jeweilige potenzielle PCB und PCDD/F-Exposition sind in Tabelle 5-6 zusammengestellt.

5.2.5 Kritische PCDD/F und PCB-Gehalte in Futtermitteln und Böden für Rinder

Um die Relevanz von PCB- und PCDD/F-Kontaminationen von Futter, Böden und anderen Expositionspfaden beurteilen zu können, müssen kritische Gehalte für Boden und Futtermittel bestimmt werden, die bei Aufnahme durch das Rind zu einer Überschreitung der PCDD/F-PCB-Höchstgehalte im Lebensmittel führen. Dabei muss zwischen Milchkühen, Fleischrindern und Kälbern unterschieden werden, da diese sich in der Fütterung sowie in der Elimination von PCB und PCDD/F über die Milch unterscheiden. Auch die stärkere Anreicherung von dl-PCB im Fleisch erfordert eine getrennte Betrachtung der dl-PCB- und PCDD/F-Akkumulation für Milch und Fleisch. Dafür muss im ersten Schritt die kritische tägliche Gesamtaufnahme berechnet bzw. abgeleitet werden, die bei längerfristiger Aufnahme zu einer Überschreitung der Höchstgehalte führen kann.

5.2.5.1 Abschätzung für Fleischrinder und deren Nachkommen aus Mutterkuhhaltung

Berechnungen und Carry-Over-Betrachtungen für das Fleischrind (Carry-Over von 50%; $t_{1/2}$ ca. 200 Tage) zeigen, dass der EU-Höchstgehalt für die Summe von PCDD/F und dl-PCB im Fleisch in Höhe von 4 pg WHO-TEQ/g Fett erreicht wird, wenn das Tier täglich insgesamt etwa 2 ng WHO-PCB-TEQ über alle Quellen aufnimmt (Hoogenboom 2013).

Futter: Bei einer moderaten Aufnahme von 10 kg Futter Trockenmasse (TM) am Tag (Hembrock-Heger et al. 2013) würde dieser Wert bei einem Gehalt von 0,2 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM im Futter (ohne Bodenanteil) schon erreicht werden (Abbildung 5-4). Dies würde der zwei- bis dreifachen Belastung von Aufwuchs aus ländlichen Gebieten entsprechen (Tabelle 5-9). Der aktuelle EU-Höchstgehalt für pflanzliches Futter für die Summe PCDD/F und dl-PCB liegt jedoch

bei 1,25 ng TEQ/kg 88% TM (Europäische Kommission 2012). Der EU-Höchstgehalt für die Summe von PCDD/F und dl-PCB (WHO-TEQ) in Fleisch kann daher schon bei Aufnahme von Futter, das durchschnittlich nur ca. 20% des EU-Höchstgehalts ausschöpft, überschritten werden.

Boden: Beim Grasens wird auch immer Boden mit aufgenommen. Der aufgenommene Anteil der Bodenpartikel hängt vom Zustand der Weide, von der Besatzdichte sowie dem Weideverhalten des Rindes ab und kann 1 bis 10% des aufgenommenen Futters betragen (BMU 2013). Bei einer eher mäßigen Aufnahme von 3% Boden und einem moderaten dl-PCB-Gehalt im Aufwuchs von 0,1 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM, wie er selbst in ländlichen Gebieten bei niedrigen Siedlungsdichten im Aufwuchs gefunden werden kann, wäre ein dl-PCB-Gehalt von 3,3 ng PCB-TEQ/kg TM im Boden ausreichend, die oben genannte tägliche Zufuhr von 2 ng dl-PCB PCB-TEQ zu erreichen (Abbildung 5-4). Bei einer Bodenaufnahme von 6% verringern sich die kritischen Bodengehalte entsprechend (Abbildung 5-5). Im Rahmen der Klimaerwärmung (UBA 2013) und längeren Dürreperioden als auch der Zunahme von Starkregenereignissen ist zu erwarten, dass in Zukunft die durchschnittliche Menge an Bodenaufnahme steigen wird. Damit werden auch die PCB- und PCDD/F-Belastungen im Boden in Zukunft wichtiger werden.

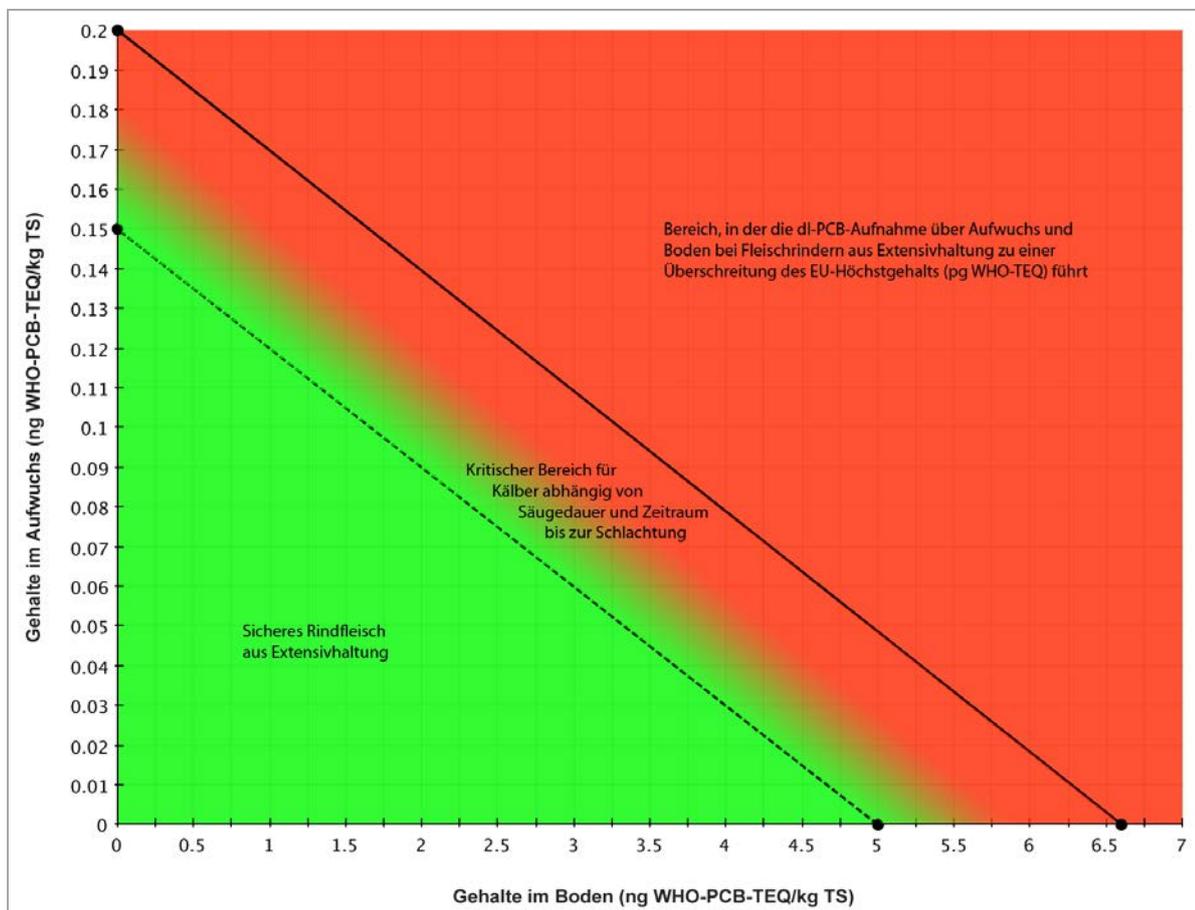


Abbildung 5-4: PCB-TEQ-Gehalte in Aufwuchs und Boden, die bei Rindfleisch aus extensiver Haltung zur Höchstgehaltsüberschreitung führen (3% Bodenanteil im Futter)⁷³

⁷³ Basierend auf der kritischen WHO-PCB-TEQ Gesamtaufnahme von Fleischrindern (2 ng WHO-PCB-TEQ) (Hoogenboom 2013) und moderater Menge an Aufwuchs (10 kg/Tag) und Boden (unvermeidlicher Verschmutzungsgrad 3% Boden). Die vorgeschlagenen Grenzgehalte müssen experimentell untersucht und abgesichert werden (Forschungsbedarf; Anhang 2).

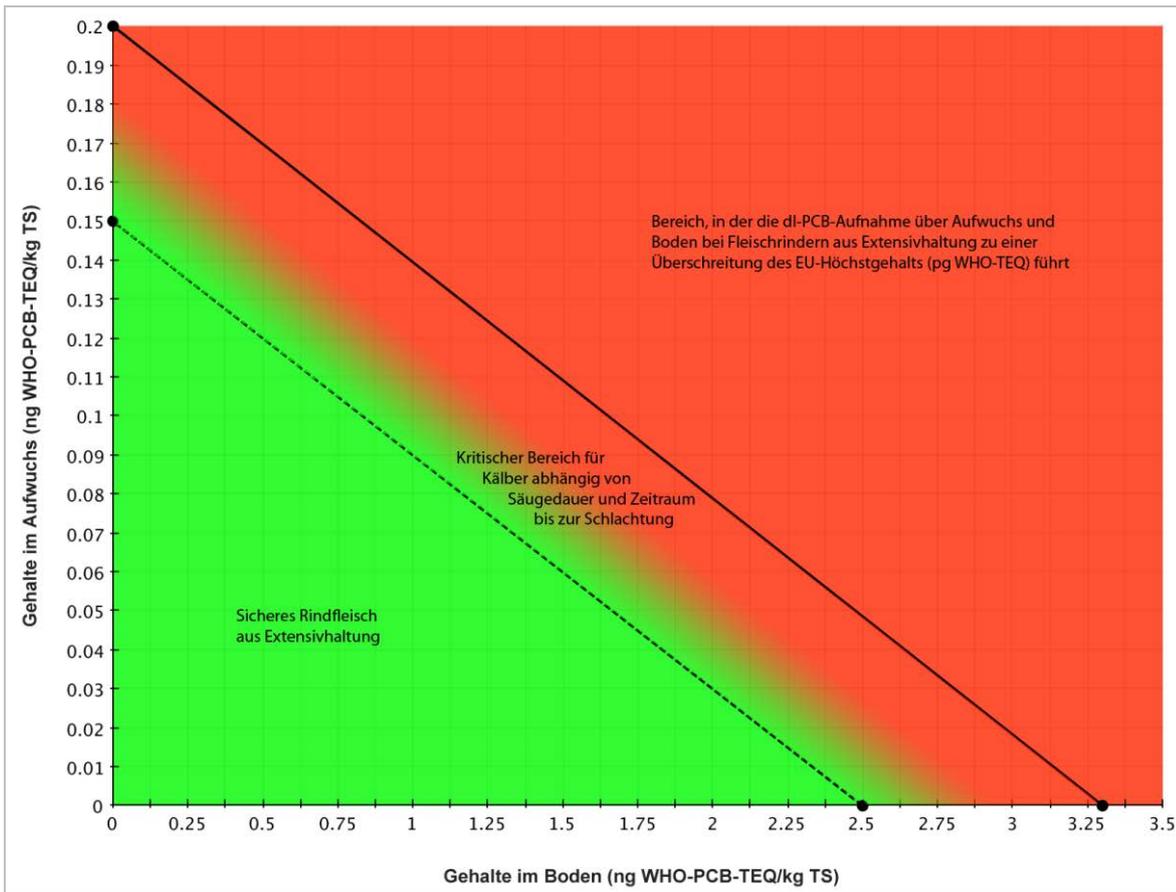


Abbildung 5-5: PCB-TEQ-Gehalte in Aufwuchs und Boden, die bei Rindfleisch aus extensiver Haltung zur Höchstgehaltsüberschreitung führen (6% Bodenanteil im Futter)⁷⁴

Abschätzung für Kälber aus der Mutterkuhhaltung

Wie oben erwähnt sind die dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte im Fleisch von Mutterkühen innerhalb einer Herde niedriger als die dl-PCB und PCDD/F-Gehalte in Kälbern/Fleischrindern (Abbildung 5-6; Abbildung 5-7), da dl-PCB und PCDD/F über die Milch eliminiert werden. Dabei werden PCB und PCDD/F von der Mutterkuh zum Kalb transferiert. Bei der Mutterkuhhaltung nimmt somit das Kalb, insbesondere in den ersten Lebensmonaten, vermehrt dl-PCB über die Muttermilch auf. Die Nachkommen (Kalb bzw. Fleischrind) können die dl-PCB-Körperlast nicht über die Abgabe von Milch eliminieren. Daher werden im Fleisch von Nachkommen höhere PCB-Gehalte gefunden, als im Fleisch der Mutterkühe. Die Belastung der Nachkommen kann dabei um einen Faktor von ca. 4 höher sein als die Gehalte in der Mutterkuh (Abbildung 5-6; Wahl et al. 2013a).

Die Höhe der Belastung im Fleisch der Kälber hängt hier außer von der Aufnahme von dl-PCB- und PCDD/F-Belastung durch die Milch auch von der Länge der Säugezeit ab. Auch die Länge des Zeitraums vom Absetzen bis zur Schlachtung spielt eine wichtige Rolle in diesem Prozess. Innerhalb einer betroffenen Herde, in denen mehr als 20 Einzelproben gemessen wurden, wiesen die jungen Rinder unter 12 Monaten die höchsten TEQ-Gehalte auf. Weiterhin wurden

⁷⁴ Basierend auf der kritischen WHO-PCB-TEQ Gesamtaufnahme von Fleischrindern (2 ng WHO-PCB-TEQ) (Hoogenboom 2013) und moderater Menge an Aufwuchs (10 kg/Tag) und Boden (unvermeidlicher Verschmutzungsgrad 6% Boden). Die vorgeschlagenen Grenzgehalte müssen experimentell untersucht und abgesichert werden (Forschungsbedarf; Anhang 2).

bei ihnen fast doppelt so hohe Gehalte festgestellt als bei Rindern im Alter von 13 bis 24 Monaten, die schon mehrere Monate abgesetzt waren (Abbildung 5-7; Wahl et al. 2013a). Dies zeigt, dass die Aufnahme von dl-PCB über die Milch einen starken Einfluss auf die Gehalte im Fleisch der Jungtiere hat. Der transplazentar erfolgte Transfer während der Tragezeit wird für die Gesamtexpositions Betrachtung aufgrund des insgesamt geringen Gewichts bzw. der Fettmenge des Kalbes bei Geburt als nicht relevant eingestuft.

Die verstärkte Akkumulation von dl-PCB über die Milch der Mutterkuh hat zur Folge, dass für die Zeit des Säugens die Gehalte im Fleisch des Kalbes sehr wahrscheinlich schon bei Futtergehalten unter 0,2 ng TEQ/kg TM⁷⁵ zu Höchstgehaltsüberschreitung im Kalbfleisch führen (Abbildung 5-4). Die hier abgeleiteten kritischen Gehalte müssen noch experimentell bestätigt werden.

Die detaillierte Auswertung der Gehalte in der Herde nach dem Alter zeigt aber auch, dass sich die dl-PCB Gehalte im Fleisch des Jungrindes nach Absetzen von der Mutterkuh auf demselben Gelände um bis zu mehr als 50% reduzieren (Abbildung 5-7). Ob und wie schnell hier eine Abnahme erfolgt, wird jedoch von der Kontaminationssituation des Aufwuchses und des Bodens abhängen und sollte in Forschungsstudien untersucht werden (Anhang 2).

Auch Rinder aus einer Herde mit Höchstgehaltsüberschreitung, die zufällig in einem anderen Stall mit niedrig belastetem Futter ausgemästet wurden, hatten TEQ-Gehalte im Fleisch, die deutlich unter dem EU-Höchstgehalt lagen (Wahl et al. 2013a). Dies zeigt, dass bei dl-PCB belasteten Arealen durch Weidemanagementstrategien schon Lösungsansätze bestehen, wie z.B. Ausmästen im Stall oder ein Weidegang in einem nur gering belastetem Areal oder die Zufütterung mit niedrig belastetem Futter. Dies wurde für PCDD/F-belastete Weideflächen durch niedersächsische Studien an Elbauen gezeigt (Gude 2008, Kamphues et al. 2011) bzw. ist zum Teil in der BMU Broschüre empfohlen (BMU 2013). Jedoch wurde in diesen Studien auch festgestellt, dass bei Fütterung in einem mäßig mit dl-PCB belasteten Stall die Ausmästung im Stall zu einer PCB-Zunahme im Fleisch führen kann (Ungemach 2013).

Fazit

Ein dl-PCB Gehalt im Aufwuchs (ohne Bodenanteil) von ca. 0,2 ng WHO-PCB-TEQ/kg, der deutlich unterhalb des EU-Futterhöchstgehaltes für die Summe von PCDD/F und dl-PCB (1,25 ng WHO-TEQ/kg) liegt, kann beim Fleischrind aus der Mutterkuhhaltung zu Überschreitungen des EU-Höchstgehaltes für Rindfleisch von 4 pg WHO-TEQ/g Fett führen (Abbildung 5-4). Für Kälber können über die Muttermilch auch geringere dl-PCB Gehalte im Aufwuchs zu Überschreitungen des EU-Höchstgehaltes im Fleisch führen (Abbildung 5-4).

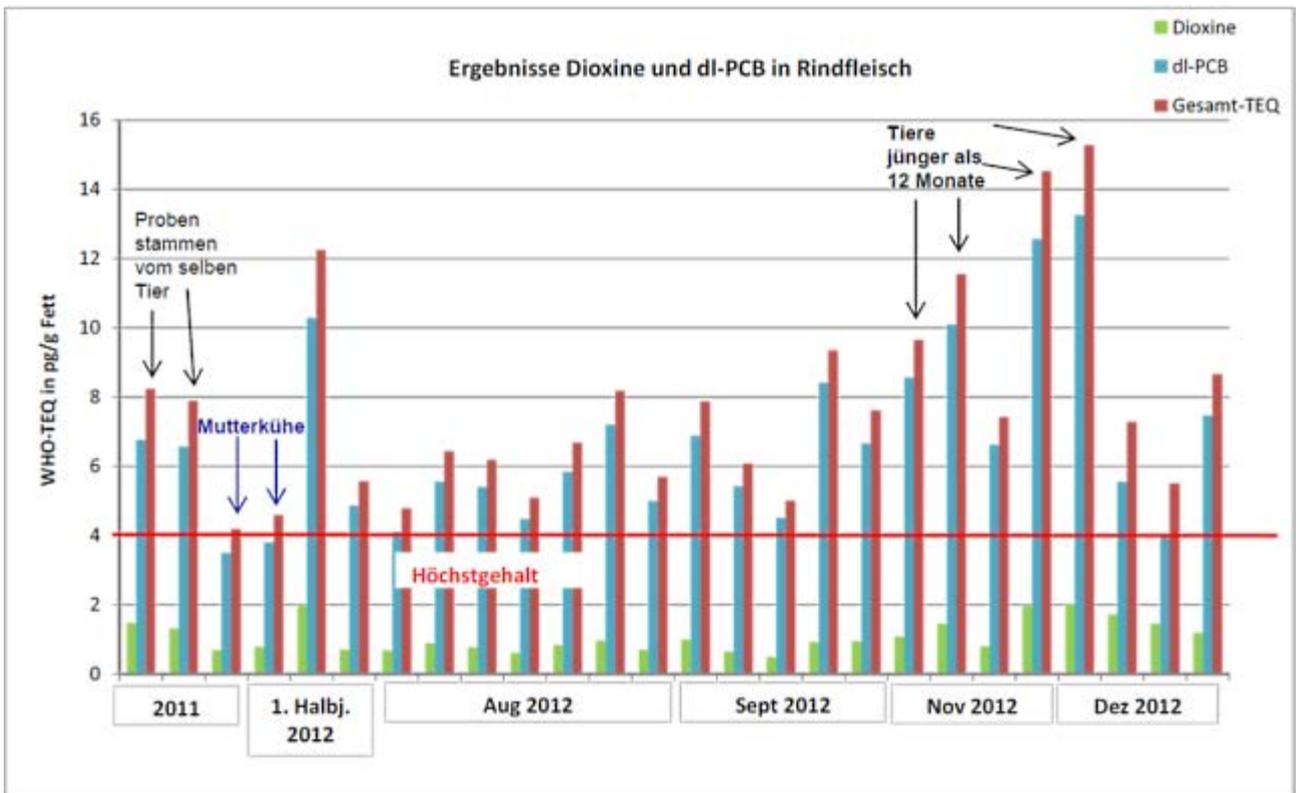
Böden mit leicht erhöhten dl-PCB Gehalten von ca. 1,75 ng PCB-TEQ/kg TM können in Kombination mit einem dl-PCB Gehalt im Aufwuchs von ca. 0,15 ng PCB-TEQ/kg TM zu einer Überschreitung des EU-Höchstgehaltes im Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung führen (Abbildung 5-4). Wegen der stärkeren Akkumulation von dl-PCB im Vergleich zu PCDD/F in Rindfleisch sollten bodenbezogene Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Pflanze-Tier für PCDD/F und dl-PCB getrennt abgeleitet werden.

Die Mutterkuhhaltung sollte entsprechend der guten landwirtschaftlichen Praxis (BMU 2013) auf Flächen beschränkt werden, die keine erhöhten dl-PCB-Gehalte im Aufwuchs (< 0,15 ng PCB-TEQ/kg TM) und im Boden (< 1,75 ng PCB-TEQ/kg TM) aufweisen (Abbildung 5-4). Für Risikoflächen mit erhöhter Belastung der Böden und/oder des Futters bedarf es einer Unter-

⁷⁵ Bei der Baden-Württembergischen Herde lag der Median des Grasaufwuchses bei 0,15 ng TEQ/kg und die Silage bei 0,22 ng TEQ/kg. Die Mittelwerte der Böden lagen bei 2 ng TEQ/kg TM wobei 5 Teilflächen bis 5 ng TEQ/kg TM lagen. Die Nachkommen unter 12 Monaten hatten Gehalte bis zu 15 ng TEQ/kg Fett (Abbildung 5-6).

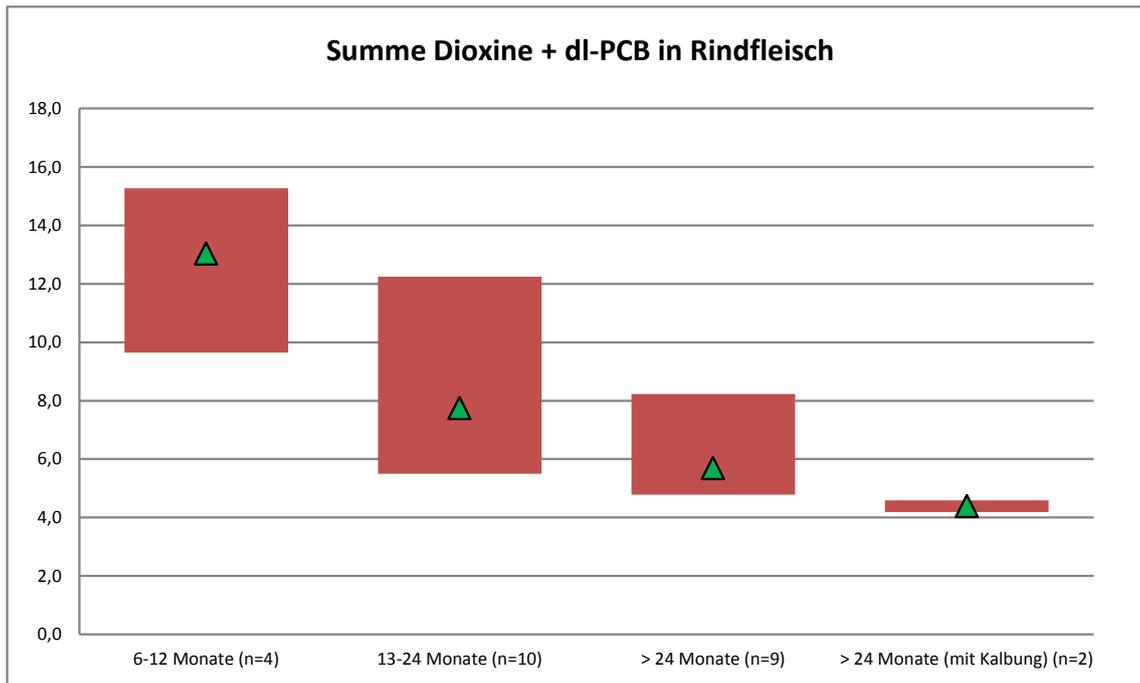
suchung der Einzelsituation. Je nach den Ergebnissen der Einzelfallbetrachtung sollten geeignete Weidemanagementmaßnahmen getroffen werden. Da mit Ausnahme von zwei Rindfleischproben in der BÜp-Studie alle Fleischproben unterhalb von 8 pg TEQ/g Fett TM lagen (Abbildung 5-1) sollten für diesen Großteil der betroffenen Herden Weidemanagementmaßnahmen zu einer Einhaltung der Höchstgehalte führen. Dabei könnte für einen Großteil der Nachkommen aus Mutterkuhhaltung ein späterer Schlachtzeitpunkt schon zu einer relevanten Reduktion der dl-PCB im Fleisch führen (Abbildung 5-7).

Zur Thematik der Akkumulation von dl-PCB in Jungrindern aus der Mutterkuhhaltung und zu kritischen Futtermittelgehalten gibt es Forschungsbedarf. Dies gilt auch für die Auswirkungen der Länge der Säugezeit und der Zeiträume zwischen dem Absetzen und der Schlachtung sowie zu Weidemanagementmaßnahmen (Anhang 2).



Quelle: Wahl et al. (2013a)

Abbildung 5-6: PCB-TEQ- und PCDD/F-TEQ-Gehalte von Rindern einer Mutterkuhhaltung in Baden-Württemberg mit Höchstgehaltsüberschreitung



Quelle: Wahl et al. (2013a)

Abbildung 5-7: TEQ-Gehalte von Rindern einer Herde mit Höchstgehaltsüberschreitung in Abhängigkeit vom Alter

5.2.5.2 Abschätzung der PCDD/F und dl-PCB-Exposition von Milchkühen

Bei Annahme einer üblichen Tagesleistung von 30⁷⁶ Liter Milch (Kamphues 2014) mit einem normalen Fettgehalt von 4% scheidet eine Milchkuh etwa 1,2 kg Fett pro Tag über die Milch aus. Unter Berücksichtigung des Höchstgehaltes für PCDD/F und dl-PCB in der Milch von 5,5 pg TEQ/g Fett bedeutet das eine maximale Gesamtabgabe über die Milch von 6,6 ng TEQ/Tag. Unter „steady state“-Bedingungen (die eine Kuh nach etwa drei Wochen erreicht) beträgt die Carry-Over Rate für die TEQ-relevanten PCDD/F- und dl-PCB-Kongenere in die Milch etwa 40%⁷⁷. Eine Ausscheidung über die Milch von 6,6 ng TEQ/Tag kann damit durch eine Gesamtaufnahme von etwa 16,5 ng TEQ/Tag erreicht werden. Im Durchschnitt frisst eine Milchkuh 15 kg Gras (bezogen auf Trockenmasse, TM). Somit führen Gehalte im Futter von 1,15 ng TEQ/kg Futter (in TM) zu Werten in der Milch, die etwa um den Höchstgehalt für PCDD/F und dl-PCB (5,5 pg TEQ/g Fett) liegen. Für PCDD/F führen schon Gehalte im Futter von 0,5 ng TEQ/kg TM zu einer Belastung der Milch in etwa der Höhe des Grenzwertes (2,5 pg TEQ/g Milchlakt; Hoogenboom 2012).

Beim Grasens wird auch immer Boden mit aufgenommen. Der aufgenommene Anteil der Bodenpartikel hängt, wie bereits erläutert, vom Zustand der Weide, von der Besatzdichte sowie dem Weideverhalten des Rindes ab und kann 1 bis 10% des Futters betragen (BMU 2013). Eine mäßige Aufnahme von 3% Boden⁷⁸ entspricht bei der Milchkuh etwa 450 g Boden. Auf Grünland im schlechteren Zustand und bei 10% Boden in der Grasmenge liegt die Bodenaufnahme

⁷⁶ Hoogenboom verwendet bei der Rechnung 40 l Milch. Im Schnitt erbringt eine Milchkuh aber eher 30 l.

⁷⁷ Es hängt jedoch zum Beispiel von der Matrix ab, wie PCDD/F und PCB gebunden sind. Hier besteht Forschungsbedarf. Auch hängen die COR von den Chlorierungsgraden der PCDD/F ab. Höher chlorierte PCDD/F haben schlechtere COR und eine Kuh kann hier Futter mit einem höheren TEQ aufnehmen, ohne den Grenzwert zu überschreiten. Details sind hierzu nicht untersucht (Forschungsbedarf; Anhang 2).

⁷⁸ Die im Bundesanzeiger (Nr. 161a v. 28/8/99) veröffentlichte Ableitungsmethode für die Prüfwerte des Wirkungspfades Boden-Pflanze-Tier legt einen mittleren unvermeidlichen Verschmutzungsgrad von 3% zugrunde.

bei etwa 1500 g. Der EU-Höchstgehalt für PCDD/F und dl-PCB in Milch würde damit bei Gesamtgehalten von 35 bzw. 10,5 ng PCDD/F-PCB-TEQ/kg Boden erreicht. Für PCDD/F allein wird der EU-Höchstwert bei einem PCDD/F-Gehalt im Boden von 17,25 bzw. 5,25 ng TEQ/kg TM erreicht. Da die TEQ-Aufnahme sowohl über Boden als auch über Aufwuchs erfolgt, liegen kritische Bodengehalte für die Milchproduktion unter diesen berechneten Bodenwerten. Auch ohne jede Weidehaltung ist eine Belastung von Milchkühen möglich, da in der Milchkuhfütterung die Grassilage zu den zwei wichtigsten Grundfuttermitteln zählt. In Grassilageproben ist eine Verunreinigung mit Boden sehr einfach am Rohaschewert zu erkennen. Wenn die Aschewerte 10% der Trockensubstanz überschreiten, ist von einer erheblichen Verunreinigung auszugehen.

Es sollte hier erwähnt werden, dass Schwind & Jira (2012) abgeleitet haben, dass schon bei einem Futtermittelgehalt von 0,1 ng TEQ/kg TM ein Erwachsener bei der Aufnahme von 50 g Milchfett den früheren empfohlenen TDI des Menschen von 1 pg TEQ/kg KG/Tag⁷⁹ ausschöpft.

5.2.6 Einordnung der Konzentration von kritischen Gehalten in Boden und Aufwuchs

5.2.6.1 Vergleich der „kritischen PCDD/F- und PCB-Gehalte“ mit bestehenden rechtlichen Regelungen und Bewertungsmaßstäben

Generell werden zur Beurteilung von Schadstoffgehalten in Böden die Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte der Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV 1999) herangezogen⁸⁰ (siehe Abschnitt 5.1.3.1). Für dl-PCB sind in bodenschutzrechtlichen Regelungen derzeit keinerlei Werte enthalten. Im Rahmen der geplanten Novellierung der BBodSchV wird aber für den Wirkungspfad Boden – Pflanze ein gemeinsamer Prüfwert für die Summe PCDD/F + dl-PCB für Grünland vorgeschlagen. Im aktuellen Entwurf der sogenannten Mantelverordnung beträgt dieser 30 ng WHO(1998)-TEQ/kg TM (BMU 2012)⁸¹. Dieser wäre für die Mutterkuhhaltung etwa um den Faktor 10 zu hoch.

Da für die PCDD/F in der BBodSchV nur Maßnahmenwerte für den Wirkungspfad Boden-Mensch angegeben werden, werden als Bewertungshilfe für Gehalte im Boden von Behörden (und anderen) oft die 1992 von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Dioxine veröffentlichten Bodenrichtwerte herangezogen, die sich auf Grünland- bzw. Acker- und Gartenbaunutzung beziehen (B/L-AG DIOXINE 1992).

Der von der B/L-AG DIOXINE empfohlene Höchstwert von 40 ng I-TEQ/kg TM, bei dem eine bodengebundene Nutztierhaltung unterbleiben soll, ist für die Mutterkuhhaltung auch für die PCDD/F zu hoch. Kritische Gehalte im Fleisch werden hier schon bei Bodengehalten von etwa 7 bis 20 ng TEQ/kg TM erwartet. Für die Milchkuhhaltung wurde eine Ableitung von kritischen Gehalten für den Boden erstellt (Hoogenboom 2012; siehe Abschnitt 5.2.5.2). Der EU-Höchstgehalt in Milch wird für PCDD/F allein bei einer Aufnahme von 3 bzw. 10% Boden bei PCDD/F-Gehalten von 17 bzw. 5,25 ng PCDD/F-TEQ/kg erreicht. Da die TEQ-Aufnahme sowohl über Boden als auch über Aufwuchs erfolgt, liegen kritische Bodengehalte für die Milchproduktion unter diesen berechneten Bodenwerten (Handlungsbedarf; Anhang 2).

⁷⁹ Die EFSA hat einen höheren „tolerable weekly intake“ von 14 pg TEQ/kg KG/Woche festgelegt.

⁸⁰ Weiterhin können Hintergrundwerte bei der Bewertung von Bodenbelastungen hilfreich sein.

⁸¹ Die 30 ng WHO-TEQ/kg TM werden inzwischen vom UBA nicht mehr als geeigneter Prüfwert angesehen.

Der derzeitige Auslösewert⁸² für dl-PCB in Futtermitteln pflanzlichen Ursprungs (z.B. Gras, Heu, Silage) liegt bei 0,35 ng PCB-TEQ/kg 88% TM. Dieser ist für die extensive Mutterkuhhaltung zu hoch. Der PCDD/F-PCB-TEQ Höchstgehalt für Futtermittel (1,25 ng TEQ/kg 88% TM) ist für dl-PCB etwa um einen Faktor von 6 zu hoch (Handlungsbedarf; Anhang 2).

5.2.6.2 Vergleich kritischer Böden und Aufwuchsgehalte mit Hintergrundgehalten

Eine wichtige Frage ist, ob Hintergrundgehalte bzw. die statistischen Kenngrößen von Böden und Aufwuchs zu einer Überschreitung des EU-Höchstgehalts von Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung führen können.

Die statistischen Kenngrößen von PCDD/F und PCB in Böden (Wald und Oberböden von Acker und Grünland) wurden in einem F&E-Projekt in einem deutschlandweiten Monitoring untersucht und zusammengestellt (Tabelle 5-8; Bussian et al. 2013).

Die dl-PCB-Gehalte für Grünland-Oberböden waren auch vom Humusgehalt abhängig und lagen im Median je nach Humusgehalt zwischen 0,17 bis 0,37 ng PCB-TEQ/kg TM (Tabelle 5-8). Ein kleiner Teil der Grünland-Oberböden (insgesamt weniger als 16% der gemessenen Proben) mit Humusgehalten von > 15% und > 30% hatte Mediangehalte von 0,47 und 0,74 PCB-TEQ/kg TM (Tabelle 5-8).

Somit sind Hintergrundbelastungen in Grünland-Oberböden in Deutschland für die Mutterkuhhaltung unbedenklich.

Tabelle 5-8: Vorläufige statistische Kenngrößen für PCDD/F, dl-PCB und PCB6 von Oberböden und Wald (Oberboden/Auflage) in Deutschland

		Acker Oberboden				Grünland Oberboden					Wald		
		Humusgehalte [Ma-%]										OB (0-5cm)	Aufl.
		(jeweils von Klassengrenze der vorherigen Spalte bis < X)											
		< 1	< 2	< 4	< 8	< 4	< 8	< 15	< 30	> 30			
Σ -	n	16	119	215	81	41	79	48	12	18	-	86	
PCDD_F	50. P.	0,5	0,6	0,9	1,1	0,6	1,1	1,3	2,3	3,6	---	16,9	
ng TE 05 / kg	90. P.	2,5	1,3	1,8	2,4	1,9	2,5	5,4	7,3	7,0	---	42,1	
Σ -	n	16	119	215	81	41	79	48	12	18	-	86	
dl-PCB	50. P.	0,10	0,12	0,17	0,23	0,17	0,25	0,37	0,47	0,74	---	8,5	
ng TE 05 / kg	90. P.	0,30	0,22	0,39	0,56	0,37	0,71	0,87	1,13	2,00	---	17,7	
Σ -	n	16	119	215	81	41	79	48	12	18	473	447	
PCB 6	50. P.	0,4	0,7	1,1	1,3	1,1	1,5	1,8	2,8	5,7	2,7	11,7	
μ g / kg	90. P.	1,3	2,8	3,6	6,0	7,5	4,4	13,1	13,5	12,6	9,0	36,8	

Quelle: Bussian et al. (2013)

In Futterproben (Gras, Heu, Silage) aus ländlichen Regionen mit Beobachtungsstationen in Baden-Württembergs liegen die Mediangehalte der dl-PCB (0,06 und 0,07 ng PCB-TEQ/kg TM; Tabelle 5-9) deutlich unter den für Rinder kritischen Futtermittelgehalten (Abbildung 5-4).

⁸² Bei Überschreitung der Auslösewerte sollen gemäß den aktuellen Empfehlungen der EU-Kommission Maßnahmen zur Ermittlung sowohl der Kontaminationsquellen als auch der Ursachen für mögliche Einträge ergriffen werden.

Jedoch genügen diese Gehalte, um den ehemaligen/früheren, bis 2012 für Rindfleisch gültigen EU-Auslösewert von 1 pg TEQ/kg Fett zu erreichen. Diese Hintergrundgehalte von dl-PCB im Aufwuchs können erklären, warum 85% der TEQ-Gehalte im Fleisch der BÜp-Studie (BVL 2012) über dem ehemaligen EU-Auslösewert von 1 pg TEQ/kg Fett lagen.

Die PCB-Gehalte im Aufwuchs nehmen jedoch mit der Besiedlungsdichte zu (Tabelle 5-9). In großen Verdichtungsräumen variiert der Mediangehalt im Aufwuchs um 0,13 ng PCB-TEQ/kg TM. Damit wird für Kälber aus Mutterkuhhaltung die kritische PCB-Aufnahme schon allein durch den Aufwuchs zu 80% ausgeschöpft.

Auch zeigen die PCB-Gehalte an den einzelnen Standorten starke Schwankungen (Tabelle 5-9). Die jeweiligen Maximalgehalte im Aufwuchs von allen Beobachtungsstationen (Tabelle 5-9) liegen über den für Fleischrind kritischen Gehalten (Abbildung 5-4).

Fazit

Die dl-PCB Hintergrundgehalte im Aufwuchs im ländlichen Raum (Tabelle 5-9) liegen im Mittel um einen Faktor von 2 bis 3 unter den kritischen Gehalten für eine Mutterkuhhaltung. Hintergrundgehalte von Grünland-Oberböden (Tabelle 5-8) sind um einen Faktor von ca. 8 unterhalb der kritischen dl-PCB Gehalte für eine extensive Mutterkuhhaltung. Somit bedarf es einer Belastung des Bodens und/oder einer Quelle für die Belastung des Aufwuchses oder einer spezifischen Punktquelle, um für die Mutterkuhhaltung kritische dl-PCB-Gehalte zu erreichen.

Tabelle 5-9: PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Futterproben (Gras, Heu, Silage) aus dem Dioxin-Referenzmessprogramm aus Baden-Württemberg

Aufwuchsproben	PCDD/F (1996-2012)		dl-PCB (2005-2012)	
	Bereich	Median	Bereich	Median
	(ng WHO(2005)-PCDD/F-TEQ/kg 88% TM)		(ng WHO(2005)-PCB-TEQ/kg 88% TM)	
Ländliche Region 1	0,03 - 0,26	0,06	0,05 - 0,18	0,07
Ländliche Region 2	0,02 - 0,31	0,08	0,04 - 0,21	0,06
Verdichtungsansätze	0,03 - 0,33	0,09	0,05 - 0,18	0,10
große Verdichtungsräume	0,03 - 1,04	0,12	0,07 - 0,47	0,13
große Verdichtungsräume	0,02 - 0,42	0,11	0,07 - 0,37	0,13

Quelle: Dioxin-Referenzmessprogramm aus Baden-Württemberg (2005-2012; 111 Proben)

5.2.7 Prioritäre PCDD/F- und PCB-Quellen für die Belastung von Rindfleisch

Quellen von PCDD/F und PCB sind in Kapitel 4.2 und 4.3 zusammengestellt. In diesem Abschnitt werden als prioritär erachtete Quellen für die PCB- und PCDD/F-Exposition von extensiv gehaltenen Rindern zusammengestellt. Dabei werden die im BÜp und anderen untersuchten belasteten Rinderherden - in denen Quellen identifiziert wurden - mit der jeweiligen Quelle erwähnt oder beschrieben. Im Rahmen des F&E-Projektes wurden die 12 im BÜp beprobten Bundesländer (Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Sachsen, Sachsen-Anhalt, Rheinland-Pfalz, Saarland, Schleswig-Holstein, Thüringen) kontaktiert. In mehreren Bundesländern wurden/ werden zusätzlich Untersuchungen zu Quellen der PCDD/F- und PCB-Belastung durchgeführt. Mehrere Bundesländer führten schon vor dem BÜp eigene Untersuchungen zur PCB- und PCDD/F-Belastung von

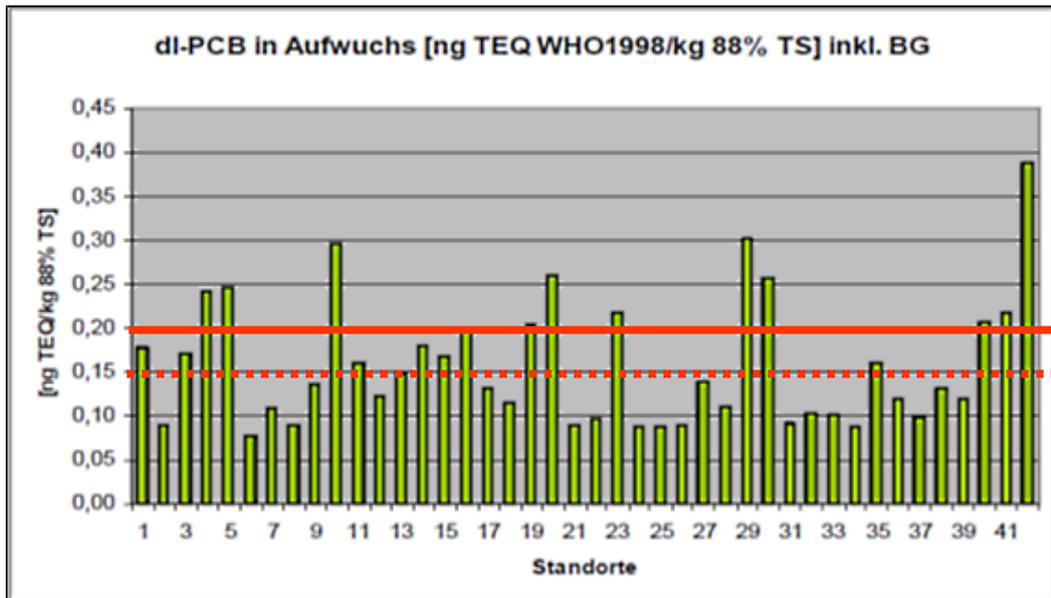
Rinderherden durch (z.B. Landesbetrieb Hessisches Landeslabor 2010; LANUV Nordrhein-Westfalen 2010). Auch die Ergebnisse dieser Studien sind im Folgenden berücksichtigt.

5.2.7.1 Belastung von Aufwuchs durch atmosphärische PCB-Einträge

Der wichtigste Eintrag von dl-PCB in den Aufwuchs ist die atmosphärische Deposition. Laut Stand der Wissenschaft kommt der überwiegende Teil des atmosphärischen PCB-Eintrags aus Primäremissionen und nur ein geringer Teil aus Sekundäremissionen (Böden und Sedimente; Csiszar 2012; Csiszar et al. 2013; Jamshidi et al. 2007). Als Quelle dienen hier primär die ehemals verbauten 20.000 t Fugenmassen und 5.000 t PCB in anderen offenen Anwendungen (vor allem Farbanstriche und Beschichtungen), die zu einem großen Teil noch in Gebäuden und Bauwerken enthalten sind und kontinuierlich PCB emittieren (siehe Anhang 1). Die geschätzte PCB-Emission durch Desorption aus Fugenmassen und anderen Materialien in Gebäuden und Bauwerken von 7 bis 12 t pro Jahr für Deutschland (siehe Kapitel 4.4 und Anhang 1) zeigt, dass diese Quellen für den Großteil der atmosphärischen PCB-Belastung verantwortlich sind.

Für dicht besiedelte oder industriell geprägte Regionen können schon allein durch den atmosphärischen PCB-Eintrag die dl-PCB-Gehalte im Aufwuchs erreicht werden (ca. 0,15 ng PCB-TEQ/kg 88% TM), die für Nachkommen aus Mutterkuhhaltung bei langer Säugezeit zu EU-Höchstgehaltsüberschreitungen im Fleisch führen (Abbildung 5-4, Abbildung 5-5). So wurde in der Studie zu Belastungen von Rindern und Schafen in Überschwemmungsflächen von Nordrhein-Westfalen auch die Belastung im Aufwuchs gemessen. Dieser enthielt im Mittel ca. 0,15 ng PCB-TEQ/kg 88% TM (Abbildung 5-8) und war damit vergleichbar mit den Referenzstandorten in Nordrhein-Westfalen. In den Referenzstandorten des ländlichen Raums in Nordrhein-Westfalen lagen die Gehalte bei 0,13 ng WHO-PCB-TEQ/kg und im Ballungsraum bei 0,17 ng WHO-PCB-TEQ/kg (LANUV Nordrhein-Westfalen 2010). Für eine Kalbfleischproduktion aus Mutterkuhhaltung wird hier der EU-Höchstgehalt schon allein durch die PCB-TEQ Aufnahme aus dem Aufwuchs ausgeschöpft (Abbildung 5-4)⁸³. In Baden-Württemberg lagen die PCB-Gehalte im Aufwuchs im ländlichen Raum bei ca. 0,06 ng PCB-TEQ/kg TM und nur in den großen Verdichtungsräumen im Median bei 0,13 ng PCB-TEQ/kg TM (Tabelle 5-9). Hier wird für Kälber aus extensiver Mutterkuhhaltung die kritische PCB-Aufnahme schon allein durch den Aufwuchs zu 80% ausgeschöpft, d. h. schon geringe dl-PCB Gehalte im Boden können zu einer Überschreitung des EU-Höchstgehalts im Fleisch führen (Abbildung 5-4, Abbildung 5-5).

⁸³ Die zusätzliche Belastung durch die Böden in den Flußauen führt dazu, dass die Gehalte im Fleisch deutlich über den EU-Höchstgehalten liegen.



Quelle: Hembrock-Heeger (2011), Die kritischen Gehalte (rot markierte Linien im Aufwuchs bei dem Kalbfleisch bzw. Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung bei unbelastetem Boden die EU Höchstgehalte erreicht wurden ergänzt.

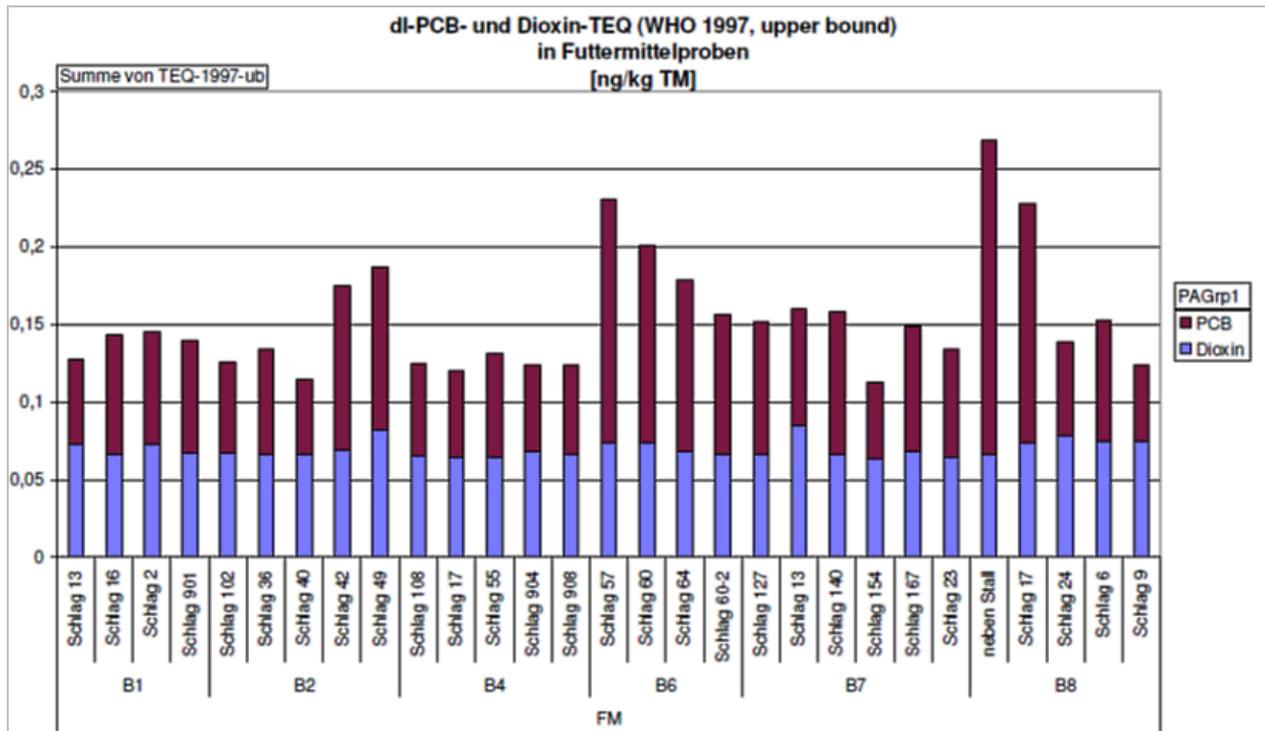
Abbildung 5-8: PCB-TEQ-Gehalte in Aufwuchs in einer Studie in Nordrhein-Westfalen

In Hessen wurde 2008/2009 ein Monitoring von PCDD/F, dl-PCB und ndl-PCB in Rinderherden durchgeführt (Landesbetrieb Hessisches Landeslabor 2010). In 6 Fällen wurden Überschreitungen des EU-Höchstgehalts festgestellt, ohne jedoch die Quellen für die Kontamination zu finden. Die Gehalte im Aufwuchs lagen weit unter den EU-Höchstgehalten für Futtermittel lagen (Abbildung 5-9) und die Bodenwerte unterhalb von 5 ng TEQ/kg (Landesbetrieb Hessisches Landeslabor 2010). Bei einer Betrachtung mit den hier abgeleiteten kritischen Gehalten im Futter und Boden kann der Gehalt im Aufwuchs (bis 0,21 ng PCB-TEQ/kg 88% TM) für zwei der sechs Herden die Höchstgehaltsüberschreitung erklären. Bei einer der zwei Herden lag zudem der Bodengehalt zum Teil über 2 ng PCB-TEQ/kg TM.

Bei vier weiteren Herden lagen die Futtermittelgehalte unter 0,13 ng PCB-TEQ/kg 88% TM (Tabelle 5-9) und die Bodengehalte unter 1 ng TEQ/kg TM (Landesbetrieb Hessisches Landeslabor 2010). Für diese Herden müssten weitere Untersuchung nach PCB-Punktquellen durchgeführt werden, einschließlich des Einflusses der Einstreu⁸⁴.

Da die dl-PCB-Gehalte im Aufwuchs in dichter besiedeltem Gebiet (Tabelle 5-9) sich in der Nähe der kritischen Gehalte bewegen (Abbildung 5-4), sollte dies auch nur zu relativ geringen Überschreitungen des EU-Höchstgehalts führen, wenn nicht auch der jeweilige Boden zusätzlich belastet ist. Dies wurde insgesamt im BÜp beobachtet, wo mit Ausnahme von zwei Rindfleischproben alle Proben unterhalb von 8 pg TEQ/g Fett lagen (Abbildung 5-1).

⁸⁴ In einer Fütterungsstudie zur PCDD/F- und PCB-Belastung von Schafen wurden die Kontrollgruppe durch PCB-Belastung im Stroh belastet, das als Einstreu verwendet wurde (Hoogenboom et al. 2015).



Quelle: Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (2010)

Abbildung 5-9: dl-PCB- und PCDD/F-TEQ in Futterproben belasteter Herden in Hessen

Emissionen aus offenen PCB-Anwendungen gibt es auch im ländlichen Raum. Neben kontinuierlichen PCB-Emissionen aus offenen PCB-Anwendungen (z.B. Gebäude, Silo, Strommasten) können erhöhte PCB-Emissionen insbesondere bei Sanierungs- und Abbrucharbeiten auftreten. Ein Beispiel ist eine Rinderherde in Rheinland-Pfalz, in der 2010 bei Routineuntersuchungen (nicht innerhalb des BÜp) dl-PCB-Gehalte über dem EU-Höchstgehalt festgestellt wurden (Pfeffer 2013a). Die Gehalte lagen 05/2010 im Kalbfleisch bei 5,7 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett (davon 4,9 pg PCB-TEQ/g Fett) und in einer Nachmessung 09/2010 bei 6,4 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett (davon 5,9 pg PCB-TEQ/g Fett) und in einer dritten Beprobung 12/2010 wiederum bei 6,9 pg PCDD/F-PCB-TEQ/kg Fett (davon 5,7 pg PCB-TEQ/g Fett) (Pfeffer 2013b). Der Aufwuchs von drei Grünlandflächen, die dem Hof zur Fütterung dienten, hatte im Beprobungszeitraum 11/2010 bis 12/2010 dl-PCB-Gehalte von 0,23 ng, 0,24 ng und 0,27 ng TEQ/kg 88% TM und damit PCB-Gehalte, welche die Höchstgehaltsüberschreitungen erklären können (vgl. Abbildung 5-4). Als potenzielle Quellen waren eine Überflutungsfläche eines nicht industriell genutzten Bachs auf einer der Futterwiesen und größere Abbrucharbeiten auf einem ca. 9 km entfernten ehemaligen Militärstandort und Flughafen (Hauptabbrucharbeiten 2003 bis 08/2008 und danach weitere Bauarbeiten) in Erwägung gezogen worden. Von der Überflutungsfläche der Wiese war 09/2013 nach einer aktuellen Überflutung eine weitere Aufwuchsprobe genommen worden. Diese Probe hatte geringe dl-PCB Gehalte unter 0,07 ng PCB-TEQ/kg TM (Pfeffer 2013b) und damit typische Hintergrundgehalte im ländlichen Raum (Tabelle 5-9). Dies zeigte, dass zum einen der Bach kein Kontaminationspotenzial besaß und dass der PCB-Gehalt im Aufwuchs der Wiese seit 2010 um etwa 70% zurückgegangen und die Wiese nicht mehr nennenswert belastet war. Von daher waren die abgeschlossenen Abbrucharbeiten zuvor die wahrscheinlichste PCB-Quelle. Der Verdacht wird noch dadurch erhärtet, dass ein Hof, der näher an der Abbruchbaustelle lag, bei Messungen in den Jahren 2010 und 2011 noch höhere PCB-Gehalte im Rindfleisch hatte (und seinen Betrieb deshalb aufgab).

12/2013 wurde ein weiteres Kalb des Hofes mit der Überflutungsfläche beprobt. Das Fleisch lag mit 3,1 pg TEQ/g Fett (davon 2,7 pg TEQ/g WHO-PCB-TEQ) unterhalb des Höchstgehalts (Landesuntersuchungsamt Rheinland Pfalz 2014). Da die Tiere fast ausschließlich Aufwuchs von den Weiden als Futter bekommen hatten, bestätigt dies die Reduktion der dl-PCB-Gehalte im Aufwuchs auf den Wiesen rund um den Hof und damit auch, dass eine signifikante Reduktion der PCB-Quelle stattgefunden hat. Auch dies spricht dafür, dass die Abbruch- und Sanierungsmaßnahmen auf dem ehemaligen Militärgelände mit hoher Wahrscheinlichkeit die PCB-Quelle darstellten.

5.2.7.2 PCB- und PCDD/F-Belastungen aus industriellen Quellen

Industrielle Quellen wie Stahlwerke, Sekundärmetallindustrien, Schredderanlagen und PCB-Entsorger haben oder hatten Emissionen, die in der Umgebung zu einer PCDD/F- und PCB-Belastung führen oder geführt haben (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009; Esposito et al. 2014; Gebhardt 2012; Hagenmaier et al. 1992).

a) Stahlwerke und andere Metallindustrien

In einem aktuellen Fall eines italienischen Stahlwerks waren Schafe (Fleisch und Leber) über dem EU-Höchstgehalt für PCB/PCDD/F (Diletti et al. 2009). Die Durchschnittsgehalte für die umliegenden Böden lagen für dl-PCB bei 3,2 ng TEQ/kg TM⁸⁵ (Esposito et al. 2010) und der Median für den Aufwuchs bei 0,24 ng PCB-TEQ/kg 88% TM und damit über den kritischen Gehalten für eine Mutterkuhhaltung (Abbildung 5-4). Dieses Stahlwerk hatte über Jahre hohe Emissionen (Esposito et al. 2014) und musste über die letzten 30 Jahre eine große Menge PCB-Transformatoren entsorgen⁸⁶. Eine Beweidung wurde im Umkreis von 20 km um das Stahlwerk untersagt (Esposito et al. 2014).

Das einzige in Deutschland detailliert auf PCB-Emission vermessene Elektrostahlwerk (Kehl) hat eine im PRTR gemeldete PCB-Emission von 4,2 kg/Jahr. Es ist davon auszugehen, dass andere Elektro-Stahlwerke ähnliche PCB-Emissionen aufweisen. In einem aktuellen Fall in der Schweiz waren die PCB-Emissionen eines Sekundärstahlwerks für die PCB-Kontamination eines Flussabschnittes in der Schweiz verantwortlich (Zennegg et al. 2010b)⁸⁷.

In Deutschland wurden bisher die dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte in Böden und Aufwuchs in der Nähe von Stahlwerken und andere Metallindustrien noch nicht im Hinblick auf die niedrigen kritischen Gehalte aus der Mutterkuhhaltung (oder anderen sensiblen Nutztieren) hin untersucht (Forschungsbedarf; Anhang 2).

b) Schredderanlagen

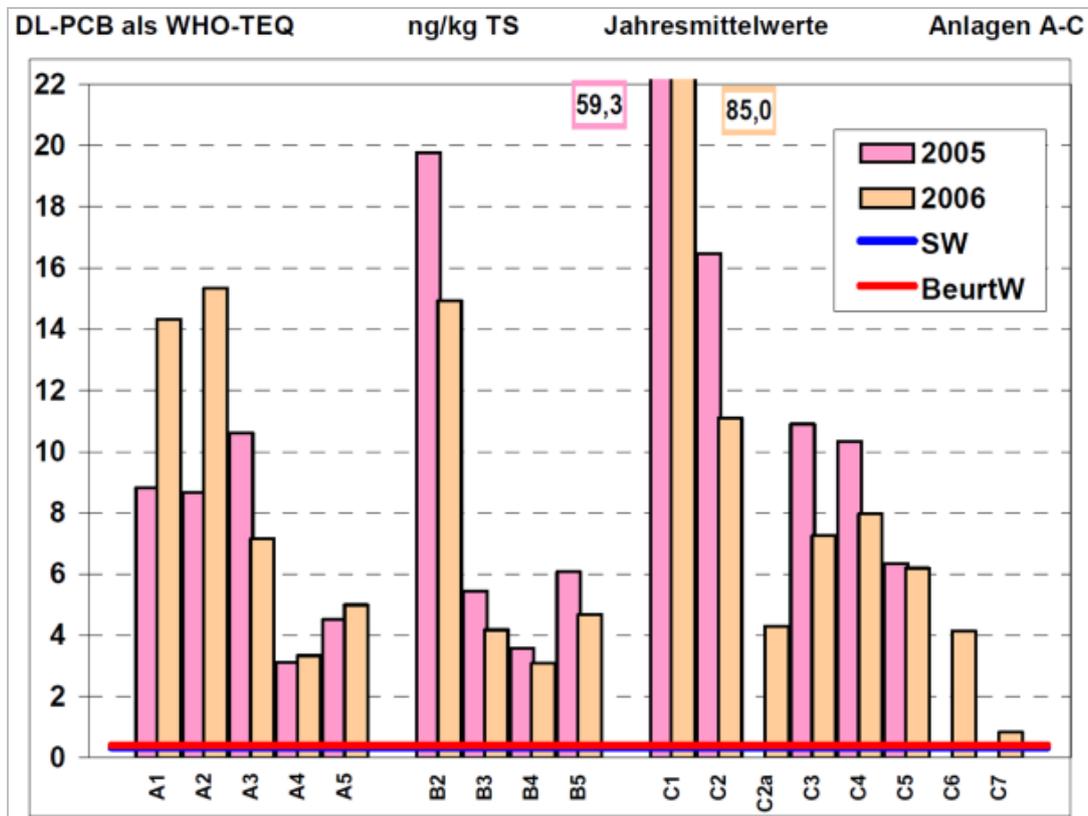
Anlagen, in denen PCB-kontaminierte Materialien behandelt werden, sind zum Teil aktuelle PCB-Emissionsquellen. Studien in Deutschland und Dänemark der letzten Jahre haben gezeigt, dass Schredderanlagen auch heute noch PCB freisetzen (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009; Gebhardt 2012). Die dl-PCB-Gehalte in Weidelgraskulturen auf dem Werksgelände und in direkter Nachbarschaft außerhalb des Werksgeländes von drei Schredderanlagen in Bayern lagen alle über dem EU-Höchstgehalt für Futtermittel (1,25 ng PCDD/F-TEQ/kg 88% TM), zum

⁸⁵ Und für Dioxine bei 3,1 ng TEQ/kg

⁸⁶ Stahlwerke hatten aufgrund Ihres hohen Strombedarfs extrem hohe PCB-Reservoirs in Transformatoren und Kondensatoren. Zum Beispiel hatte das Stahlwerk in Linz 106 Tonnen PCB in Verwendung (Maderner & Hobiger 1996). PCB-Transformatoren hatten durch Leckagen eine durchschnittliche PCB-Emission (UNEP 2013), was zu einer PCB-Belastung des Standortes führen kann.

⁸⁷ Das schweizerische Umweltamt (BAFU) plant dieses Jahr Messungen an einem Elektrostahlwerk mit Verwendung von PCB-beschichtetem Stahl als Eingangsmaterial.

Teil bis zu einem Faktor von 70 (Abbildung 5-10). Der Beurteilungswert auf der Basis des Aktionsgrenzwertes nach Futtermittel-Verordnung (2007) (0,40 ng WHO-TEQ/kg TM) wurde entsprechend um das Mehrfache überschritten.



Quelle: Bayerisches Landesamt für Umwelt (2009)

Abbildung 5-10: PCB-TEQ in Weidelgräsern um Schredder-Anlagen in Bayern⁸⁸

c) PCB-Entsorger und Schrottplätze

Unsachgemäße PCB-Entsorgung kann auch heute noch zu PCB-Emissionen in die Umwelt und zu hohen Expositionen von Menschen führen, wie der ENVIO PCB-Fall in Dortmund zeigt (Prognos AG 2011 a,b). Die größten Kontaminationen und Emissionen dürften allerdings bei der PCB-Entsorgung in den 1970er bis 1990er Jahren angefallen sein. Ein Fall aus Niedersachsen aus der BÜp-Studie zeigt, dass solche PCB-kontaminierten Areale heute eine Relevanz für die Exposition von Rindern haben. Für die am höchsten belasteten Herde der BÜp-Studie (eine Probe der Herde, die nicht im Rahmen es BÜp gemessen wurde hatte 33 pg PCB-TEQ/g Fett im Fleisch) war ein ehemaliger Schrottplatz die PCB-Quelle. Auf dem ehemaligen Schrottplatzareal war zwischenzeitlich unter anderem Pferdemit gelagert worden. Dieser Pferdemit (eine Stichprobe hatte einen dl-PCB-Gehalt von 14,5 ng TEQ/kg TM) wurde an den betroffenen Bauern geliefert, der den Mist als Dünger auf seinen Wiesen ausbrachte. Dadurch wurde die PCB-Kontamination vom ehemaligen Schrottplatz auf die Rinderweide bzw. in die Rinderherde eingetragen (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Verbraucherschutz und Landesentwicklung 2013).

⁸⁸ Die Standorte 4 und 5 befinden sich jeweils außerhalb des Werksgeländes; C6 und C7 in etwas größerer Entfernung. Der Beurteilungswert auf der Basis des Aktionsgrenzwertes nach Futtermittel-Verordnung (2007) (0,40 ng WHO-TEQ/kg TM) ist als rote Linie eingezeichnet

Die systematische Untersuchung möglicher Kontaminationen durch ehemalige PCB-Entsorger einschließlich von Schrottplätzen und deren Umgebung sollte im Hinblick auf kritische Gehalte in Boden und Aufwuchs (Abbildung 5-4) erfolgen.

Aktuelle PCDD/F-Emissionsquellen

Für Dioxinexpositionen sind die aktuell geringen Luftemissionen (Nationales Dioxininventar) als nicht kritisch einzustufen. Eine Ausnahme stellen Kleinf Feuerungsanlagen mit Verwendung eines im deutschen Handel erhältlichen Kupferkatalysators dar. In Studien lagen die Dioxin-emissionen bei Verwendung dieses Katalysators bei 350 ng TEQ/Nm^3 (Grochowalski 2009, 2010). Dieser extreme Emissionswert könnte zu einer lokalen Kontamination von Weidefläche führen, insbesondere wenn der Katalysator auch für Blockheizkraftwerke mit höherem Volumenstrom eingesetzt wird⁸⁹ (regulatorischer Handlungsbedarf).

5.2.7.3 Kontamination von Böden unter Grünlandnutzung

Wie in den Kapiteln 4.2 und 4.3 beschrieben enthalten Böden aktuell ein großes PCDD/F- und PCB-Reservoir. Für mehrere Herden im BÜp und anderen Untersuchungen waren PCB-Kontaminationen im Boden die Quelle für EU-Höchstgehaltsüberschreitungen im Fleisch von Nachkommen aus Mutterkuhhaltung.

a) Flussauen und Überschwemmungsgebiete insbesondere von industriell-gewerblich geprägten Flüssen

Seit 10 Jahren wurden detaillierte Untersuchungen zu PCDD/F-Belastungen der Elbaue und der Belastung von Rindern und Schafen durchgeführt, die durch mehreren Dissertationen begleitet wurden (Gude 2008; Schulz 2005, Ungemach 2013). Dabei wurden Managementmaßnahmen für die Auengebiete entwickelt und in Studien veröffentlicht (Kamphues & Schulz 2006; Kamphues 2013; Landwirtschaftskammer Niedersachsen 2011).

In den letzten Jahren haben mehrere Bundesländer die PCB- und PCDD/F-Belastung in den Flussauen untersucht (Abbildung 5-11), zum Teil einschließlich der Belastung von Fleisch und Lebern von Rindern und Schafen (Hembrock-Heeger 2011).

In einem Bundesland weisen 6 von 10 häufig überschwemmten Gebieten von 10 Flüssen (Fluss A bis Fluss J) keine erhöhten dl-PCB-Gehalte auf (Abbildung 5-11). In einem anderen Bundesland hatten fast alle untersuchten Böden in den Überschwemmungsgebieten dl-PCB-Gehalte, die über den kritischen Gehalten von ca. 2 ng TEQ/kg TM lagen (Abbildung 5-11). In einem dritten Bundesland waren erhöhte dl-PCB-Gehalte in zwei Flussauen des Rheins und leicht erhöhte dl-PCB-Gehalte in Überschwemmungsgebieten der Werra gemessen worden (HLUG 2014). Das zeigt, dass die PCB-Belastungssituation von Flussauen sehr unterschiedlich ist und dass in Flussauen von nicht industriell geprägten Flüssen die Bodengehalte für Mutterkuhhaltung wohl unproblematisch sind, während die dl-PCB Gehalte in Böden von Flussauen industriell geprägter Flüsse für die Mutterkuhhaltung zu hoch sind (vgl. Abbildung 5-4 und Abbildung 5-11).

Auch in der BÜp Studie waren mehrere Fälle von EU-Höchstgehaltsüberschreitungen im Fleisch von Nachkommen aus extensiver Mutterkuhhaltung auf den Einfluss von Überschwemmungsgebieten auf die Weidegelände zurückgeführt worden (2 Fälle in Sachsen-Anhalt, 2 Fälle in Niedersachsen und 2 Fälle in Nordrhein-Westfalen).

⁸⁹ In Polen wird der Katalysator sogar in Kohlekraftwerken eingesetzt.(Grochowalski 2010)

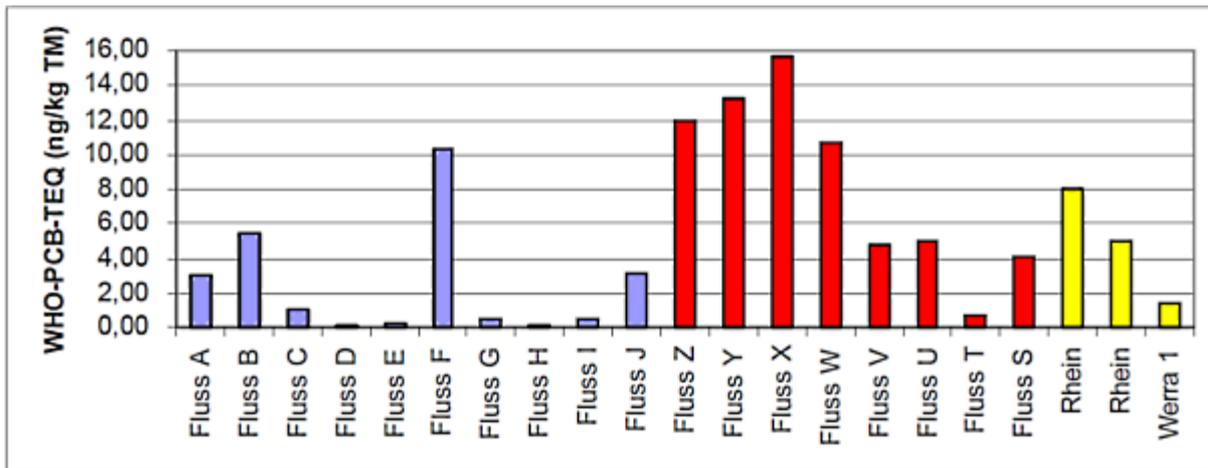


Abbildung 5-11: dl-PCB-TEQ Gehalte in Böden von Flusssauen in drei Bundesländern

b) (Historischer) Klärschlammauftrag

Böden, die in den 1960er bis 1980er Jahren mit Klärschlamm gedüngt wurden, können erhöhte PCDD/F- und PCB-Gehalte aufweisen (Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5) (Umlauf et al. 2004; Körner et al. 2011). In einem Fall in Bayern hat der Klärschlammeintrag zu hohen TEQ-Gehalten in Fleisch und Leber von Schafen geführt (Körner et al. 2011). Die in den 1960er und 1970er Jahren mit Klärschlamm beaufschlagten Felder, die erst später als Weideflächen genutzt wurden, hatten Bodengehalte von 31 ng PCB-TEQ/kg TM und 52,7 ng PCDDF-TEQ/kg TM und waren damit ursächlich für die Nutztierbelastung (Körner et al. 2011).

Auch in einer hessischen Studie zu persistenten organischen Schadstoffen in landwirtschaftlich genutzten Böden war der Boden mit dem höchsten PCB-TEQ-Gehalt (26 ng PCB-TEQ/kg 88% TM) ein Areal, auf dem Schlämme aus kommunalen Klärgruben und „Steinschleifstaub“ ausgebracht worden waren (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie 2014).

Ackerland einer Dauerbeobachtungsfläche in Bonn, das seit den 1950er Jahren kontinuierlich mit Klärschlamm beaufschlagt wird, weist dl-PCB-Gehalte von ca. 3,5 ng PCB-TEQ/kg TM auf (Abbildung 4-4, Umlauf et al. 2004).

Somit liegen die dl-PCB-Bodengehalte von historisch stark mit Klärschlamm beaufschlagten Böden über den kritischen dl-PCB Gehalten für eine extensive Mutterkuhhaltung (Abbildung 5-4, Abbildung 5-5). Die starken Unterschiede in den Gehalten zwischen der Dauerbeobachtungsfläche in Bonn (3,5 ng PCB-TEQ/kg TM) und der Weide in Bayern⁹⁰ (31 ng PCB-TEQ/kg TM) zeigen, dass genaue Untersuchungen solcher Areale notwendig sind, um jeweils die Relevanz für die Mutterkuhhaltung oder Schafhaltung abzuschätzen.

Da die PCB- und PCDD/F-Belastung von Klärschlamm in den letzten 30 Jahren stark zurückgegangen ist (Eljarrat et al. 1999; Zennegg et al. 2013), sollten Böden, die nur mit Klärschlammen ab den 1990er Jahren beaufschlagt wurden, dadurch im Hinblick auf dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte nicht nennenswert für eine extensive Rinderhaltung beeinträchtigt sein.

c) Sedimentauftragungen

Zum Teil wurden in der Vergangenheit ausgebagerte Sedimente auf Flächen ausgebracht, die heute landwirtschaftlich genutzt werden. In einer Mutterkuhhaltung, die im Rahmen der BÜP-Studie in Baden-Württemberg untersucht wurde, waren ausgebagerte Rheinsedimente aus

⁹⁰ Auch die Weide in Bayern war ursprünglich Acker und ist bis zu einer Tiefe von 30 cm belastet.

den 1990er Jahren die Quelle der Bodenkontamination der Weide und der Rinder. Die dl-PCB-Gehalte auf den Teilflächen lagen zwischen 2 und 6 ng PCB-TEQ/kg TM. Die Aufwuchsgehalte bewegten sich zwischen 0,12 bis 0,22 ng PCB-TEQ/kg 88% TM und die Gehalte im Fleisch bei Nachkommen aus der Mutterkuhhaltung zwischen 5 und 10 pg TEQ/g Fett (Wahl et al. 2013a; Mielkarek 2012) und liegen damit in Übereinstimmung mit den Abschätzungen aus der PCB-TEQ-Gesamtaufnahme (Abbildung 5-4).

d) Ehemalige Militärgelände

Eine Mutterkuhhaltung, die in der BÜp-Studie bzgl. der EU-Höchstgehalte auffällig wurde, hatte Weiden auf ehemaligem Militärgelände.

Diese Herden hatten bei einer heterogenen Bodenbelastung um/unter 5 ng PCB-TEQ/kg TM und mittleren Aufwuchsgehalten von ca. 0,15 ng PCB-TEQ/kg 88% TM Überschreitungen im Fleisch bis zum ca. 3-fachen des EU-Höchstgehaltes (Wahl et al. 2013a). Zusätzlich waren auf dem Gelände auch verfallene Gebäude.

e) PCB-Belastung von Straßen und Bankettmaterial

In einer in der BÜp-Studie belasteten Herde in Sachsen lag das Weidegebiet unterhalb einer Bundesstraße. Durch die Hanglage war eine Einspülung von Oberflächenwasser⁹¹ von der Straße her möglich (Pionteck 2014).

Ein Bericht der Bundesanstalt für Straßenwesen hatte in einer nationalen Studie gezeigt, dass Straßen PCB-Quellen für die Kontamination von Banketten⁹² sein können (Kocher et al. 2008). Es werden bei etwa 10 bis 15% von Bankettproben hohe PCB-Gesamtgehalte im Bankettmaterial, teilweise bis 20 ppm, gemessen (Kocher et al. 2008). Die Bundesanstalt für Straßenwesen schließt aus den Verteilungen der PCB-Gehalte, mit größtenteils PCB-Gehalten im niedrigen Konzentrationsbereich, wenigen im mittleren Konzentrationsbereich und den genannten 10 bis 15% PCB-Gehalten im hohen Konzentrationsbereich, dass es sich dabei nicht um Emissionen des Verkehrs handelt, sondern um punktuelle Quellen. Eine Untersuchung des Bankettmaterials an der Weide fand bisher nicht statt.

5.2.7.4 PCB-Punktquellen auf dem Gelände oder im Stall (Abbildung 5-12)

Eine Reihe von PCB-Punktquellen auf dem Gelände und im Stall war der Grund für PCB-Belastungen im Fleisch von Rindern in der BÜp-Studie und in anderen Untersuchungen.

a) Farbanstriche im Silo (Gärfuttersilo, Getreidesilo, Futtermittellagerplatz)

Siloanstriche mit PCB-haltiger Farbe/Imprägnierung waren die Quellen von belasteten Herden der BÜp-Studie in Niedersachsen und Bayern.

Schon 1970 wurden in den USA mit PCB-haltiger Farbe beschichtete Silos als Kontaminationsquelle für Milch identifiziert. Die Silage in der Nähe der Silowand hatte PCB-Gehalte von 10 bis 60 mg PCB/kg (Willett and Hess, 1975). PCB in Siloanstrichen waren auch die wichtigste Quelle für PCB in Milch in Deutschland in den 1980er Jahren (Deutscher Bundestag 1989; Die Zeit 1988).

Siloanstriche sind damit vor allem auch PCB-Quellen für Rinder in intensiver Stallhaltung. Es gibt keine Schätzung wieviel Silos und Betriebe heute noch betroffen sind.

⁹¹ Es läuft auch ein kleiner Bach durch die Weide, der jedoch die Weide nicht überschwemmte.

⁹² Bankette sind der „unmittelbar neben der Fahrbahn oder dem befestigten Seitenstreifen liegende Teil der Straße“ (FGSV 2000)

b) Farbenstriche im Stall (Wandfarbe, Bodenbelaganstrich, Holzanstrich)

In der nationalen Schweizer Studie zur Belastung von Rindfleisch aus extensiver Haltung wurde als Ursache der höchsten Belastung eines Rindes (16 ng PCB-TEQ/kg Fett) PCB-haltige Wandfarbe in einem Stall benannt (Schweizer Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen 2014a,b; Zennegg et al. 2014). Die PCB-Gehalte der Wandfarben lagen zwischen 6% und 1% und führten zu einer hohen Belastung des Stroh durch Sekundärkontamination (Zennegg et al. 2014). Die Exposition über die Atmung der Tiere wurde als gering erachtet.

In einem Fall in Nordrhein-Westfalen war ein alter Schuppen mit leicht erhöhten PCB-Gehalten im Holz (7 ng PCB-TEQ/kg) vermutlich die PCB-Quelle (Hartmann 2014). Nach einer Ausgrenzung des Schuppens gingen die Gehalte im Kalbfleisch jedenfalls zurück. Die Kalbfleischprobe aus dem Jahr 2011 enthielt 6,8 pg PCB-TEQ/g Fett und eine Nachbeprobung (2012) ergab 8,9 pg PCB-TEQ/g Fett. Bei einer zweiten Nachbeprobung (2013) war das Kalbfleisch mit einem Gesamtgehalt von 4,8 pg TEQ/g Fett geringer belastet und nur noch innerhalb der 20% Messunsicherheit über dem EU-Höchstgehalt (Hartmann 2014).

c) PCB-belasteter Bauschutt auf dem Gelände

Bauschutt oder verfallene Bausubstanz wurde in zwei Fällen in Herden der BÜp-Studie als wahrscheinlichste Quelle angegeben. Für eine Herde in Baden-Württemberg wurden, bei niedrigen dl-PCB-Gehalten im Aufwuchs (0,1 ng WHO-PCB-TEQ/kg 88% TM) und Bodengehalten unter 1 ng PCB-TEQ/kg TM, Bauschutt im Gelände als PCB-Punktquellen ausgemacht (Wahl et al. 2013a).

In einer niederländischen Untersuchung waren zum Teil ebenfalls Bauschuttauffüllungen als PCB-Quelle ausgemacht worden (Hoogeboom et al. 2012).

d) Weitere PCB-Punktquellen

In einer belasteten Herde des BÜp war die vermutete Quelle ein altes Förderband aus Gummi (1980er Jahre), das in dem Futtertrog ausgelegt war. Dieses war mit 2 mg/kg PCB (Gesamtgehalt) belastet. Eine PCB-Belastung von Gummi in der gleichen Größenordnung (5 mg/kg Gesamtgehalt PCB) wurde vor kurzem in Japan gefunden (Takasuga et al. 2012 a,b, 2013). Im japanischen Fall war die PCB-Kontamination als unbeabsichtigt produzierte PCB in Chlorparaffinen in das Gummi eingetragen worden. Die Chlorparaffine waren in einer Konzentration von 6% als Flammschutzmittel oder Weichmacher dem Gummimaterial zugesetzt worden⁹³.

Es sollte deshalb untersucht werden, ob solche Futterförderbänder in Deutschland öfter eingesetzt werden und ob diese zum Teil mit PCB verunreinigt sind, das aus als Flammschutzmittel im Gummi verwendetem Chlorparaffin stammt⁹⁴.

Für eine Herde aus der BÜp-Studie wurden eine alte Eisenbahntrasse bzw. deren Eisenbahnschwellen als potenzielle Quelle ausgemacht (Reichelt 2013). Bahnschwellen sind wegen der ehemaligen Pentachlorphenol-Verwendung eine PCDD/F-Quelle und PCP-belastetes Holz hat zur PCDD/F-Kontamination von Rindern über EU-Höchstgehalte geführt (Huwe et al. 2004; Fries et al. 2002). Inwieweit für Bahnschwellen auch PCB-kontaminierte Altöle verwendet wurden, ist nicht bekannt. Als PCB-Quelle bei Bahntrassen kommen jedoch auch die grün lackierten Ober-

⁹³ Takasuga et al. (2012, 2013) betont, dass über die Jahresproduktion von etwa einer Million Tonnen Chlorparaffin bis zu 100 Tonnen PCB in den aktuellen Materialkreislauf eingebracht werden können.

⁹⁴ Auch ob und in welchem Ausmaß andere Chlorparaffinanwendungen mit PCB-Kontamination über offene Anwendungen wie Siloanstriche und Wandfarben in Ställen verwendet werden.

leitungsmasten in Frage, die zum Teil mit PCB-haltiger Farbe gestrichen wurden (Varbelow 2013).

Weitere PCB-und PCDD/F-Punktquellen mit möglicher Expositionsrelevanz sind:

- beschichtete (Asbest-)Dächer
- Kondensatoren in Leuchtstoffröhren
- Rückstände von Desinfizierungsmaßnahmen
- Holzschutzmittel (PCP in Bauholz und Spanplatten)
- Altöl in häuslichen Heizern oder betrieblichen Feuerungsanlagen
- Altölkontaminationen von Fahrzeugen und Maschinen und damit Austritte von älteren technischen Ölen, zum Beispiel Leckagen von landwirtschaftlichem Gerät oder von Schmierstoffen, zum Beispiel aus Transporteinrichtungen und Hydraulik
- ehemalige Stell- oder Reinigungsplätze für den Maschinenfuhrpark.

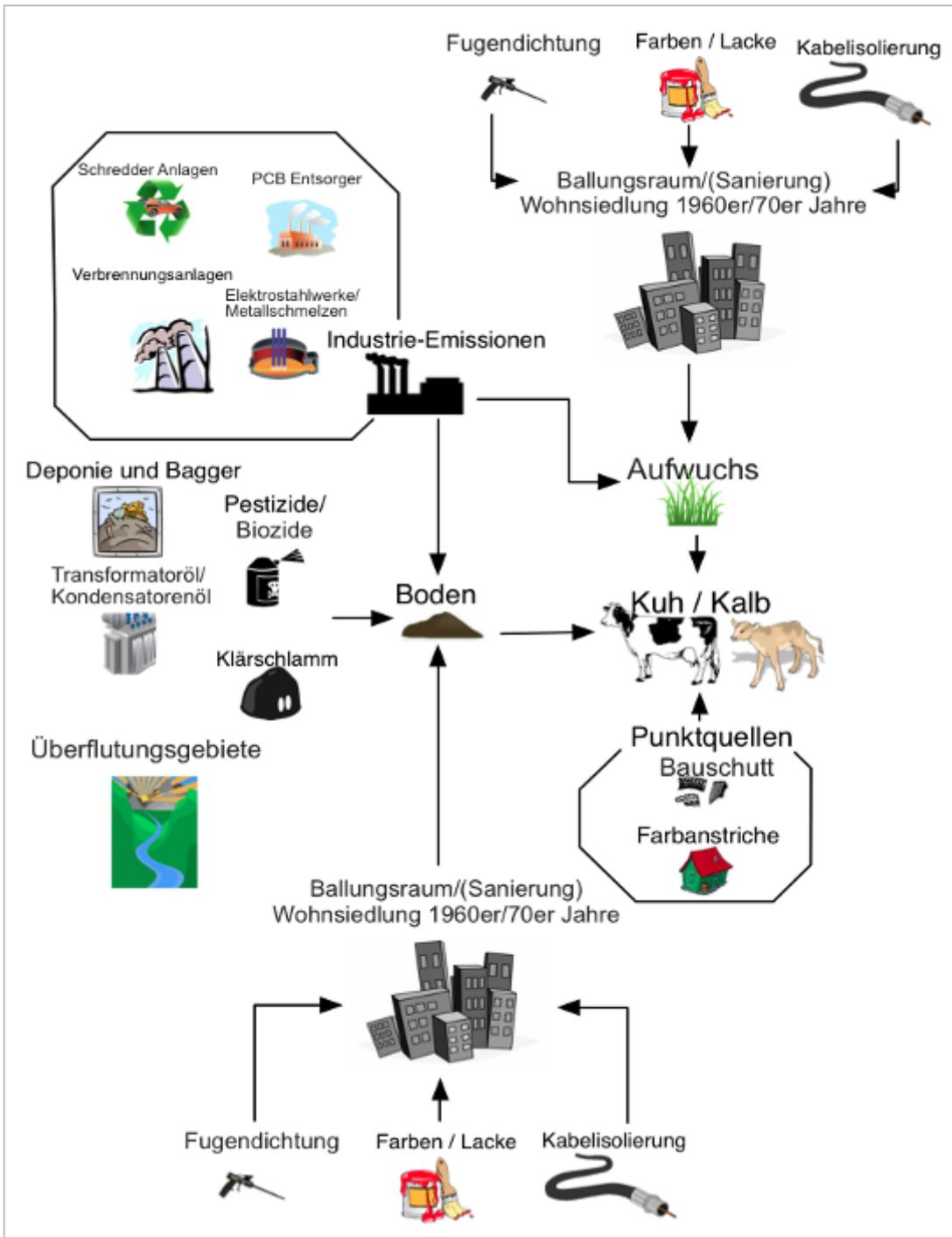


Abbildung 5-12: PCB und PCDD/F Expositionspfade und -quellen für extensiv gehaltene Rinder und Schafe

5.2.8 Managementmaßnahmen und Handlungsempfehlungen

Die Überschreitung des EU-Höchstgehaltes in 25% der Rindfleischproben von Nachkommen aus der Mutterkuhhaltung zeigt, dass es einer nationalen Strategie bedarf, um diese Belastungssituation deutlich und nachhaltig zu reduzieren.

Die anzustrebende Lösung sollte sein (siehe auch Anhang 2):

- 1) Die Areale mit erhöhter dl-PCB-Belastung detailliert abzuklären und zu benennen (die Quellenzusammenstellung in Abschnitt 5.2.7 kann als Grundlage genommen werden)
- 2) Für einen möglichst großen Teil der betroffenen Areale geeignete Managementmaßnahmen zu entwickeln, um auch auf diesen Arealen sicheres Rindfleisch zu produzieren
- 3) Die stärker belasteten Areale und Stallungen ausfindig zu machen, auf denen Managementmaßnahmen nicht oder schwerlich möglich sind und diese Areale anderen Nutzungen zuzuführen
- 4) Die atmosphärischen PCB-Emissionen zu reduzieren.

Bei der BÜp-Studie hatten nur 2 der 37 belasteten Rindfleischproben deutliche Höchstgehaltsüberschreitungen von mehr als 100% (Abbildung 5-1). Alle anderen 35 Proben lagen maximal 3 pg TEQ/kg über dem analytisch abgesicherten Höchstgehalt. Dieser liegt ca. 20% über dem nominalen Höchstgehalt von 4 pg TEQ/g Fett und somit bei ca. 4,8 pg TEQ/g Fett, welcher letztendlich für die Beurteilung einer Belastung ausschlaggebend ist. Somit scheint der allergrößte Teil der belasteten Rinder (> 90%) schon durch moderate, geeignete Managementmaßnahmen unter den EU-Höchstgehalt gebracht werden zu können. Betrachtet man die Abnahme der TEQ-Gehalte in der detailliert untersuchten Herde in Abhängigkeit vom Alter der Nachkommen bei der Schlachtung (Abbildung 5-6, Abbildung 5-7), so wurde hier schon allein durch eine Verlängerung des Zeitraums zwischen Absetzen und Schlachtung eine Abnahme der Gehalte von bis zu 50% erreicht. Dies könnte eine wichtige und einfache Managementmaßnahme für viele Areale sein, die in Aufwuchs und Boden nur leicht belastet sind. Weitere denkbare Maßnahmen sind Zufütterung von nur gering belastetem Futter oder früheres Absetzen von der Mutterkuh. Mit diesen Maßnahmen dürfte der allergrößte Teil (90%) der belasteten Nachkommen aus der Mutterkuhhaltung (nach BÜp Ergebnis ca. 25% der Nachkommen) unterhalb der analytisch gesicherten Höchstgehalte liegen.

Für die wenigen Prozent der Herden mit höherer Belastung von über 10 pg TEQ/g Fett (wahrscheinlich < 5% der Herden⁹⁵), die spezifische Belastungen aus z.B. PCB-gestrichenen Silos oder stärker mit PCB-belastete Böden als Quelle haben, müssen die Quellen gefunden und eliminiert werden. Hierbei können die BMU-Broschüre (BMU 2013) und spezifische Handlungsempfehlungen für Rinderhalter (Landwirtschaftskammer Niedersachsen 2014) das Auffinden und die Elimination solcher Quellen unterstützen. Die Ergebnisse der BÜp-Studie und der nationalen Schweizer Studie zeigen, dass die Ursache für hohe Gehaltsüberschreitungen von über 100% des EU-Höchstgehalts zumeist auf offene PCB-Anwendungen im Silo oder Stall zurückzuführen sind. Somit ist hier auch die intensive Stallhaltung betroffen.

Aber auch für hoch belastete Areale können Managementmaßnahmen entwickelt werden, wie dies für die PCDD/F-belasteten Elbauen gezeigt wurde (Gude 2008, Kamphues & Schulz 2006; Kamphues et al. 2013, Ungemach 2013). Für die Kontamination mit dl-PCB erfordert dies jedoch gewisse Anpassungen im Vergleich zur PCDD/F-Belastung der Elbaue. So ist die Elbaue durch Bodenkontamination geprägt. Die dl-PCB werden dagegen primär atmosphärisch eingetragen, so dass hier sowohl der atmosphärische Eintrag wie auch die Bodenbelastung beachtet werden müssen. Hier gibt es Forschungsbedarf (siehe Anhang 2).

Auch die hier gemachte Abschätzung des Einflusses von Säugedauer und der Zeit zwischen dem Absetzen und der Schlachtung und die daraus sich ergebenden Managementmaßnahmen müssen experimentell untersucht werden. So gibt es bisher nur eine detailliert untersuchte

⁹⁵ Nach dem Ergebnis der BÜp-Studie wären dies weniger als 2% der Herden. Da jedoch für die BÜp-Studie Herden mit Beweidung in Gebieten ohne potentielle Belastung (z.B. keine Auengebiete) ausgewählt wurden, dürften die Herden im Durchschnitt stärker belastet sein.

Herde (28 Tiere), in der die Belastungen nach dem Schlachtagter differenziert wurden (Abbildung 5-6, Abbildung 5-7). Für die Untersuchung von Mutterkuhhaltungen bedarf es eines Forschungsprogramms. Dabei sollte zum einen die Akkumulation von dl-PCB und PCDD/F in der Mutterkuhhaltung (Mutterkuh, Milch und Jungtiere) einschließlich Jungtiere ohne und mit Ausmast im Stall detailliert untersucht werden. Bei dieser Untersuchung sollten vor allem auch die abgeleiteten kritischen Gehalte für Boden und Aufwuchs (Abbildung 5-4; Abbildung 5-5) überprüft werden (siehe Forschungsbedarf; Anhang 2).

5.3 PCDD/F- und PCB-Belastung von Schafen

5.3.1 Schafhaltung in Deutschland

In Deutschland gab es 2012 etwa 2,1 Millionen Schafe die in 22.273 Betrieben gehalten wurden. Das statistische Bundesamt erfasst nur Schafhaltungen mit 20 und mehr Schafen: Das waren 11.600 Betriebe mit etwa 1,6 Millionen Schafen (Statistisches Bundesamt 2014).

Im Vergleich zur Rinder-, Schweine- oder Geflügelhaltung ist in Deutschland die Schafhaltung eher ein kleiner Zweig der Nutztierhaltung. Dennoch spielt die Schafhaltung eine Rolle in der Landschaftspflege sowie in der Milch-, Fleisch- und Wollerzeugung.

5.3.2 PCDD/F- und dl-PCB-Belastung von Schafen in Deutschland

Untersuchungsergebnisse aus unterschiedlichsten Regionen Deutschlands zeigen überwiegend eine hohe Belastung der Leber von Schafen durch PCDD/F und/oder dl-PCB. Die WHO-TEQ-Gehalte lagen regelmäßig (ca. 90%) oberhalb des bis zum 01.01.2014 gültigen EU-Höchstgehaltes von 10 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett (Basler 2009; BfR 2009). Jedoch lagen nur etwa 7% des Schaffleisches über dem EU-Höchstgehalt von 4 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett.

Die Auswertung der Untersuchungsergebnisse ergab (Basler 2009):

- Keinen Einfluss von Alter, Geschlecht und Rasse auf die Höhe der Belastung
- Eine Abhängigkeit des Belastungsniveaus in Bezug auf Haltungsform und Herdengröße nur in geringem Maß.
- Auch eine detaillierte Betrachtung der Produktionsbedingungen der Schafe zeigte keine Hinweise auf Faktoren, welche die hohe Belastung von Schaflebern mit PCDD/F und PCB in besonderem Maße beeinflussen.
- Einige Länder stellten fest, dass sich belastete Schafe in Herden finden, die sowohl auf relativ unbelasteten wie auch belasteten Flächen geweidet haben.
- Innerhalb einer Herde finden sich sowohl wenig als auch hoch belastete Schafe.

Das EFSA Gremium für Kontaminanten der Lebensmittelkette betont, dass der häufige Verzehr von Schafleber besonders bei Frauen im gebärfähigen Alter und bei Kindern eine mögliche Gefahr für die Gesundheit darstellt (EFSA 2011).

5.3.3 Kritische PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte von Futtermitteln für Schafe

Fütterungsversuche sind die beste Methode um zu verstehen, bei welchen PCDD/F- und/oder dl-PCB-Gehalten in Futter oder Boden ein Schaf über die EU-Höchstgehalte hinaus belastet wird.

In einer deutsch-niederländischen Kooperation zwischen dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) und dem niederländischen Institut Rikilt (Wageningen) wurde mit einem Fütterungsversuch untersucht, wie sich PCDD/F und PCB in Organen und Fleisch von jungen Schafen an- und abreichern (Hoogenboom et al. 2015). In der Bioakkumulationsstudie wurden die Gehalte und Konzentrationsverläufe in der Leber, im Nierenfett und im Fleisch bestimmt. Die Schafe wurden sowohl mit kontaminiertem und als auch mit nicht kontaminiertem Futter gefüttert.

- Es wurden belastete Graspellets verfüttert (Gras von einer Überschwemmungsfläche). Das Gras überschritt mit 1,71 ng PCDD/F-TEQ/kg 88% TM und 0,32 ng PCB-TEQ/kg 88% TM den EU-Höchstgehalt von 1,25 ng TEQ/kg für Futtermittel um fast das Doppelte.
- Innerhalb weniger Wochen kam es zu einer hohen Belastung der Leber der Schafe. Der PCB-TEQ nahm innerhalb von 30 Tagen um etwa 20 pg PCB-TEQ/g Fett zu, von 10 pg PCB-TEQ/g Fett auf mehr als 30 pg PCB-TEQ/g Fett. Der PCB-TEQ-Gehalt allein überschritt somit schon den EU-Höchstgehalt für Leber um das Dreifache. Damit kann man abschätzen, dass schon ein Gehalt von ca. 0,1 bis 0,15 ng PCB-TEQ/kg 88% TM im Futter (Gras) ausreicht, um den bis 01.01.2014 gültigen EU-Höchstgehalt für Schafleber zu erreichen. Mit dem neuen Höchstgehalt für Leber von an Land lebenden Tieren (Europäische Kommission 2013a) wird erst eine Konzentration von ca. 0,7 ng PCB-TEQ/kg TM im Futter zur Überschreitung des neuen Höchstgehalts in der Leber führen (bei Einbeziehung der PCB- und PCDD/F-Aufnahme über den Boden entsprechend geringer).
- Für PCDD/F wurde bei der Verfütterung der mit 1,71 ng PCDD/F-TEQ/kg 88% TM belasteten Graspellets innerhalb von 56 Tagen eine Zunahme der Gehalte in der Leber von 40 pg PCDD/F-TEQ/g Fett beobachtet (auf insgesamt über 50 pg PCDD/F-TEQ/g Fett). Der PCDD/F-Gehalt überstieg somit den EU-Höchstgehalt von 4,5 pg PCDD/F-TEQ/kg Fett für Leber um etwa das 10fache. Auch für PCDD/F lässt sich damit ein kritischer Gehalt für Futter grob abschätzen: er liegt bei ca. 0,15 ng PCDD/F-TEQ/kg 88% TM (bzw. darunter, wenn man die zusätzliche Aufnahme von PCDD/F über den Boden berücksichtigt), um den bis 01.01.2014 gültigen EU-Höchstgehalt für Schafsleber zu erreichen. Mit dem neuen Höchstgehalt für Leber von an Land lebenden Tieren (Europäische Kommission 2013a) wird erst eine Konzentration im Futter von ca. 0,7 ng PCDD/F-TEQ/kg 88% TM zur Überschreitung des neuen Höchstgehalts in der Schafsleber führen (bei Einbeziehung der PCDD/F-Aufnahme über den Boden entsprechend geringer).

Die Ergebnisse dieser Fütterungsversuche erklären, warum ein hoher Anteil (90% (Basler 2009, BfR 2009)) der PCB- und PCDD/F-Gehalte deutscher Schaflebern über dem bis 01.01.2014 gültigen EU-Höchstgehalt lagen. Die hier berechneten kritischen Gehalte von 0,1 bis 0,15 ng PCB-TEQ/kg 88% TM im Futter sind nur wenig über der Hintergrundbelastung im Aufwuchs aus ländlichen Regionen (ca. 0,07 ng PCB-TEQ/kg 88% TM). Die zusätzliche Aufnahme von PCDD/F und PCB über den Boden reicht somit aus, um einen Großteil der Lebern über den bis 01.01.2014 gültigen EU-Höchstgehalt für Schafsleber zu belasten. Dazu kommt, dass Schafe auf ihren Wanderungen zum Teil Bankettmaterial an Straßenrändern aufnehmen können. Dieses ist zum Teil (ca. 15%) hoch mit PCB belastet (Kocher et al. 2008) (vgl. Abschnitt 4.2.4).

In der Studie wurden auch PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte im Schaffleisch bestimmt. Sie waren um einen Faktor von mehr als 20 niedriger als in der Leber. Die Fütterung der mit PCDD/F belasteten Graspellets für 112 Tage führte zu einem PCDD/F-Gehalt von 1,75 ng PCDD/F-TEQ/g Fett

(Hoogenboom et al. 2015). Somit liegt der kritische Gehalt im Futter für eine PCDD/F-Belastung von Schaffleisch über dem EU-Höchstgehalt für Futter. Aus den PCB-TEQ-Gehalten im Futter (0,32 ng PCB-TEQ/kg TM) und der gewissen dl-PCB-Vorbelastung der Tiere lassen sich aus diesen Fütterungsstudien kaum kritischen Gehalte für dl-PCB im Futter für Fleisch ableiten. Dies müsste in einer eigenen Studie untersucht werden (Forschungsbedarf).

In der Fütterungsstudie reduzierten sich die Gehalte bei der Umstellung zu niedrig belastetem Futter (im Versuch 0,27 ng PCDD/F-TEQ/kg und 0,06 ng PCB-TEQ/kg) (Hoogenboom et al. 2015). Innerhalb von 60 Tagen gingen die Gehalte in der Leber fast auf das Niveau der Kontrolltiere (10 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett) zurück. Die Umstellung auf weniger belastetes Futter, mehrere Wochen vor dem Schlachtttermin als einfache Managementmaßnahme, bietet also auch bei Schafen die Möglichkeit, die Belastung der Tiere und damit die Belastung von tierischen Nahrungsmitteln zu reduzieren.

5.3.4 PCDD/F- und PCB-Quellen für Schafhaltung

Für die PCB- und PCDD/F-Exposition und -Kontamination von Schafen gelten im Prinzip die oben für die Rinder beschriebenen Pfade (siehe Abschnitt 5.2.7). Deshalb wird die Thematik der Exposition und der Quellen hier nicht wiederholt.

Da Schafe oft große Areale nutzen (Wanderschafhaltung), haben Schafherden im Vergleich zu Rinderherden, die meist auf wenigen betriebseigenen Weideflächen gehalten werden, insgesamt noch ein größeres und diverseres Expositionsszenario, auch in Bezug auf mögliche Punktquellen aus der Technosphäre. Hier nutzen Schafe aus der Wanderschafhaltung u. a. Industriebrachflächen, „Restgrünland“, das sonst oft nicht mehr genutzt wird (an Flüssen, Flugplätzen) und grasen auch an Straßenrändern einschließlich Bankettmaterial von Straßen, die zum Teil hohe PCB Belastung haben (Kocher et al. 2008).

Die Auswertung von Daten von Schafen, die zur gleichen Herde gehören, könnte zusätzliche Informationen liefern. Basler berichtete von heterogener Kontamination von Schafen innerhalb einer Herde (Basler 2009). Eine Erklärung könnte sein, dass einzelne Tiere einer Herde im Laufe ihres Lebens Teile einer PCB-Punktquelle aufgenommen haben (z.B. Fugendichtung in Bau-schutt, PCB-Farbanstrich, PCB-haltige Chlorkautschukbeläge). Durch die schlechte Metabolisierung von PCB im Schaf würde dies zu signifikant höher kontaminierten Tieren führen. Auch die Nachkommen von so kontaminierten Muttertieren würden höhere PCB-Gehalte im Körper haben als die Nachkommen anderer Schafe der Herde. Eine solche Belastung könnte sich über die Muttermilch über Generationen verschleppen.

5.4 PCDD/F- und PCB-Belastung von Legehennen und Eiern

5.4.1 Legehennenhaltung in Deutschland und Legehennenhaltungsformen

Von den in Deutschland verfügbaren 44,5 Millionen Hennenhaltungsplätzen in Betrieben mit mehr als 3.000 Tieren entfielen 2013 26,8 Millionen Plätze (64,0%) auf die Bodenhaltung, 7,0 Millionen Plätze (15,7%) auf die Freilandhaltung und 5,1 Millionen Plätze (11,5%) in Kleingruppenhaltung in ausgestalteten Käfigen. Weitere 3,7 Millionen Haltungsplätze (8,3%) gab es in ökologischer Erzeugung (Statistisches Bundesamt 2014). In Deutschland betrug in Betrieben mit mindestens 3.000 Hennenhaltungsplätzen am 1. Dezember 2013 die Gesamtzahl an Legehennen etwa 38,4 Millionen. Das waren 4,9% mehr als im Dezember 2012. Die Kapazitätsauslastung der Betriebe erreichte ca. 86,3%. Besonders hoch war der Anstieg mit 12,3% in der artgerechten ökologischen Erzeugung. Auch die Haltung von Legehennen in Bodenhaltung (+ 4,0%) und in der Freilandhaltung (+13,2%) nahm zu. Legehennen in ausgestalteten Käfigen gingen hingegen um 42% auf 4,8 Millionen zurück (Statistisches Bundesamt 2014). Mit diesem Bestand wurden 2013 etwa 11 Milliarden Eier produziert.

5.4.2 PCDD/F- und PCB-Kontamination von Eiern in Deutschland

Im Rahmen einer nationalen Stuserhebung zu PCDD/F und PCB wurden auch Eier hinsichtlich ihrer Gehalte an PCDD/F, dl-PCB und Indikator-PCB untersucht (BMELV 2009). Dabei wurden Eier von insgesamt ca. 200 Betrieben mit möglichst hoher Repräsentativität – Käfighaltung, Biohaltung, Freilandhaltung und Bodenhaltung - beprobt. Die Gehalte an dl-PCB in Eiern lagen für alle vier untersuchten Haltungsformen im Median bei etwa 0,1 bis 0,2 ng TEQ/kg Fett und damit um mehr als den Faktor 10 unter dem damaligen Auslösewert von 2,0 ng TEQ/kg Fett⁹⁶. Auch die PCDD/F-Gehalte in Eiern bewegten sich, mit einem Median im Bereich von 0,1 bis 0,2 ng TEQ/kg Fett, um einen Faktor von mehr als 10 unter dem damaligen Höchstgehalt von 3 ng PCDD/F-TEQ/kg Fett⁹⁷ (BMELV 2009) und dem heutigen Höchstgehalt von 2,5 ng PCDD/F-TEQ/kg Fett. Die untersuchten Eierproben wiesen einen Median des Summengehaltes der 6 Indikator-PCB-Kongenere zwischen 2 und 3 µg/kg Fett auf. Die Maximalwerte (ohne Ausreißer und Extremwerte) wurden bei Bio- und Freilandhaltung gefunden (etwa 7 µg/kg Fett) (BMELV 2009). Diese Werte liegen noch immer um etwa den Faktor 6 unter dem 2012 eingeführten Summenhöchstgehalt der Indikator-PCB von 40 µg/kg Fett. Das CVUA Freiburg hatte schon 2006 berichtet, dass die Mediane der vermarkteten Eier insgesamt eine abnehmende Tendenz aufwiesen und sich unabhängig von der Haltungsform ganz überwiegend auf einem niederen Niveau befanden (Malisch 2006).

2012 wurden durch die Meldepflicht vermehrt Eier aus Freilandhaltung mit einer TEQ-Belastung oberhalb des gesetzlichen Höchstgehalts bekannt. Die Anzahl der über den EU-Höchstgehalten liegenden Fälle sind jedoch nur ein sehr geringer Anteil aller untersuchten alternativen Legehennenhaltungen. In den etwa 5000 untersuchten und von KAT⁹⁸ zertifizierten Betrieben, die etwa 95% der Eier aus alternativen Haltungen an den Lebensmittelhandel liefern und in denen über KAT jährliche PCDD/F- und PCB-Messungen für diese Betriebe vorgeschrieben sind, wurden in 2012 nur in etwa 20 Betrieben Eier mit Gehalten über dem EU-Höchstge-

⁹⁶ seit 1. Januar 2012 liegt der Auslösewert bei 1,75 ng TEQ/kg Fett je für dl-PCB und Dioxine

⁹⁷ seit 1. Jan 2012: 2,5 ng TEQ/kg Fett

⁹⁸ Vereins für kontrollierte alternative Tierhaltungsformen e.V.

halt gefunden⁹⁹. Diese Betriebe wurden gesperrt. Für einige der Betriebe wurde die Quelle gefunden und die Exposition dann auch gestoppt. In anderen Betrieben, in denen die Ursache noch nicht geklärt werden konnte, wurden die Hühner auf eine reine Stallhaltung umgestellt und teilweise laufen weitere Untersuchungen. Da Betriebe zum Teil auf Freilandhaltung wechseln und auch von bestehenden Betrieben neue Freilandflächen erschlossen werden oder Betriebe kurz nach neuer Aufstallung beprobt wurden¹⁰⁰, muss auch in Zukunft mit neuen Kontaminationsfällen in schon beprobten Betrieben gerechnet werden.

Die BMELV-Studie hat jedoch auch gezeigt, dass Ausreißer der PCB- und PCDD/F-Gehalte in Eiern aus Freilandhaltung überwiegend aus Betrieben mit kleinen Herden stammen (BMELV 2009). Auch in den Niederlanden wurde bei der Untersuchung von 34 Betrieben mit Legehennen in Auslaufhaltung ein signifikanter negativer Zusammenhang zwischen der Anzahl der Hennen und der PCDD/F-Gehalte im Ei gefunden (Kijlstra et al. 2007). Betriebe mit weniger als 1.500 Hennen überschritten häufig (ca. 50%) den EU-Grenzwert für PCDD/F. Dabei lagen die Bodengehalte von dl-PCB und PCDD/F unterhalb von jeweils 5 ng TEQ/kg TM (Kijlstra et al. 2007). Auch die detaillierte Studie mit statistischer Auswertung von 195 Eiprobe aus intensiver Auslaufhaltung vom CVUA Freiburg zeigte eine Abhängigkeit der Konzentrationen von PCDD/F und dl-PCB im Ei von der Betriebsgröße (CVUA Freiburg 2006; Abbildung 5-13). Je kleiner die Betriebe waren, desto höher waren im Durchschnitt sowohl die PCDD/F-TEQ- als auch die PCB-TEQ-Gehalte im Ei (Abbildung 5-13). Jedoch hatten in ländlichen Gebieten mit niedriger Hintergrundbelastung 7 von 9 Kleinstbetrieben auch niedrige PCB-PCDD/F-TEQ Gehalte (CVUA Freiburg 2006). Nur in 2 Betrieben dieses Sektors fand sich eine Höchstgehaltsüberschreitung. Der Höchstgehalt wurde in diesen beiden Haltungen deutlich überschritten, und zwar um das Dreifache bzw. Sechsfache. Als Ursache hierfür wurden lokale Verunreinigungen auf dem Gelände dieser Betriebe vermutet (CVUA Freiburg 2006). Dagegen lagen in Untersuchungen von Eiern aus 16 Kleinstbetrieben (weniger als 150 Hennen) im Raum der Industriestadt Kehl die Hälfte der Proben über dem EU-Höchstgehalt von 3 pg PCDD/F-TEQ(1998)/g Fett.

Fazit

In unbelasteten Regionen liegt der größte Anteil der Kleinstbetriebe von Freilandhaltungen unterhalb der EU-Höchstgehalte für PCDD/F, dl-PCB und Indikator-PCB in Eiern. Jedoch liegt in industriell beeinflusstem Gebiet ein großer Teil der Kleinstbetriebe über dem EU-Höchstgehalt. Zusätzlich können aber auch Eier aus Betrieben in unbelasteten Regionen durch Punktquellen belastet sein und dadurch die EU-Höchstgehalte überschritten werden.

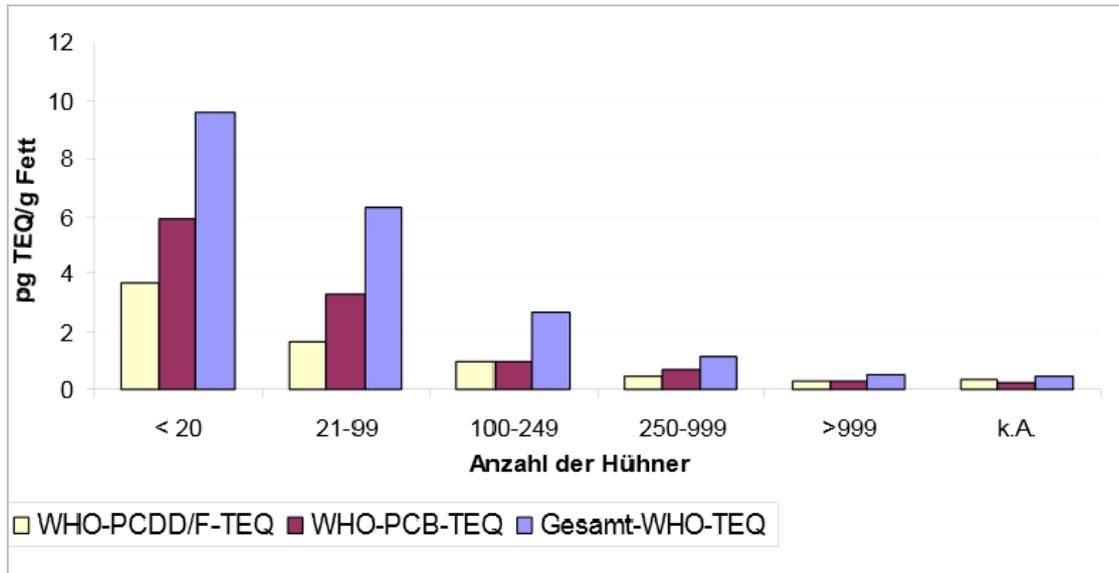
Der regelmäßige Konsum von Eiern von belasteten Haltungen führt zu erhöhten Gehalten im Menschen (Goldman et al. 2000).

Anders als bei Kleinstbetrieben liegen die PCDD/F- und dl-PCB-Konzentrationen von Eiern aus größeren Betrieben mit Freilandhaltung üblicherweise in gleicher Höhe wie die aus Boden- und Käfig-Haltung (CVUA Freiburg 2006). 2005 untersuchte das CVUA Freiburg in einem Sonderprogramm die Eier aus der Freilandhaltung der 20 größten Betriebe in Baden-Württemberg auf PCDD/F und dl-PCB, darunter waren acht ökologisch arbeitende Betriebe. Von den 20 Proben lag eine Probe mit 4,0 pg WHO(1998)-PCDD/F-TEQ/g Fett über dem damals geltenden PCDD/F-

⁹⁹ Diese Quote ist erfreulich gering, wenn man bedenkt, dass in den Niederlanden bei Untersuchungen 2002 und 2003 etwa 10% der niederländischen Freilandhaltungen über dem Dioxin-Grenzwert von 3 pg TEQ/g Fett lagen (De Vries 2002, Hoogenboom et al. 2006).

¹⁰⁰ Nach Neueinstellung, d. h. mit dem neuen Hennenjahrgang dauert es mehrere Wochen bis die Hühner die PCB-Kontamination der Umgebung im Körper angereichert haben und an die Eier weitergeben (Anhang 3).

Höchstgehalt von 3 pg WHO(1998)-PCDD/F-TEQ/g Fett. Bei allen anderen Betrieben erreichte der höchste PCDD/F-Gehalt einen Wert von 1,05 pg WHO(1998)-PCDD/F-TEQ/g Fett. Die PCDD/F-Gehalte dieser Eier aus Großbetrieben mit Freilandhaltung unterschieden sich also praktisch nicht von den PCDD/F-Gehalten von etwa 225 Proben aus der Käfighaltung, die das CVUA Freiburg in den Jahren 2000 bis 2004 untersucht hatte (CVUA Freiburg 2006). Bei den dl-PCB wurde ein Maximalwert von 1,48 pg WHO(1998)-PCB-TEQ/g Fett erreicht. Die anderen 19 Proben wiesen Gehalte unter 1 pg WHO(1998)-PCB-TEQ/g Fett auf (Bereich 0,11 bis 0,92). Damit lagen auch die Gehalte der dl-PCB im Bereich der üblichen Belastung. Keine der untersuchten Proben überschritt den Summen-Höchstgehalt für PCDD/F und dl-PCB (CVUA Freiburg 2006).



Quelle: CVUA Freiburg (2006)

Abbildung 5-13: TEQ-Belastung (Median) von Eiern aus Auslaufhaltung in Baden-Württemberg differenziert nach Betriebsgröße

5.4.3 Kritische PCDD/F- und PCB-Gehalte in Böden und im Futter für Legehennen

5.4.3.1 Carry-Over und kritische Gesamt-TEQ Aufnahme

Die Carry-Over Raten (COR) von dl-PCB und PCDD/F sind beim Huhn für das Ei relativ hoch: Für die TEQ-relevanten PCB-Kongenere (PCB 126, PCB 156, PCB 118) fanden Hoogenboom et al. in Fütterungsversuchen Carry-Over Raten aus kontaminiertem Boden ins Ei von etwa 50%. Durchschnittliche Carry-Over Raten für die TEQ-relevanten PCDD/F-Kongenere 2,3,7,8-TCDD (COR 44%), 1,2,3,7,8-PeCDD (COR 43%) und 2,3,4,7,8-PeCDF (COR 41%) aus dem Boden ins Ei waren in diesen Versuchen etwas geringer (Hoogenboom et al. 2006). Die aufgenommenen TEQ-relevanten PCDD/F- und dl-PCB-Kongenere werden im Huhn praktisch nicht metabolisiert¹⁰¹, sondern in das körpereigene Gewebe sowie in das Ei transferiert. Jedoch braucht es eine gewisse Zeit (ca. 3 Monate) bis sich bei frisch aufgestellten Hühnern das Gleichgewicht von Umweltexposition, Gehalte im Huhn und Gehalte im Ei eingestellt hat (siehe Fallstudien; Anhang 3).

Bedingt durch die hohen Carry-Over Raten und den Output an Fett über das Ei (etwa 5 g) reicht bei einer Carry-Over Rate von 50% für eine Legehenne schon eine Aufnahme von 50 pg TEQ pro Tag (über Futter und/oder Boden), um den aktuellen EU-Höchstgehalt von 5 pg PCDD/F-

¹⁰¹ PCB 52 und PCB 101 werden gut metabolisiert.

PCB-TEQ/g Fett im Ei für die Summe von PCDD/F und PCB zu erreichen bzw. 25 pg PCDD/F-TEQ/Tag um den aktuellen EU-Höchstgehalt von 2,5 pg PCDD/F-TEQ/g Fett im Ei für PCDD/F zu erreichen. Somit führt schon eine Aufnahme geringer Mengen an PCDD/F und dl-PCB durch das Huhn zu Höchstgehaltsüberschreitungen in den Eiern.

5.4.3.2 Kritische PCDD/F- und PCB-Gehalte in Futtermitteln

In Fütterungsexperimenten von Hoogenboom et al. (2006) wurde bei einem PCDD/F-Gehalt im Futter von 0,4 ng TEQ/kg TM der EU-Höchstgehalt für PCDD/F im Ei von 3 ng TEQ/kg Fett überschritten (Hoogenboom et al. 2006). Die Studie schlussfolgert, dass der EU-Höchstgehalt für PCDD/F in Futtermitteln von 0,75 ng TEQ/kg 88% TM für das Lebensmittel Ei zu hoch ist und dass der Höchstgehalt im Futter um den Faktor 4 abgesenkt werden müsste (Hoogenboom et al. 2006). Bei einem Futtermittelgehalt von 0,2 ng TEQ/kg TM würde schon etwa die Hälfte des EU-Höchstgehaltes im Ei ausgeschöpft werden. Die Belastung des Futters liegen unter 0,1 ng TEQ/kg TM. Der Mediangehalt des PCDD-PCB-TEQ lag in Futtermitteln in der letzten nationalen Staturerhebung bei 0,03 ng TEQ/kg TM (BMELV 2009). Somit trägt das Futter im Median weniger als 10% zum kritischen Gesamt-TEQ bei.

5.4.3.3 Kritische PCDD/F- und PCB-Gehalte im Boden für Freilandhaltung

Hühner/Legehennen sind besonders sensible Bioindikatoren für Verunreinigungen von Böden mit PCDD/F und dl-PCB, da sie in Bezug auf ihr Körpergewicht mehr Boden als andere Tiere aufnehmen (CVUA Freiburg 2006). Hühner in Freilandhaltung nehmen bezogen auf den Output Fett im Ei eine große Menge Boden auf. Bei der Futteraufnahme, beim Scharren nach Würmern und/oder beim absichtlichen Picken nach Steinen/Bodenpartikeln nehmen Legehennen, bezogen auf die Trockenmasse der aufgenommenen Nahrung, etwa 10% (Giese 2012) bis maximal 30% (Jurjanz 2011) Bodenpartikel auf. Bei einer mittleren Futteraufnahme von etwa 120 g pro Tag¹⁰² entspricht dies 12 bis 36 g Boden für Hühner in Freilandhaltung. Hühner in Freilandhaltung nehmen somit, bezogen auf das Fettgewicht des Eis, eine relativ große Menge Boden auf. Bei einer Carry-Over Rate von 40% für die TEQ-relevanten PCDD/F-Kongenere errechnet sich ein kritischer Bodengehalt von 2 bis 5 ng TEQ/kg TM. Die Untersuchung von Kijlstra et al. (2007) zeigte, dass 50% der Hühnerfarmen mit weniger als 1500 Hühnern über dem EU-Höchstgehalt lagen und dabei oft Bodengehalte um 2 bis 4 ng TEQ/kg TM aufwiesen (Kijlstra et al. 2007). Dies bestätigt den hier berechneten kritischen TEQ-Gehalt. Diese Gehalte liegen um das 2- bis 4-fache über den Hintergrundgehalten von PCDD/F in unbelasteten Böden in Deutschland (Bussian et al. 2013; MLR Baden-Württemberg 2006).

Die TEQ-relevanten PCB-Kongenere haben höhere Carry-Over Raten (ca. 50%) als die PCDD/F und haben deshalb ähnliche oder sogar noch niedrigere kritische Gehalte im Boden (ca. 2 ng PCB-TEQ/kg TM). Dies wurde bisher in ersten Datensätzen bestätigt. So hatten auf zwei Höfen in Niedersachsen mit einer Bodenbelastung von 4,80 und 4,85 ng PCB-TEQ/kg TM (und mit vernachlässigbaren Gehalten im Futter) die Eier eine zweifache bzw. dreifache Überschreitung des EU-Höchstgehalts von 5 pg TEQ/g Fett (Anhang 3). Dies würde einen kritischen dl-PCB-Bodengehalt für extensive Hühnerhaltung von ca. 2 ng TEQ/kg TM bestätigen.

Die hier abgeleiteten kritischen PCDD/F- und PCB-Gehalte sollten durch wissenschaftliche Studien für PCDD/F und PCB in unterschiedlichen Böden und von unterschiedlichen Quellen untersucht werden. So können PCDD/F je nach Quelle und Bodenart sehr unterschiedliche Bio-

¹⁰² http://www.huehner-info.de/infos/futter_bestandteile3.htm

verfügbarkeiten aufweisen. Daraus können evtl. geringere Carry-Over Raten resultieren und damit kritische PCDD/F-Gehalte auch höher liegen.

5.4.3.4 Vergleich der kritischen PCDD/F- und PCB-Gehalte mit bestehenden rechtlichen Regelungen und Bewertungsmaßstäben

Generell werden zur Beurteilung von Schadstoffgehalten in Böden die Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte der Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV 1999) herangezogen¹⁰³ (siehe Abschnitt 5.1.3.1). Für PCDD/F werden in der BBodSchV nur Maßnahmenwerte für den Wirkungspfad Boden-Mensch angegeben. Hier ist für die sensibelste Nutzung (Kinderspielplätze) ein Maßnahmewert von 100 ng I-TEQ/kg TM und für Wohngebiete ein Maßnahmewert von 1000 ng I-TEQ/kg TM festgelegt. Die kritischen PCDD/F-Gehalte für Hühnerhaltung liegen somit um ca. das 300-fache unter dem Maßnahmewert in Wohngebieten, in denen zum Teil auch Hühnerhaltung betrieben wird.

Da für die PCDD/F in der BBodSchV nur Maßnahmenwerte für den Wirkungspfad Boden-Mensch angegeben sind, werden als Bewertungshilfe für Gehalte im Boden von Behörden (und anderen) oft die Bodenrichtwerte herangezogen, die 1992 von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft DIOXINE für PCDD/F veröffentlicht wurden, welche sich auf Grünland- bzw. Acker- und Gartenbaunutzung beziehen (B/L-AG DIOXINE 1992). Hier wird für Böden mit Gehalten unterhalb 5 ng I-TEQ/kg TM eine uneingeschränkte landwirtschaftliche und gärtnerische Nutzung empfohlen. Erst zwischen 5 - 40 ng I-TEQ/kg TM wird eine Einschränkung der Beweidung bzw. der Verzicht auf eine Freilandhaltung von Tieren für Selbstversorger empfohlen. Erst ab 40 ng I-TEQ/kg TM soll eine bodengebundene Nutztierhaltung gänzlich unterbleiben.

Für dl-PCB sind in bodenschutzrechtlichen Regelungen derzeit keinerlei Werte enthalten. Im Rahmen der geplanten Novellierung der BBodSchV wird aber für den Wirkungspfad Boden – Pflanze ein gemeinsamer Prüfwert für die Summe PCDD/F + dl-PCB für Grünland vorgeschlagen. Im aktuellen Entwurf der sogenannten Mantelverordnung beträgt dieser 30 ng WHO1998-TEQ/kg TM (BMU 2012)¹⁰⁴. Dieser ist für die Freilandhaltung von Hühnern (ohne Managementmaßnahmen) mindestens um den Faktor 10 zu hoch.

5.4.3.5 Gründe für die durchschnittlich erhöhten Gehalte in Kleinstbetrieben

Der wahrscheinlich wichtigste Grund für die erhöhte Belastung von Eiern aus kleinen Hühnerhaltungen (< 500 Hennen) ist die lange durchschnittliche Aufenthaltsdauer dieser Hühner im Freien (Kijlstra et al. 2007). Die Auswertung von Literaturstudien zur Freilandhaltung (Kijlstra et al. 2007) zeigt einen deutlichen negativen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Hennen und der im Freilauf verbrachten Zeit (Kijlstra et al. 2007; Abbildung 3-14). Die Größe der Gruppe beeinflusst das soziale Verhalten der Hennen. Je größer die Anzahl der Hennen, desto größer ist ihre Neigung, im Stall zu bleiben. In Betrieben mit mehr als 10.000 Hennen verbrachten die Tiere weniger als 10% der Zeit im Freien, während in kleinen Betrieben (50 bis 500) die Tiere ca. 40% der Zeit im Auslauf verbrachten (Kijlstra et al. 2007).

Hennen in kleinen Haltungen (50 bis 500 Hennen) verbringen somit dass ca. 4 bis 8-fache an Zeit im Auslauf im Vergleich zu großen Haltungen. Bei sehr kleinen Hühnerhaltungen (z.B. Legehennen, die von Privatpersonen zum Eigenverbrauch gehalten werden) kann diese Zeit über 50% betragen, da viele dieser Hennenhalter den Tieren einen artgerechten zeitlich unbegrenzten Zugang zum Auslauf gewähren. Dadurch können Hennen in kleinen Haltungen (50

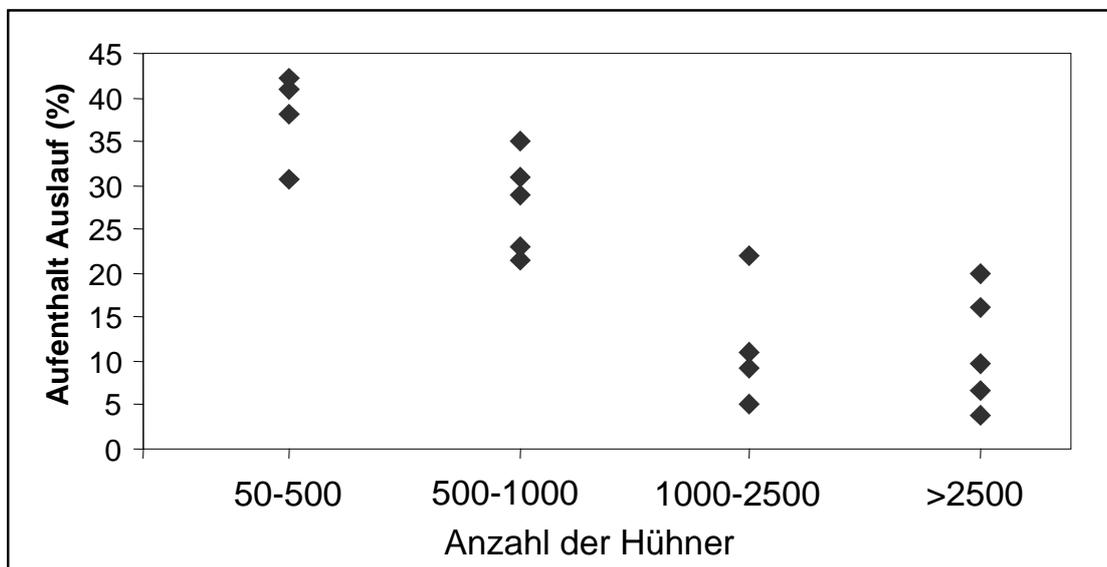
¹⁰³ Weiterhin können Hintergrundwerte bei der Bewertung von Bodenbelastungen hilfreich sein.

¹⁰⁴ Die 30 ng WHO-TEQ/kg TM werden inzwischen vom UBA nicht mehr als geeigneter Prüfwert angesehen.

bis 500 Tiere) und in Kleinstallhaltungen (<50 Tiere) im Vergleich zu Großbetrieben (<10% der Zeit im Freilauf) ein Vielfaches an Boden aufnehmen. Somit können bei gleichen PCB- und PCDD/F-Bodenbelastungen die Eier von Kleinstbetrieben und kleinen Haltungen über den EU-Höchstgehalten liegen, während in Großbetrieben die Belastungen unter den EU-Höchstgehalten liegen.

Die Reduzierung der Aufenthaltsdauer im Auslauf in belasteten Kleinstbetrieben und kleinen Haltungen führte in ersten Studien zu einer signifikanten Reduktion der PCDD/F- und PCB-Gehalte (Kijlstra et al. 2007). Dies zeigt, dass infolge einer kürzeren Zeit im Auslauf weniger PCDD/F und PCB bzw. Boden aufgenommen wird. Eine zeitliche Begrenzung des Auslaufs kann daher als erste Managementmaßnahme in belasteten Betrieben angewandt werden.

Neben der Zeit im Auslauf wird als eine zweite Ursache für eine geringere Aufnahme von Boden in größeren Betrieben die Zugabe von Mineralien und Vitaminen im Futter vermutet (Kijlstra et al. 2007). Dies wurde bisher jedoch nicht experimentell untersucht.



Quelle: Kijlstra et al. (2007) durch Literaturlauswertung

Abbildung 5-14: Freilandhaltung: Abhängigkeit der Aufenthaltsdauer im Freien von der Herdengröße

Ein möglicher dritter Aspekt, der bisher nicht beachtet wurde, ist die potenzielle Entgiftung von Böden durch langjährige Bodenaufnahme durch Hühner im Auslauf. Hier könnte speziell auf Großbetrieben mit einer relativ kleinen durchschnittlichen Auslaufläche über die Jahre hinweg durch den kontinuierlichen Transfer der PCB und PCDD/F vom Boden ins Ei eine Entgiftung des Oberbodens stattfinden. Der Oberboden (obere 5 cm) hat bei einem durchschnittlichen Auslauf von 4 m² pro Huhn eine Masse von ca. 300 kg. Somit würde bei hoher Bodenaufnahme (36 g/Tag) der gesamte Boden innerhalb von 23¹⁰⁵ Jahren einmal komplett durch die Hühner aufgenommen und entgiftet. Dies kann somit bei großen Haltungen (wenig durchschnittliche Freilauf-/Pickfläche pro Huhn) über die Jahre ein Mechanismus für die Entgiftung für den Boden darstellen. Bei Kleinsthaltungen mit großer durchschnittlicher

¹⁰⁵ Da Hühner in den Freilaufflächen bevorzugte Pickareale haben und oft die oberste Bodenschicht (0-2 cm) höher belastet ist, kann die Entgiftung des Bodens hier auch schneller erfolgen bzw. kann auch bei einer kleineren durchschnittlichen Bodenaufnahme in dem selben Zeitraum eine Entgiftung stattfinden.

Auslauffläche würde die Zeit für eine Bodenentgiftung entsprechend um ein Vielfaches länger dauern.

Die hier genannten Gründe für die besondere Belastungssituation von kleineren Betrieben sollten weiter untersucht werden (Forschungsbedarf) und dabei geeignete Managementmaßnahmen erarbeitet werden.

5.4.4 Prioritäre PCDD/F- und PCB-Quellen auf Legehennenbetrieben

Die drei Haltungsformen – Freiland-, Boden- und Käfighaltung – haben zum Teil gemeinsame aber auch unterschiedliche Expositionspfade. Ein gemeinsamer Expositionspfad sind die Futtermittel. Gemeinsame Expositionsquellen für Boden- und Freilandhaltung sind Einstreu und weitere potenzielle Quellen im Gebäude, wie Fugendichtungen, Farbanstriche und Holzschutzanstriche, zu denen Hühner in ausgestalteten Käfigen keinen oder nur einen beschränkten Zugang haben. Für die Freilandhaltung kommen zusätzlich der Boden und alle weiteren potenziellen Quellen im Auslauf hinzu.

Im Folgenden werden Informationen zu PCB- und PCDD/F-Belastungen von Eiern zusammengestellt, die einen Überblick über prioritäre Expositionsquellen für Hühner aus der Freilandhaltung¹⁰⁶ geben.

5.4.4.1 dl-PCB und PCDD/F in Böden

Die wichtigste Quelle für eine PCDD/F- und PCB-Belastung von Hennen/Eiern aus der Freilandhaltung ist der Boden. Im Freien (Auslauf, Weide) nehmen Hühner PCDD/F und PCB direkt aus dem Boden durch Picken von Bodenmaterial auf (Kijlstra et al. 2007; Hogenboom et al. 2014). Für die Belastung von Hühnern und Eiern sind sowohl PCDD/F-Gehalte als auch PCB-Belastungen relevant (Abbildung 5-12). Die Expositionsabschätzungen zeigen, dass Eier aus extensiver Haltung in kleinen Beständen (<500 Tiere) bei niedrigen PCDD/F-Gehalten im Boden (ab ca. 2-4 ng TEQ/kg TM) oder PCB-Gehalten (um ca. 2,0 ng PCB-TEQ/kg TM) die EU-Höchstgehalte erreichen können. Diese Bodenbelastung ist für PCDD/F und PCB nur um den Faktor 3- bzw. 4 höher als die Hintergrundgehalte. Durch diese niedrigen kritischen PCDD/F- und PCB-Gehalte für die Freilandhaltung dürfte ein großer Teil der durch PCDD/F und PCB historisch auch nur leicht belasteten Böden zu einer Überschreitung der EU-Höchstgehalte in Eiern führen, obwohl sie weit unterhalb der Maßnahmenwerte der BBoSchV und auch unterhalb der Bodenrichtwerte der B/L-AG DIOXINE (1992) liegen (siehe Abschnitt 5.1.3.1).

1) PCDD/F - und PCB-Quellen mit regionalem Charakter

a) Böden in städtischen und industriell geprägten Gebieten

In Nordrhein-Westfalen hatten Böden in Gärten im Ballungskern (Median PCB6 25 µg/kg TM) und Ballungsrandzonen und solitären Verdichtungsgebieten (Median PCB6 19,7 µg/kg TM) eine drei- bis vierfach höhere PCB-Belastung als Gärten in überwiegend ländlicher Raumstruktur (Median PCB6 6,4 µg/kg TM) (Tabelle 5-10). Umgerechnet auf dl-PCB und TEQ lagen die Belastungen von Gartenböden in Ballungskerngebieten (Median 4,4 ng PCB-TEQ/kg TM) und Ballungsrandzonen und in solitären Verdichtungsgebieten (Median 3,5 ng PCB-TEQ/kg TM) über den PCB-Gehalten, bei denen Eier aus Freilandhaltung die EU-Höchstgehalte überschreiten (ca. 2 ng PCB-TEQ/kg TM). Die umgerechneten dl-PCB-Bodenbelastungen in Gärten mit überwie-

¹⁰⁶ Spezielle Futtermittelkontaminationsfälle wie Biodieselfall sind hier nicht berücksichtigt.

gend ländlicher Raumstruktur (1,1 ng PCB-TEQ/kg TM) lagen jedoch unterhalb dieser kritischen Bodengehalte für Freilandhaltung.

Auch die PCDD/F-Gehalte in Böden aus Ballungsrandzonen und solitären Verdichtungsgebieten liegen in Nordrhein-Westfalen bei 5 bis 12 ng TEQ/kg TM (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2003) und haben damit Belastungen, die bei extensiver Hühnerhaltung zu einer Überschreitung der EU-Höchstgehalte führen können. Diese PCDD/F-Gehalte in industriell geprägten Regionen erklären auch, dass in der industriell geprägten Region Kehl 50% der Eiprobe aus untersuchten Freilandhaltungen den EU-Höchstgehalten überschritten. Im Gegensatz dazu lagen in Kleinstbetrieben in einer baden-württembergischen Region mit niedriger Hintergrundbelastung die Eier in 7 aus 9¹⁰⁷ untersuchten Kleinstbetrieben mit Freilandhaltung unterhalb des halben Höchstwertes für PCDD/F (CVUA Freiburg 2006). Dies zeigt, dass die PCDD/F-Hintergrundgehalte auch für Kleinstbetriebe (mit langen Auslaufzeiten und Bodenaufnahme) um mehr als den Faktor 2 unterhalb der kritischen Bodengehalte liegen.

Tabelle 5-10: Hintergrundgehalte für PCB in Gartenböden in Nordrhein-Westfalen

	Grünland (PCB6) µg/kg	Grünland PCB-TEQ ng TEQ/kg*	Gärten (PCB6) µg/kg	Gärten PCB-TEQ ng TEQ/kg*
Ballungskern (50. Perzentil)			25,0	4,4
Ballungskern (90. Perzentil)			47,0	8,2
Ballungsrandzone und Solitäre Verdichtungsgebiete (50. Perzentil)	5,3	0,9	19,7	3,5
Ballungsrandzone und Solitäre Verdichtungsgebiete (90. Perzentil)	28,5	5,0	103,4	18,1
Überwiegend ländliche Raumstruktur (50. Perzentil)	2,9	0,5	6,4	1,1
Überwiegend ländl. Raumstruktur (90.P)	7,2	1,3	36,6	6,4

*Berechnet aus den PCB6-Gehalten. Quelle: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (2003) mit Ergänzung der dl-PCB

b) Überflutungsflächen

Überflutungsflächen und Flussauen industriell geprägter Flüsse haben PCDD/F- und PCB-Gehalte in den Böden, die zu EU-Höchstgehaltsüberschreitungen in Eiern führen können.

Eine systematische Untersuchung der Belastungen von Böden durch industrielle Emissionen, Altlasten und andere regionale und lokale Quellen ist hinsichtlich einer Ableitung „kritischer“ Gehalte für die Legehennenhaltung bzw. Hühnereierproduktion bislang noch nicht erfolgt. Die Reichweite dieser regionalen und lokalen Quellen sollte im Hinblick auf kritische PCB- und PCDD/F-Bodengehalte systematisch untersucht werden (Forschungsbedarf).

2) PCDD/F und PCB-Quellen mit lokalem Charakter

a) Industrielle Anlagen mit (historischer) PCDD/F- und PCB-Emission (Abbildung 5-15)

Eine Reihe thermischer Anlagen führten in der Vergangenheit zu erheblichen PCDD/F- und PCB-Emissionen. Die Böden in der Umgebung von Stahlwerken, Sekundärmetallschmelzen,

¹⁰⁷ Die zwei Hühnerhaltungen die über dem Höchstgehalt lagen

Kabelverschmelzungsanlagen oder Müllverbrennungsanlagen und anderen (ehemaligen) PCDD/F-Emittenten können erhöhte PCDD/F- und PCB-Gehalte im Boden aufweisen. Die Schlüsselfrage ist hier, welche einzelnen Emittenten bis zu welcher Entfernung einen PCDD/F- und PCB-Gehalt in Böden verursacht haben, welche die kritischen Gehalte für Freilandhaltung überschreiten.

Auch durch Anlagen, die PCB produziert, verarbeitet und entsorgt haben, wurden in der Umgebung Böden mit PCB belastet. Dazu zählen auch Recyclinganlagen wie Schredderanlagen und Schrottplätze. Auch hier ist für einzelne Anlage zu klären, in welchem Umkreis kritische Bodengehalte erreicht werden, die zu einer Überschreitung des TEQ in Eiern aus Freilandhaltung führen können.

Altlasten der Chlor- und Chlororganik-Produktion sind zum Teil hoch mit PCDD/F belastet (Balzer et al. 2007; Otto et al. 2006; Lutz et al. 1991; Rappe et al. 1990, 1991; UNEP 2013; Vijgen et al. 2011; Weber et al. 2008). Die am höchsten belasteten Eier (173 and 514 pg I-TEQ/g Fett) wurden in einer Stadt mit historischer Chloralkali-Elektrolyse und PCP-Produktion gefunden (Malisch et al. 1996). Die Eier lagen damit bis zum 170-fachen über dem heutigen EU-Höchstgehalt. In der betroffenen Stadt erfolgten umfangreiche Untersuchungen und Sanierungen (Otto et al. 2006).

Auch in der Umgebung von Betrieben mit einer früheren PCP-Verwendung (Holz- und Leder-Verarbeitende Betriebe) treten PCDD/F-Belastungen von Eiern auf (Harnly et al. 2000).

b) Historische Aufbringung belasteter Klärschlämme und Sedimente

Areale mit intensivem Klärschlammeintrag vor allem in den 1960er bis 1980er Jahre können PCDD/F- und PCB-Gehalte im Boden aufweisen, die zu EU-Höchstgehaltsüberschreitungen in Eiern führen. Auch Areale mit Sedimentauftragung und ehemalige Rieselfelder können solche PCDD/F- und PCB-Belastungen aufweisen.

5.4.4.2 Direkte Exposition mit Punktquellen auf dem Gelände und im Stall

Diverse historische und aktuelle PCB- und PCDD/F-Punktquellen können zu einer Exposition im Auslauf und im Stall führen (Abbildung 5-15). Die prioritär erachteten Quellen sind nachfolgend genauer ausgeführt.

1) Offene PCB-Anwendungen

Offene PCB-Anwendungen (Farben, Lacke, Fugendichtungen) sind eine prioritäre Quelle für die PCB-Belastung von Tierhaltungen. Eine Reihe der PCB-Belastungen von Eiern der letzten Jahre können auf offene PCB-Anwendungen zurückgeführt werden.

a) PCB in Farbanstrichen

- PCB-haltige Anstriche von Asbestdächern waren auf mehreren Betrieben in den Niederlanden (Hoogenboom et al. 2014) und Deutschland die Quelle für EU-Höchstgehaltsüberschreitungen in Eiern. Das Institut Rikilt hat bei der Untersuchung einer belasteten Hühnerfarm eine PCB-beschichtete Dachabdeckung (aus Eternit) aus den 1970er-Jahren als PCB-Quelle beschrieben (Traag et al. 2013). Die Oberfläche des Daches hatte 34.540 ng PCB-TEQ/kg und 3020 ng PCDD/F-TEQ/kg und einen Gesamt-Gehalt von 0,1% PCB. Das PCB wurde mit dem Regenwasser in den Boden des Auslaufs geschwemmt. Der Gehalt an dl-PCB im Boden betrug bis zu 435 ng TEQ/kg TM und der Gehalt der PCDD/F bis zu 119 ng TEQ/kg TM.

Auch ein Fall in Hessen wurde detailliert dokumentiert und international publiziert (Winkler 2014). Auch hier war der Boden unterhalb des Asbestdaches stark mit PCB belastet (71 ng dl-PCB-TEQ/kg TM). Der Staubabrieb vom Asbestdach in der Dachrinne hatte einen extremen TEQ-Gehalt von 28.400 ng WHO-PCB-TEQ/kg.

- Farbanstriche in Silos (Gärfuttersilo; Getreidesilo, Futtermittellagerplatz) und im Stall (Wandfarbe; Bodenbelaganstrich). Auf einem Hof in Baden-Württemberg war die PCB-Quelle ein Futterlagerbehälter, der mit PCB-haltigem Lack gestrichen war. Nachdem in diesem Fall erhöhte PCB-Werte im Futter festgestellt worden waren, war die Belastung zunächst auf ein Biologiehennenfutter eines bayerischen Herstellers zurückgeführt worden (Bayerisches LGL 2012). Erst nachdem geklärt werden konnte, dass das Futter nicht die Quelle war, konnte in weiteren Untersuchungen der Futterbehälter als Quelle identifiziert werden (Bayerisches LGL 2012). Der Fall zeigt, dass PCB-Anstrichen in Silos und Futterlagern als Quelle bisher zu wenig Beachtung geschenkt wurde, obwohl dies in den 1980er Jahren die wichtigste Quelle für PCB-Kontaminationen von Milch war (Deutscher Bundestag 1989; Die Zeit 1988).
- Die PCB Grenzwertüberschreitungen in einem Hof in Soest stammten von PCB-haltigen Farbanstrichen der Hölzer, die unter anderem als Hühnersitzstangen verwendet wurden (Müller 2012a). Dies zeigt, dass PCB-haltige Farben in Ställen neben Beton/Wand und Metall auch für Holz verwendet wurden.

b) PCB in Fugendichtungen

PCB in Fugendichtungen wurden auch im ländlichen Raum und in Tierhaltungen eingesetzt. Neben Dehnfugen im Betonbau wurden PCB-haltige Fugenmassen auch beim Fensterbau eingesetzt.

c) PCB in Bauschutt

Mit PCB kontaminierter Bauschutt war in belasteten Betrieben in den Niederlanden (Hoogenboom et al. 2014) und in Deutschland (LAVES Niedersachsen 2012) die Quelle für EU-Höchstgehaltsüberschreitungen in Eiern. Der Bauschutt war zur Auffüllung von Gelände oder zur Verfestigung von Wegen verwendet worden. In den untersuchten Fällen wurde (bisher) nicht beschrieben, aus welcher Anwendung das PCB im Bauschutt stammte (Fugendichtung, Farbe oder andere Anwendung). Aufgrund der großen Menge von historisch verwendeter Fugenmasse (etwa 20.000 t PCB) und des schwierigen Managements der Fugenmasse besitzt dieses Reservoir auch zukünftig ein hohes Kontaminationspotenzial.

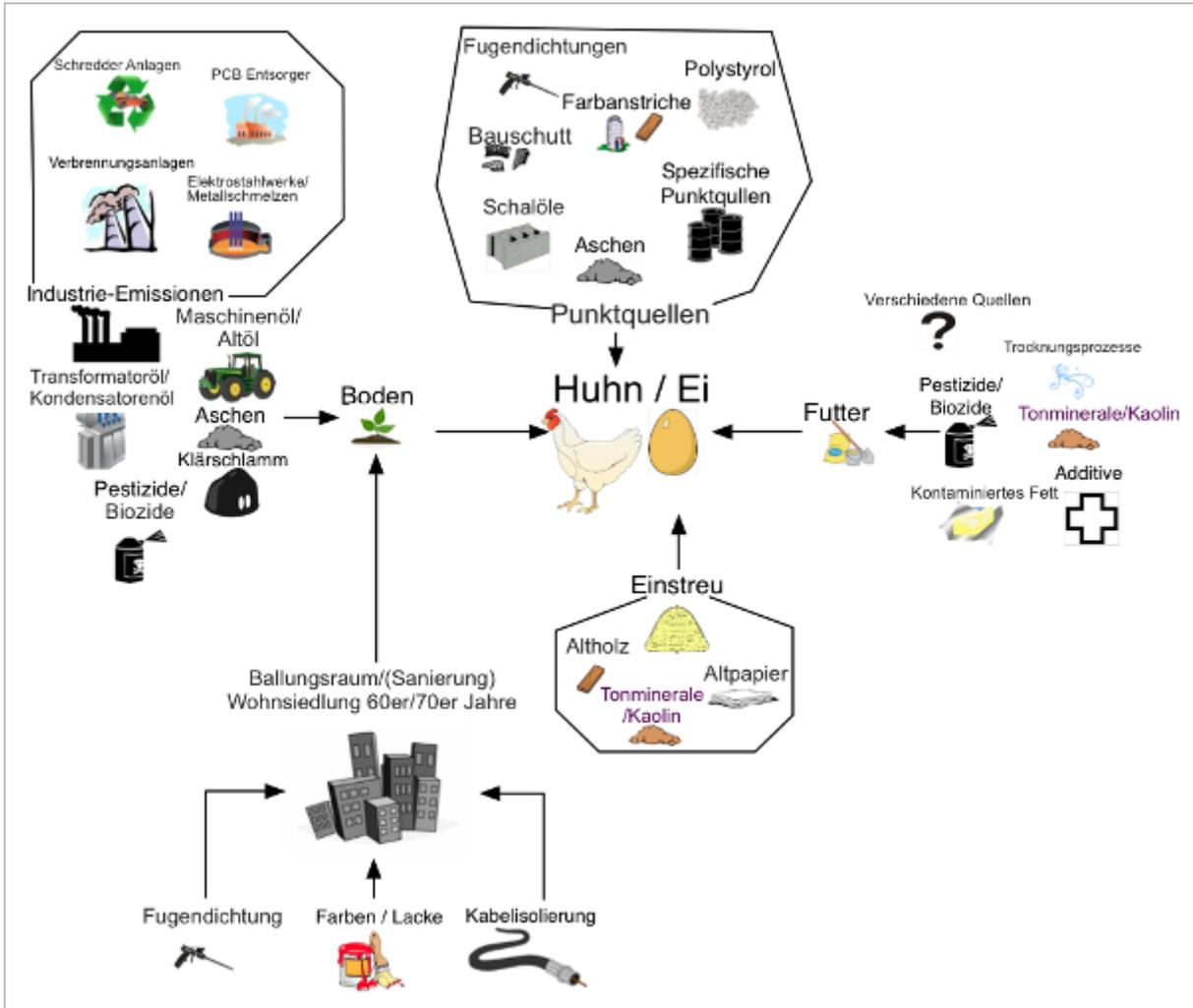


Abbildung 5-15: PCB- und PCDD/F-Expositionspfade und -Quellen für Legehennen bzw. Eier

d) Weitere PCB-Punktquellen auf tierhaltenden Betrieben

- Altölkontamination von Fahrzeugen und Maschinen; Austritt von älteren technischen Ölen, zum Beispiel Leckagen von landwirtschaftlichem Gerät oder von Schmierstoffen, zum Beispiel aus Transporteinrichtungen und Hydraulik
- Ehemalige Stell- oder Reinigungsplätze für den Maschinenfuhrpark
- Kondensatoren in Leuchtstoffröhren;
- PCB in Asphalt. In einem Fall in Landkreis Oldenburg stammten die PCB aus Asphalt unter dem Zaun des Hühner-Auslaufs. Detaillierte Informationen zu der Kontamination (PCB-Gehalte und Muster) wurden nicht veröffentlicht. Historisch können PCB über Fluxöle in Asphalt eingetragen worden sein.

2) Thermische Quellen

Weitere prioritäre Punktquellen von PCDD/F und PCB auf dem Gelände von Legehennenhaltungen sind thermische Punktquellen (Hoogenboom et al. 2014). Hierzu zählen Feuerstellen aber auch Hausbrand und die (historische) Ausbringung von Aschen. Thermische Quellen emittieren normal primär PCDD/F und nur zu einem geringen Teil dl-PCB und sind daher

vorrangig PCDD/F-Quellen. Die Verbrennung von PCB-haltigen Altölen oder PCB-lackiertem Holz kann aber ggf. auch zur PCB-Kontamination aus der Verbrennung führen.

3) Weitere PCDD/F-Punktquellen

- Pentachlorphenol-Anstriche von Holz sind eine wichtige Quelle für PCDD/F-Belastungen von Nutztieren (Huwe et al. 2004; Brambilla et al. 2009). Die Belastung kann aus der direkten Exposition durch belastetes Altholz erfolgen (direktes Picken) oder über Sekundärkontamination von belastetem Boden. Nach den Untersuchungen auf Betrieben mit Höchstwertüberschreitungen in Niedersachsen (Anhang 3) waren neben den PCB auch messbare Mengen PCDD/F im Ei, die jedoch insgesamt nur einen kleineren Teil zum TEQ beitrugen. Dabei war das PCDD/F-Profil¹⁰⁸ in den meisten Proben ein PCP-Profil (OCDD-lastiges Homologenprofil; 1,2,3,6,7,8-HxCDD >> 1,2,3,4,7,8-HxCDD). Das PCP-PCDD-Profil war zum Teil auch in den untersuchten Böden präsent, stammt aber sehr wahrscheinlich ursprünglich aus der Verwendung von Holzschutzanstrichen (Holz in den Gebäuden und der Umgebung).
- Der Eintrag von PCDD/F über ehemals belastete Pestizide ist ein weiterer möglicher historischer Eintrag von PCDD/F in Böden von landwirtschaftlichen Betrieben (Wilken et al. 1992, Weber et al. 2008).
- Auch Rückstände von Desinfizierungsmaßnahmen können zu PCDD/F-Belastungen führen (Landwirtschaftskammer Niedersachsen 2013).

5.4.4.3 PCB und PCDD/F in Futtermitteln

Futtermittel waren in der Vergangenheit die Ursache der größten Fälle von Dioxin/PCB-Kontaminationen (Fiedler 2000, Weber et al. 2008) wie etwa im Chicken-Oedema Fall in den USA (Hayward et al. 1999), im belgischen PCB-Skandal (Fiedler et al. 2000) oder im Biodiesel-Fall (Weber & Watson 2011).

Hühnereier überschreiten den EU-Höchstgehalt von PCDD/F (2,5 ng TEQ/kg Fett) bei einer Belastung des Futters mit ca. 0,3-0,4 ng TEQ/kg TM und damit schon deutlich unterhalb des EU-Höchstgehalts für Futtermittel (0,75 ng TEQ/kg Fett; Hoogenboom et al. 2006).

Insgesamt wurde das Kontaminationsrisiko für Futtermittel mit den vom BMLV 2011/2012 eingeführten Maßnahmen zur besseren Kontrolle von Futtermitteln und Lebensmitteln nachhaltig verbessert.

5.4.4.4 PCB und PCDD/F in der Einstreu

Schließlich verdient Erwähnung, dass auch Einstreumaterialien zur PCDD/F- und PCB-Exposition von Legehennen und Mastbetrieben führen können.

Die Verwendung von PCP-kontaminierten Holzhackschnitzeln oder Sägemehl kann bei Legehennen zu Überschreitungen des PCDD/F-Höchstgehalts in den Eiern führen (Brambilla et al. 2009). Auch Belastungen durch PCB-lackiertes Altholz wurden bekannt.

Auch andere Materialien wie belastete Tonmineralien (besonders Kaoline), Aschen oder Altpapier können zu einer PCDD/F- und/oder PCB-Belastung führen.

¹⁰⁸ Die TEQ-relevanten PCDF stammten in diesen Proben wahrscheinlich von der PCB-Kontamination.

5.4.5 Handlungsempfehlungen und Managementmaßnahmen

Die Gehalte in Eiern der KAT-zertifizierten Betriebe und der allermeisten der anderen größeren Freilandhaltungen (>1000 Hennen) liegen unterhalb der EU-Höchstgehalte. Große Hühnerhaltungen, die bisher noch keine Untersuchung der Eier auf PCDD/F und PCB-Gehalte durchführen ließen, sollten dies tun. Die Betriebe, die EU-Höchstgehaltsüberschreitungen aufweisen, sollten durch ein Kompetenzteam¹⁰⁹ und mit bestehenden oder erarbeiteten Materialien (siehe unten) beraten werden, um die Quellen ausfindig zu machen und zu eliminieren bzw. um geeignete Managementmaßnahmen in den Haltungen zu etablieren.

Die eigentliche Belastungsproblematik liegt bei Eiern aus kleinen Betrieben und Kleinstbetrieben sowie aus der privaten Hühnerhaltung („Selbstversorger“). Von diesen Betrieben liegt ein relevanter Anteil (wahrscheinlich >25%) über den EU-Höchstgehalten, da die Hennen bei langen Aufenthaltszeiten im Auslauf relevante Mengen Boden aufnehmen, sodass schon bei geringen Gehalten im Boden (PCDD/F bei ca. 3 ng TEQ/kg TM und dl-PCB bei ca. 2 ng TEQ/kg TM) Eier den EU-Höchstgehalt überschreiten können.

Auf der Grundlage des BMU-Leitfadens für Geflügel-, Rinder-, Schaf- und Schweinehalter „Dioxin- und PCB-Einträge in Lebensmitteln vermeiden“ wurde von einer Projektgruppe¹¹⁰ unter Führung des Niedersächsischen Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft, Verbraucherschutz und Landesentwicklung, ein Merkblatt zu PCB und Dioxinen in Eiern mit Handlungsempfehlungen für Legehennenbetriebe erarbeitet (Landwirtschaftskammer Niedersachsen 2013). Es soll von den zuständigen Lebensmittelüberwachungsbehörden in Zusammenarbeit mit den unteren Bodenschutz- und Baubehörden sowohl prophylaktisch zur Vermeidung von Auslösewerts- oder Höchstgehaltsüberschreitungen im Rahmen der Beratung genutzt werden, als auch im Eintrittsfall von Überschreitungen die Ermittlung möglicher Eintragsquellen beschleunigen helfen.

Folgende Maßnahmen sollten ggf. berücksichtigt werden:

- Inaugenscheinnahme der Stallungen und der Auslauflächen (Einschätzung möglicher Belastungen durch PCDD/F und PCB auf Grund des Niedersächsischen Fragebogens zur Betriebsanalyse für Hühnerhalter)
- Entfernung möglicher Punktquellen auf dem Gelände
- Reduktion der Aufenthaltszeit im Freilauf
- Vollwertige Fütterung (bedarfdeckende Versorgung mit Energie- und Nährstoffen)
- Fütterung in den Stallungen oder auf befestigten Plätzen
- Auslauf möglichst mit geschlossener Pflanzendecke
- Sachkundige Untersuchung des Bodens und gegebenenfalls fachgerechter Austausch belasteter Böden

Folgende mögliche unterstützende Maßnahmen sollten von Seiten der Behörden evaluiert und gegebenenfalls angeboten werden:

- Bereitstellung einer ausgearbeiteten Anleitung für Hühnerhalter (z.B. Merkblatt der Landwirtschaftskammer Niedersachsens)

¹⁰⁹ Zum Beispiel hat Niedersachsen ein Kompetenzteam aus verschiedenen Behördenvertretern und der Landwirtschaftskammer gebildet.

¹¹⁰ Das Konsortium des F&E Projekts hat bei der Entwicklung des Merkblattes unterstützt.

- Unterstützung bei der Überprüfung der Haltungen
- Angebot an (kleine) Hühnerhaltungen PCDD/F und PCB zu messen
- Beratung für Hühnerhalter mit belasteten Eiern über dem EU-Höchstgehalt

5.5 PCDD/F und PCB-Belastung von Schweinen

5.5.1 Schweinemast in Deutschland

Die Schweinehaltung ist neben der Rinderhaltung der bedeutendste Zweig der Nutztierhaltung in der deutschen Landwirtschaft. Neben der Mastschweinehaltung ist auch die Ferkelerzeugung ein wichtiger Produktionszweig.

Nach endgültigen Ergebnissen der Erhebung über die Schweinebestände gab es in Deutschland zum Stichtag 3. Mai 2014 insgesamt 28,1 Millionen Schweine in rund 27.100 Betrieben. Damit hat sich die Zahl der Schweine seit November 2013 leicht verringert (- 0,1%). Die Zahl der Betriebe mit Schweinehaltung ging um 3,2% zurück (Statistisches Bundesamt 2014).

Seit November 2013 sank die Zahl der Betriebe mit Haltung von Mastschweinen um 900 Betriebe (- 3,9%) auf rund 22.700. Dabei verringerte sich die Zahl kleinerer Betriebe mit bis zu 1.000 Mastschweinen um 3,8%, während die Zahl der Betriebe mit mehr als 5.000 Mastschweinen um 7,5% zunahm. Der Bestand an Mastschweinen ging insgesamt um 2,8% auf rund 12,0 Millionen Tiere zurück. Der Bestand an Zuchtsauen insgesamt erhöhte sich leicht um 1,1% auf rund 2,1 Millionen Tiere.

Die geänderte Tierschutz-Nutztierhaltungsverordnung war seit dem Inkrafttreten im Januar 2013 ein Grund für eine stark rückläufige Entwicklung in der Zuchtsauenhaltung. Sie schreibt erweiterte Anforderungen an die Haltung von Zuchtsauen vor, die von vielen Haltern umfangreiche Investitionen erforderten. Der Ferkelbestand stieg seit November 2013 leicht um 0,5% auf etwa 8,3 Millionen Tiere. Die Zahl der Jungschweine nahm im gleichen Zeitraum um 249.900 auf rund 5,7 Millionen Tiere zu (Statistisches Bundesamt 2014).

Jährlich werden deutschlandweit ca. 250.000 Schweine auf Öko-Höfen gehalten (Naturland 2013) was weniger als 1% des gesamten Schweinehaltung entspricht. Während die ökologische Schweinehaltung somit eine eher kleine Rolle spielt, hat sich jedoch in jüngster Zeit der Markt für ökologisch erzeugtes Schweinefleisch besser entwickelt (Naturland 2013).

5.5.2 PCDD/F- und PBC-Kontamination von Schweinefleisch

Der zulässige Höchstgehalt für Schweinefleisch liegt für PCDD/F mit 1 pg PCDD/F-TEQ/g Fett am niedrigsten von allen Nutztieren. Der maximal zulässige Gesamt-TEQ für PCDD/F und dl-PCB beträgt 1,25 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett (Europäische Kommission 2011a).

In der „Stuserhebung zu Dioxinen und PCB in Futter- und vom Tier stammenden Lebensmitteln“ (BMELV 2009) ist der Median der PCDD/F-Gehalte von Schweinefleisch (Kamm/Nacken) mit 0,09 pg/g Fett und damit etwa um den Faktor 10 unter dem Höchstgehalt.

Schweinefleisch (Kamm/Nacken) war auch am geringsten (und Rindfleisch am höchsten) mit dl-PCB belastet. Der Median des PCB-TEQ betrug für Schweinefleisch 0,06 pg/g Fett und liegt damit um den Faktor 10 unter dem Auslösewert von 0,5 pg/g Fett. Der Auslösewert wurde nur von einigen wenigen Extremwerten überschritten (BMELV 2009).

Schweinefleisch hatte bereits in der Stuserhebung im Jahr 1995/96 sehr geringe PCDD/F-Gehalte mit im Median unter 0,1 pg PCDD/F-TEQ/g Fett. Da die Gehalte bei den beiden Stuserhebungen aufgrund der sehr geringen Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze (LOQ) waren, konnte ein Rückgang der PCDD/F-Gehalte analytisch nicht nachgewiesen werden (BMELV 2009). Zwischen der Stuserhebung von 1996 und der von 2006 ist jedoch ein Rückgang der PCDD/F-Gehalte in den überwiegend aus Schweinefleisch hergestellten Fleischerzeugnissen festzustellen. Dies kann als Hinweis auf einen Rückgang der PCDD/F-Gehalte in Schweinefleisch gesehen werden (BMELV 2009).

Es ist noch kein Fall von belastetem Schweinefleisch aus ökologischer Haltung bekannt, der spezifisch durch die extensive Haltung bedingt gewesen wäre (zum Beispiel infolge einer Exposition durch belasteten Boden oder erhöhte Belastung von Futtermitteln) (Jud 2014). Eine gesonderte Untersuchung von Schweinefleisch aus ökologischer Haltung wurde bisher noch nicht durchgeführt (Forschungsbedarf; Anhang 2).

Überschreitungen des EU-Höchstgehalts durch PCDD/F und/oder dl-PCB in Schweinefleisch sind bisher nur aus Futtermittelkontaminationen bzw. Futtermittelskandalen bekannt.

Bei den zwei größten PCDD/F-Kontaminationen von Schweinefleisch waren jeweils PCB-haltige Öle die Ursache:

- Bei der belgischen Dioxin-Lebensmittelkrise 1999 waren etwa 25 bis 50 Liter PCB-haltiges Öl in die Futtermittelkette gelangt. Die Tiere und die Futtermittel wurden auf PCDD/F untersucht. Die hohen PCDF-Gehalte¹¹¹ waren der Grund, warum die PCB-Kontamination als „Dioxinkrise“ bezeichnet wurde. Dabei wurden Schweinefleisch und Rindfleisch und auch Geflügel und Eier und weitere Lebensmittel kontaminiert. Der direkte Schaden betrug etwa 1 Milliarde US-\$ (Fiedler et al. 2000; van Larebeke et al. 2001).
- Bei der irischen Schweinefleisch-Krise 2008¹¹² lagen die PCDD/F-Gehalte im Schweinefleisch über 400 pg TEQ/g Fett und damit über dem 400-fachen des EU-Höchstgehalts (Heres et al. 2010; Marnane 2012). Die PCDD/F-Kontamination erfolgte über Futtermittel (getrocknetes Brot mit 5.200 pg TEQ/g). Ursächlich für die Kontamination war aber PCB-haltiges Altöl, das für die Trocknung des Brotes verwendet wurde (Marnane 2012). Bei der Verbrennung wurden aus den PCB die toxischeren PCDF (vgl. Kapitel 3, Tabelle 3-2 und Tabelle 3-3) gebildet, so dass diese am Gesamt-TEQ einen Anteil von etwa 95% hatten.

Im jüngsten größeren Schweinefleisch-Kontaminationsfall mit Überschreitungen des EU-Höchstgehalts waren die PCDD/F (primär PCDF) über kontaminiertes Zinkoxid, das in einem Metall-Recyclingprozess gewonnen wurde, als Additiv in Futtermitteln für Mastschweine in Chile verwendet worden (Kim et al. 2011). Das Zinkoxid hatte dabei einen PCDD/F-Gehalt von 17.150 pg TEQ/g (Kim et al. 2011). Dies führte zu einer PCDD/F-Belastung im chilenischen Schweinefleisch von 2,17 bis 36,7 pg TEQ/g Fett (Kim et al. 2011).

5.5.3 Kritische Gehalte von PCDD/F für Schweine

In Fütterungsstudien führte die 12-wöchige Gabe von Futtermittel, welches 0,4 ng TEQ/kg TM enthielt, zu einem Gehalt im Schweinefleisch von 0,55 pg TEQ/g Fett und damit zu 55% des EU-

¹¹¹ Retrospektiv wurde gefunden, dass die dl-PCB einen größeren TEQ-Beitrag hatten (van Larebeke et al. 2001).

¹¹² Bei der irischen Schweinefleischkrise wurden 30.000 t Fleischprodukte zurückgerufen und 170.000 Schweine und 5.700 Rinder mit einem Gesamtschaden von mehr als 120 Millionen Euro entsorgt (Marnane 2012).

Höchstgehaltes von 1 pg TEQ/g Fett (Spitaler et al. 2005). Somit werden EU-Höchstgehalte in Schweinefleisch in etwa erreicht wenn Futtermittel mit dem EU-Höchstgehalt von 0,75 ng TEQ/kg TM gefüttert werden. Dies ist ein grundsätzlicher Unterschied zu PCDD/F- und PCB-sensitiven Nutztieren (Nachkommen aus Mutterkuhhaltung, Huhn/Ei und Schaf), bei denen schon Futtermittelgehalte, die deutlich unterhalb des EU-Grenzwertes für Futtermittel liegen, zu einer Höchstgehaltsüberschreitung führen können (Abschnitte 5.2.5, 5.3.3 und 5.4.3). Da ein Mastschwein täglich etwa 2,5 kg Futter zu sich nimmt, liegt die kritische Gesamtaufnahme bei etwa 1,9 ng TEQ/Tag. Zur Bodenaufnahme von Schweinen in Freilandhaltung gibt es keine Daten. Nimmt man an, dass ein Schwein 10% Boden im Vergleich zum Futter aufnimmt (250 g Boden/Tag) dann lägen kritische Bodengehalte bei etwa 7,5 ng TEQ/kg TM und damit höher als für Mutterkuhhaltung oder Legehennen in Freilandhaltung. Wegen der fehlenden Information zu Bodenaufnahme gibt es hier Forschungsbedarf (Anhang 2).

5.5.4 PCDD/F- und PCB-Quellen für Schweinehaltung

Wie in 3.5.2 beschrieben, sind Futtermittel bei weitem der wichtigste und möglicherweise der in der Praxis einzig relevante Expositionspfad für Schweine. Es soll hier aber dennoch kurz das Potenzial von Umweltkontamination für ökologisch oder andere extensiv gehaltene Schweine diskutiert werden.

Es besteht eine Reihe von Unterschieden zwischen ökologischer und konventioneller Haltung mit gewissen Vorteilen der ökologischen Haltung, die aber möglicherweise zu einer höheren Exposition von Schweinen gegenüber Umweltkontaminanten führen könnten (Tabelle 5-11). Eine erhöhte Exposition könnte resultieren aus:

- dem Auslauf im Gelände;
- der höheren Verwendung von Einstreu oder
- der längeren Säugezeit an der Muttersau

Dass diese Faktoren für eine Überschreitung des EU-Höchstgehalts ausreichen, erscheint unwahrscheinlich, da die durchschnittliche Belastung von Schweinefleisch etwa um den Faktor 10 unter dem EU-Höchstgehalt liegt (eine Überschreitung wurde, wie oben erwähnt, bisher auch nicht gefunden). Bei Rindfleisch liegt der durchschnittliche Gehalte von Dioxinen + dl-PCB bei nur etwa 25% des Höchstgehalts¹¹³.

Dagegen birgt die Zugabe von Holz als Raufutterersatz und Beschäftigungsmaterial bei der konventionellen Haltung (Tabelle 5-11) eine gewisse Gefahr, über behandeltes Holz PCDD/F (über PCP) oder PCB (Farbanstriche) einzutragen. PCDD/F aus PCP-behandeltem Holz sind schon bei anderen Futtermitteln oder über Einstreu in Lebensmittel eingetragen worden (Brambilla et al. 2009; Hoogenboom et al. 2006).

Wenn man berücksichtigt, dass bislang die meisten PCDD/F- und PCB-Kontaminationen bei Schweinen aus Futtermittelskandalen herrühren, dann scheint insgesamt das Risiko einer PCDD/F- und PCB-Belastung bei der konventionellen Schweinehaltung höher als bei der ökologischen Schweinehaltung, bei der ein großer Teil des Futters aus eigener Produktion stammt und (meist) rein pflanzlich ist. Diese Futtermittel liegen in der Regel deutlich unter den EU-Höchstgehalten für Futtermittel. Dabei muss gegebenenfalls auf Bodengehalte in gewissen Futtermitteln geachtet werden (z.B. Rüben oder Kartoffeln).

¹¹³ Bei Mutterkuhhaltung reicht für dl-PCB schon ca. 1/6 des Futtermittelhöchstgehalts aus, um den EU-Höchstgehalt für Fleisch zu überschreiten.

Tabelle 5-11: Vergleich zwischen ökologischen und konventionellen Haltungsbedingungen für Schweine, die zu unterschiedlicher Exposition gegenüber Umweltkontaminanten führen können

Öko-Schweine	Konventionelle Schweine
Das Mastschwein wird in Auslauf- oder Freilandhaltung gehalten. Ihm steht draußen eine Auslauffläche von mindestens 0,6-1,2 m ² zur Verfügung	Werden üblicherweise ausschließlich im Stall gehalten.
Die Liegefläche muss mit Stroh eingestreut werden und der Anteil von Spaltenböden darf 50% nicht überschreitenden. Es muss ein Wühlareal zur Verfügung stehen.	Die gesamte Stallfläche darf – bis auf Einschränkungen im Liegebereich – aus Vollspalten bestehen. Stroh oder Einstreu ist nicht vorgeschrieben.
Raufutter wie Stroh, Heu oder Gras ist für Mast- und Zuchtschweine vorgeschrieben und wird den Tieren separat angeboten.	Für Mast- und Zuchtschweine ist nur ein geringer Anteil Raufutter vorgeschrieben. Oft werden dem Futter einfach nur Holzfasern beigemischt.
Ferkel müssen mindestens 40 Tage lang natürliche Milch von der Muttersau bekommen.	Ferkel dürfen bereits nach drei Wochen vom Muttertier getrennt werden.

Quelle: Naturland (2013)

5.5.5 Perfluorierte persistente Stoffe mit spezifischer Relevanz für Schweinehaltung

Wegen der erst kürzlich gefundenen Bioakkumulation von PFOS und anderen perfluorierten Tensiden in Schweinen in einer Studie des BfR (Numata et al. 2014) soll diese Stoffgruppe an dieser Stelle kurz erwähnt werden mit dem Hinweis, dass diese PBT-Stoffgruppe möglicherweise für Schweine eine Expositionsrelevanz besitzt.

5.6 PCDD/F- und PCB-Belastung von Wild

5.6.1 Verzehr von Wild in Deutschland

In Deutschland werden etwa 35.000 t Wildfleisch verzehrt (BfR 2013). Mehr als die Hälfte (ca. 21.000 t) stammt dabei vom Schalenwild (Schwarzwild, Rehwild, Rotwild, Damwild) (Hoffmann 2013). Das Hygienepaket der EU und auch die entsprechende Umsetzung auf Bundesebene führen dazu, dass Jäger nicht nur Wild gewinnen, sondern auch als Lebensmittelunternehmer im kleinen Maßstab Wild weiterverarbeiten und auch regional verkaufen (BfR 2013).

5.6.2 PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Wild

Für Wildtiere gibt es keine PCDD/F- oder dl-PCB-Höchstgehalte für Muskelfleisch oder Leber¹¹⁴. Nach dem Befund der EU-Höchstgehaltsüberschreitungen in Schafen (Basler 2009; BfR 2009) wertete das BfR 2011 die im BVL und UBA vorhandenen Datensätze zu PCDD/F und dl-PCB in Wild (Leber und Fleisch) aus, um die Gefährdung für Verbraucher und Jäger in Deutschland einschätzen zu können. Dabei stellte das BfR fest, dass von den etwa 1.600 untersuchten Wildproben in der BVL-Datenbank nur 110 Proben für die statistische Auswertung herangezogen werden können, da für einen Großteil der Proben die Kongeneren für die TEQ-Berech-

¹¹⁴ Als Beurteilungsmaßstab standen für Wild bis Ende 2011 nur Auslösewerte für Dioxine und dioxinähnliche PCB (dl-PCB) im Fleisch von Farmwild bzw. in deren Leber zur Verfügung. Mit der Revision der EU-weiten Auslösewerte und Höchstgehalte ab 2012 entfällt auch diese Beurteilungsgrundlage. In der deutschen Verordnung zur Begrenzung von Kontaminanten in Lebensmitteln (Kontaminanten-Verordnung - KmV) gibt es für Haarwild Höchstgehalte für die Indikator-PCB.

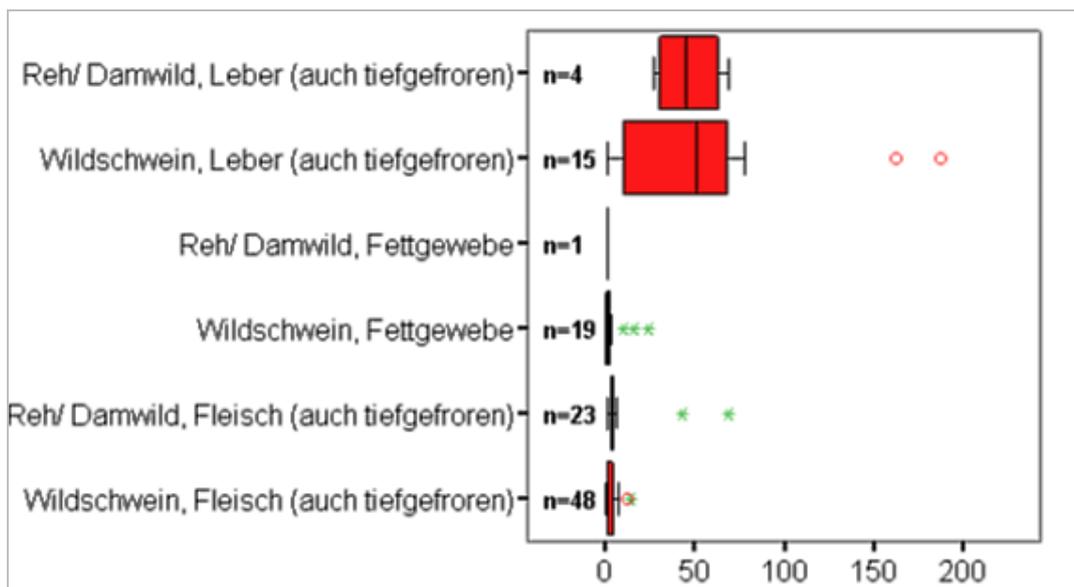
nung nicht vollständig waren (BfR 2011). Eine Differenzierung der Auswertung konnte nur nach Untersuchungsjahr und Tierart erfolgen, da für weitere Merkmale (Alter, Geschlecht, Haltungsform) nur unzureichende Informationen¹¹⁵ vorhanden waren (BfR 2011).

Die Lebern von Rehen und Damwild (Median 45,2 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett; N=4) und Wildschwein (Median 50,8 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett; N=15) zeigten sehr hohe Gehalte (Abbildung 5-16), die weit über dem für Rinder- oder Schaflebern geltenden EU-Höchstgehalt von 12 pg TEQ/g Fett lagen.

Auch die vom UBA an das BfR übermittelten Daten von PCDD/F und dl-PCB in Rehlebern (Proben von 2001 bis 2007) weisen im Mittel einen hohen Gehalt von 57,1 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett auf. Die Auswertung der Daten deutet auf einen zeitlich abnehmenden Trend des PCDD/F-PCB-Gehalts hin: von 67,7 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett in den Jahren 2001 bis 2003 auf 47,6 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett in den Jahren 2006 bis 2007.

Das Fleisch von Rehen und Damwild war im Median mit 3,7 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett (N=23) relativ hoch belastet. Dieser Median liegt zum Beispiel höher als der Median der 220 im Bundesweiten Überwachungsplan (BÜp) beprobten Rinder (Belastung von 2,45 pg PCDD/F-PCB-TEQ₁₉₉₈/g Fett) und nur knapp unter dem EU-Höchstgehalt für Rindfleisch von 4 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett.

Wildschweinfleisch war im Median mit 1,7 pg PCDD/F-PCB TEQ/g Fett geringer belastet.



Quelle: BfR (2011)

Abbildung 5-16: PCDD/F-PCB TEQ-Gehalt (pg/g Fett) in Fleisch und Leber vom Wild

Das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) untersuchte 2011 schwerpunktmäßig Wild auf PCDD/F und dl-PCB (Bayerisches LGL 2012). Neben Rehen und Hirschen wurden in dieser Studie auch Hasen und Wildvögel beprobt. Insgesamt untersuchte das LGL 61 Proben von Wildtieren (siehe Tabelle 5-12).

Bei Hirschen stellte das LGL Proben aus der Zucht denen aus freier Wildbahn gegenüber. Von zwölf Proben Hirschfleisch aus der Zucht (Mittelwert der Summe 3,6 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett)

¹¹⁵ Dies ist ein weiteres Beispiel, das die Wichtigkeit einer vollständigen Geburtsurkunde (Lahrssen-Wiederholt et al. 2012) einer Probe zeigt.

überschritten neun die empfohlenen Auslösewerte von 1,5 pg WHO-TEQ/g Fett und machten eine Suche nach den Kontaminationsquellen notwendig. Bei den zwölf Proben aus freier Wildbahn lagen dagegen nur vier von diesen über den – allerdings nur für Zuchtwild geltenden – Auslösewerten. Verantwortlich für diese Überschreitungen sind vorwiegend erhöhte Belastungen mit dl-PCB bis zum Dreifachen des Auslösewerts (siehe auch Abschnitt 5.6.3). Das gleichzeitig aus dem Handel entnommene Hirschfleisch mit unbekannter Herkunft wies eine dem Wildhirschfleisch vergleichbare Belastung auf.

Bei drei Hirschproben aus der Zucht untersuchte das LGL auch die zugehörigen Lebern. Der mittlere Gehalt von 66,2 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett war hoch und vergleichbar mit den UBA- und BVL-Daten (Abbildung 5-16). Aufgrund der hohen Gehalte beurteilte das LGL zwei der Proben als nicht sichere Lebensmittel (Bayerische LGL 2013). Die Proben stammten von einer Hirschkuh und ihrem Kalb aus demselben Zuchtbetrieb und wiesen eine nahezu identische Belastung auf (Bayerische LGL 2013).

Die weiteren untersuchten Fleischproben von Tieren aus freier Wildbahn stammten von Hasen, Wildschweinen und Fasanen. Sämtliche Hasenproben (n=9) waren unauffällig, mit einem mittleren Gehalt von 1,6 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett. Beim Wildschweinfleisch war eine Probe belastet (14,3 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett) während die anderen Wildschweinfleischproben (n=7) einen mittleren Gehalt von weniger als 2 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett hatten.

Dagegen war die Belastung von fünf der sieben Fasane (Mittelwert 11,3 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett) hauptsächlich durch erhöhte dl-PCB-Gehalte verursacht (Bayerisches LGL 2012).

Tabelle 5-12: Gehalte an PCDD/F und dl-PCB in Wild in Marktüberwachungsproben aus Bayern 2011

Probe	Anzahl	PCDD/F-TEQ (pg/g Fett)		PCB-TEQ (pg/g Fett)		Gesamt TEQ (pg/g Fett)
		Bereich	Mittelwert	Bereich	Mittelwert	Mittelwert
Hirschfleisch (Zucht)	12	0,54 - 2,2	1,1	1,1 - 4,3	2,5	3,6
Hirschleber (Zucht)	3	6,8 - 36,5	25,6	3,0 - 60,8	40,6	66,2
Hirschfleisch (Handel)	9	0,25 - 2,4	0,90	0,07 - 4,0	1,7	2,6
Wildhirschfleisch	12	0,31 - 1,3	0,6	0,33 - 4,5	1,8	2,4
Wildhasenfleisch	9	0,15 - 1,0	0,5	0,24 - 2,1	1,1	1,6
Wildschweinfleisch	8	0,33 - 7,8	1,7	0,20 - 6,5	1,6	3,3
Wildvogelfleisch	8	0,08 - 5,2	2,1	0,10 - 32,4	9,2	11,5
	61					

Quelle: Bayerisches LGL (2012)

5.6.3 Quellen von PCDD/F und PCB in Wild

Es ist bekannt, dass Rehe, ähnlich wie Schafe und Ziegen, die Gräser und Pflanzen sehr tief über dem Boden abfressen, was zu einer erhöhten Aufnahme von Bodenpartikeln führt (Hennecke et al. 2011). Dazu weisen Waldböden im Vergleich zu Ackerböden und Grünland einen erhöhten PCDD/F- und PCB-Gehalt auf (Rotard et al. 1994; Bussian et al. 2013). Besonders hoch ist der Gehalt dabei in der oberen organischen Auflage.

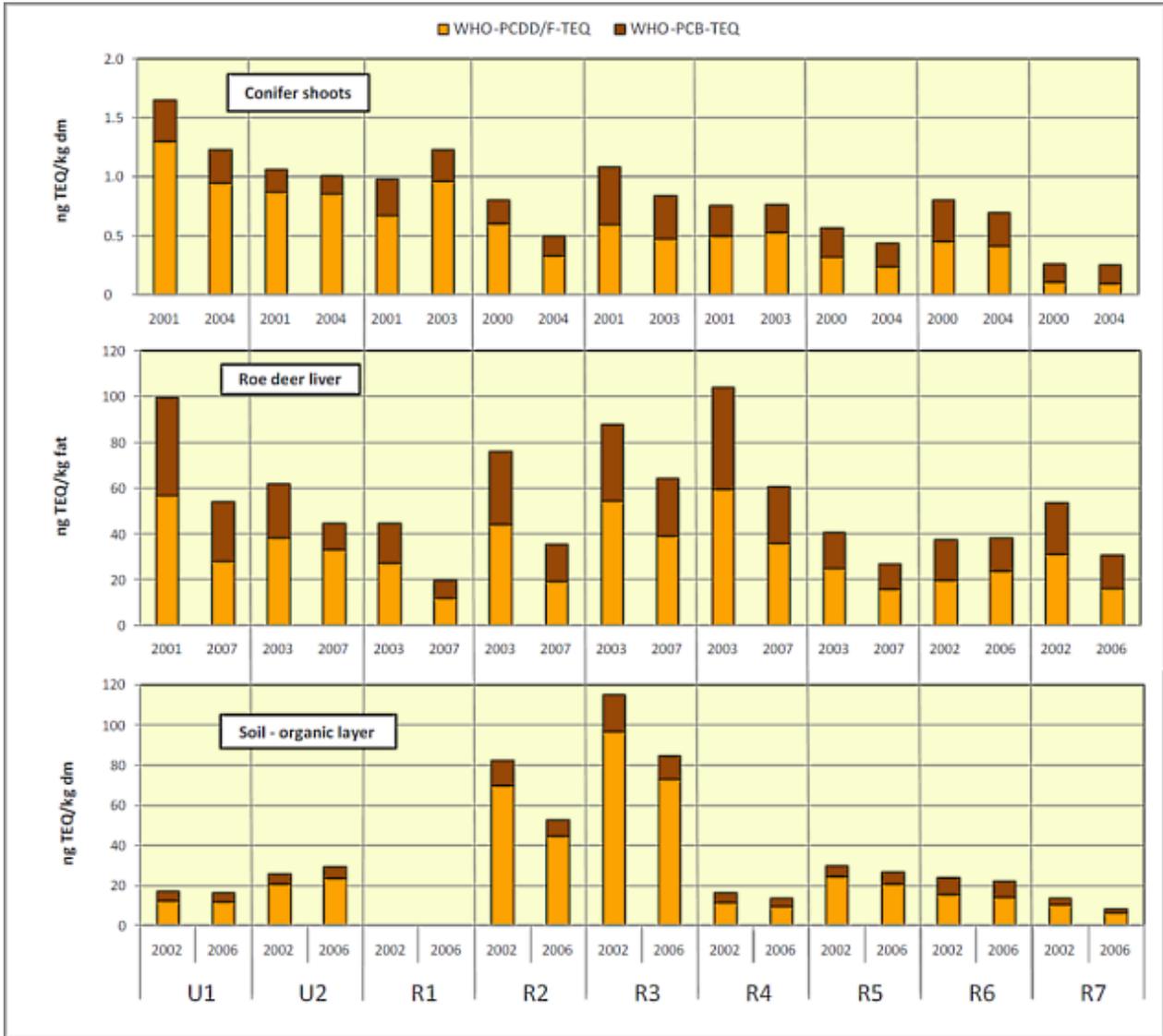
Von daher kann beim Wild – ähnlich wie von Rind oder Schaf bekannt – der Boden neben dem Futter als ein relevanter PCDD/F- und PCB-Expositionspfad dienen.

Das Umweltbundesamt hat im Rahmen einer ersten Studie zu PCDD/F und PCB in Rehen im Rahmen der Umweltprobenbank den PCDD/F- und dl-PCB-Gehalt von Rehlebern aus 7 ländlichen Regionen Deutschlands und 2 industrialisierten Regionen mit der organischen Auflage in der beprobten Region verglichen (Abbildung 5-17). Dabei wurde keine Korrelation zwischen den PCDD/F- und PCB-Gehalten in Rehlebern und Boden festgestellt (p -Wert $> 0,1$) (Schröter-Kermani et al. 2011). In der Studie wurden auch die dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte von Fichtennadeln (ein Indikator für atmosphärische PCDD/F und PCB-Belastung) aus den Regionen mit den Gehalten im Fleisch verglichen. Auch hierbei wurde keine Korrelation festgestellt.

Auch beim Fasan, der in der bayerischen Studie teils hohe dl-PCB-Gehalte aufwies, könnte die Exposition neben der Nahrung auch durch Bodenaufnahme erfolgen. Die Nahrung des Fasans ist weitgehend vom Angebot bestimmt (Glutz von Blotzheim & Bauer 1994). Den allergrößten Anteil macht dabei aber pflanzliche Kost aus. Die pflanzliche Nahrung besteht meist aus Samen, aber auch aus unterirdischen Pflanzenteilen wie Brutknöllchen, Zwiebeln und Wurzeln. Damit ist ein intensiver Kontakt mit dem Boden gegeben. Das Spektrum der tierischen Nahrung reicht von winzigen Arthropoden über Regenwürmer und Schnecken bis hin zu kleinen Wirbeltieren wie jungen Schlangen oder Wühlmäusen (Glutz von Blotzheim & Bauer 1994).

Für die PCDD/F- und PCB-Belastung von Wild besteht somit ein gewisser Forschungsbedarf sowohl in Bezug auf die Gehalte wie auch hinsichtlich seiner Exposition (siehe Anhang 2).

Auf Grund des relativ geringen Verzehrs von Wild in der Bevölkerung ist dies jedoch nicht von hoher Dringlichkeit. Auch das BfR betont, dass die Datenlage sowohl hinsichtlich der PCDD/F- und PCB-Gehalte in Wild als auch der Verzehrsmengen unzureichend ist (BfR 2011). Das BfR empfiehlt daher, zukünftig Messungen von PCDD/F- und PCB-Gehalten in Wild repräsentativ für den deutschen Markt zu erheben.



Vergleich des PCB- und PCDD/F-TEQ-Gehalts von Fichtentrieben, Rehlebern und Auflagen von Waldböden in zwei städtischen (U1 und U2) und sieben ländlichen (R1-R7) Regionen Deutschlands. Quelle: Schröter-Kermani (2011)

Abbildung 5-17: Vergleich des TEQ in Fichtennadeln, Rehleber und der organischen Waldbodenaufgabe für 9 untersuchte Regionen in Deutschland

6 PCDD/F- und PCB-Belastung von Fischereierzeugnissen

6.1 Fischwirtschaft und Fischverzehr in Deutschland

Fische und Meeresfrüchte sind ein bedeutendes Grundnahrungsmittel in Deutschland. Dieses Kapitel soll einen Überblick über die Belastungssituation verschiedener Fischarten durch PCDD/F und PCB und deren Eintragspfade und der daraus resultierenden Gefährdung des Menschen geben. Alle folgenden Massenangaben beziehen sich auf das Fanggewicht.

Im Jahr 2011 wurden in Deutschland insgesamt 1,276 Millionen t Fisch und Meeresfrüchte verarbeitet. Dies entspricht einem Pro-Kopf-Verbrauch von ca. 15,6 kg (Fisch-Informationszentrum e.V. 2012). Der weltweite Pro-Kopf-Verbrauch im gleichen Jahr betrug 18,8 kg (FAO 2012). Dabei repräsentieren Meeres- bzw. Seefischerzeugnisse in Deutschland mit einem Anteil von 10,1 kg etwa $\frac{2}{3}$ des Verbrauchs, gefolgt von Süßwasserfischen und deren Erzeugnissen mit 3,6 kg und Krebs- und Weichtieren mit 1,9 kg) pro Einwohner.

In der deutschen Fischwirtschaft waren 2011 über 46.000 Mitarbeiter beschäftigt. Die gesamte deutsche Fischerei, Importwirtschaft, Verarbeitungsindustrie, der Groß- und Einzelhandel sowie die Gastronomie mit Fisch und Meeresfrüchten erwirtschaftete 2011 ein Finanzvolumen von über 8,9 Milliarden € (Fisch-Informationszentrum e.V. 2012).

Der deutsche Markt für Süßwasserfische wird nach wie vor von Importen dominiert. Gegenüber dem Vorjahr sank 2011 die Menge importierter Ware (bezogen auf das Fanggewicht) von 160.000 t leicht auf 157.000 t. Unter Berücksichtigung des inländischen Aufkommens an Speisefischen in Höhe von etwa 23.000 t (abzüglich Satzische und Angelfischerei) und einer Exportmenge von etwa 30.000 t nahm der deutsche Markt für Süßwasserfisch insgesamt im Berichtsjahr ein Volumen von etwa 110.000 t Speisefisch auf (Brämick 2012).

Der Fang von Fischen in Seen und Flüssen (ohne Fischzuchtanlagen) wurde im Jahr 2011 mit etwa 9.500 t beziffert (Brämick 2012). Aufgrund sehr unsicherer Angaben zu den Erträgen der Freizeit- bzw. Sportfischerei, die 2011 mit mindestens 6.300 t veranschlagt wurden, ist dieser Wert lediglich als grobe Mindestschätzung anzusehen. Mit etwa 3.100 t landete die erwerbsmäßige Fischerei deutlich weniger Fisch als die Freizeitfischerei an.

Der erwirtschaftete Erlös der Binnenfischerei wird, ohne Berücksichtigung des Wertes der von Anglern gefangenen Fische, auf rund 200 Mio. € geschätzt. Sowohl hinsichtlich der Produktionsmenge als auch der erzielten Erlöse bleibt die Aquakultur¹¹⁶ der ertragreichste Zweig der deutschen Binnenfischerei. Hier wurden in Karpfenteichen, Kaltwasser- und Warmwasseranlagen sowie Netzgehegen im Jahr 2011 insgesamt mehr als 43.000 t Fische mit einem geschätzten Wert von 190 Mio. € aufgezogen (Brämick 2012).

Die historisch bedeutsame Berufsfischerei in den großen Flüssen und Strömen ist durch industrielle Gewässerverbauung und -verschmutzung im vorigen Jahrhundert heute nur noch in wenigen Regionen existent. Seit einigen Jahren gibt es zahlreiche Aktivitäten, im Zuge der Wiedereinbürgerung ehemals einheimischer Wanderfische, die strukturellen Defizite der großen Fließgewässer zu verringern oder auszugleichen und damit auch die fischereilichen Nutzungsmöglichkeiten wieder zu verbessern (Brämick 2012). Damit wird die Frage des Kontaminationszustandes (bzgl. PCDD/F, PCB und anderer Schadstoffe) dieser Flüsse relevanter. Es

¹¹⁶ Der Begriff Aquakultur bezeichnet die Aufzucht von Wasserorganismen, z.B. Fisch, Muscheln und Krebstiere. Sie impliziert dabei eine gewisse Form der Intervention in der Aufzucht, um die Produktion zu steigern, z.B. regelmäßiger Besatz, Fütterung oder Schutz vor Raubtieren (FAO 1988).

sollte geklärt werden, in welchen Flüssen oder Seen für welche Fischarten eine Nutzungseinschränkung ausgesprochen werden sollte.

6.2 PCDD/F und PCB in Speisefischen und Fischprodukten auf dem deutschen Markt

6.2.1 Geltende EU-Höchstgehalte für PCDD/F und PCB

Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln, geändert durch Verordnung (EU) Nr. 1259/2011, setzt für Fisch einen Höchstgehalt von 3,5 pg PCDD/F-TEQ/g Frischgewicht für PCDD/F, einen Höchstgehalt von 6,5 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Frischgewicht für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB und einen Höchstgehalt von 125 ng/g Frischgewicht für die Summe der Indikator-PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180) fest (Europäische Kommission 2011).

Für Muskelfleisch von Wildaal (*Anguilla anguilla*) wird in der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 ein Höchstgehalt von 3,5 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Frischgewicht für PCDD/F, ein Höchstgehalt von 10,0 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Frischgewicht für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB und ein Höchstgehalt von 300 ng/g Frischgewicht für die Summe der Indikator-PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180) festgesetzt.

Bis 2012 galt ein Höchstgehalt von 8 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g. Da viele relevante Fischdaten vor 2012 generiert wurden, wurden in diesem Abschnitt zum Teil auch die alten EU-Höchstgehalte verwendet (jeweils genannt).

6.2.2 PCDD/F und dl-PCB in Meeresfischen und Fischprodukten auf dem deutschen Markt.

Die letzte umfassende Rückstands-Untersuchung von Speisefischen auf dem deutschen Markt wurde 2007 vom Max Rubner-Institut (MRI) durchgeführt (BMELV 2009)¹¹⁷. Dabei wurden etwa 200 Fischproben auf PCDD/F und dl-PCB untersucht. Um einen Überblick über die Gehalte in Fischen und Fischereierzeugnissen zu erhalten, wurden vor allem Fische mit einem Marktanteil von über 1% untersucht¹¹⁸. Die Probenahme in den einzelnen Fanggebieten konzentrierte sich hierbei auf Fische mit höheren Fettanteilen (BMELV 2009). Aus früheren Untersuchungen war bekannt, dass Fische mit niedrigen Fettgehalten wie Alaska Pollack, Seelachs oder Kabeljau nur geringe bzw. sehr geringe Schadstoffgehalte im Muskelfleisch aufweisen (Karl et al. 2000). Durch aktuellere und breitere Untersuchungsergebnisse wurde das bestätigt (BMELV 2009).

Die Probenahme erfolgte auf verschiedenen Forschungsreisen des Fischereiforschungsschiffes „Walther Herwig III“, auf Fangreisen kommerzieller Fangschiffe, durch Kauf in Supermärkten bzw. durch Bezug der Ware direkt von Forellen- und Lachszüchtern (Aquakultur). Insgesamt wurden 32 Fischarten, 5 Krebs- und Weichtierarten und verschiedene typische Erzeugnisse untersucht. Da Fische weltweit nach Deutschland importiert werden, wurden zusätzlich die verschiedenen Fang- bzw. Aufzuchtgebiete berücksichtigt (BMELV 2009).

Die mittleren PCDD/F-Gehalte aller vom MRI untersuchten Fischarten aus den verschiedenen Fanggebieten der Welt, lagen weit unter dem damaligen EU-Höchstgehalt von 4 pg PCDD/F-

¹¹⁷ Aktuellere Daten wurden von Länderbehörden erhoben, die zum Teil nicht veröffentlicht sind. Ausgewählte Daten wurden in diesem Bericht aufgenommen.

¹¹⁸ Um eine repräsentative Probenahme von Fischen und anderen Meerestieren zu gewährleisten, musste die Vielzahl der auf dem deutschen Markt vorhandenen Fischarten und Erzeugnisse berücksichtigt werden. Zurzeit dürfen mehr als 650 verschiedene Fisch- und Krebstierarten gehandelt werden. Davon haben ca. 20 Arten einen Marktanteil von mehr als 1% (BMELV 2009). Diese wurden beprobt.

TEQ/g Frischgewicht (VO EG Nr. 1881/2006) (Europäische Kommission 2006a) und blieben auch deutlich unter dem damaligen Auslösewert von 3 pg TEQ/g Frischgewicht (Europäische Kommission 2006b). Auch die 90. Perzentile lagen unter den festgelegten EU-Höchstgehalten.

Für die dl-PCB ergab sich ein anderes Bild. In einzelnen Fanggebieten lagen bei einigen Fischarten (Sardine, Schwarzer Heilbutt und Makrele) die mittleren Gehalte dicht unter dem Auslösewert und die 90. Perzentile deutlich darüber. In den Abschnitten 6.2.2.1 bis 6.2.2.3 wird auf die spezifischen Fischarten in den entsprechenden Fanggebieten näher eingegangen.

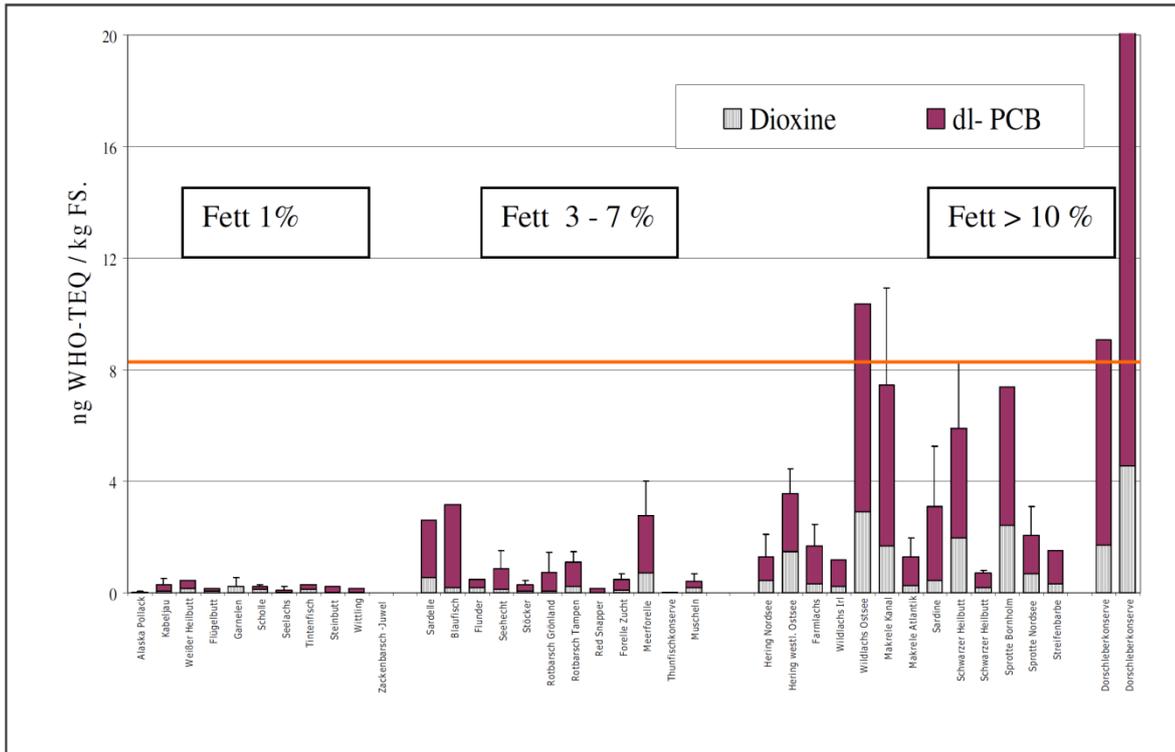
Der damalige Höchstgehalt für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB von 8 pg TEQ/g Frischgewicht wurde im Mittel bei allen Fischarten weit unterschritten. Nur bei Makrelen lag das 90. Perzentil über dem EU-Höchstgehalt.

Die untersuchten Krebs- und Weichtiere und die Heringsprodukte waren nur gering belastet und blieben weit unter den Auslöse- und Höchstwerten.

Aus der Vielzahl der Analysenergebnisse lassen sich aus dem Bericht des BMELV (2009) unter anderem folgende Aussagen ableiten:

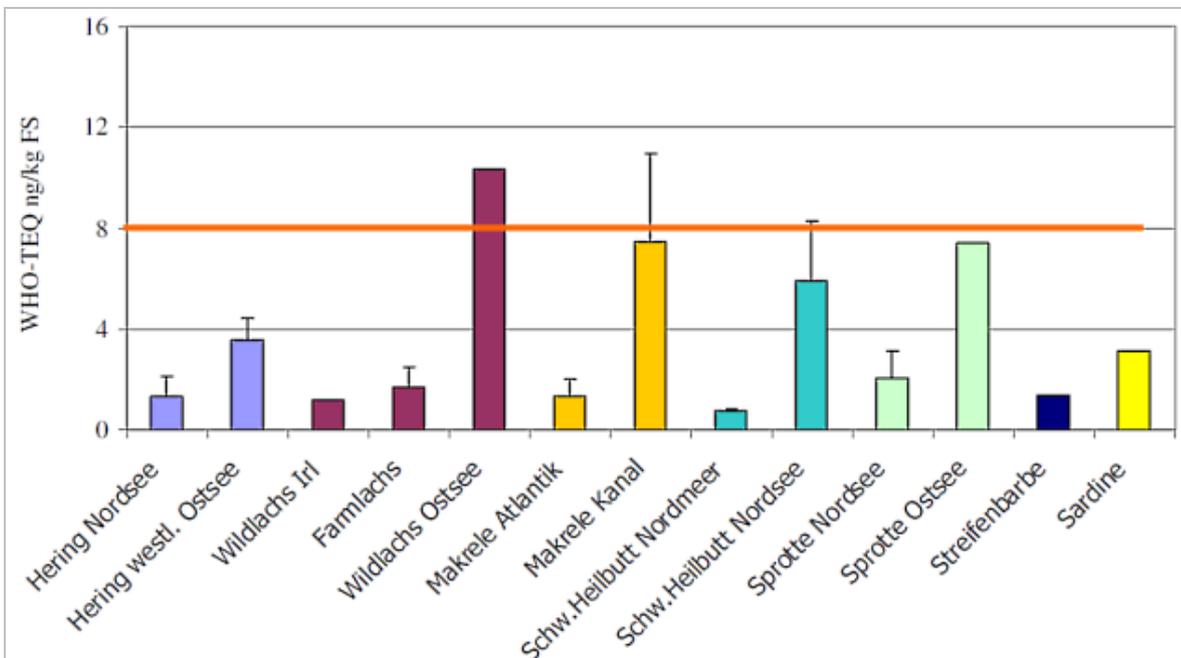
- Die Gehalte an PCDD/F und dl-PCB in Fischen und Fischereierzeugnissen lagen im Allgemeinen weit unter den damaligen EU-Höchstgehalten von 4 pg PCDD/F-TEQ/g Frischgewicht und 8 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Frischgewicht¹¹⁹.
- Die Gesamtgehalte (PCDD/F-PCB-TEQ) in Fischen mit niedrigem Fettgehalt (Kabeljau, Wittling, Seelachs) lagen unter 0,5 pg/g Frischgewicht, gleiches galt für Krebs- und Weichtiere. Fische mit Fettgehalten bis 5% (Rotbarsch, Seehecht, Scholle) und Forellen aus der Zucht zeigten meist Werte unter 1 pg/g Frischgewicht, Fische mit höheren Fettgehalten > 10% lagen bei 1 bis 3 pg/g Frischgewicht. (Abbildung 6-1) zeigt in einem Überblick die mittleren PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Abhängigkeit vom Fettgehalt. Dabei wird deutlich, dass bei Fettfischen je nach Herkunft sehr unterschiedliche Gehalte gemessen wurden und einige Proben den Höchstgehalt von 8 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g Frischgewicht überschritten (Abbildung 6-2).
- Bei einigen Fischarten (Hering, Makrele, Rotbarsch und Schwarzer Heilbutt) konnte eine fangplatzspezifische Abhängigkeit der TEQ-Gehalte nachgewiesen werden (Abbildung 6-2). Rotbarsch und schwarzer Heilbutt aus dem Fanggebiet Tampen (nördliche Nordsee) hatten höhere Gehalte als entsprechende Fische aus Grönland und Nordnorwegen/ Barentssee. Fettfische aus der Ostsee und dem Seegebiet südlich von Großbritannien (am Eingang des Kanals) waren höher kontaminiert als aus anderen Fanggebieten.
- Bei den meisten Fischarten konnte kein wesentlicher Rückgang der PCDD/F-Belastung im Vergleich zu den Untersuchungsergebnissen der Jahre 1995/97 festgestellt werden.
- Der Anteil der dl-PCB am Gesamtgehalt, ausgedrückt in TEQ, hängt von der Fischart und vom Fanggebiet ab (Abbildung 6-3). Bis auf wenige Ausnahmen, wie z.B. dem Hering aus der östlichen Ostsee und den Garnelen aus Asien, war der dl-PCB-Anteil generell höher als der PCDD/F-Anteil. Jedoch können innerhalb einer Fischart und zwischen den Fischarten größere Schwankungen auftreten. So wurden für viele Fischarten wie z.B. Sprotten und Forellen Verhältnisse von ca. zwei bis vier Teilen dl-PCB-TEQ zu einem Teil PCDD/F-TEQ gefunden. Bei einigen Fischen war dieses Verhältnis allerdings noch deutlich größer. Dies zeigt, dass es keinen direkten Zusammenhang zwischen der PCDD/F- und der dl-PCB-Belastung gibt.

¹¹⁹ Die Werte liegen im Allgemeinen auch unter den neuen EU-Höchstgehalten von 3,5 ng TEQ Dioxin-TEQ und 6,5 ng Gesamt TEQ (Summe Dioxine und dl-PCB)/kg Frischgewicht (VO EG 1259/2011) (Europäische Kommission 2011a).



Der im Untersuchungszeitraum geltende EU-Höchstgehalt für die Summe aus dem PCDD/F- und PCB-TEQ ist als orange Linie eingezeichnet. Quelle: BMELV (2009)

Abbildung 6-1: PCDD/F- und dl-PCB-TEQ in Fischen, Krebs- und Weichtieren gruppiert nach dem Fettgehalt



PCDD/F-PCB-TEQ in Fischen mit Fettgehalten >10% in Abhängigkeit vom Fanggebiet (Für Sardine, Streifenbarbe und Farmilachs ohne Fanggebietsangabe). Quelle: BMELV (2009)

Abbildung 6-2: PCDD/F-PCB-TEQ in fettreichen Fischen in Abhängigkeit vom Fanggebiet

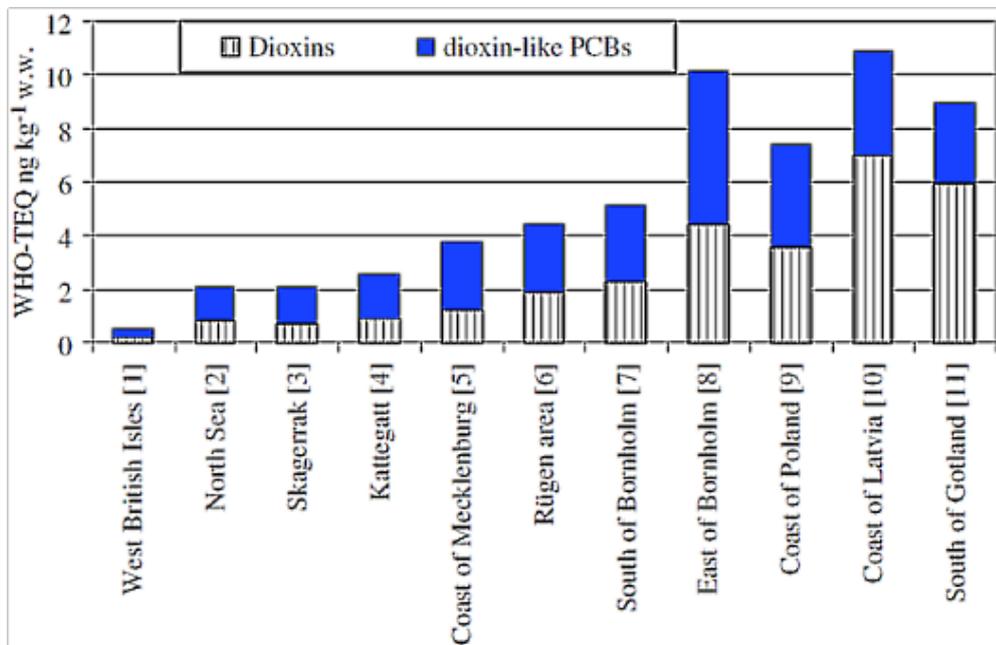
Eine besondere Situation liegt in der Ostsee vor. Seit längerem ist bekannt, dass fettreiche Fische aus der Ostsee wie Hering, Sprotte oder Wildlachs stärker mit PCDD/F und dl-PCB belas-

tet sein können als Fische aus anderen Fanggebieten (Assmuth & Jalonen 2005). Dies gilt insbesondere für Fische aus der zentralen und östlichen Ostsee (Karl & Ruoff 2007, Swedish EPA 2013). Wegen des von der EU ausgesprochenen Exportverbots für schwedische und finnische Fettfische wurde in der deutschen Studie (BMELV 2009) untersucht, ob und in welchem Ausmaß auch die Fanggebiete der deutschen Ostseefischerei betroffen sind.

6.2.2.1 PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Ostseehering

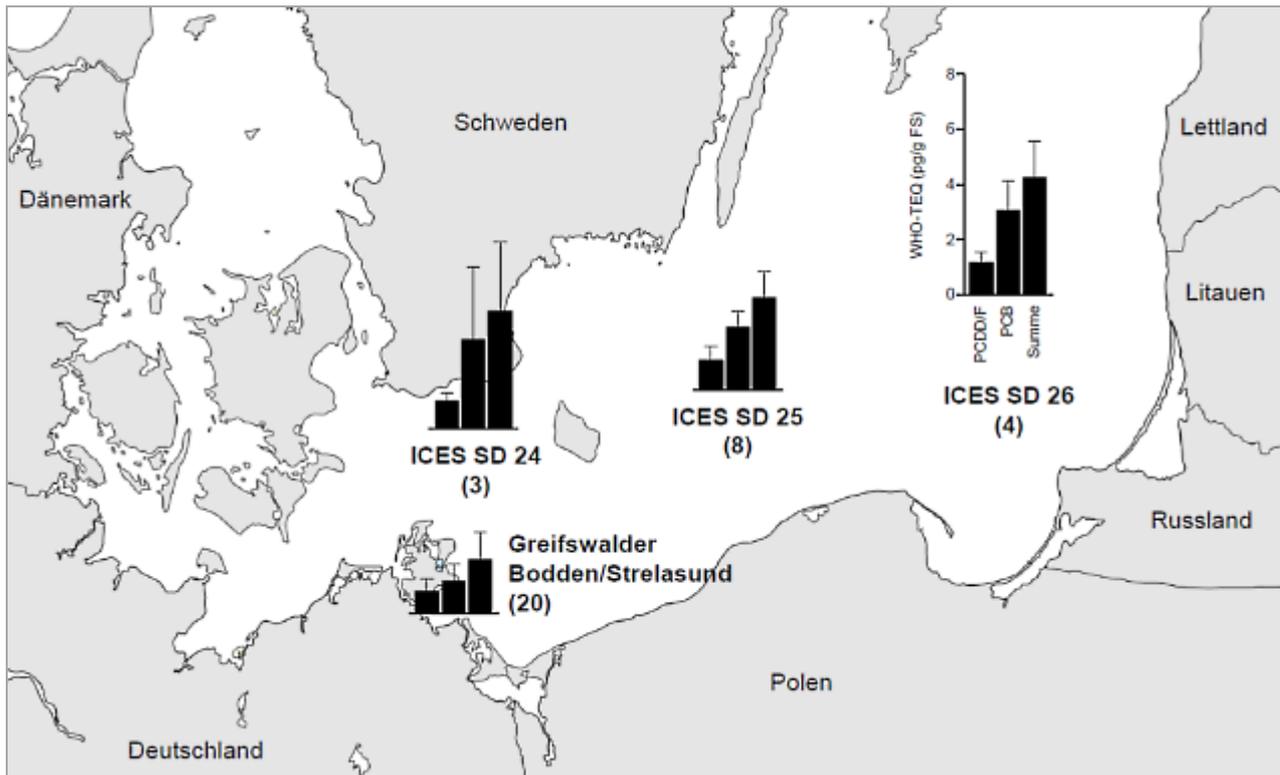
Von den Ostseefischen ist der Ostseehering die wirtschaftlich wichtigste Ressource. Bei den Untersuchungen von Ostseeheringen auf dl-PCB und PCDD/F zeigten sich regionale Unterschiede mit einer Zunahme der Gehalte an der Südküste von West nach Ost (Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4) und erhöhte Werte an der schwedischen Küste (Abbildung 6-4). Wie Abbildung 6-3 zeigt, lagen in den Gebieten östlich von Bornholm die mittleren PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Heringen zum Großteil über dem damaligen EU-Höchstgehalt von 8 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g (Karl & Ruoff 2007).

Während in der deutschen Studie bei den Fängen bis 2005 noch kein eindeutiger Zeittrend in den PCDD/F- oder dl-PCB-Konzentrationen zu erkennen war (Karl & Ruoff 2007; BMELV 2009), konnte in der detaillierten schwedischen Studie bis 2012 ein abnehmender Trend nachgewiesen werden (Swedish EPA 2013). Auch das Fischmonitoring des Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei (LALLF) Mecklenburg-Vorpommern von 2011 bis 2013 zeigt eine Abnahme der PCDD/F- und PCB-Gehalte im Hering im Vergleich zu den Messungen um 2005 (vgl. Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4). Eine Abnahme der PCDD/F- und dl-PCB-Kontamination in der Ostsee wird auch in den Zeitreihen von aktuellen Sedimentkernstudien gefunden (Assefa et al. 2014).



Quelle: Karl & Ruoff (2007)

Abbildung 6-3: Mittlere PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte im Heringsmuskel in Abhängigkeit von Fanggebieten in der Nordsee und Ostsee



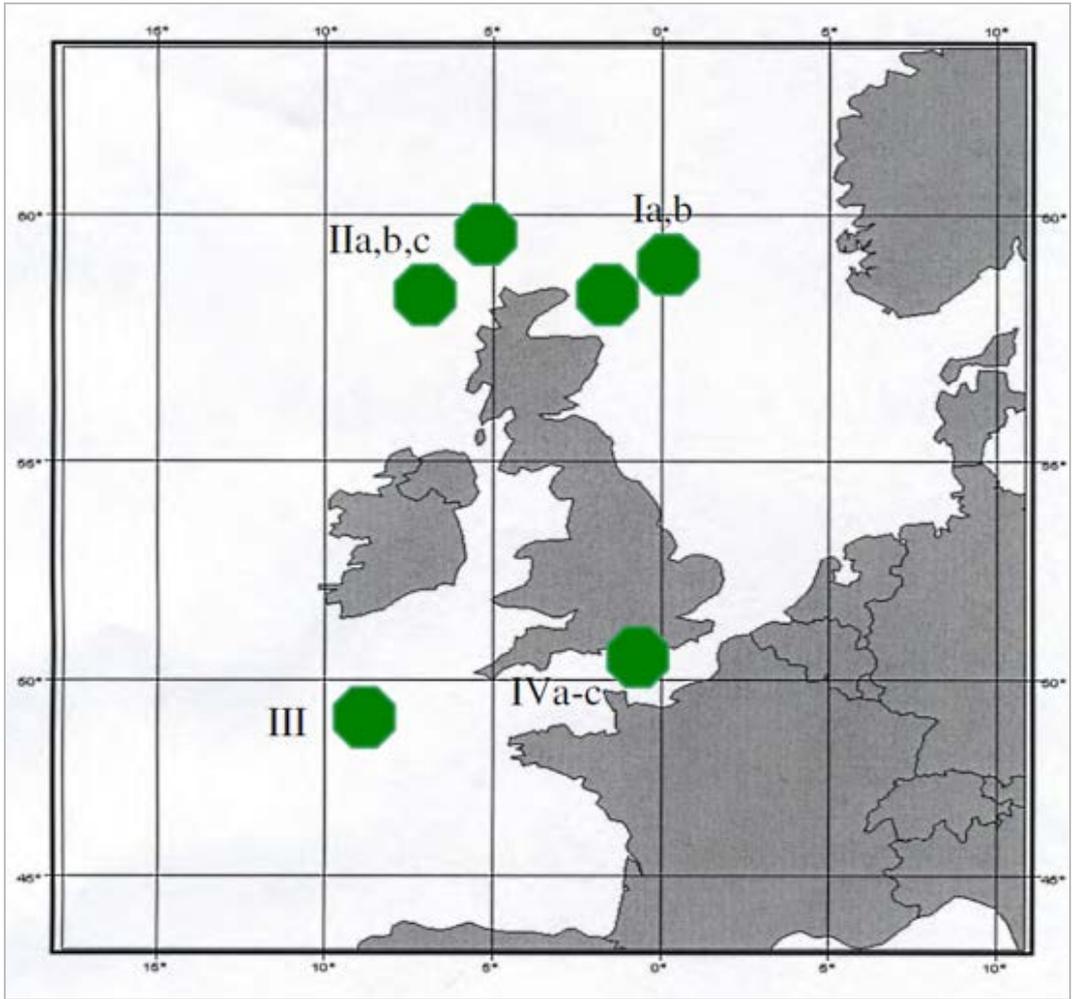
PCDD/F-, PCB- und Gesamt-TEQ im Muskelgewebe von Heringen und Sprotten aus verschiedenen Fanggebieten der Ostsee im Zeitraum 2011 bis 2013. Die Zahl der untersuchten Fische ist in Klammern angegeben. Quelle: LALLF Mecklenburg-Vorpommern (2014a)

Abbildung 6-4: PCDD/F-, PCB- und Gesamt-TEQ in Heringen und Sprotten aus der Ostsee

6.2.2.2 PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Makrelen

In der Nordsee gab es nur bei Makrelen beim 90. Perzentil eine Überschreitung des EU-Höchstgehalts von 8 pg TEQ/g. Dies war auf die relativ hohen PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte der Makrelen aus dem Ärmelkanal zurückzuführen (Tabelle 6-1; Abbildung 6-5). Nur in diesen Fanggründen gab es EU-Höchstgehaltsüberschreitungen. Die Belastung von Fischen aus diesem Seegebiet ist offensichtlich generell höher als aus anderen Fanggebieten der Nordsee und westlich der Britischen Inseln. Auch in Proben von Heringen, Schollen und Kabeljau aus diesem Seegebiet wurden vergleichsweise höhere PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte gemessen, die jedoch den EU-Höchstgehalt nicht überschritten (BMELV 2009).

Durch die Überfischung der Ostsee konnten seit den 1970er Jahren Makrelen dort nicht mehr kommerziell gefangen werden (Mohr 1989). Nach Informationen aus der grauen Literatur und dem Internet werden jedoch seit etwa fünf Jahren wieder Makrelen in der Ostsee geangelt (z.B. Lübecker Angler 2009). Von staatlichen Stellen gibt es noch keine Untersuchungen zu PCDD/F- und PCB-Gehalten in Makrelen aus der Ostsee. Das LALLF Mecklenburg-Vorpommern teilte mit, dass ausschließlich in der Nähe der Wismarer Bucht Makrelen gefangen werden und dass dies Zufallsfänge sind (LALLF Mecklenburg-Vorpommern 2014b). Die Makrelen gelangen hier sporadisch mit entsprechenden Salzwasserströmungen in die westliche Ostsee, würden aber in östlicher Richtung nicht über die Darßer Schwelle hinausgehen (LALLF Mecklenburg-Vorpommern 2014b). Da diese Makrelen adult aus der Nordsee eingewandert sind, ist hier wahrscheinlich auch nicht mit dem Schadstoffmuster der Ostsee zu rechnen. Für die Fischer gibt es deshalb auch keine Ostseefangquote, wenn etwas angelandet wird, wird dies von der Nordseequote abgezogen (LALLF Mecklenburg-Vorpommern 2014b).



Quelle: BMELV (2009)

Abbildung 6-5: Fangplätze der untersuchten Nordsee-Makrelen

Tabelle 6-1: PCDD/F und dl-PCB in Makrelen aus der Nordsee

Fanggebiet	Fangdatum	Fett [%]	Mittleres Gewicht [g]	Mittlere Größe [cm]	Dioxin ng WHO-TEQ / kg FS	dl-PCB
I a	Okt. 2001	16,6	n.b	n.b	0,13	0,68
I b	Okt. 2002	22,5	331	33,3	0,60	1,35
II a	Sept. 2001	25,9	n.b	n.b	0,34	1,84
II b	Juni 2004	4,3	558	39,9	0,08	0,38
II c	Juni 2004	10,5	335	33,0	0,20	1,09
III	Sept. 2002	14,8	344	33,3	0,18	0,98
IV a	Sept. 2002	15,5	433	36,3	2,09	8,63
IV b	Juni 2004	11,1	398	35,1	1,39	6,39
IV c	Sept. 2005	16,8	401	35,5	1,60	2,22

Poolproben aus n = 10 - 20 Fischen; n.b. nicht bestimmt. Quelle: BMELV (2009)

6.2.2.3 PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Dorschleber

Die Fischprodukte mit der höchsten PCDD/F- und dl-PCB-Belastung auf dem deutschen Markt sind die Dorschleber und der Aal. Aufgrund der hohen Gehalte und des relativ geringen Verzehr, hatte die EU-Kommission 2008 den PCDD/F-Höchstgehalt für Fischleber von 8 auf 25 pg TEQ/g¹²⁰ erhöht (Foodwatch 2008, Europäische Kommission 2008). In der Auswertung des Audits des „Food and Veterinary Office“ (FVO) der EU-Kommission zu PCDD/F und PCB in Ostseefisch (4.-8. Juni 2012) wurde im Ergebnisprotokoll der Kommission verlangt, dass die Behörden dafür sorgen sollen, dass weder Fisch noch Fischereierzeugnisse, insbesondere Dorschleber, Lachs und Fischöl, aus der Ostsee in Verkehr gebracht werden, deren PCDD/F- und/oder PCB-Gehalte die festgelegten Höchstgehalte überschreiten (European Commission 2012).

Um dies in Bezug auf die Dorschleber umzusetzen, untersuchte das LALLF Mecklenburg-Vorpommern im Zeitraum 2008 bis 2012 insgesamt 26 Dorschlebern auf PCDD/F und dl-PCB. In allen 21 Proben aus der Ostsee wurde der Höchstgehalt von 20 pg TEQ/g FG¹²⁰ für die Summe von PCDD/F und dl-PCB, wie auch der Höchstgehalt von 200 ng/g FG für die Summe der Indikator-PCB überschritten (Tabelle 6-2). Bei einem durchschnittlichen Summengehalt von 98,4 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g FG – wie er in den Dorschlebern aus der Ostsee in dieser Studie nachgewiesen wurde – wird die für den Menschen tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge (TWI) von 14 pg TEQ/kg Körpergewicht und Tag bei einem einmaligen Verzehr von 200 g Dorschleber für 48 Wochen voll ausgeschöpft (LALLF Mecklenburg-Vorpommern 2013). Im Gegensatz dazu blieben alle fünf aus dem Handel stammenden Stichproben von Dorschlebern mit deklarierter Herkunft aus dem Atlantik, sowohl beim PCDD/F-PCB-TEQ als auch den Indikator-PCB unter den gesetzlich festgelegten Höchstgehalten (LALLF Mecklenburg-Vorpommern 2013).

¹²⁰ Höchstgehalt 20 pg TEQ/g FG seit 2012 (Europäische Kommission 2011).

Tabelle 6-2: Summe der PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte und Indikator-PCB in Dorschleber aus Ostsee und Atlantik

Jahr	Ostsee ICES 24	Ostsee ICES 25/26	Atlantik	Ostsee ICES 24	Ostsee ICES 25/26	Atlantik
	Gesamt TEQ pg/g FS	Gesamt TEQ pg/g FS	Gesamt TEQ pg/g FS	Gesamt- Indikator -PCB ng/g FS	Gesamt- Indikator -PCB ng/g FS	Gesamt- Indikator -PCB ng/g FS
2008	67,81	92,63		347	388	
	84,88	146,46		382	344	
2009	198,86	117,83				
	43,11	125,71				
		117,78				
		128,5				
		100,52				
2010	46,48	112,06	11,68			20
	87,75	118,34			351	
		75,97				
		133,08			291	
2011	45,76	122,33	21,14	756	537	89
			19,49			81
			11,95			83
2012	40,83		13,85	294		54
	42,43					
Anzahl	9	12	5	4	5	5
Durchschnitt	73,10	115,93	15,62	445	382	65
Höchstgehalt	20	20	20	200	200	200

Quelle: LALLF Mecklenburg-Vorpommern (2013)

6.2.3 PCDD/F und PCB in Speisefischen und Krabben aus deutschen Oberflächengewässern

6.2.3.1 PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte von Fischen in deutschen Flüssen

Monitoring-Programme von Bund und Ländern zeigen, dass fettreiche Fische wie der Aal aber zum Teil auch mittelfette Fische wie die Brasse (Abbildung 6-6) aus bestimmten Flüssen oder Flussabschnitten (z.B. Elbe, Ems, Mosel, Rhein, Ruhr, Rur, Saar, Weser) so stark mit dl- PCB und/oder PCDD/F belastet sind, dass sie nicht verkehrsfähig sind. Fischarten mit niedrigerem Fettgehalt (z.B. Zander und Hecht) haben dagegen meist dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte unterhalb des EU-Höchstgehalts.

Der Aal, mit einem Körperfettanteil von bis zu 40%, ist der im Durchschnitt am höchsten belastete Fisch. Im Rahmen eines aktuellen Messprogramms des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz in Nordrhein-Westfalen wurden 127 Wildaale aus 11 Gewässern auf PCDD/F und PCB untersucht. Dabei wurde durchgängig eine sehr hohe Belastung festgestellt (LANUV Nordrhein-Westfalen 2012b). In 83% der untersuchten Aalproben war der Höchstgehalt von 10 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g überschritten (LANUV Nordrhein-Westfalen 2012c). In einzelnen Proben wurde dieser Wert bis um das 10-Fache überschritten. Beim Verzehr von Aal vom höchstbelasteten Standort (106,9 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g; Rur, Eifel) wäre aus umweltmedizinischer Sicht maximal eine Aalportion pro Jahr zulässig (LANUV Nordrhein-Westfalen 2012c). Aus Gründen des vorsorgenden Verbraucherschutzes wurde Anglern und ihren Familienangehörigen empfohlen, generell auf den Verzehr von Wildaalen aus nordrhein-westfälischen Gewässern zu verzichten (LANUV Nordrhein-Westfalen 2012d). 2013 wurde ein Sondermess-

programm auf PCDD/F und dl-PCB durchgeführt um die Notwendigkeit ggf. auszusprechender Verzehrsempfehlungen für Angler zu überprüfen (Lowins 2014). Es wurden Fische von insgesamt 36 Messstellen an 13 Gewässern Nordrhein-Westfalens untersucht. Dabei wurden bei weniger fettreichen Fischen nur einzelne Höchstgehaltsüberschreitungen festgestellt (Lowins 2014).

Auch in einem umfassenden Fisch-Monitoring der Flüsse des Landes Niedersachsen von 2009/2010 wurden Überschreitungen der EU-Höchstgehalte für den PCDD/F-PCB-TEQ gefunden (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz 2010). Untersucht wurden Fische aus den Flüssen Elbe, Ems, Weser, Leda und Aller. Für diese Untersuchung wurden der Aal und die Brasse gewählt. Bei Aalen waren die Überschreitungen mit einer Ausnahme in allen Flüssen nachweisbar. Bei Brassen kam es ebenfalls zu Überschreitungen der EU-Höchstgehalte, diese waren jedoch auf Proben der Weser und der Aller beschränkt, während Proben der Leda und der Ems geringer belastet waren.

Ursachen der Kontamination wurden in den aktuellen Studien aus Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen nicht diskutiert.

Quellen für PCDD/F und PCB in deutschen Flüssen werden unten in Kapitel 6.3 beschrieben.

6.2.3.2 Zeitliche Entwicklung der PCDD/F- und PCB-Belastung von Fischen in deutschen Flüssen

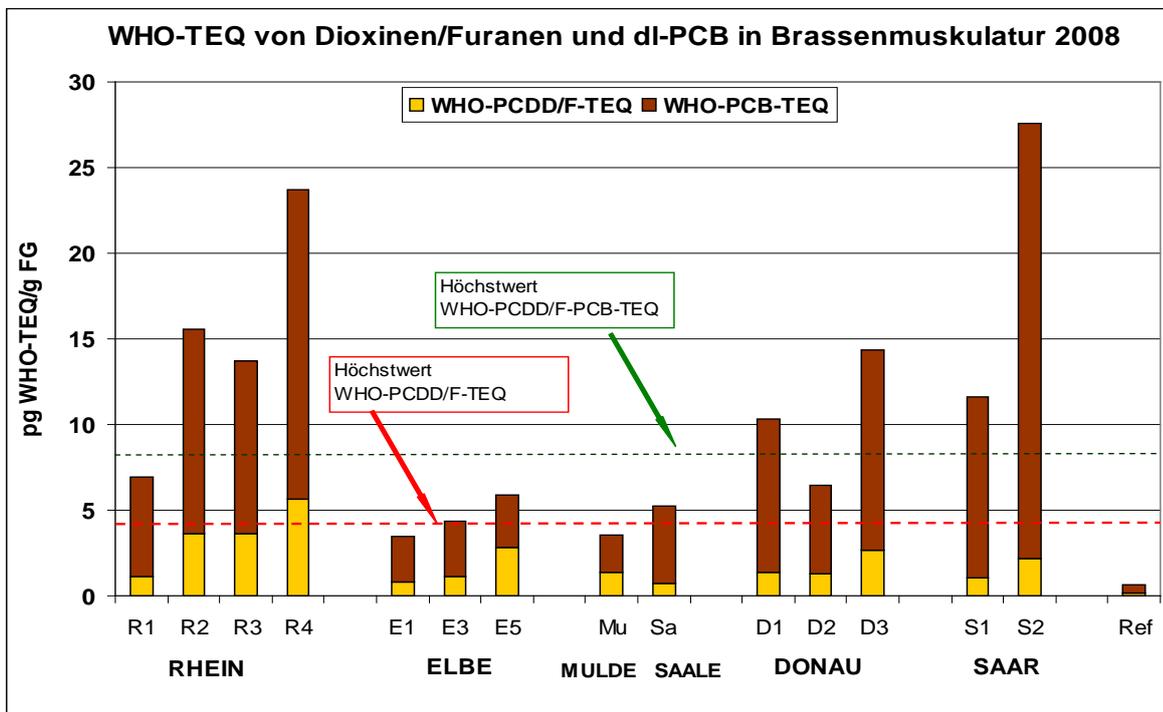
Für einen detaillierten und aussagekräftigen Vergleich von Schadstoffbelastungen verschiedener Flüsse oder Fangstellen (Abbildung 6-6) oder die Erstellung von Zeitreihen über mehrere Jahre (Abbildung 6-7, Abbildung 6-8 und Abbildung 6-9) ist eine standardisierte Probenahme (Art, Alter, Fangstelle) zwingend notwendig. Nur eine repräsentative Probenahme und eine gleichbleibende Systematik liefern transparente und objektive Ergebnisse und Erkenntnisse. Dies wird zum Beispiel von der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) seit 1995 für ausgewählte Fangstellen an Donau, Elbe, Rhein, Mulde, Saale und Saar gewährleistet. Selbst bei diesen gut standardisierten Methoden zur Erfassung der Daten aus der UPB (zum Beispiel Alter der beprobten Brassen 8 bis 12 Jahre) gibt es noch Variationen (z.B. im Fettgehalt), die für eine detaillierte Auswertung von Zeitreihen berücksichtigt werden müssen.

Erst nach einer kritischen Evaluierung der Daten können verlässliche Aussagen über Zeitreihen von Biota oder über den Zusammenhang zwischen Belastung von Sediment und Biota gemacht werden. So können letztlich die Kontaminationen im Flussverlauf oder zwischen Flüssen verglichen werden.

Der PCDD/F- und PCB-Gehalt in Fischen hängt neben der Belastung des Gewässers vor allem vom Fettgehalt der Fische/Fischart und vom Alter der Fische ab. Die fettreichen Aale und Brassen sind in Bezug auf die Anreicherung von PCDD/F und PCB sensible Spezies und sind damit ein Indikator für den Zustand von Gewässern.

Durch das von der deutschen Umweltprobenbank durchgeführte standardisierte Monitoring von Fischen sind verlässliche Zeitreihen und Vergleiche der PCDD/F- und PCB-Kontaminationen von Flüssen möglich. Der Vergleich von PCDD/F- und dl-PCB-Kontaminationen in Brassen aus der Umweltprobenbank von verschiedenen Fangstellen aus Rhein, Elbe, Mulde, Saale, Donau und Saar sind in Abbildung 6-6 zusammengestellt. Für den Rhein, die Donau und die Saar wurden 2008 bei Brassen an den meisten der beprobten Fangstellen die EU-Höchstgehalte für den WHO-PCDD/F-PCB-TEQ überschritten, während für die Elbe die Gehalte an den untersuchten Fangstellen unterhalb des EU-Höchstgehaltes lagen. Ähnlich wie bei Rind, Schaf und Huhn haben auch bei Fischen die dl-PCB den größten Anteil am Gesamt-TEQ (meist zwischen 60 und 95%). Bei den Fischen liegt der Grund darin, dass die Anreicherung der PCDD/F und PCB in der

Nahrungskette über mehrere Trophiestufen erfolgt, wobei das Anreicherungsvermögen der PCB gegenüber den PCDD/F deutlich höher ist (Niimi 1996).

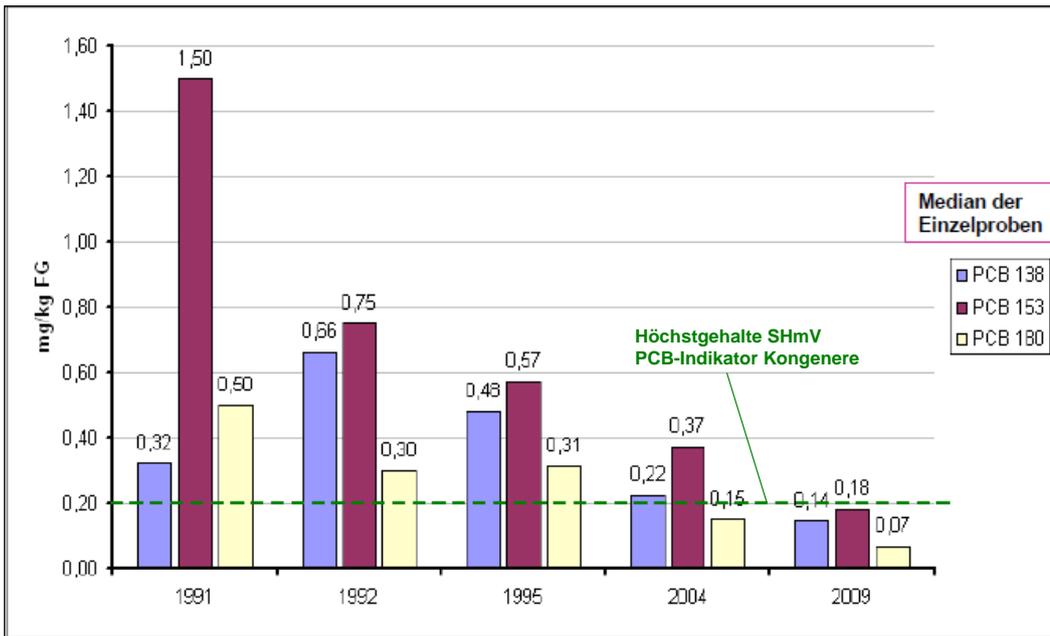


Quelle: Neugebauer et al. (2011)

Abbildung 6-6: PCDD/F- und dl-PCB-Kontaminationen von Brassen aus verschiedenen Fangstellen in deutschen Flüssen

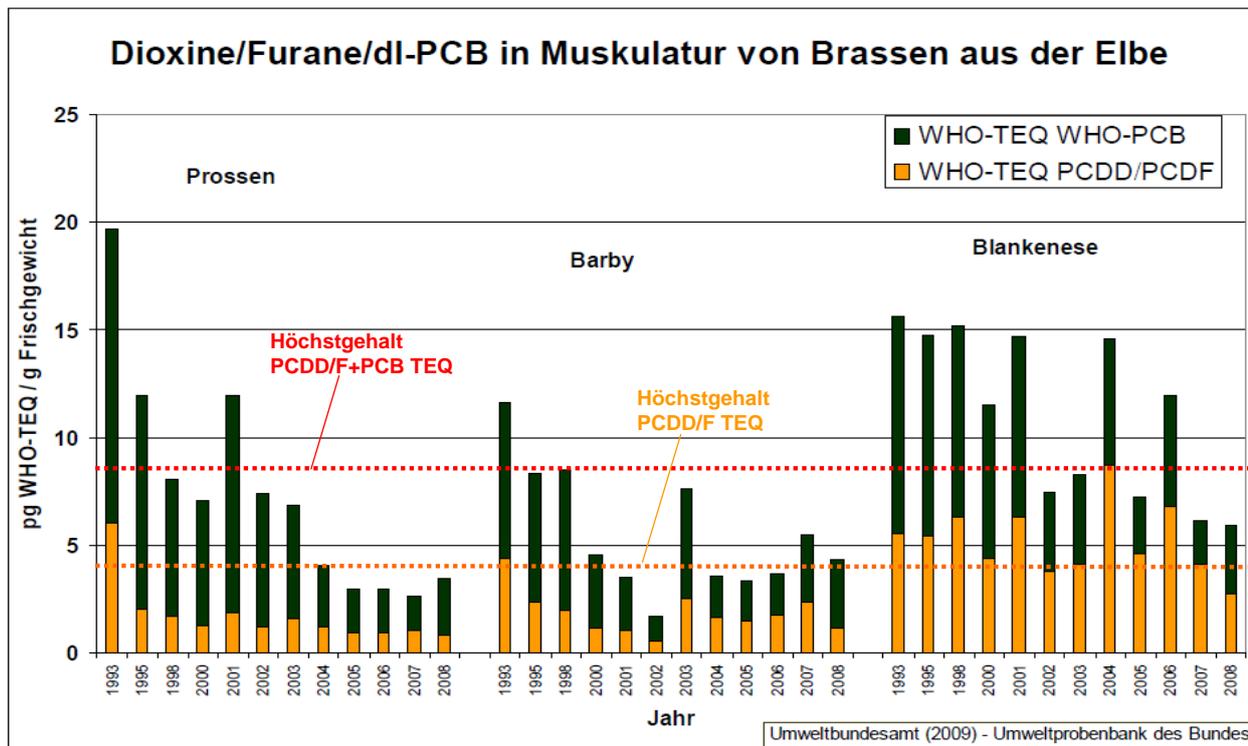
Die Zeitreihen der PCB- und PCDD/F-Belastung für Süßwasserfische verschiedener Flüsse in Deutschland zeigen über die letzten 20 Jahre einen abnehmenden Trend.

Dies ist zum Beispiel für den PCB-TEQ und den PCDD/F-TEQ im Muskelfleisch von Brassen aus drei Untersuchungsstellen der Elbe (Abbildung 6-8) dokumentiert wie auch für die Konzentration von drei Indikator-PCB (PCB 138, 153 und 180) im Aal in der Mosel bei Palzem (Abbildung 6-7). An diesen und vielen anderen Flüssen nimmt die PCB- und PCDD/F-Belastung seit 20 Jahren ab.



Konzentration/Abnahme von Indikator-PCB in Aal in der Mosel bei Palzem im Zeitraum 1991 bis 2009, im Vergleich zum damaligen PCB-Höchstgehalt. Quelle: Kroll (2012)

Abbildung 6-7: Zeitliche Abnahme der PCB-Konzentration in Aal in der Mosel



Quelle: Basler (2009); Umweltprobenbank

Abbildung 6-8: Zeitlicher Verlauf der dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte im Muskelfleisch von Brassen an drei Untersuchungsstellen der Elbe

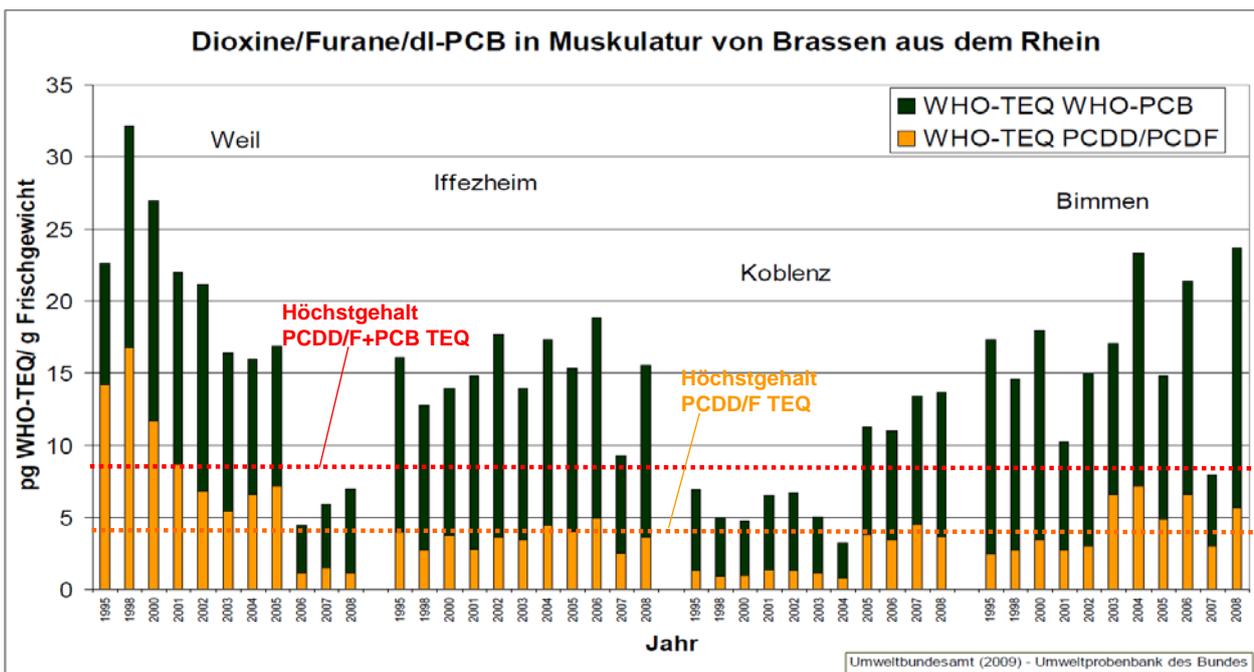
Für den Rhein ergibt sich für PCDD/F- und dl-PCB-Belastung in Fischen ein anderes Bild. Abbildung 6-9 spiegelt die Ergebnisse von Messungen über einen Zeitraum von 1995 bis 2008 wider. Nur am Oberrhein ist eine Abnahme zu verzeichnen. An anderen Rhein-Messstellen

hingegen blieben die Werte auf hohem Niveau stabil oder nahmen sogar zu (Abbildung 6-9). Zum Teil kann die Zunahme des PCDD/F-PCB-TEQ in Brassen am Standort Koblenz durch höhere Fettgehalte in den beprobten Fischen der letzten Jahre erklärt werden (Schröter-Kermani 2010). Die Gründe für die gleichbleibenden bzw. zunehmenden PCDD/F-PCB-TEQ-Gehalte in Fischen in den ausgewählten Rheinabschnitten sind bisher nicht geklärt.

Zum Teil konnten in den letzten Jahren Ursachen für eine Zunahme von PCB- oder PCDD/F-Belastungen in Flüssen gefunden werden:

- Emissionen aus Deponien und Altlasten (Zennegg et al. 2010a,b);
- Emissionen aus industrieller Anlage (Zennegg et al. 2010a,b);
- Remobilisierung von PCDD/F und PCB durch Ausbaggerung von Sedimenten und andere Baumaßnahmen (Heinisch et al. 2006);
- (Kontinuierliche) strömungsbedingte Verfrachtung von höher kontaminierten Sedimenten aus dem Hochrhein¹²¹ oder anderen Zuflüssen zu flussabwärts gelegenen Standorten z.B. durch Hochwasserereignisse (Wölz et al. 2010; Verta et al. 2009).

Hier besteht ein Forschungsbedarf in Bezug auf die Ursachen und möglichen Quellen des teilweisen Anstiegs der PCDD/F- und PCB-Gehalte in Flussabschnitten des Rheins und möglicherweise anderer deutscher Flüsse.



Quelle: Basler (2009); Umweltprobenbank

Abbildung 6-9: Zeitlicher Verlauf der dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte in Muskelfleisch von Brassen an vier Untersuchungsstellen des Rheins

¹²¹ Industrien am Hochrhein (z.B. die Chemische Industrie im Raum Basel) haben über mehr als 60 Jahre die Chemieabfälle direkt in den Rhein verklappt, bevor sie ab den 1950er Jahren den Chemiemüll deponiert haben (Forster 2000).

6.2.3.3 PCDD/F- und PCB-Belastung in Chinesischen Wollhandkrabben

Die Europäische Kommission empfiehlt den Mitgliedstaaten, besondere Aufmerksamkeit auf das Monitoring der PCDD/F- und PCB-Belastung von chinesischen Wollhandkrabben (*Eriocheir Sinensis*) zu legen (European Commission 2013). Die Wollhandkrabbe hat sich seit Anfang des 20. Jahrhunderts auch in deutschen Flüssen ausgebreitet (Panning 1952). Seit sich die Wasserqualität in den 1990er Jahren verbessert hat, tritt sie in manchen Flüssen massiv auf und vermehrt sich zunehmend (Thurid & Brandis 2011). Die Krabbe wird in Deutschland auch kommerziell gefangen, primär um sie zu exportieren. Somit besitzt die Frage nach der PCDD/F- und PCB-Kontamination der Chinesischen Wollhandkrabbe in Deutschland eine gewisse Relevanz.

Clark et al. (2009) hatten von relativ hohen dl-PCB- und PCDD/F-Gehalten in Wollhandkrabben in England (Themse) und in niederländischen Flüssen berichtet. Daraufhin wurde in den Niederlanden mit einem Fangverbot für Aale auch ein Fangverbot für Wollhandkrabben aus Flüssen erlassen. Dies war der Anlass für eine Übersichtsstudie des Rikilt Instituts zu PCDD/F und PCB in Wollhandkrabben in niederländischen Oberflächengewässern (Tabelle 6-3; Hoogenboom et al. 2013). Das Fleisch der Wollhandkrabbe hat sich in der niederländischen Studie als sensibler Indikatoren für die PCDD/F- und PCB-Kontamination eines Gewässers erwiesen, vergleichbar dem Aal. Wollhandkrabben haben weißes Fleisch in den Scheren und Beinen und braunes und weißes Fleisch im Körper. Die Studie von Hoogenboom et al. (2013) zeigte hohe Gehalte im Fleisch des Körpers (Tabelle 6-3) und niedrige Gehalte im weißen Fleisch der Scheren. In der EU ist nur ein Höchstgehalt für das weiße Muskelfleisch der Scheren/Beine festgelegt (für PCDD/F 3,5 pg TEQ/g, für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB 6,5 pg TEQ/g und für ndl-PCB 75 ng/g) nicht jedoch für das Fleisch des Körpers, das wegen des relativ hohen Fettgehalts die eigentliche PCDD/F- und PCB-Fracht enthält. In der Praxis wird das Fleisch des Körpers gegessen, das in Asien als Spezialität gilt.

In der niederländischen Studie wurden hohe PCDD/F- und PCB-Gehalte im Fleisch des Körpers der Wollhandkrabbe bis zu 81 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g FG detektiert, (Tabelle 6-3). Die Konzentrationen im weißen Fleisch der Beine waren hingegen alle unter den EU-Höchstgehalten.

Die Autoren schätzten ab, ob der Verzehr von Krabbenfleisch in Bezug auf die tägliche tolerierbare Aufnahme von Relevanz ist. Für eine Krabben-Mahlzeit wurde eine Portion von 100 g Krabbenfleisch (3-4 Krabben) angenommen. Eine Wollhandkrabbe hat etwa 2,8 Mal mehr Fleisch im Körper als in den Beinen/Scheren. Zur Berechnung der TEQ-Aufnahme wurden die durchschnittlichen Gehalte im Fleisch des Krabben-Körpers (43 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g FG) und im Muskelfleisch der Beine (1,1 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g FG) bestimmt. Daraus ließ sich berechnen, dass eine Krabben-Mahlzeit für eine 65 kg schwere Person zu einer zusätzlichen Exposition von 49 pg PCDD/F-PCB-TEQ/kg Körpergewicht führt. Das ist das 3,5-Fache der tolerierbaren wöchentlichen Aufnahme (TWI). Die Autoren sehen eine Dioxinaufnahme in dieser Höhe mit nur einer Mahlzeit als kritisch an, vor allem für Personen, die aufgrund ihrer Ernährungsgewohnheiten bereits zu den höher Exponierten gehören. Es wird jedoch betont, dass insgesamt wenige Wollhandkrabben konsumiert werden und somit dies für die europäische Bevölkerung keine relevante Expositionsquelle darstellt. Jedoch sind Wollhandkrabben eine asiatische Spezialität und könnten somit durch Export oder durch Verwendung in chinesischen Restaurants in Deutschland zu einer Exposition führen.

Aus der Forderung der Europäischen Kommission nach PCDD/F- und PCB-Daten zur Belastung von Chinesischen Wollhandkrabben (European Commission 2013), aus den Ergebnissen der niederländischen Studie und der möglichen kommerziellen Nutzung von Chinesischen Woll-

handkrabben in Deutschland¹²², ergeben sich hier für Deutschland ein Klärungs- und Forschungsbedarf. Niedersachsen hat aktuell Wollhandkrabben in einem Probenbörseprojekt ausgeschrieben und beabsichtigt in diesem Rahmen auch PCDD/F und PCB zu analysieren.

Tabelle 6-3: PCDD/F, dl-PCB und ndl-PCB im braunen/weißen Körperfleisch von Wollhandkrabben aus verschiedenen holländischen Oberflächengewässern

Probenahmeort	Datum [Probenzahl]*	Fett (%)	PCDD/F-TEQ (pg TEQ/g FG)	PCB-TEQ (pg TEQ/g FG)	Gesamt-TEQ (pg TEQ/g FG)	ndl-PCB (ng/g FG)
Binnengewässer						
Ketelmeer	2011 H [25]	12,7	16,4	25,0	41,4	674
	2012 H	13,0	20,3	24,2	44,5	758
	2012 H	15,9	18,7	34,0	52,6	987
Hollands Diep	2011 H [25]	11,6	17,2	25,5	42,8	924
	2012 H	13,5	19,2	23,4	42,6	826
IJssel, Deventer	2011 H	18,2	22,6	58,7	81,4	1271
Nordseekanal	2011 H [15]	6,1	26,8	12,2	39,1	267
Nordseekanal	2012 H	8,2	21,8	13,5	35,4	341
Merwede	2010 S	3,8	33,6	36,9	70,5	1147
Merwede	2010 H	13,5	5,9	6,0	11,9	134
Merwede	2010 H	10,5	6,3	6,9	13,3	159
Rhein, Arnheim	2010 S	12,7	12,2	19,0	31,2	594
Rhein, Lobith	2011 H [14]	7,0	8,2	7,8	16,0	233
Waal, Tiel	2011 H [3]	8,1	18,4	41,4	59,8	858
Maas, Kessel	2010 S	1,4	14,9	15,8	30,7	395
Maas, Kessel	2010 S	1,9	22,9	25,7	48,6	734
Maas, Pernis	2011 H [25]	7,0	32,4	35,1	67,4	1151
Maas, Pernis	2012 S	3,6	19,0	26,2	45,2	934
Maas, Pernis	2012 S	3,6	21,8	30,3	52,0	924
Meer						
Lauwersmeer	2010 H	18,6	5,6	4,1	9,7	60
Lauwersmeer	2010 H	14,1	4,6	3,6	8,2	52
Lauwersmeer	2012 H	8,2	5,7	4,1	9,8	79
Margriet-Kanal	2011 H	10,1	3,9	5,2	9,1	107
Ijsselmeer	2011 H	17,1	9,5	11,1	20,5	287
Ijsselmeer	2012 H	15,1	7,1	6,1	13,3	117

*Durchschnittswert von individuellen Messungen von 3-25 Krabben (n). FG: Frischgewicht, H: Herbst, S: Sommer. Quelle: Hoogenboom et al. (2013)

¹²² Es gibt bisher nur Hinweise aus der grauen Literatur auf die kommerzielle Nutzung von Wollhandkrabben. Eine Umfrage in Niedersachsen hat keinen Anhaltspunkt von kommerzieller Nutzung ergeben (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Verbraucherschutz und Landesentwicklung 2013).

6.3 Quellen für die PCDD/F- und PCB-Belastung von Gewässern und Fischen

6.3.1 Sedimente als Senken und Quellen von PCDD/F und PCB

Sedimente sind - neben Böden und Deponien (Weber et al. 2011a, Weber et al. 2008) - wichtige Senken und Reservoirs für persistente Schadstoffe wie PCDD/F und PCB (Nizzetto et al. 2010, Terytze et al. 1995, Förstner & Salomons 2010) (siehe Abschnitt 4.3.3). Belastete Sedimente sind die wichtigste Quelle für die PCDD/F- und PCB-Belastung von Fischen (z.B. Babut et al. 2012, Birch et al. 2007, Chang et al. 2010). Quantitative Korrelationen zwischen PCDD/F-Sedimentbelastungen und -Fischkontamination wurden bisher nur in wenigen Studien dargestellt (z.B. Chang et al. 2010). Die quantitative Korrelation von PCDD/F und PCB in Sedimenten und Fischen wird zurzeit im Rahmen des Projekts DioRAMA (**D**ioxin **R**isk **A**ssessment in **M**anagement **A**pproaches)¹²³ an der Universität Aachen untersucht (siehe Kapitel 6.3 und Forschungsbedarf; Anhang 2).

Obwohl PCDD/F- und PCB-kontaminierte Sedimente als wichtige Reservoirs eingestuft werden (Nizzetto et al. 2010), gibt es nur wenige detaillierte Inventare und Massenflüsse von PCDD/F oder PCB für Sedimente (siehe z.B. Abschnitt 4.3.3.1), die einen Überblick über die aktuelle Gesamtkontamination eines Gewässers und eine Abschätzung der zukünftigen Entwicklung der Sedimentbelastung, z.B. an Flussunterläufen oder für Überflutungsgebiete, erlauben könnten und damit eine Vorhersage des Trends von Belastungen in Fischen oder auf Flussauen weidenden Nutztieren erlauben könnten.

Die größten PCDD/F- und PCB-Einträge in Flüsse wurden in der Vergangenheit aus der Produktion oder Verwendung von Chlororganika (Birch et al. 2007; Verta et al. 2009; Weber et al. 2008) oder durch Chlor verwendende Industrien wie z.B. Magnesiumindustrie oder Zellstoffindustrie in Gewässer eingebracht (Assmuth & Jalonen 2005; Forter 2000; Heinisch et al. 2007; Oehme et al. 1989; UNEP 2013; Weber et al. 2008) (siehe Abschnitt 4.3.3). Zum Teil wurden Flüsse oder Meeresgebiete in einem Ausmaß belastet, dass der Verzehr von Fisch eingeschränkt oder verboten werden musste (Assmuth & Jalonen 2005; Birch et al. 2007, Wadsley 2007; Verta et al. 2009).

6.3.2 Umweltqualitätsnorm Biota für PCDD/F und dl-PCB

Am 12. August 2013 trat die Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG (Wasserrahmenrichtlinie) und 2008/105/EG („Tochtrichtlinie“) in Bezug auf „prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (Europäische Kommission 2013b) in Kraft. Unter den 8 neu identifizierten prioritären Substanzen befinden sich auch PCDD/F und dioxinähnliche PCB-Verbindungen, für die in dieser Richtlinie eine „Umweltqualitätsnorm (UQN) für Biota“ in Oberflächengewässern in Höhe von 0,0065 µg PCDD/F-PCB-TEQ/kg festgelegt wurde. Dies entspricht dem EU-Höchstgehalt von Fischen nach der seit 2012 geltenden Gesetzgebung (Europäische Kommission 2012)¹²⁴. Nach Einschätzung

¹²³ DioRAMA ist ein Verbundprojekt zwischen dem Institut für Umweltforschung der RWTH Aachen und der Abteilung G3 der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BFG) und hat zum Ziel, ein schnelles, preiswertes und verifiziertes Werkzeug zur integrativen Bewertung dioxinähnlich wirksamer Substanzen in Sediment und Biota zu etablieren, welches eine Alternative zur chemischen Analytik darstellt und u.a. im Sedimentmanagement Einsatz finden soll. Die Methodik ermöglicht zudem, kontaminierte Flussbereiche zu priorisieren und trägt somit zu einer deutlichen Vereinfachung im Sedimentmanagement bei. Folglich profitieren vor allem Umweltbehörden von dem Projektvorhaben.

¹²⁴ Nur für Aal liegt der EU-Höchstgehalt höher (10 µg PCDD/F-PCB-TEQ/kg).

des Umweltbundesamts ist die Relevanz dieser Biota-UQN für die Summe PCDD/F und dl-PCB hoch, weil die Daten aus der Umweltprobenbank zeigen, dass die Biota-UQN bei den untersuchten Fischen, Krebs- und Weichtieren in mehr als 52% der Fälle überschritten wird (Mohaupt et al. 2013).

6.3.3 Quellen von PCDD/F- und PCB-Belastung deutscher Oberflächengewässer

Die Zusammenstellung der PCDD/F- und PCB-Quellen zeigt, dass in Deutschland, außer bei der Elbe für PCDD/F, bisher nur wenige systematische Zuordnungen von PCDD/F-Quellen zu Belastungen gemacht wurden. Terytze & Ricking haben 1995 in einem UBA F&E-Bericht Informationen zu PCDD/F in Sedimenten in Deutschland zusammengestellt (Terytze & Ricking 1995). Darin wurden verschiedene Quellen benannt (siehe Abschnitt 4.3.3.1). Terytze betont in seiner Übersichtsstudie, dass es in Flusssedimenten eine Parallelität von PCDD/F und HCB¹²⁵ gibt. Wie bereits erwähnt, HCB¹²⁵ ist ein Marker für spezifische Prozesse der Chlororganischen Industrie vor allem der Produktion von Tetrachlorethen, Trichlorethan oder Tetrachlormethan (UNEP 2012, UNEP 2013a). In diesen Prozessen entstehen große Mengen an unbeabsichtigt gebildeten POPs (vor allem HCB¹²⁶, HCB¹²⁵, OCS, PCN und in geringeren Konzentrationen PCDD/F (Zhang et al. 2015)) in einer Größenordnung von 10.000 t für einzelne Produktionen die zum Teil in der Vergangenheit deponiert wurden (UNEP 2012, UNEP 2013a, Weber et al. 2011a, b). Die enge Korrelation indiziert, dass von denselben Prozessen oder zumindest denselben Emittenten auch relevante Mengen PCDD/F unbeabsichtigt gebildet und emittiert wurden. Terytze und Ricking fordern in der F&E-Studie, dass der Korrelation von HCB¹²⁵ und PCDD/F deshalb weiter nachgegangen werden soll (Terytze & Ricking 1995). HCB¹²⁵ ist, wie PCDD/F und dl-PCB, in der Liste der Stoffe für die Umweltqualitätsnormen (UQN) gelten und ist ebenfalls als prioritärer gefährlicher Stoff eingestuft. HCB¹²⁵ wird deshalb in Monitoringprogrammen von Fischen bereits mit untersucht. In einem aktuellen Fischmonitoring für Nordrhein-Westfalen wurde an einer Messstelle (Lippemündung bei Wesel) die UQN für HCB¹²⁵ von 55 µg/kg FG bei 13 von 15 untersuchten Fischen überschritten (Werte zwischen 15 und 242 µg/kg FG) (Lowis 2014). Von den 61 auf HCB¹²⁵ untersuchten Fischlebern zeigten 10% messbare Befunde zwischen 5 und 224 µg/kg FG. In zwei Proben (3%) wurde die UQN für HCB¹²⁵ überschritten (Lippemündung und Rhein-Messstelle Bimmen) (Lowis 2014)¹²⁷. Die Lippe war schon 1991 als PCDD/F belasteter Fluss identifiziert worden (Friege & Klos 1990). Somit treten auch an der Lippe PCDD/F- und HCB¹²⁵-Belastung gemeinsam auf. Auch hier sollte diesem Zusammenhang weiter nachgegangen werden.

Dem Rhein und Zuflüssen konnten weitere PCDD/F-Punktquellen zugeordnet werden. Darunter die Verwendung von PCB im Bergbau, die zu hohen Gehalten von PCDF in der Ruhr führte, und eine Deponie am Rhein mit einer PCP-Altlast (Terytze und Ricking 1995) (siehe Abschnitt 4.3.3).

Eine systematische Zusammenstellung von PCB-Belastungen von Sedimenten, Schwebstoffen und Fischen in deutschen und osteuropäischen Flüssen, in der auch eine Quellenzuordnung gemacht wurde, stammt von Heinisch und Mitarbeitern (Heinisch et al. 2004, 2006b, 2007) und

¹²⁵ Hexachlorobutadien wurde vom POP Reviewing Committee als POP in Anhang C der Stockholm Convention vorgeschlagen und wird 2015 von der Conference of Parties als POP gelistet.

¹²⁶ Hexachlorbenzol wurde auch industriell als Pestizid hergestellt

¹²⁷ 33% der untersuchten Fischlebern zeigten auch messbare Befunde an Hexachlorbenzol (HCB) zwischen 5 und 120 µg/kg FG. In 20% der untersuchten Fischlebern wurde die UQN für HCB von 10 µg/kg FG überschritten (12 Fische an 4 Messstellen und 3 Gewässern; Rhein bei Bad Honnef und Bimmen, Ems und Dhünn) (Lowis 2014).

ist in Abschnitt 4.3.3 beschrieben. Dabei konnten eine Reihe von Punktquellen von industriellen Emittenten den Belastungen zugeordnet werden. Über die Jahrzehnte werden die PCB-Belastungen von der Quelle flussabwärts verfrachtet. Es gibt aber auch Fälle von ehemaligen Emittenten, in deren Vorfluter auch heute noch extrem hohe Fischbelastungen gefunden werden wie im Fall der ehemaligen Kondensatorfabrik in Teningen (siehe Abschnitt 6.3.3.1). Andererseits wurde für den Fluss Ammer durch einen ubiquitären PCB-Eintrag eine Sediment-Belastung erreicht, die für mittelfette Fische wie Bachforellen zu Überschreitungen des EU-Höchstgehalts führen (siehe Abschnitt 6.3.3.2).

6.3.3.1 PCB-Altlast Teningen (Baden) als aktuelle PCB-Belastungsquelle von Fischen

Die aktuelle Relevanz von PCB-Punktquellen für die Belastung von Fischen in Deutschland zeigte sich im September 2013 für ein Gewässer an einer ehemaligen Kondensatorfabrik in Teningen (Baden-Württemberg) durch die extrem hohe Belastung von Aal und Forelle. Die Gehalte im Aal lagen mit 10.080 Nanogramm Indikator-PCB/g FG (eine 33-fache Überschreitung des EU-Höchstgehalts von 300 ng/g FG) und 259 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g FG (26-fach über dem EU-Höchstgehalt von 10 pg PCDD/F-PCB-TEQ/g FG) (CVUA Freiburg 2013). Durch den Verzehr einer Portion Aal (200 g) schöpft ein Erwachsener (70 kg) den TDI für ein Jahr aus und ein Kind (16 kg) mit einer Portion (100 g) für 2,2 Jahre. Das Gewässer (Köndringer Dammgraben) ist der Vorfluter einer bekannten PCB-Altlast einer ehemaligen Kondensatorfabrik. Bisher war eine PCB-Altlast (Deponie) und ein PCB-Grundwasserschaden ausgehend von dem Produktionsgelände der Kondensatorfabrik in Teningen bekannt. Die Sanierung und Sicherung der Deponie war als Altlastenpilotprojekt des Landes in den 1980er/90er Jahren bearbeitet worden (Fiedler et al. 1989; Ketterer et al. 1993; HPC 2012). Die PCB-Emissionen aus dem Produktionsgelände in das Grundwasser werden durch Pumpen und Abreinigen reduziert. Interessanterweise wurden in den letzten 30 Jahren keine Fische in dem Vorfluter der (ehemaligen) Kondensatorfabrik beprobt, obwohl in dem Gewässer geangelt wurde.

Fazit

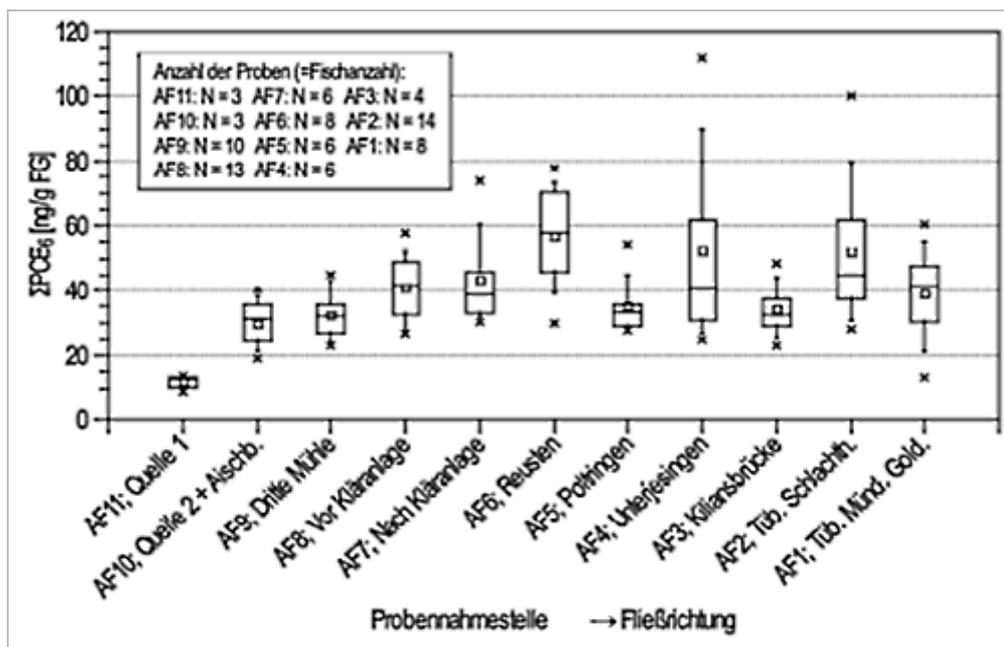
Dieser Fall zeigt zum einen das aktuelle Potenzial von PCB-Altlasten für die Kontamination von Oberflächengewässern. Er macht jedoch vor allem auch deutlich, dass trotz Wissen um diese PCB-Altlast eine potenzielle Exposition des Menschen über Fische und andere Nutztiere nicht untersucht und abgeschätzt wurde.

Die Untersuchungen in Teningen zeigen einen regulatorischen Handlungsbedarf. PCB-Altlaststandorte sollten auf mögliche Fisch- und Nutztierkontamination untersucht werden und gegebenenfalls Verzehrsempfehlungen ausgesprochen werden (Anhang 2).

6.3.3.2 PCB-Kontamination von Fischen in der Ammer durch ubiquitären PCB-Eintrag

Ein Fluss der in Deutschland aktuell detailliert auf PCB-Kontamination (Fische und Sedimente) und PCB-Quellen untersucht wird, ist die Ammer, ein Nebenfluss des Neckars (Baden-Württemberg; Abbildung 6-10). 2009 wurde festgestellt, dass Fische aus der Ammer mit PCB belastet sind und die PCB-TEQ-Konzentration den EU-Höchstgehalt für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB meist überschreitet (Braun 2011). In der dadurch initiierten Fisch- und Sediment-Studie an den Universitäten Stuttgart und Tübingen wurden Bachforellen (*Salmo trutta fario*) und Sedimente aus der Ammer und deren Zuflüssen sowie dem Neckar auf PCB-Belastung untersucht. Die Messungen bestätigen eine erhöhte PCB-Belastung von Bachforellen aus der Ammer über deren gesamten Verlauf, mit Ausnahme der Muschelkalkquelle (Braun 2011; Abbildung

6-10). Die Zuflüsse der Ammer, wie der durch Wald¹²⁸ geprägte Goldersbach, hatten geringere PCB-Gehalte in Fisch und Sediment (Braun 2011). In den Sedimenten der Ammer zeigen sich jedoch, gegenüber ihren Zuflüssen, um den Faktor 2 bis 4 höhere PCB-Konzentrationen. Überschreitungen der Qualitätsziele der Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL) bzw. der Qualitätsnormen nach 76/464/EWG für Sedimente und Schwebstoffe (20 µg/kg TM pro Einzelkongener) konnten nur vereinzelt festgestellt werden (Braun 2011). Ein Belastungsschwerpunkt wurde unterhalb einer ehemaligen Mühle gefunden, die 1968 abgerissen und deren Areal zum Teil mit Müll aufgefüllt worden war. Diese Belastung kann die PCB-Kontamination der Ammer jedoch nicht hinreichend erklären (Braun 2011). Als wahrscheinlich wichtigster Eintrag wird die Langzeitimmision aus offenen Anwendungen gesehen (Grathwohl 2013). Die Ammer ist ein langsames Fließgewässer mit Staustufen und wenig Bodeneintrag. Dadurch reichern sich hydrophobe Schadstoffe wie die PCB in Sedimenten an und werden nur sehr langsam ausgeschwemmt bzw. können in Fischen akkumulieren (Grathwohl 2013). Die PCB-Belastung der Ammer ist somit ein Beispiel eines Flusses, der keine spezifischen PCB-Einleiter hatte und dennoch PCB-Belastungen im Sediment aufweist, die ausreichen, um mittelfette Fische (Bachforelle) so hoch mit PCB zu belasten, dass EU-Höchstgehalte überschritten werden. Der Mechanismus der starken Anreicherung von PCB wegen geringem Sedimentaustrag ist das Gegenstück zum Schadstoffaustrag durch starke Sedimentausschwemmung (dokumentiert z.B. beim Fluss Kymioki oder für Elbesedimente siehe Abschnitt 4.3.3.1).



Quelle: Braun (2011)

Abbildung 6-10: Indikator-PCB-Gehalte in Bachforellen an verschiedenen Probenahmestellen der Ammer

¹²⁸ Der Auskämmeffekt von PCB durch Bäume, der in erhöhten PCB-Bodengehalten resultiert (Bussian et al. 2013) hatte somit keinen Einfluss auf den PCB-Gehalt der Sedimente der durch Wald fließenden Bäche bzw. der anthropogene Eintrag in die Ammer war deutlich höher

6.3.3.3 Systematische Untersuchung von Fischbelastungen durch PCB-Punktquellen in Flüssen der Schweiz

In den letzten Jahren zeigten umfangreiche systematische Untersuchungen in der Schweiz, dass zum Teil auch aktuelle Punktquellen für die PCB-Kontaminationen von Fischen verantwortlich sind.

In einem umfassenden Fischuntersuchungsprogramm wurde nach dem Zusammenführen von 1300 Fischdaten festgestellt, dass in Fischen aus mehreren Schweizer Flüssen bzw. Flussabschnitten die EU-Höchstgehalte für PCDD/F und dl-PCB überschritten wurden (BAFU 2010). In einem daran anschließenden und derzeit noch laufenden Forschungsprogramm soll ermittelt werden, ob die Kontamination auf noch aktive Punktquellen zurückgeführt werden kann oder historisch belastetes Sediment für die Kontaminationen verantwortlich ist. Für zwei der Flüsse konnten aktive Punktquellen ermittelt werden (Zennegg et al. 2010a,b). Für den Fluss Saane konnte die Deponie „La Pila“, die unter anderem von einer Kondensatorenfabrik beliefert wurde, als Punktquelle identifiziert werden (Amt für Umwelt Stadt Freiburg/Schweiz 2011, 2012). Hier lag der maximale TEQ Gehalt bei über 97 pg TEQ/g Fett. Auf der Deponie waren in den 1960er und 1970er Jahren etwa 20 t PCB in Kondensatoren abgelagert worden. Diese sind im Verlauf der letzten 40 Jahre korrodiert, wodurch PCB freigesetzt wurden. Zurzeit wird eine mit 250 Millionen Franken veranschlagte Sanierung geprüft (Amt für Umwelt Stadt Freiburg/Schweiz 2011)¹²⁹.

Die PCB-Kontaminationsquelle für den zweiten Fluss (Birs) war ein Stahlwerk. Hier wurde PCB-haltiges Abwasser aus dem Stahlwerk in den Fluss geleitet. Der Fisch mit der höchsten Belastung hatte hier knapp über 50 pg TEQ/g Fett. PCB-Quellen in Stahlwerken und anderen Sekundärmetallindustrien sind zum Beispiel PCB-haltige Korrosionsschutzanstriche und Metallschrott von Kondensatoren und Transformatoren. Diese Erfahrungen in der Schweiz zeigen, dass für eine Ursachenidentifikation von PCB- (und PCDD/F-) Belastungen von Fischen eine detaillierte Quellensuche, z.B. nach Altlasten und Einleitungen in Flüssen notwendig ist.

Fazit

Die Schweizer Studie zeigt auch, dass die systematische Zusammenstellung von Fischdaten und ein zusätzliches Monitoring durch Passivsammler geeignet sind, aktuelle PCB-Emissionsquellen in Oberflächengewässern ausfindig zu machen.

Eine ähnliche Zusammenstellung von Fischdaten und ggf. ein zusätzliches Monitoring von Fischen und Messungen mit Passivsammlern, Schwebstofffallen oder Sedimenten könnte zeigen, ob es auch für Flüsse in Deutschland noch relevante Einträge aus Altlasten oder industriellen Einleitern gibt (Forschungsbedarf; Anhang 2).

Die Schweizer Studie zeigt auch, dass ein Bedarf für eine Untersuchung von aktuellen PCB-Emissionen aus Sekundärmetallindustrien in Gewässer besteht. Ein ähnlicher Forschungsbedarf wurde auch für die atmosphärische Emission dieser Anlagen und der Exposition von Rinderherden formuliert (siehe Anhang 2).

¹²⁹ <http://www.fr.ch/pila/de/pub/sanierung.htm>

6.3.3.4 Schwebstoff-Monitoring von PCB und anderen persistenten Schadstoffen

Eine gute Matrix für die Untersuchung von PCB und anderen schwerflüchtigen Schadstoffen (z.B. HCB, OCS, Organochlor-Pestizide) in Flüssen sind Schwebstoffe. Schwebstoffe werden im Rahmen der Umweltprobenbank beprobt und untersucht (Fraunhofer IME 2012). Die Auswertung der Untersuchungen der Schwebstoffe von Donau, Elbe, Mulde, Rhein, Saar zeigt die unterschiedliche Belastung der Flüsse durch PCB und andere persistente Schadstoffe. Die Messungen zeigen z.B. eine Zunahme der PCB-Gehalte im Verlauf des Rheins und eine Abnahme der PCB-Gehalte im Verlauf der Elbe (Fraunhofer IME 2012) und somit die gleichen regionalen Trends wie die Fischdaten des UPB-Monitorings. Auch Zeittrends können durch die Daten generiert werden. So zeigt die Auswertung der Daten von der Saar, dass die PCB-Gehalte von 2005 bis 2009 um mehr als 50% abgenommen haben (Fraunhofer IME 2012). PCDD/F wurden in dem Schwebstoffmonitoring bisher nicht gemessen, könnten jedoch auch analysiert werden (Forschungsbedarf; Anhang 2). Die Messung der PCDD/F könnte gleichzeitig zu einer verbesserten Interpretation der Daten beitragen. In der bisherigen Auswertung der Schwebstoffdaten wurden HCB und PeCBz innerhalb der Gruppe der Pestizide eingeordnet und ausgewertet. HCB und PeCBz sind jedoch gleichzeitig auch unbeabsichtigt gebildete POPs und in der Stockholm Konvention als solche gelistet (UNEP 2013). Pentachlorbenzol ist dabei sogar ein Marker für die Emission von unbeabsichtigt gebildeten POPs aus industriellen Prozessen in aquatische Systeme (Heinisch et al. 2006a; Kypke-Hutter et al. 1986) und wurde in der Vergangenheit insgesamt in höheren Mengen unbeabsichtigt gebildet und emittiert als durch die Anwendung als Pestizid in die Umwelt gelangte (UNEP 2010). Auch die Menge an HCB, die historisch unbeabsichtigt gebildet wurde, übersteigt sehr wahrscheinlich die historisch als Pestizid verwendete Menge, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass HCB-Abfall in einzelnen Produktionen in der Größenordnung von 10.000 t anfiel und zum Teil deponiert wurde (Weber et al. 2011b; Heinisch et al. 2006a). Die Auswertung der Schwebstoffmessungen der UPB zeigt eine Korrelation mit dem gleichzeitig gemessenen Oktachlorstyrol (OCS) (Fraunhofer IME 2012). OCS wird in manchen Prozessen der Organochlorindustrie (Herstellung von Tetrachlorethylen, Trichlorethylen und Tetrachlormethan)¹³⁰ zusammen mit unbeabsichtigt gebildetem HCB gemeinsam gebildet (Kypke-Hutter et al. 1986; Weber et al. 2011b). Für das industriell produzierte HCB ist für die ehemalige Pestizid-Produktion und Anwendung keine OCS-Kontamination bekannt. Somit deuten die Daten des UPB (Fraunhofer IME 2012) darauf hin, dass es sich bei dem in den Schwebstoffen gemessenen HCB auch primär um unbeabsichtigt gebildetes HCB handelt.

Somit sollten bei zukünftigem Schwebstoffmonitoring der UPB die HCB, PeCBz und OCS in die Gruppe der unbeabsichtigt gebildeten POPs eingeordnet werden. Durch eine zusätzliche Integration der PCDD/F (und möglicherweise des HCBd) in das Schwebstoffmonitoring der Umweltprobenbank könnte die Gruppe der unbeabsichtigt gebildeten POPs durch das Monitoring der UPB abgedeckt werden. Durch Untersuchung der Verteilung unterschiedlicher unbeabsichtigt gebildeter POPs und von Kongenerenprofilen können Quellen besser untersucht und zugeordnet werden.

Das Zusammenführen mit den Datensätzen aus dem Fischmonitoring könnte einen Überblick über die Belastung von Fischen und Gewässern und einen Hinweis auf die Quellen von unbeabsichtigt gebildeten POPs für diese Flüsse geben (Forschungsbedarf; Anhang 2).

¹³⁰ Auch die Verwendung dieser chlorierten Lösungsmittel in thermischen Prozessen wie der Reduktion von Aluminium führt zur Bildung und Emission von HCB, OCS und PeCBz (Kypke-Hutter et al. 1986).

6.3.4 Die Bioverfügbarkeit als wichtiger Faktor für Risikoabschätzung - DioRAMA Projekt

Die Sedimentverbringung vom Hamburger Hafen zeigt, dass Bioverfügbarkeitsstudien heute eine wichtige Grundlage für die Abschätzung und das Management von belasteten Sedimenten sind (siehe Abschnitt 4.3.3). Es gab bisher jedoch kaum Studien, in denen einer quantitativen Korrelation zwischen der PCDD/F und PCB-Kontamination von Sedimenten und der Kontamination von Fischen nachgegangen wurde (Chang et al. 2010). Im Rahmen des Projektes DioRAMA, einem Verbundprojekt zwischen dem Institut für Umweltforschung der RWTH Aachen und der Abteilung G3 der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BFG), wird nun die Ursache-Wirkungskette dioxinähnlicher Schadstoffe zwischen kontaminierten Flusssedimenten und exponierten Fischen genauer untersucht (Eichbaum et al. 2013). Ziel der Studie ist es, mittels analytischer und bioanalytischer Methoden eine quantitative Korrelation zwischen der Belastung von Sedimenten mit Dioxinen, PCB und PAK, und den Schadefekten im Fisch herzustellen. Die Untersuchung dieser Wechselbeziehung fand unter Berücksichtigung verschiedener Expositionspfade (Boden, Wasser, Partikel, Nahrung), der Bioverfügbarkeit der Kontaminanten (Gehalte im Fisch) und der Elimination statt.

Im Rahmen des DioRAMA Projekts wurden Rotaugen (*Rutilus rutilus*) unter kontrollierten Bedingungen mit natürlichen Sedimenten unterschiedlicher Belastungsgrade aus Elbe und Rhein exponiert. Über einen Zeitraum von 28 Tagen wurden mehrere Sediment- und Fischproben entnommen, die zurzeit bioanalytisch mittels verschiedener *in vitro* Biotests untersucht werden. Bisher zeigte sich dabei eine signifikante Aufnahme von PCDD/Fs in die Versuchstiere. Ein vorläufiges Resultat der Studie ist, dass diese Aufnahme im Zeitraum von 28 Tagen in keinem direkten Zusammenhang mit dem PCDD/F-WHO-TEQ des jeweiligen Sediments stand.

In Anlehnung an das DioRAMA-Projekt wurde ein physiologisch-basiertes toxikokinetisches (PBTK) Modell verwendet, um Aufnahme und Metabolismus von Sediment-gebundenem Pyren in Regenbogenforellen vorherzusagen (Brinkmann et al. 2014a). Das Modell kann prinzipiell auch für Dioxine und PCB verwendet werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass physiologische Parameter (Biotransformationsrate, Herzleistung und Ventilationsvolumen) einen starken Einfluss auf die Aufnahme sedimentgebundener Schadstoffe haben können. Das Modell konnte die Aufnahme von Pyren aus belasteten Sedimenten unter simulierten Hochwasserbedingungen adäquat vorhersagen. Das gleiche Modell kann darüber hinaus auch zur *In vitro-in vivo*-Extrapolation von Rezeptor-vermittelter Toxizität, darunter auch von dioxinähnlicher Wirkung, genutzt werden (Brinkmann et al. 2014b). Eine Kombination der beiden Ansätze könnte zur Abschätzung der Aufnahme von Dioxinen und PCB in Fischen, sowie zur Kausalanalyse von Schadefekten im Freiland genutzt werden. Das Modell für die Regenbogenforelle wurde um einige weitere Fischarten erweitert (Zebrabärbling, Rotaugen, Dickkopflritze, Amerikanischer Seesaibling) und ermöglicht so bereits eine einfach probabilistische Abschätzung des Bioakkumulationspotenzials.

7 Inventarisierung von PCDD/F-, PCB- und anderen PBT-Stoff-Reservoiren im Hinblick auf Hochwasserereignisse und Kontaminationspotenziale von Umwelt und Lebensmittel

7.1 Hintergrund

In den letzten Jahren gab es in Deutschland und anderen Europäischen Ländern vermehrt und zum Teil extreme Hochwasserereignisse. Betroffen waren zum Beispiel die Flüsse Donau, Elbe, Oder, Rhein und Weichsel in den Jahren 1993, 1995, 1999, 2002, 2012 und 2013.

Die in 2002 und 2013 erlebte Hochwassersituation in Deutschland zeigt, dass es Remobilisierungspotenziale durch Überschwemmungen von Flüssen gibt (Oetken et al. 2005, UFZ 2003, Weber et al. 2012, Wölz et al. 2010). So befindet sich das PCDD/F-Reservoir aus dem Spittelwasser/Bitterfeld (Förstner & Solomon 2010; Förstner 2011) inzwischen nicht mehr im Spittelwassergebiet (Jacobs et al. 2013), sondern wurde in die Mulde bzw. in die Elbe verfrachtet. Diese Verfrachtung wurde wahrscheinlich durch das Hochwasser 2002 verursacht.

Extremwetterereignisse einschließlich Überflutungen werden inzwischen auf den vom Menschen mitverursachten Klimawandel (UBA 2013b) zurückgeführt und werden in den nächsten Jahrzehnten zunehmen (UFZ 2003, Ebi & Menne 2006, Feyen et al. 2012, Hollert et al. 2003, 2007, Jongman et al. 2012).

Somit müssen zukünftig für das nachhaltige Management von PCDD/F, PCB und anderen persistenten Schadstoffen in Reservoiren und in Verwendung auch die Hochwasserrisiken systematisch untersucht und berücksichtigt werden (Weber et al. 2012).

Das Potenzial dieser Gefährdung im Hinblick auf die Remobilisierung dieser Schadstoffe ist bisher nicht systematisch untersucht oder modelliert. Untersuchungen während und nach Hochwasserereignissen haben gezeigt, dass persistente Stoffe einschließlich Dioxine, PCB und andere POPs aus Reservoiren und Kläranlagen in Flüssen und Flussauen freigesetzt werden (Oetken et al. 2005, UFZ 2003, UBA 2005, Wölz et al. 2010, Zennegg et al. 2010a,b).

Wegen der Relevanz der Belastung von Überflutungsgebieten durch PCDD/F und PCB und der damit zusammenhängenden Belastung von Nutztieren (Kamphues et al. 2011, Lake et al. 2014, Schulz et al. 2005) besteht hier ein Forschungsbedarf; vor allem im Hinblick darauf, dass bei Extremhochwasser der letzten Jahre auch Flächen betroffen sind, die zuvor nicht überflutet wurden und somit bisher über diesen Pfad noch nicht belastet wurden. Auch können durch solche Extremhochwasser PCDD/F, PCB und andere Schadstoffe aus Reservoiren mobilisiert werden, die bisher nicht durch Hochwasser erreicht wurden. Deshalb wurde Forschungsbedarf zu der Thematik Hochwasser (Klimawandel) und Dioxine/PCB und andere kritische persistente Stoffen formuliert (Anhang 2).

7.2 Reservoirre von PCDD/F, PCB und anderen persistenten Stoffen mit Relevanz für Hochwasserereignisse

Relevant für die Abschätzung der Gefahr von Belastungen durch Hochwasserereignisse sind die Reservoirre von PCDD/F, PCB und anderen persistenten Stoffen (POPs, PBT- und vPvB-Stoffe) und ihr (Re-)Mobilisierungspotenzial. Eine wichtige Abschätzung ist hier inwieweit belastete Areale oder Reservoirre durch Mobilisierung unbelastete oder wenig belastete Areale kontaminieren können (zum Beispiel Deichvorland und Hinterland (Schulze et al. 2014) und die damit verbundene Nahrungsmittelproduktion oder Trinkwassergewinnung).

7.2.1 Kontamination von Sedimenten und Überflutungsflächen

PCB und PCDD/F werden aus Flusssedimenten kontinuierlich remobilisiert. Sedimente sind eines der wichtigen Reservoirs von PCDD/F, PCB und anderen persistenten Schadstoffen (einschließlich Schwermetalle) (Förstner & Salomons 2010, Nizzetto et al. 2010, Hollert et al. 2009, Swedish EPA 2009, Verta et al. 2009). Diese Remobilisierung wird durch Starkregenfälle und Hochwasser verstärkt, was zum Beispiel an einem starken Anstieg von PCDD/F in Schwebstoffen in Rhein, Neckar (Wölz et al. 2010) und der Elbe (Oetken et al. 2005) während Starkregenereignissen gezeigt werden konnte. Aber auch durch Baumaßnahmen wie Ausbaggerungen können PCDD/F, PCB und andere Schadstoffe aus Sedimenten remobilisiert werden (Heinisch et al. 2006).

Bei Überschwemmungen werden kontaminierte Sedimente zum Teil aus dem Flussbett in Flussauen geschwemmt und haben so zu Kontaminationen von Überflutungsflächen geführt (Kamphues et al. 2011, Lake et al. 2014, Schulz et al. 2005). Auch im Bereich des Rheins bei Karlsruhe konnte gezeigt werden, dass kontaminierte Schwebstoffe eines Hochwassers in oft überfluteten Bereichen der Rheinauen signifikant höhere PCDD/F- und PCB-Gehalte sowie erhöhte dioxin-ähnliche Aktivität im Bioassay besaßen als in den selten überfluteten Bereichen (Hollert et al. 2001, Schulze et al. 2014, UFZ 2003).

Bei großen Überschwemmungsereignissen wie 2002 und 2013 („Jahrhundertfluten“; (HQ₁₀₀ und HQ_{extrem}), die zu Damnbrüchen führen, können ganze Landstriche neu überschwemmt und dadurch evtl. belastet werden. So waren in den Auenböden sowie in Flusssedimenten im Mulde-Einzugsgebiet und, unterhalb der Muldemündung, auch in den Elbauen erhöhte Schadstoffgehalte nachzuweisen, wobei hauptsächlich Schwermetalle (Quecksilber, Cadmium und Kupfer) sowie Arsen dominierten¹³¹ (UFZ 2003). Von wenigen Ausnahmen (v.a. im Muldegebiet) abgesehen sind die Schadstoffgehalte in Auenböden und Sedimenten (einschließlich Dioxine) nicht höher als vor der Flut (Knoth et al. 2002, 2003, UFZ 2003, UFZ 2003, Stachel et al. 2006). Ein einzelnes Flutereignis muss hier keinen signifikanten Einfluss auf die Schadstoffbelastung haben, vor allem nicht in Arealen, die schon häufig überflutet wurden und bei denen ein Hochwasserereignis primär zu einer Verfrachtung und ggf. sogar zu einer Reduktion des Schadstoffinventars führen kann. Der schwer messbare Einfluss eines einzelnen Hochwasserereignisses auf die Gesamtkontamination darf jedoch keinesfalls darüber hinwegtäuschen, dass Böden und Sedimente belastet sind und Handlungsbedarf besteht (UFZ 2003). Es sollten hier Schadstoffinventare erstellt und ihre Mobilisierung im Hinblick auf Hochwasserereignisse einschließlich dem Einfluss auf die Verfrachtung und Belastung von Arealen untersucht und abgeschätzt werden.

7.2.2 Kontaminationspotenzial durch Deponien

Das Remobilisierungs- und Kontaminationspotenzial von Reservoirs wie Deponien und Altlasten werden - neben Sedimenten - als wichtige Problematik im Schnittpunkt von Klimawandel & Chemikalien gesehen (Weber et al. 2012; Abhilash 2013). Das Risiko der Remobilisierung von PCDD/F, PCB und anderen POPs und anderen persistenten Stoffen aus Deponien und Altlasten wird aktuell vor dem Hintergrund des Klimawandels und erhöhter Starkregenfälle/Überflutungen diskutiert und eine Inventarisierung der Reservoirs von POPs und PBT-Substanzen gefordert (Weber et al. 2012). Durch den Klimawandel (UBA 2013b) werden „Jahrhundertfluten“ mit Damnbrüchen in den nächsten Jahrzehnten wahrscheinlich vermehrt auftreten. Dabei können auch Deponien und Altlasten überschwemmt werden. Die Überschwemmung

¹³¹ Zu der Zeit des UFZ-Berichts war die Dioxinproblematik erhöhter Werte in Milch und Rindfleisch nicht bekannt.

einer Deponie kann zu starker Erhöhung von Kontaminationsfrachten führen (Laner et al. 2009)¹³².

Viele Deponien liegen in der Nähe von Flüssen. Flussnahe Industrien haben bis vor etwa 40 Jahren auch in überflutungsgefährdeten Gebieten deponiert (z.B. in ehemaligen Kiesgruben). Das einzige Deponieinventar, das in Europa in Bezug auf Überflutungsrisiken bisher erstellt/veröffentlicht wurde, ist das für Hausmülldeponien in Österreich (Laner et al. 2009). Hier wurde für etwa 30% der Altdeponien ein Überflutungsrisiko festgestellt. Hohe PCB-Emissionen wurden für eine Schweizer Deponie beobachtet, die zum Teil PCB-Kondensatoren (etwa 20 t PCB) enthält und jährlich überflutet wird (Zennegg et al. 2010b). Deponien der chemischen Industrie können mehrere 100.000 t Chemieabfälle enthalten und damit Kontaminationsreservoir darstellen, die die Gesamtinventare der in Sedimenten gespeicherten POPs und anderen Schadstoffe übersteigen. Zum Beispiel enthält die Grube Antonie in Bitterfeld etwa 60.000 t Hexachlorcyclohexan(HCH)-Abfälle aus der Lindan-Produktion¹³³ und 48.000 t Abfälle aus der Dichlordiphenyltrichlorethan(DDT)-Produktion (Wycisk et al. 2013), die als unbeabsichtigte Nebenprodukte auch PCDD/F enthalten (Vijgen et al. 2011). Nach dem Hochwasser 2002 wurden in Fischen der Mulde und Elbe hohe HCH-Kontaminationen (das Mehrfache des Höchstgehalts für beta-HCH) gemessen (UBA 2005, 2006), was zeigt, dass bei diesem Hochwasser relevante HCH-Mengen in die Mulde und Elbe verfrachtet wurden. Bei dem Hochwasser 2013 war die Hochwasserlage in Bitterfeld tagelang kritisch. Ein Deichbruch konnte erfolgreich verhindert werden.

7.2.3 Kontaminationspotenzial aus Industriebetrieben und Haushalten

Neben Chemikalien in Reservoiren werden durch Hochwasser auch Chemikalien aus aktueller industrieller Verwendung, aus Haushalten und Fahrzeugen ausgeschwemmt und in die Umwelt verteilt. Etwa 20.000 t PCB wurden in Deutschland in offenen Anwendungen in der Industrie, in öffentlichen Gebäuden und Haushalten eingebracht (Detzel et al. 1998). PCB aus offenen Anwendungen (siehe Anhang 1) werden zum Teil ausgewaschen und in Sedimente verlagert (Jartun 2008). Auch eine Reihe aktuell verwendeter Chemikalien wie Chloranil, Farbpigmente¹³⁴, Chlorparaffine und Pestizide¹³⁵ enthalten PCDD/F und unbeabsichtigt gebildete PCB (UNEP 2013, Weber 2014). Ein Kontaminationsrisiko geht jedoch vor allem auch von anderen aktuell in Verwendung befindlichen PBT-Stoffen aus, die durch solche Hochwasserereignisse zum Teil in die Umwelt verteilt werden. Nach einem aktuellen Monitoring von etwa 100.000 in Europa verwendeten Chemikalien sind bis zu 1200 Substanzen POPs/PBT-Kandidaten (Scheringer et al. 2012; Stempel et al. 2012). Somit gibt es auch (bzw. besonders) heute das noch nicht adäquat abgeschätzte Risiko der Emission von aktuell in Verwendung befindlichen POP/PBT-Chemikalien. Für IVU Betriebe¹³⁶ werden im Rahmen von Hochwasserrisikomanagementplänen gemäß „Richtlinie über die Bewertung und das Management von Hochwasser-

¹³² Laner et al. (2009) nennen hier eine Zunahme der Emission von bis zu sechs Größenordnungen.

¹³³ Bei der Produktion von einer Tonne Lindan (gamma-HCH) werden 6 bis 10 Tonnen alpha- und beta-HCH Isomere gebildet (Vijgen et al. 2010). Diese wurden meist in der Nähe der jeweiligen Produktion deponiert und resultiert heute in der Kontamination von Grundwasser und Oberflächengewässer (Wycisk et al. 2013; Fernández et al. 2013).

¹³⁴ Die japanische Regierung hat 2013 eine Reihe von Farbpigment-Importen nicht zugelassen, da diese über 50 ppm PCB aufwiesen (Japanese Ministry of Economy, Trade and Industry 2013).

¹³⁵ Die in Deutschland verwendeten Pestizide werden als gering belastet angesehen.

¹³⁶ Betriebe, die der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU) unterliegen.

risiken“¹³⁷ die Hochwasserrisiken abgeschätzt und Vorkehrungen getroffen. Dies beinhaltet auch das Management von wassergefährdenden Stoffen in IVU Betrieben. Hierzu werden Hochwassergefahrenkarten und Hochwasserrisikokarten erstellt und die Auswirkungen für die IVU Betriebe für die unterschiedlichen Szenarien (HQ₁₀, HQ₁₀₀ und HQ_{extrem}) abgeschätzt und entsprechende Maßnahmen etabliert. Andere Betriebe und Privathaushalte werden hier nicht berücksichtigt.

Wegen der zukünftigen Relevanz von Hochwasserereignissen wurde Forschungsbedarf zu der Thematik PCDD/F-, PCB- und andere POP/PBT-Stoff-Reservoirs und dem Mobilisierungsrisiko durch den Klimawandel formuliert (siehe Anhang 2).

8 Vorkommen und mögliche Relevanz dioxinähnlicher bromierter und bromiert-chlorierter Verbindungen und Untersuchung systemischer TEQs

Neben den PCDD/F und dl-PCB gibt es eine Reihe weitere Substanzen die dioxin-ähnliche Wirkung besitzen. Eine Studie, die die dioxin-ähnliche Toxizität in Hausstaub in den Vereinigten Staaten, Japan und Vietnam untersuchte, fand, dass die PCDD/F und dl-PCB nur einen geringen Teil (weniger als 25%) des Bio-TEQ erklären konnten (Tue et al. 2013). Somit scheinen heute auch andere dioxin-ähnliche Substanzen eine Relevanz zu besitzen. Dabei können die den chlorierten PCDD/F analogen bromierten PBDD und PBDF einen Teil dieser dioxin-artigen Toxizität verursachen (Tue et al. 2013). Eine Messung in Klärschlämmen in den USA hat gezeigt, dass der TEQ-Beitrag der PBDD/F bedeutend höher ist als der Beitrag der PCDD/F (Venkatesan and Halden 2014); der TEQ lag im Median sogar über dem Grenzwert der deutschen Klärschlammverordnung (100 ng TEQ/kg TM).

8.1 Relevanz bromierter und bromiert-chlorierter Dioxine und polybromierter Biphenyle (PBB) für die Humanexposition und möglicher Umwelteinfluss

8.1.1 Toxikologische Relevanz bromierter Dioxine

Polybromierte Dibenzo-p-dioxine (PBDD) und Dibenzofurane (PBDF) haben eine den chlorierten Dioxinen/Furanen vergleichbare Toxizität (Birnbaum et al. 2003; Van den Berg et al. 2013). Die Schlussfolgerung des WHO-Expertengremiums in einem kürzlich erschienen Review-Artikel zur Toxizität der PBDD, PBDF und polybromierten Biphenyle (PBB) war, dass die PBDD/F bedeutend zur Belastung durch dioxinähnlich wirkende Substanzen beitragen können (Van den Berg et al. 2013).

8.1.2 Lebensmittelstudie der britischen Lebensmittelbehörde zu bromierten und bromiert-chlorierten Dioxinen

Auf der Dioxin-Konferenz 2013 stellte die britische Lebensmittelbehörde (David Mortimer; Food Standards Agency) Daten aus einer relativ umfassenden Studie zu PBDD/PBDF, PCDD/F und den gemischt-halogenierten bromiert-chlorierten PXDD/PXDF in Lebensmitteln vor (Tabelle 8-1) (Mortimer et al. 2013). Der Empfehlung der WHO-TEF-Gruppe folgend (Van den Berg et al. 2013) wurden in dieser Studie die TEF-Werte der PCDD/F auch für die PBDD/PBDF und PXDD/PXDF verwendet. Nach diesen Daten liegen die TEQ-Gehalte von PCDD/F und PBDD/PBDF

¹³⁷ Richtlinie 207/60/EG vom 23.10.2007 (Europäische Kommission 2007)

in vielen Lebensmitteln in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich (Tabelle 8-1). Bei Fleisch, Fisch und Milchprodukten ist jedoch der TEQ der PCDD/F/PCB höher als der der PBDD/PBDF/PBB (Tabelle 8-1). **Die Autoren schätzen, dass bromierte dioxinähnliche Substanzen im Schnitt etwa 30% zur Gesamt-Dioxinaufnahme beitragen.**

Für die gemischt-halogenierten PXDD/PXDF/PXB wurden niedrigere Gehalte gemessen (ein Beitrag von 3%). Die Autoren betonen jedoch, dass hier nur wenige Kongenere der hunderte von möglichen 2,3,7,8-substituierten gemischt-halogenierten Substanzen gemessen wurden und dass, bei Berücksichtigung aller Kongenere, **die gemischt-halogenierten PXDD/PXDF/PXB in einzelnen Lebensmittelgruppen 20 bis 50% zum TEQ beitragen könnten.** Die TEQ-Beiträge der gemischt-halogenierten Dioxine/Furane/Biphenyle lägen damit ähnlich hoch wie die der chlorierten Verbindungen.

Tabelle 8-1: PCDD/F/PCB, PBDD/PBDF/PBB, PXDD/PXDF/PXB in analysierten Lebensmitteln in Großbritannien

Group	Chlorinated		Brominated		Mixed	
	lower	upper	lower	upper	lower	upper
Bread	7.0	11.5	8.2	20.7	1.2	4.0
Cereals	5.0	12.6	23.1	34.4	3.5	5.8
Carcase meat	76.7	76.9	29.8	37.0	2.0	4.5
Offal	191	191	42.0	45.9	3.4	5.0
Meat products	29.9	30.2	12.0	16.0	1.9	4.4
Poultry	10.0	10.8	3.0	9.1	0.4	2.1
Fish	326	326	10.5	16.4	4.5	5.1
Fats & oils	70.8	91.5	0	79.0	1.2	19.5
Eggs	43.9	44.2	8.4	16.8	0.5	2.6
Sugar and preserves	55.5	55.6	94.9	102	2.2	4.9
Green vegetables	4.5	4.6	3.6	6.0	0.5	1.1
Potatoes	8.1	9.7	9.1	12.6	0.2	2.9
Other vegetables	52.6	52.7	4.6	10.1	1.9	2.6
Canned vegetables	1.0	2.1	0.6	3.4	0	1.4
Fresh fruit	1.4	3.2	4.0	7.3	0	1.2
Fruit products	6.3	7.5	12.2	16.9	0	2.5
Milk	8.2	8.3	3.5	5.1	0.1	0.8
Milk & dairy	105	105	21.7	28.2	1.4	5.9
Nuts	5.0	18.8	3.3	34.7	1.0	13.7

Angaben in pg TEQ/kg Gesamtgewicht. Quelle: Mortimer et al. (2013)

8.1.3 Evaluierung der britischen Lebensmittelstudie

Falls die Aussage der britischen Lebensmittelstudie (Mortimer et al. 2013) zutrifft, dass die bromierten Dioxine etwa 30% des TEQ von Lebensmitteln ausmachen und die der bromiert-chlorierten Dioxine ca. 20-50%, dann wäre dies ein ähnlich hoher Beitrag zur Aufnahme von dioxinähnlich Verbindungen über Lebensmittel wie der Beitrag der chlorierten PCDD/F und der di-PCB. Für die Validierung dieser wichtigen Aussage gibt es jedoch nach unserer Ansicht einen umfangreichen Klärungs- und Forschungsbedarf, bevor gegebenenfalls ein regulatorischer Handlungsbedarf abgeleitet werden kann.

Folgende kritische Punkte müssen unseres Erachtens angemerkt werden, um die Ergebnisse in Ihrer Aussage richtig einordnen zu können:

- Die Analytik der bromierten Dioxine ist nicht ausgereift. Es ist zur Zeit nicht bekannt, welche nicht-2,3,7,8-substituierten PBDD/F Kongenere mit 2,3,7,8-substituierten

Kongeneren co-eluieren. Somit können hier vor allem bei Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs (Gemüse, Nüsse, Zucker etc.), in denen keine Metabolisierung der nicht-2,3,7,8-substituierten Kongenere stattfindet, die Gehalte an 2,3,7,8-PBDD/F überschätzt werden. Genau bei diesen Lebensmitteln fand die britische Studie meist höhere Werte für die bromierten als für die chlorierten Substanzen. Bei Nutztieren, die nicht-2,3,7,8-substituierte Kongenere meist schnell metabolisieren, waren hingegen die zugeordneten TEQ-Gehalte der PCDD/F + PCB bedeutend höher als die der bromierten Substanzen (Tabelle 8-1). Dies könnte darauf hindeuten, dass co-eluierende nicht-2,3,7,8-PBDD/F bei Lebensmitteln, in denen keine Metabolisierung dieser Kongenere stattfindet, die Ergebnisse verfälschen.

- Für die TEQ-Berechnung der bromierten Substanzen wurden die WHO(2005)TEF-Werte der chlorierten PCDD/F und PCB verwendet. Untersuchungen mit verschiedenen Bioassay-Systemen haben gezeigt, dass die TEF der bromierten Substanzen zum Teil stark von denen der chlorierten Substanzen abweichen (Behnisch et al. 2003; Matsuda et al. 2010, Olsman et al. 2007, Samara et al. 2009). Dabei sind sie zum Teil niedriger und zum Teil höher. Daher ist die TEQ-Berechnung mit den TEF der PCDD/F für eine Abschätzung der Exposition durch die entsprechenden bromierten Verbindungen nur bedingt geeignet. Dennoch empfiehlt das Expertengremium der WHO, die TEF der chlorierten dioxinähnlichen Substanzen übergangsweise für die entsprechenden bromierten Substanzen zu übernehmen (Van den Berg et al. 2013).
- In Bezug auf die gemischt-halogenierten Substanzen ist die Abschätzung eines TEQ unseres Erachtens noch problematischer. Wie die Autoren auch erwähnen, gibt es fast keine Standardsubstanzen für die mehreren hundert 2,3,7,8-substituierten Kongenere. Die getrennte Analytik dieser 2,3,7,8-substituierten Kongenere innerhalb der insgesamt etwa 5000 bromiert-chlorierten Kongeneren ist (zur Zeit) nicht möglich und vielleicht auch zukünftig eine analytisch nicht zu lösende Aufgabe. Dasselbe gilt für die Bestimmung der TEF-Werte für diese Kongenere.
- Eine Frage ist auch, ob PBDD/F-Gehalte in britischen Lebensmitteln vergleichbar mit den Gehalten in Lebensmitteln anderer europäischer Länder sind: Die Quelle der PBDD/F sind vor allem PBDE und andere bromierte Flammschutzmittel (Ebert & Bahadir 2003, Weber & Kuch 2003; World Health Organisation 1998). In Großbritannien werden aufgrund anderer Brandschutzanforderungen (zum Beispiel für Polstermöbel) größere Mengen Flammschutzmittel als in anderen europäischen Ländern verwendet¹³⁸. Deshalb könnte in Großbritannien die allgemeine PBDD/F-Belastung (einschließlich Lebensmittel) gegenüber anderen europäischen Ländern erhöht sein.

8.1.4 Potenziale für die Kontamination der Umwelt durch bromierte PBDD/F

Es ist bisher nicht geklärt, wie bromierte PBDD/F und bromiert-chlorierte PXDD/F in die Lebensmittel gelangen und welche Rolle dabei die Kontamination der Umwelt spielt.

Die bei weitem wichtigste Quelle der PBDD/F sind bromierte Flammschutzmittel (Weber & Kuch 2003; Ebert & Bahadir 2003). Bromierte Flammschutzmittel werden seit den 1970er Jahren in großen Mengen und in einer breiten Palette von Anwendungen eingesetzt. Die wichtigsten Vorläuferverbindungen von PBDD/F sind dabei die polybromierten Diphenylether (PBDE) und, mit weniger Relevanz, bromierte Biphenyle, bromierte Phenole und andere bro-

¹³⁸ Guidance zur Inventarisierung von PBDE im Rahmen der Stockholm Konvention (Stockholm Konvention 2012)

mierte aromatische Flammschutzmittel (z.B. Brombenzole und Derivate, Tetrabrombisphenol A, Bis(tribromphenoxy)ethan) (Ebert & Bahadir 2003; Weber & Kuch 2003).

Der Großteil der bromierten Flammschutzmittel befindet sich in Artikeln und Produkten wie flammgeschütztem Plastikteilen in Elektro- und Elektronikgeräten, in Polymeren in Fahr- und Flugzeugen des Personen- und Güterverkehrs, in Dämmstoffen und anderen Polymeren im Bausektor und in Textilien. Die Reservoirs von PBDD/F in Polymeren sind beträchtlich. Die Gesamtmengen an PBDD/F in flammgeschützten Polymeren von Elektronikschrott in Nigeria wird auf 1,5 bis 8 t geschätzt (Sindikü et al. 2013, 2015). Die Gesamtmenge der PBDF, die sich bisher aus den etwa 1,4 Mio t PBDE (primär DekabDE) gebildet hat, wird auf etwa 1000 t geschätzt (Sindikü et al. 2015).

PBDE und andere Flammschutzmittel einschließlich Pentabromphenol und Hexabrombenzol können in Europa auch in einer relevanten Menge (bis in den niederen mg/kg-Bereich) in Klärschlamm und Schlämmen aus der Biogasproduktion enthalten sein (Kohler et al. 2003, Kuch et al. 2005, Suominnen & Marttinen 2013, Suominnen et al. 2014). Eine aktuelle finnische Studie erachtet die PBDE und Hexabromcyclododecan (HBCDD) als die kritischsten persistenten organischen Schadstoffe in Schlämmen der Biogas-Produktion in Finnland. PCDD/F und PCB wurden hier hingegen als nicht relevant eingestuft (Suominnen & Marttinen 2013, Suominnen et al. 2014). PBDE werden durch Sonnen-/UV-Strahlung zum Teil in PBDF umgewandelt (Watanabe & Tatsukawa 1987; Weber & Kuch 2003). Somit können, mit der Ausbringung von PBDE-haltigen Schlämmen auf landwirtschaftliche Flächen, über die letzten 40 Jahre auch PBDD/F auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht worden sein bzw. über PBDE und andere bromierte Vorläuferverbindungen aus Klärschlämmen dort gebildet worden sein.

PBDD/F entstehen schon bei der Produktion bromierter Flammschutzmittel (WHO 1998). Bei den PBDE liegen die PBDF-Gehalte dabei im mg/kg-Bereich (Hanari et al. 2006, Ren et al. 2011). PBDD/F werden aber auch in Kunststoffen detektiert, die mit anderen bromierten Flammschutzmitteln ausgerüstet sind. Auf Grund der PBDD/F-Gehalte in PBDE-flammgeschützten Plastikmaterialien wurde von Industrieseite schon 1993 vorgeschlagen, PBDE-flammgeschützte Kunststoffe nicht mehr zu recyceln (Meyer et al. 1993). Zusätzlich bilden sich PBDD/F im Lebenszyklus bromierter Flammschutzmittel (Shaw et al. 2010). Bei PBDD/F-Vorläuferverbindungen werden diese zum Teil schon bei der Extrusion von Plastik gebildet, das bei Temperaturen zwischen 200 bis 300 °C¹³⁹ stattfindet (Ebert & Bahadir 2003). In der Produktphase werden aus PBDE durch Sonneneinstrahlung auf entsprechend ausgerüstete Plastikprodukte oder auf Textilien PBDD/F gebildet (Kajiwara et al. 2008). Die größte Menge der PBDD/PBDF entsteht bei der Entsorgung von flammgeschützten Plastikmaterialien (Shaw et al. 2010), das in Entwicklungs- und Schwellenländern zum Teil durch offene Verbrennung oder anderen nicht-BAT Technologien entsorgt wird (Yu et al. 2008, Shaw et al. 2010). Die offene Verbrennung von Elektronikschrott in Entwicklungsländern haben Böden mit PBDD/F, bromiert-chlorierten PXDD/F und PCDD/F kontaminiert (Yu et al. 2008).

PBDD/F und bromiert-chlorierte PXDD/F wurden/werden auch in thermischen Prozessen wie Sekundärmetallindustrien, Müllverbrennungsanlagen oder bei der Verbrennung von verbleitem Benzin gebildet (Dawidowsky 1993, WHO 1998, Weber & Kuch 2003). Deshalb besteht in Deutschland am ehesten um (ehemalige) Anlagen zur Kabelverschmelzung oder Sekundärkupferschmelzen und möglicherweise Straßen das Potenzial einer Kontamination mit PBDD/F oder bromiert-chlorierten PXDD/F (Punktquellen). Auch Recyclinganlagen, die Elektronikschrott

¹³⁹ 300 °C wird hier als Obergrenze gesehen, die in diesem Prozess nur an gewissen Stellen wie Heizung oder in nicht-BAT Anlagen in Entwicklungs- und Schwellenländern erreicht werden.

recyclen, haben ein gewisses Potenzial bromierte Dioxine über Staub zu emittieren. In Bayern wurden im Oberboden eines direkt an eine Elektronikschrott-Aufbereitungsanlage angrenzenden Areals PBDD/F-Konzentrationen von 26 ng TEQ/kg TM und auf einem Ackergrundstück in der Nähe 2 ng TEQ/kg TM gemessen (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2012b).

In wieweit die historische Emission von PBDD/F und bromiert-chlorierten PXDD/F aus Autoabgasen bei der Verwendung von verbleitem Benzin (Dawidowsky 1993) zur Kontamination der Umwelt geführt hat, ist nicht untersucht.

Zum Teil sind auch bromiert-chlorierte Aromaten in technischer Verwendung wie z.B. einzelne Phthalocyanin-Farbstoffe, die das Potenzial haben, bromiert-chlorierte PXDD/F zu enthalten oder zu bilden.

Die Ergebnisse der Lebensmitteluntersuchungen in Großbritannien, dass möglicherweise ein relevanter Teil des TEQ in Lebensmitteln von bromierten und bromiert-chlorierten PXDD/F und Biphenylen stammt, und die hier beschriebenen Unsicherheiten ergeben Forschungsbedarf. Auch die schlechte Datenlage in Deutschland zur Belastung der Umwelt und des Menschen mit PBDD/F und bromiert-chlorierter PXDD/F ergeben einen Forschungsbedarf (Anhang 2).

8.2 Das Europäische Projekt SYSTEQ

In einem größeren europäischen Projekt „SYSTEQ“ (<http://www.systeqproject.eu/>) sollten die TEF-Werte in Bezug auf die Bewertung der PCDD/F- und PCB-Gehalte im Menschen genauer untersucht werden (Van den Berg et al. 2014). Hintergrund ist, dass das TEF-Konzept für die Abschätzung der Gefährdung durch die Dioxin-Aufnahme über Nahrungsmittel entwickelt wurde („Aufnahme TEQ“). Heute werden diese TEFs aber auch dafür verwendet, nach einer Belastungssituation anhand der in Blut oder Gewebe vorhandenen Konzentration den Gesamt-TEQ zu berechnen, um die gesundheitlichen Auswirkungen zu bewerten („systemischer TEQ“). Das Projekt untersuchte, ob für die Abschätzung von Effekten im Menschen anhand der Konzentration im Körpergewebe das bisherige TEF-Konzept verwendet werden kann oder ob man dafür eigene „systemische TEF“ entwickeln müsste. Es war nicht Ziel des Projektes, die (Aufnahme-)TEFs zu überprüfen, die für die PCDD/F- und dl-PCB von der WHO 1998 abgeleitet und 2005 neu bewertet worden sind.

Inzwischen wurde das Projekt abgeschlossen (European Commission 2014). Ein Ergebnis war, dass es nicht notwendig ist, eigene „systemische TEFs“ abzuleiten: „Ein Vergleich zwischen oralen und systemischen TEQ (die auf der Expression verschiedener Gene als Reaktion auf ein Gift beruhen) zeigte, dass für PCDD/F und doxinähnliche Verbindungen kein wesentlicher Unterschied zwischen systemischer und oraler Toxizität besteht. Daraus schloss das Forschungsteam, dass es nicht nötig sei, die Leitlinien zu aktualisieren“ (http://cordis.europa.eu/result/rcn/86453_de.html). Die Forscher stellten jedoch fest, dass in Bezug auf einzelne Biomarker für TEQ in den von ihnen durchgeführten Versuchen an einzelnen Zelltypen, menschliche Zellen im Allgemeinen weniger empfindlich reagierten als die Zellen von Versuchstieren.

Versuche mit Humanzellen, die im Rahmen dieses EU-SYSTEQ Projekts durchgeführt wurden, indizieren jedoch eine Reevaluierung von WHO-TEFs, insbesondere des TEF von PCB-126. Die menschlichen Zellen reagierten in den Untersuchungen zum Teil um den Faktor 10 bis 100 schwächer auf PCB-126 als aufgrund seines (aktuell hohen) WHO-TEF von 0,1 zu erwarten war (van Duursen et al. 2013; European Commission 2014). Da der TEQ-Beitrag von PCB-126 in Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung meist mehr als 70% des TEQ ausmacht, würde eine Reduktion des WHO-TEF von PCB-126 um einen Faktor von z.B. 10 zu einer Reduktion des Gesamt-

PCDD/F-PCB-TEQ um ca. 50% führen. Der Großteil der Rinder mit EU-Höchstgehaltsüberschreitungen in der BÜp-Studie, nämlich ca. 80%, lag nur knapp (<50%) über dem EU-Höchstgehalt. Da davon auszugehen ist, dass die BÜp-Studie eine gewisse Repräsentativität besitzt, hätte eine Änderung des TEF von PCB-126 um einen Faktor 10 zur Folge, dass deutsches Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung deutlich weniger häufig den EU-Höchstgehalt überschreitet. Es sollte geklärt werden, ob die Ergebnisse des EU-SYSTEQ Projekts zu einer Neubewertung des TEF von PCB-126 führen könnten. (Siehe Anhang 2 Handlungsbedarf).

9 Recherche, Evaluierung und Erweiterung des Datenbestandes in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

Die Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank war in drei Arbeitsschritte gegliedert. In einem ersten Arbeitsschritt wurden für PCDD/F und für PCB schadstoffrelevante Quellen der Technosphäre identifiziert (Kapitel 9.1). Dafür wurden nationale und internationale Datenquellen zu PCDD/F und PCB eruiert. In einem zweiten Schritt erfolgte die Aufbereitung und Qualitätssicherung der Daten.

In einem dritten Schritt wurden die Daten in die POP-Dioxin-Datenbank importiert (Anhang 5). Ausgewählte Quellen und Datensätze werden im Kapitel 9.3 für PCB und in Kapitel 9.4 für PCDD/F kurz diskutiert und zum Teil Vorschläge für die Suche nach weiteren PCB- und PCDD/F-Datensätzen für eine zukünftige Ergänzung der POP-Dioxin-Datenbank gemacht. Bei allen Quellen von unbeabsichtigt gebildeten POPs entstehen neben PCDD/F auch PCB (und weitere unbeabsichtigt gebildete POPs wie HCB, PeCBz oder PCN). In diesem Kapitel wird dies wegen der Ersteinstellung von PCB-Datensätzen zu unbeabsichtigt gebildeten PCB für die jeweilige POP-Gruppe getrennt beschrieben. Für die jeweilige Probe einer Emission oder Chemikalie sollten die Datensätze von PCDD/F und PCB in einen Datensatz integriert sein.

9.1 Identifizierung schadstoffrelevanter Kompartimente der Technosphäre

Eine Aufgabe dieses Vorhabens war, Daten zu PCDD/F und PCB in der Technosphäre bereitzustellen. Ein Kriterium bei der Auswahl der Daten waren auch Quellen der Technosphäre, die ein Potenzial für die Belastung von Futtermitteln und Lebensmitteln haben, zu ermitteln. Dazu wurden in einem ersten Schritt die wichtigsten Quellen für PCDD/F und PCB aus der Technosphäre identifiziert. Dann wurden die Daten zu PCDD/F und PCB recherchiert und evaluiert. Die wichtigsten Quellen sind für PCB in Kapitel 4.2 und für PCDD/F in Kapitel 4.3 zusammengestellt und beschrieben. Die Bedeutung der einzelnen PCDD/F- und PCB-Quellen und Eintragspfade sind für die jeweiligen Nutztiere in den Abschnitten 5.2.7, 5.3.4, 5.4.4, 5.5.4 und Kapitel 6.3 erläutert und bewertet.

9.2 Anforderung an Datensätze und Monitoringprogramme für Quellenmuster und Auswahl der Daten

In Futtermitteln und Lebensmitteln werden meist nur die 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/F und die 12 dl-PCB und/oder die 6 (nicht-dioxin-ähnlichen) Indikator-PCB gemessen. Dies ist für PCDD/F- und PCB-Gehalte in Nutztieren sinnvoll, da andere Kongenere zum Großteil metabolisiert werden (Hoogenboom et al. 2006).

Bei der Kontamination von Futtermitteln spielt die Metabolisierung meist keine Rolle und so werden die Kongenere der Kontaminationsquelle meistens vollumfänglich im Futtermittel

wiedergefunden. Da für Lebensmittelkontaminationen oft Futtermittelkontaminationen die Ursache sind, sollten für die Quellen der Technosphäre die Kongenere so detailliert wie möglich in der POP-Dioxin-Datenbank eingestellt werden. Für manche Quellenmuster sind gerade die nicht-2,3,7,8-substituierten Kongenere oder spezifische ndl-Kongenere Marker-Kongenere. So enthalten zum Beispiel unbeabsichtigt gebildete PCB in Farbpigmenten oft spezifische Kongenere, die zum Großteil weder zu den dl-PCB noch in den 6 Indikator-PCB gehören (Anezaki & Nakano 2014, Anezaki et al. 2014; siehe unten, Abschnitt 9.3.5.1). Auch im Biodiesel-Kontaminationsfall waren es die nicht-2,3,7,8-substituierten PCDD/F, die für eine eindeutige Quellenidentifikation ausschlaggebend waren (Weber & Watson 2011).

Für die Beschreibung von Quellenmustern aus der Technosphäre ist somit die alleinige Angabe der 2,3,7,8-PCDD/F nicht umfänglich genug. Es sollten wo möglich weitere Informationen in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt werden. Dies sollte mindestens die Konzentration der PCDD/F-Homologen umfassen.

Für eine detaillierte Beschreibung eines PCDD/F-Quellenmusters ist es wichtig, zusätzlich zu den 2,3,7,8-substituierten Kongeneren und den Homologensummen auch weitere vorhandene Informationen des Kongenerenprofils in die POP-Dioxin-Datenbank einzustellen:

- die Konzentration der einzelnen nicht 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere,
- die dl-PCB, ndl-PCB und andere PCB-Kongenere,
- weitere unbeabsichtigt gebildete POPs und andere Markerkontaminanten (z.B. in Pestiziden (Huang et al. 2014a)).

Für eine detaillierte Beschreibung des PCB-Profiles einer Quelle aus der Technosphäre sollten neben den dl-PCB und den 6 Indikator-PCB auch andere ndl-PCB, die in relevanter Konzentration im jeweiligen Quellenprofil präsent sind, und PCDD/F¹⁴⁰ in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt werden. Dies wurde für eine Reihe der im Rahmen dieses Projektes in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellten Proben realisiert. So wurden für wichtige technische PCB-Gemische (siehe Abschnitt 9.3.1) alle relevanten PCB-Kongenere in die Datenbank eingestellt. Auch für verschiedene Pigmente wurden alle in den Publikationen gelisteten Kongenere in die Datenbank eingestellt.

Wie bereits erwähnt, können diese detaillierten Informationen insbesondere bei der Quellenermittlung bei Kontaminationsfällen wertvolle Informationen liefern. Denn während bei der amtlichen Futtermittelüberwachung nur die 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere, dl-PCB und Indikator-PCB gemessen werden und für einen Vergleich zur Verfügung stehen, können belastete Proben bei einer großen Futtermittelkontamination z.B. auch auf die nicht-2,3,7,8-substituierte PCDD/F-Kongenere und auf andere unbeabsichtigt gebildete POPs (z.B. PCB, PCN, Chlorbenzole und Chlorphenole) und auf weitere Kontaminationsparameter untersucht werden. Bei der normalen Routineanalytik werden die nicht-2,3,7,8-substituierten Kongenere von der Analytik erfasst und bedeuten somit bis auf die Auswertung keinen zusätzlichen analy-

¹⁴⁰ PCB haben spezifische PCDF-Kongenerenmuster, durch die PCB schon als Kontaminationsquelle von Lebensmittelbelastungen identifiziert wurden.

tischen Aufwand¹⁴¹. Andere Kontaminanten müssen zusätzlich gemessen werden. Auch für die Messung von dl-PCB und ndl-PCB sind zwei getrennte GC/MS-Messungen notwendig¹⁴².

Die Angabe der verwendeten GC-Säule ist für Quellenmuster von großer Wichtigkeit. Die GC-Säule bestimmt, ob und welche co-eluierenden Kongenere in der Konzentration der einzelnen 2,3,7,8-PCDD/F und PCB enthalten sind. So hat das 2,3,7,8-TCDF bei der ursprünglichen Standard-GC-Säule DB-5 eine Reihe von co-eluierenden Kongeneren (2,3,4,6-; 2,3,4,7-; 2,3,4,8- und 1,2,7,9-TCDF) während bei der seit Jahren meist verwendeten DB-5MS-Säule alle Isomere vom 2,3,7,8-TCDF abgetrennt sind¹⁴³. Auch bei den PCB haben verschiedene dl-PCB co-eluierende Kongenere. So hat das dl-PCB-123 auf verschiedenen Säulen (z.B. DB-5, DB-Dioxin) co-eluierende Kongenere, während es auf der HT-8 Säule abgetrennt ist. Für die meisten Standardsäulen (z.B. DB-5, DB-5MS, DB-Dioxin, DB-XLB, Sil-88) sind für die 2,3,7,8-PCDD/F co-eluierende Kongenere bekannt. Bei der Einstellung der Daten wurde die Information zur GC-Säule wenn vorhanden mitberichtet und sollte auch in Zukunft bei der Einstellung weiterer Datensätze in POP-Dioxin-Datenbank möglichst enthalten sein.

Die Vorgehensweise für die Einstellung der Messdaten in die Datenbank wurde zusammen mit den Entwicklern/Betreuern der POP-Dioxin-Datenbank und in Abstimmung mit dem F&E-Projekt „F+E-Vorhaben „Zuordnung und Quantifizierung der Dioxineinträge auf dem Luftpfad mittels Betrachtung der emissionsseitigen und immissionsseitigen Kongenerenmuster“ diskutiert. Eine Berichtsreihenfolge für die PCDD/F (2,3,7,8-substituierte Kongenere, Homologen und nicht-2,3,7,8-PCDD/F), die PCB (dl-PCB, Indikator-PCB und andere PCB-Kongenere) sowie andere unbeabsichtigt gebildete POPs (Chlorbenzole, PCN, Chlorphenole) wurde gemeinsam erarbeitet.

9.2.1 Einstellung individueller Datensätze und Mittelung zu Referenzprofilen

Die Kongenerenprofile der Quellen aus der Technosphäre wurden als einzelne Datensätze in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt. Die Mittelung von Datensätzen zu „Referenzprofilen“ einer spezifischen Quelle (z.B. Pentachlorphenol; Müllverbrennungsanlage) erscheint nicht sinnvoll, da dadurch die Information zu dem spezifischen Kongenerenmuster von unterschiedlichen Produktionsverfahren einer Chemikalie oder zum spezifischen Emissionsprofil einer Anlage oder spezifischem Operationsmodus einer Anlage (z.B. Anfahrvorgang) verloren geht.

9.2.2 Auswahl der Quellenprofile

Ziel war es, Datensätze zu den wichtigsten Quellen der PCB und PCDD/F in die POP-Dioxin-Datenbank einzustellen. Fehlende Informationen werden bei den jeweiligen Quellen gegebenenfalls auch benannt.

Ein Schwerpunkt lag dabei auf PCB-Quellen aus der Technosphäre, da hier wenige Datensätze in der POP-Dioxin-Datenbank vorhanden waren. Andererseits besitzt gerade die PCB-Belastung von Lebensmitteln eine hohe Relevanz (siehe Kapitel 5).

Bei den PCDD/F wurden wichtige Quellen aus der Technosphäre ergänzt.

¹⁴¹ Heute sind die Zeitfenster der Datenaufnahme bei der PCDD/F-Analytik auf die 2,3,7,8-substituierten Kongenere ausgerichtet. Zum Teil werden hier in den einzelnen Homologengruppen deshalb nicht die kompletten Zeitfenster dargestellt. Ein solches auf die 2,3,7,8-substituierten PCDD/F ausgerichtetes Zeitprogramm kann nicht für die Bestimmung der Homologensummen verwendet werden

¹⁴² Diese Aufspaltung der PCB-Analytik in zwei Analysen erschwert auch die Bestimmung der Homologensummen. Dies ist ein Grund, warum selten PCB-Homologensummen berechnet werden.

¹⁴³ Wobei sich das 2,3,4,8-TCDF nur mit einem "Tal" von ca. 30% abtrennt.

Dabei wurden die Kongenerenprofile so umfassend wie möglich eingestellt. So wurden z.B. für die technischen PCB-Gemische (Clophene, Aroclor, etc.) Datensätze mit dem kompletten Kongenerenprofil aller detektierten und zugeordneten PCB-Kongeneren und die unbeabsichtigt gebildeten PCB-Kongeneren in Farbpigmenten in die Datenbank eingestellt (siehe Abschnitte 9.3.1 und 9.3.5.1). Dies bedeutete gleichzeitig eine generelle Erweiterung für die POP-Dioxin-Datenbank, in der bisher nur die Standarddaten (2,3,7,8-PCDD/F, Indikator-PCB und dl-PCB) enthalten waren. Das neue System der POP-Dioxin-Datenbank erlaubt diese umfassende Einstellung von Daten. Bei ausgewählten Datensätzen wurden z.B., zusätzlich zu den PCDD/F-Daten einer Quelle, auch die Konzentrationen der unbeabsichtigt gebildeten POPs wie HCB und PeCBz in den Datensatz integriert. Diese Verbindungen sind auch in der Stockholm Konvention gelistet und werden seit ein paar Jahren oft in Studien zu PCDD/F und anderen unbeabsichtigt gebildeten POPs gemessen.

In vielen Datenquellen werden oft nur die 2,3,7,8-substituierten Kongenere berichtet. Diese Datensätze wurden für die Einstellung als Quellenprofile in die POP-Dioxin-Datenbank nur dann herangezogen, wenn zu dieser Quelle keine oder nur sehr wenige Datensätze mit umfassenderen Informationen (Homologensummen oder Einzelkongenere) vorhanden waren.

Dabei ist diese umfassende Beschreibung von PCDD/F- und PCB-Kongenerenprofilen vor allem für Quellenprofile wichtig. Für die Routinemessung von Futtermitteln oder Lebensmitteln genügen die dafür geforderten Daten. Bei Auffälligkeiten von PCDD/F- und PCB-Gehalten in Futtermitteln und Lebensmitteln (z.B. Überschreitung der Höchstgehalte oder Auslösewerte) sollten weitere Daten erhoben werden, wenn dies nützlich erscheint.

9.3 Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank um PCB-Datensätze

9.3.1 Technische PCB-Gemische

In der industriellen PCB-Produktion wurden komplexe PCB-Gemische mit einem Chlor-Gehalt von 21-68% produziert (Lorenz und Neumeier 1983; Landesgewerbeanstalt Bayern 1987, Takasuga et al. 2005, 2006, 2009). Die technischen PCB-Gemische wurden unter Markennamen in den Handel gebracht, die neben dem Hersteller auch etwas über den Chlorierungsgrad der PCB-Gemische aussagen. Bei Clophenprodukten bspw. (Hersteller: Bayer AG) gibt die vorletzte Ziffer die mittlere Anzahl von Chloratomen pro Molekül an, d.h. Clophen A30 enthält drei Chloratome pro Molekül entsprechend 41,3% gebundenem Chlor. Die Datensätze einer Reihe von technischen PCB-Gemischen wurden in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt (z.B. Abbildung 9-1) (Huang et al. 2014b; Rushneck et al. 2004; Takasuga et al. 2005, 2006). Sie enthalten neben den dl-PCB und den Indikator-PCB auch andere Kongenere.

9.3.2 PCB in offenen Anwendungen

Die PCB wurden in einer Reihe von offenen Anwendungen eingesetzt (Tabelle 4-2, Kapitel 4). Offene PCB-Anwendungen, die eine hohe Relevanz für Lebensmittelkontamination bzw. Kontamination von Nutztieren haben (Abschnitte 5.2.7 und 5.4.4), sind insbesondere Farbanstriche in Silos und Ställen oder Fugendichtungen in Gebäuden.

a) PCB in Farben

PCB-haltige Farben und Lacke, vor allem Farben und Lacke auf Chlorkautschuk-Basis, waren eine der wichtigsten offenen PCB-Anwendungen (siehe Abschnitt 4.2.2). Für diese offenen PCB-Anwendungen wurden in der Regel hoch chlorierte PCB-Gemische eingesetzt (Chlophen A60

und A50, Arochlor 1254). Im Rahmen diese F&E Projektes wurden verschiedene Datensätze von PCB in Farben von Stallanstrichen, Wilhelmplatten und eines Freibads in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt (Abbildung 9-1).

Empfehlung für eine weitere Komplettierung der POP-Dioxin-Datenbank

Es sollten weitere Datensätze von PCB-Farbanstrichen eingestellt werden, z.B. von Siloanstrichen, Anstrichen von Asbestdächern, Strommasten, Fahrbahnmarkierungen. Dass Farbanstriche (z.B. Anstriche von Silos und Asbestdächern) Quellen für die PCB-Belastung von Nutztieren sein können, das zeigen von Bundesländern durchgeführte Untersuchungen. Es sollten, wo gemessen, auch die PCDD/F-Daten zusätzlich in die Datenbank eingestellt werden. PCDF sind produktionsbedingt in technischen PCB-Mischungen enthalten und sie können bei Erhitzen in hohen Mengen aus PCB gebildet werden (Buser et al. 1978; Hutzinger et al. 1985; Weber 2007). Eine noch wenig untersuchte Frage ist, welchen Anteil die PCB zu der PCDF-Belastung bei Kontaminationsfällen oder der Umweltbelastung beitragen.

Eine zweite Fragestellung ist die partielle Dechlorierung von PCB und die damit möglicherweise verbundene Zunahme von z.B. PCB-126, welches an der PCB-TEQ-Belastung von Umwelt und Nutztieren den Hauptanteil trägt. In technischem Clophen A60 ist die PCB-126-Konzentration so gering, dass es zum Teil nicht nachweisbar ist (Takasuga et al. 2005). In allen vier PCB-Farben (Anstriche Stall, Freibad und Wilhelmdeckenplatten), deren Daten in die Datenbank eingestellt wurden, war jedoch PCB-126 enthalten, obwohl die Farben mit Clophen A60 produziert worden waren. Dies lässt vermuten, dass über die Zeit im Farbanstrich PCB-126 aus den höher chlorierten PCB-Kongeneren neu gebildet wurde. Die Schwimmbadfarbe, die im Gegensatz zu den Stallfarben der Sonne ausgesetzt war, hatte dabei den höchsten PCB-126-Gehalt (umgerechnet ca. das Zehnfache der Stallanstriche). Dies kann durch eine partielle Dechlorierung von PCB durch UV-Licht erklärt werden, der ein gut belegter Mechanismus für die PCB-Umwandlung ist (Miao et al. 1999, Barr et al. 1997, Chang et al. 2003, Li et al. 2008, Wang et al. 2014). Dabei gibt es eine Präferenz der Dechlorierung des höher chlorierten Phenylrings und der ortho-Position. Bei coplanaren oder symmetrischen PCB ist die UV-Abbaurrate am geringsten (Barr et al. 1997, Miao et al. 1999, Chang et al. 2003). Dass Sonnenlicht in einer hochchlorierten PCB-Mischung, die Konzentration von PCB-126 und PCB-77 ansteigen lässt, zeigten Lepine et al. (1992). Sie setzten eine Arochlor 1254-Lösung 55 Tage lang dem kanadischen Sonnenlicht aus (Dezember - Januar, 10° C). PCB-77 und PCB-126, die zuvor unter der Nachweisgrenze lagen, hatten danach Konzentrationen von 2,5 bzw. 0,43%.

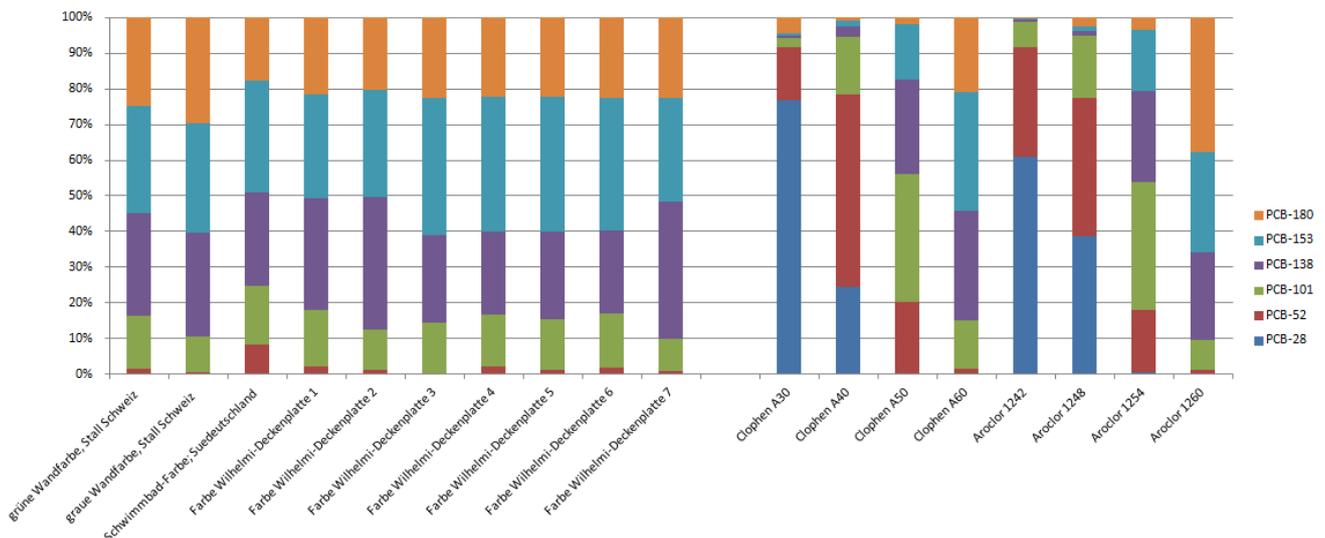


Abbildung 9-1: PCB in Farben im Vergleich zu industriellen Mustern

b) PCB in Fugendichtungsmassen

Der größte Teil der offenen PCB-Anwendungen wurde in Fugendichtungsmassen verbaut (ca. 20.000 t von 25.000 t). Die wichtigsten Einsatzbereiche waren die Fugen zwischen Bauteilen bei Betonbauten in Elementbauweise oder in Dehn-, Anschluss-, Wand-, Decken-Fugen oder Fensterfugen (Detzel et al. 1998). Bei Farben und Lacken wurden primär hochchlorierte PCB-Mischungen, wie Clophen A60, eingesetzt. Nach Angaben des deutschen PCB-Herstellers, der Firma Bayer, wurden für den Lack- und Weichmachersektor ausschließlich Clophen A60 produziert (Goßler & Höhle 1991). Dies stimmt jedoch nicht mit den Erfahrungen überein, die in Deutschland in zahlreichen untersuchten Fällen gemacht wurden. Denn es wurden auch Clophen A50 und Clophen A40 in Fugenmassen gefunden (Behnisch 1997; Volland & Neuwirth (2005); Abbildung 9-2). Kohler et al. (2005) untersuchten in der Schweiz 646 Proben von Fugenmassen. 10% der Proben enthielten eine niederchlorierte PCB-Mischung, wie Clophen A30/A40 oder Aroclor 1242, 50% der Proben enthielten PCB mit mittlerem Chlorierungsgrad, wie Clophen A50 oder Aroclor 1248/1254 und 20% der Proben enthielten eine hochchlorierte PCB-Mischung wie Clophen A60 oder Aroclor 1260/1262. Fast ein Drittel der Proben (193) konnte jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Herrick et al. (2004) fanden in den USA in sieben von acht Proben Aroclor 1254 und in einer Probe Aroclor 1260. In Deutschland werden in Gebäuden, die aufgrund einer hohen Innenraumluftbelastung überprüft werden, meist nieder- und mittelchlorierte PCB-Mischungen gefunden. Denn niederchlorierte PCB gasen leichter aus und führen zu höheren Raumluftkonzentrationen, die wiederum der Anlass für genauere Untersuchungen sind. Im Rahmen des F&E-Projekts wurde eine Reihe von PCB-Datensätzen von Fugendichtungsmassen in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt. Dabei hatte ein Teil der Fugenmassen ein Clophen A50-Muster und der andere Teil ein Clophen A40-Muster.

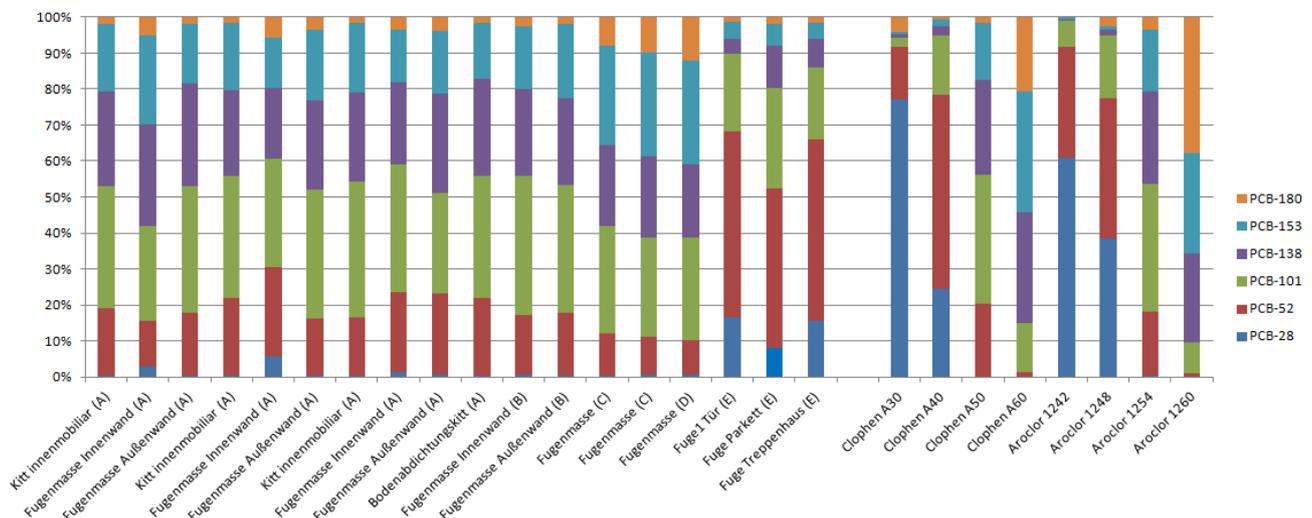


Abbildung 9-2: PCB in Fugenmassen im Vergleich zu technischen Mischungen

9.3.3 PCB-Sekundärbelastung aus offenen PCB-Anwendungen

Durch die unterschiedlichen Dampfdrücke der PCB-Kongeneren desorbieren diese in unterschiedlichem Maße aus den Fugendichtungsmassen und Farben. Auf der anderen Seite adsorbieren diese emittierten PCB-Kongeneren in unterschiedlichem Maß wieder an Oberflächen im Innenraum (Möbel, Wände, Staub) als Sekundärbelastung. Wenn die belastete Innenraumluft durch Lüften ins Freie gelangt oder wenn PCB aus Außenfugen direkt in die Umwelt emittiert werden, dann deponieren die Kongeneren in Böden und Aufwuchs der näheren und weiteren

Umgebung. Bei dem Prozess der Belastung sind also ein Desorptionsprozess und ein Adsorptionsprozess beteiligt. Somit unterscheidet sich die PCB-Sekundärkontamination von Gegenständen im Innenraum aber auch in der Umwelt von der Primärquelle (siehe auch Anhang 1).

Als erste Datensätze für PCB-Sekundärbelastung wurden im Rahmen dieses F&E-Projektes Staubproben von PCB-belasteten Gebäuden in die Datenbank eingestellt.

Empfehlung für eine weitere Komplettierung der POP-Dioxin-Datenbank

Es sollten weitere Datensätze von Sekundärbelastungen durch PCB aus offenen Anwendungen für die POP-Dioxin-Datenbank generiert und eingestellt werden. Diese sollten neben belasteten Innenraummaterialien (Möbel, Wände, Böden) auch belastetes Futter aus PCB-gestrichenen Silos oder belastetes Stroh aus PCB-belasteten Ställen umfassen. Es fehlen auch Daten zur Kontamination von Böden unter belasteten Strommasten und von Böden aus Stadtteilen mit hoher PCB-Verwendung.

9.3.4 PCB Kongenerenprofile aus thermischen Prozessen

PCB werden als unbeabsichtigt gebildete POPs in thermischen Prozessen wie der Müllverbrennung parallel zu PCDD/F und in vergleichbarer Größenordnung gebildet und emittiert (Ballschmitter 1987; Takasuga et al. 1994). Die höher chlorierten PCB werden dabei wie die PCDD/F, PCN, PCBz und andere Chloraromaten durch Flugasche-katalysierten Abbau von Kohlenstoff (Rußpartikel, PAH) in der *de novo* Synthese gebildet (Weber et al. 2001). Bei diesen thermischen Prozessen sind Bildungsmechanismus und Chlorierungsmechanismus fundamental unterschiedlich zu der Synthese von technischen PCB. Bei der technischen PCB-Produktion wird Biphenyl durch elementares Chlor unter katalytischer Wirkung von Eisen oder Eisenchlorid zu PCB chloriert (Behnisch 1995). Bei der Produktion von PCB mit elementarem Chlor werden die ortho- (2-, 6-) Position und meta- (3-, 5-) Position bevorzugt chloriert, sodass bei den bioakkumulations-relevanten TetraCB bis OctaCB primär orthosubstituierte PCB gebildet werden (Tabelle 9-1). Gleichzeitig werden die non-ortho substituierten PCB-77, PCB-126 und PCB-169 nur in sehr geringem Maße gebildet (Tabelle 9-1; Takasuga 2001). Im Gegensatz dazu werden bei der *de novo* Synthese die non-ortho PCB als Markerkongener gebildet, sodass bei TetraCB bis HexaCB die non-ortho PCB und die mono-ortho-PCB dominieren (Tabelle 9-1, Takasuga 2001). Die di-ortho-substituierten Indikator-PCB (z.B. PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153) werden nur in geringer Konzentration in thermischen Prozessen in der jeweiligen Homologengruppe gebildet.

Somit ist das Kongenerenprofil der industriell hergestellten PCB und der aus thermischen Prozessen gebildeten PCB sehr unterschiedlich beziehungsweise diametral verschieden (siehe Tabelle 9-1).

Werden in thermische Prozesse industrielle PCB eingebracht, z.B. PCB-lackiertes Altholz in Holzverbrennung oder PCB-lackierte Metalle oder Altöle in Sekundärmetallindustrie, so lässt sich aufgrund dieser spezifischen Unterschiede zwischen thermisch gebildeten PCB und in den Prozess eingebrachte industriell hergestellte PCB unterscheiden.

Zusätzlich muss noch beachtet werden, dass PCB nahezu immer einen Laborblindwert aufweisen. Somit können Proben mit niederen PCB-Gehalten wie im Reingas moderner Müllverbrennungsanlagen oder Wasserproben oft durch PCB bei der Aufarbeitung im Labor und/oder bereits durch Probenahmematerialien cross-kontaminiert werden. Dies muss bei der Beurteilung von PCB-Daten aus thermischen Prozessen beachtet werden.

Tabelle 9-1: PCB-Leitkongenere in kommerziellen Mischungen und bei thermischer Bildung.

	Thermische Prozesse	Industrielles PCB
M1CB	3-(#2) 4-(#3) > 2-(#1)	2-(#1) 4-(#3) >> 3-(#2)
D2CB	33'-(#12) / 34'(#13) 44'-(#15) > 35-(#14) 33'-(#11); 24'-(#8) / 23-(#5); 23'-(#6); 25-(#9) / 24-(#7)	24'-(#8) / 23-(#5) >> 22'(#4) / 26-(#10) 44'-(#15) 23'-(#6)
T3CB	233'-(#20) / 2'34-(#33) 345-(#38) 33'4-(#35) 344'-(#37)	24'5-(#31) 244'-(#28) 22'5-(#18) 2'34-(#33) >22'3-(#16) / 24'6-(#32) > 234'-(#22)
T4CB	33'44'-(#77) 2344'-(#60)/233'4'-(#56) 33'45- (#78); 33'45'-(#79); 344'5-(#81)	22'55'-(#52) 23'4'5-(#70) 23'44'-(#66) > 22'45'-(#49) 22'35'-(#44) 234'6-(#64) 244'5-(#74) 2344'-(#60) / 233'4'-(#56)
P5CB	33'44'5-(#126) 233'44'-(#105) / 33'455'-(#127) 23'44'5-(#118) > 233'4'5-(#107) / 233'45'-(#108) > 2344'5-(#114) 2'33'45-(#122)	22'33'4-(#82) 233'4'6-(#110) 22'455'-(#101) 22'35'6-(#95) 23'44'5-(#118) 233'44'-(#105)
H6CB	33'44'55'-(#169) 233'44'5-(#156) 233'44'5'-(#157) 23'44'55'-(#167)	22'34'5'6-(#149); 22'44'55'-(#153); 22'344'5'- (#138)
H7CB	233'44'55'-(#189); 22'33'44'5-(#170) > 233'44'56- (#190) 2,2',3,3',4,5' (#172) 233'44'5'6-(#191)	22'344'55'-(#180) 22'34'55'6-(#187); 22'33'456'- (#174) 22'33'566'-(#179); 22'33'44'5-(#170)
O8CB	22'344'55'6-(#203)/22'33'44'5'6-(#196) 22'33'44'55'-(#194) 233'44'55'6-(#205)	22'33'45'66'-(#199) 22'344'55'6-(#203) / /22'33'44'5'6-(#196) 22'33'44'55'-(#194)
N9CB	22'33'44'55'6-(#206)	22'33'44'55'6-(#206)

non-ortho-PCB; mono-ortho-PCB; ndl-PCB. Quelle: Takasuga 2001; mit Ergänzungen.

9.3.4.1 PCB aus Müllverbrennungsanlagen

In Müllverbrennungsanlagen werden, wie oben beschrieben, PCB parallel zu den PCDD/F in mit den PCDD/F vergleichbaren Konzentrationen gebildet. Kim et al. (2004) haben für eine Reihe von Müllverbrennungsanlagen die gesamten PCB-Kongenere von MoCB bis DeCB bestimmt. In den Verbrennungsanlagen mit hohen Konzentrationen im Abgas wurde ein thermisches PCB-Kongenerenprofil detektiert. Für die POP-Dioxin-Datenbank wurden die zwei Datensätze ausgewählt, die nach Evaluierung keinen überlagernden Einfluss durch Laborblindwerte oder Probenahmeblindwerte aufwiesen.

Empfehlung für eine weitere Komplettierung der POP-Dioxin-Datenbank

Es sollten weitere Datensätze von PCB-Emissionen aus Verbrennungsanlagen in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt werden. Um die Problematik der Verfahrensblindwerte zu minimieren, sollten am besten entweder Messungen mit hoher PCDD/F- und PCB-Emission (Rohgasmessungen) oder Messungen mit Langzeitprobenahme durchgeführt werden. Bei Emissionsmessungen von PCDD/F und PCB aus thermischen Anlagen mit Langzeitprobenahme wird bis zu 4 Wochen beprobt und es werden mehrere 100 m³ Probenahmevermögen¹⁴⁴ gezogen (Reinmann et al. 2010).

¹⁴⁴ Bei Standard-Emissionsmessungen beträgt das Probenahmevermögen meist weniger als 4 m³

9.3.4.2 PCB aus Holzverbrennungsanlagen

Vatter (1996) hat die PCB- und PCDD/F-Emissionen von Holzverbrennungen in Deutschland gemessen. Die PCB-Kongenerenprofile waren dabei zum Teil ein reines thermisches PCB-Profil. Zum Teil zeigten sie jedoch auch ein technisches PCB-Profil. Die zum Teil gemessenen hohen Gehalte von industriellem PCB lassen sich wahrscheinlich nicht mit PCB-Laborblindwerten erklären. Die vermutliche Quelle der industriellen PCB in den Holzverbrennungen ist PCB-lackiertes Altholz.

Empfehlung für eine weitere Komplettierung der POP-Dioxin-Datenbank

Die Messkampagnen der Studien zu Holzverbrennungen wurden in den Jahren 1992 bis 1995 durchgeführt. Ein Vergleich mit aktuellen Emissionen aus der Holzverbrennung (speziell Altholzverbrennung) wäre interessant im Hinblick auf die Präsenz von industriellen PCB. Während in Verbrennungsanlagen für Altholz daraus wahrscheinlich keine relevanten Emissionen resultieren, wird die Verwendung von lackiertem Altholz in Kleinverbrennungsanlagen zur Emission von PCB und PCDF führen.

9.3.4.3 PCB-Emissionen aus der Metallindustrie

1) Sinteranlagen

Sinteranlagen waren bzw. sind wichtige Emissionsquellen von PCDD/F (siehe Abschnitt 4.3.2.6). Aus Sinteranlagen werden auch PCB emittiert, die hier jedoch nur ca. 5% des Gesamt-TEQ ausmachen. Im Rahmen des Projekts wurden Datensätze zu PCB- (und PCDD/F-) Emissionen aus einer Sinteranlage in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

2) Gekrätzveraschung

In der Gekrätzveraschung werden Edelmetall-haltige Rückstände aus der Edelmetallindustrie und Abfälle, die Edelmetalle enthalten, mit dem Ziel der Edelmetall-Rückgewinnung verbrannt (Veraschung). Dabei sind die veraschten Abfälle sehr heterogen (Vatter 1996) und enthielten während der Messkampagne:

- Platinen aus der Elektrotechnik
- Ionenaustauscher aus der Scheiderei
- Motorwicklungen (Elektro-Kleinmotoren)
- Beschichtete Folien
- Einwegspritzen mit Silberpasteresten
- Sägemehl aus Goldschmiedewerkstätten

Die gemessenen Emissionen aus der Gekrätzveraschung zeigten in den verschiedenen Messkampagnen unterschiedliche PCB-Kongenerenprofile. Zum Teil wurde ein reines thermisches PCB-Kongenerenmuster gefunden, in manchen Messungen aber auch ein primär durch industrielle PCB geprägtes Kongenerenprofil. Dies zeigt für eine Anlage aus der Sekundärmetallindustrie, dass zum Teil technische PCB-Mischungen mit Abfallfraktionen in die Sekundärmetallindustrie eingebracht und emittiert werden und dadurch in diesen thermischen Anlagen nicht nur thermisch unbeabsichtigt gebildete PCB emittiert werden (siehe Abschnitte 4.2.4 und 4.2.1.3).

Empfehlung für eine weitere Komplettierung der POP-Dioxin-Datenbank

Es sollten mehr Datensätze von PCB-Emissionen aus der Metallindustrie generiert werden. PCB können gemeinsam mit den PCDD/F beprobt werden¹⁴⁵. Bis Mai 2013 wurde in der 17. BImSchV nur die Messung von PCDD/F gefordert. Bei diesen Pflichtmessungen können ohne zusätzlichen Aufwand auch die PCB mit erfasst werden.

Priorität läge hier auf Anlagen der Sekundärmetallindustrie wie der Sekundärkupfergewinnung und Sekundäreisenproduktion (Elektrostahlwerke). Auch bei diesen Messungen wäre die Langzeitprobenahme (Reinmann et al. 2010) zu empfehlen um zum einen die Problematik von Verfahrensblindwerten zu minimieren und zum anderen repräsentative Emissionsproben zu haben. Da in diesen Industrien heterogener und teilweise PCB-belasteter Schrott eingesetzt wird, können damit auch die PCB-Emissionen heterogen sein.

9.3.5 PCB-Kongenerenprofile von unbeabsichtigt gebildeten PCB in Chemikalien

PCB können wie PCDD/F unbeabsichtigt bei der Produktion von Chemikalien entstehen (UNEP 2013). Dadurch ist ein aktueller Eintrag von PCB in Konsumprodukte (Washington State Department of Ecology 2014) und die Umwelt gegeben. So wird die inzwischen ubiquitäre atmosphärische Belastung mit PCB-11 auf diese Quelle zurückgeführt (Hu & Hornbuckle 2010; Anezaki & Nakano 2014).

9.3.5.1 PCB-Kongenerenprofile in Farbpigmenten

Eine Reihe von Farbpigmenten sind mit unbeabsichtigt gebildeten PCB belastet (Hu & Hornbuckle 2010, Anezaki & Nakano 2014, Anezaki et al. 2014; Japanese Ministry of Economy, Trade and Industry 2013). Die Belastung von Farbpigmenten mit PCB wurde schon in den 1980er Jahren entdeckt aber danach nicht intensiv verfolgt (Kerner & Maissen 1980). Die PCB-Belastung von Farben durch die Verwendung von kontaminierten Farbpigmenten muss von den eigentlichen PCB-Farben und -Lacken, denen in den 1950er bis 1970er Jahren technische PCB-Gemische als Flammenschutzmittel oder Weichmacher zugesetzt wurden, unterschieden werden. Zum einen sind die Gehalte in Pigmenten im Bereich von mg/kg (bis mehrere 100 mg/kg und Spitzenbelastungen von 2000 mg/kg), während die PCB-Gehalte in PCB-Farben und -Lacken zwischen 1 und 20% lagen. Das japanische Handelsministerium kontrolliert den Import von PCB in Pigmenten und hat seit 2012 Importe von Pigmenten, die mehr als 50 mg/kg PCB enthalten, verboten (Japanese Ministry of Economy, Trade and Industry (2013)).

Die Kongenerenprofile auch dieser unbeabsichtigten PCB unterscheiden sich stark von den Kongenerenprofilen der industriellen PCB. Somit werden die PCB in den Pigmenten nicht durch Chlorierung des PCB-Grundgerüsts gebildet und lassen sich gut von den industriellen PCB in PCB-basierten Farben unterscheiden.

Die Pigmente haben dabei sehr spezifische Kongenerenprofile, die oft nur einige wenige PCB-Kongeneren enthalten (Hu & Hornbuckle 2010, Anezaki & Nakano 2014, Anezaki et al. 2014). Welche PCB-Verbindungen im Pigment als Verunreinigung auftreten, ist abhängig vom Farbstoff und kann aus der Struktur des bei der Farbpigmentherstellung jeweils verwendeten Farbstoffs abgeleitet werden. Pigmente der Phthalocyanin-Gruppe, die aus Tetrachlorphthal-säure synthetisiert werden, enthalten primär hochchlorierte Kongeneren mit einem Maximum bei PCB-209 (Anezaki & Nakano 2014). Die Azo-Farbstoffe enthalten PCB-11 und zum Teil PCB-52 als Markerkongeneren (Anezaki & Nakano 2014).

¹⁴⁵ Für die Messung von PCB in Emissionen thermischer Anlagen wurde eine validierte Methode entwickelt (EN-1948-4).

Die PCB-Datensätze der japanischen Pigmentstudien wurden in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.3.5.2 PCB Kongenerenprofile in Pestiziden

Während eine Reihe von Pestiziden auf PCDD/F untersucht worden sind (z.B. Hagenmaier et al. 1987, Holt et al. 2010, UNEP 2013), gibt es bisher nur wenige Datensätze zu unbeabsichtigt gebildeten PCB in Pestiziden (Masunaga et al. 2001, Huang et al. 2014a). In der Studie von Masunaga wurden japanische Formulierungen von PCP (Pentachlorphenol), CNP (Chlornitrofen), NIP (Nitrofen), TPN (Chlorthalonil), MCP (Methylchlorphenoxyessigsäure) und 2,4-D (Dichlorphenoxyessigsäure) auf PCB untersucht (Masunaga et al. 2001). In der aktuellen Studie von Huang et al. (2014) wurden Rohpestizide und Pestizidformulierungen von Pentachlornitrobenzol (PCNB, Quintozene) aus der chinesischen Produktion auf PCB untersucht. Der PCB-TEQ der Pestizide lag zwischen 700 bis 2500 ng TEQ/kg und damit höher als der PCDD/F-TEQ, der bei 160 bis 930 ng TEQ/kg lag (Huang et al. 2014a).

Die PCB-Homologenprofile und Kongenerenprofile der PCNB-Proben unterscheiden sich signifikant von technischen PCB-Mischungen und dem thermischen PCB-Profil. Das Maximum der PCB-Homologen liegt bei PCNB bei Dekachlorbiphenyl und nimmt zu den niederchlorierten Homologen hin stark ab.

9.3.5.3 PCB-Kongenerenprofile in chlorierten Paraffinen

In einer ersten Studie zu unbeabsichtigt gebildeten POPs in chlorierten Paraffinen wurden in einer japanischen Studie hohe PCB-Gehalte von 140 bis 190 mg/kg PCB und 7 bis 9 mg/kg HCB gemessen (Takasuga et al. 2012 a,b). Die Kongenerenprofile innerhalb der einzelnen Chlorierungsgrade waren den technischen PCB ähnlich (Takasuga et al. 2012b). Jedoch hatte das Homologenmuster der PCB in den untersuchten Chlorparaffinen das Maximum bei den DiCB mit abfallenden Gehalten zu höher chlorierten Homologen (Takasuga et al. 2012a,b).

Der Fall der Chlorparaffine zeigt, dass unbeabsichtigt gebildete PCB in technischen Synthesen von Chlororganika auch den typischen Isomerenprofilen in den einzelnen Homologen der technischen PCB ähneln können. Dies trifft für Prozesse zu, in denen mit elementarem Chlor gearbeitet wird und Biphenylverunreinigungen vorliegen. Damit ist der Bildungsmechanismus vergleichbar zur Synthese der technischen PCB.

9.4 Erweiterung des Datenbestandes von PCDD/F-Datensätzen in der POP-Dioxin-Datenbank

Erfahrungen der letzten 20 Jahre haben gezeigt, dass sowohl PCDD/F aus thermischen Quellen (z.B. Müllverbrennungsanlagen, Metallindustrien, Kleinf Feuerungen) (Liem et al. 1991; Riss et al. 1990; Esposito et al. 2014) wie auch Altlasten der Organochlorindustrie (Torres et al. 2013a,b) und der Chlor produzierenden Industrie (Malisch et al. 1996) zu Belastungen von Nutztieren führen können. Die zum Teil hohen Umweltbelastungen durch Chlor verwendende Industrien (z.B. Produktion von Magnesium, TiO₂ und Papier) und die damit verbundene Exposition von Nutztieren werden an anderer Stelle dieses Berichts beschrieben (siehe z.B. Abschnitte 4.3.2.4 und 4.3.3.2). Eine weitere wichtige Quellengruppe aus der Technosphäre, die zu Umweltbelastungen und zu Kontaminationen von Nutztieren geführt hat, ist die Produktion und Verwendung von Chlororganika einschließlich Pestizide (siehe Abschnitte 4.3.2.2 und 4.3.2.3). Zwar stammt der Großteil dieser Belastungen in Industrieländern aus der historischen Produktion und Verwendung von Chlororganika (einschließlich PCB) (Altlasten), dennoch können auch heute noch Produkte der Chlor/Organochlorindustrie PCDD/F-Quellen sein (z.B.

PCDD/F-Kontamination von der Verwendung von PCP in Guarkernmehl (CVUA Freiburg 2007a,b) oder Verwendung von Abfall-HCl in der Lebensmittelproduktion (Hoogenboom et al. 2007; Wang et al. 2014). Nie et al. (2014) betonen, dass die PCDD/F-Belastung durch die chinesische Chlororganikproduktion im ersten nationalen Umsetzungsplan für die Stockholm Konvention in China stark unterschätzt wurde und dass es notwendig ist, bei einer Aktualisierung des Plans diese Quelle genauer zu erfassen.

In dieser ersten Phase der Erweiterung des PCDD/F-Datenbestandes wird der Schwerpunkt bei der Einstellung von Datensätzen auf diese Quellen mit hohem (historischem) TEQ-Emissionspotenzial gelegt.

9.4.1 PCDD/F-Bildung bei thermischen Prozessen in der Technosphäre

Die PCDD/F-Kongenerenprofile in thermischen Prozessen wurden in einer Reihe von Publikationen beschrieben (Hagenmaier et al. 1994; Weber & Hagenmaier 1999) und ein Teil dieser Datensätze war bereits in der POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.4.1.1 Müllverbrennungsanlagen

Die Kongenerenprofile von PCDD/F in Müllverbrennungsanlagen wurden in einer Reihe von Publikationen beschrieben (z.B. Hagenmaier et al. 1994; Weber & Hagenmaier 1999).

Im Rahmen des F&E-Projektes wurden PCDD/F-Datensätze von Müllverbrennungsanlagen in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt. Die Daten zeigen, dass auch Homologenmuster auftreten können, bei denen die Maxima bei den niederchlorierten PCDD (TeCDD) liegen und die von den zuvor publizierten PCDD/F-Profilen abweichen.

9.4.1.2 Kleinf Feuerungsanlagen mit Verwendung von Reinigungskatalysatoren

Seit einigen Jahren werden Kupfersalze als Katalysatoren für die „Reinigung“ von (privaten) Kleinf Feuerungsanlagen kommerziell in Deutschland vertrieben¹⁴⁶ (Abschnitt 4.3.2.7). Die Verwendung dieser Kupfersalze führt zu einer 1.000 bis 10.000-fach höheren PCDD/F-Emissionen im Vergleich zur normalen Holzverbrennung (Grochowalski 2009, 2010). Das PCDD/F-Kongenerenprofil unterscheidet sich von der normalen Verbrennung durch Verschiebung zu hochchlorierten PCDD/F.

Im Rahmen des F&E-Projektes wurden zwei PCDD/F-Datensätze (Luft und Asche) zur Verbrennung von Holz mit Zugabe des kommerziellen Reinigungskatalysators in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.4.1.3 Sinteranlagen

Sinteranlagen waren neben Müllverbrennungsanlagen die größten thermischen PCDD/F-Emissionsquellen in Deutschland (siehe Abschnitt 4.3.2.6). Es wurden Datensätze zur PCDD/F- (und PCB-) Emission aus Sinteranlagen in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.4.1.4 Wälzprozess und Zinkoxid

Als Wälzprozess oder Wälzverfahren, bezeichnet man ein metallurgisches Verfahren in einem Drehrohrofen, das heute primär zur Aufarbeitung von zinkhaltigen Reststoffen (hauptsächlich zinkhaltige Aschen aus der Elektrostahlproduktion) eingesetzt wird. Wälzprozesse können zu

¹⁴⁶ Beschreibung des Rußverbrennungskatalysators <http://www.skwat.com.pl/SADPAL-de.pdf>; Marketing in Deutschland z.B. <http://www.heimbaucenter.de/markt/SADPAL-Katalysator-zur-Russverbrennung-5-kg>.

extrem hohen PCDD/F-Emissionen führen (Chi et al. 2007). Hauptprodukt des Prozesses ist das sogenannte Wälzoxid, das im Wesentlichen aus Zinkoxid (ZnO) besteht und zur Zinkgewinnung verwendet wird. Das Wälzoxid aus diesem Prozess ist hoch mit PCDD/F belastet (Chi et al. 2007).

Zinkoxid wird unter anderem als Futtermittelzusatz und als Lebensmittelzusatz eingesetzt. Während ZnO aus der Primärproduktion sehr niedrige PCDD/F-Gehalte hat (CVUA Freiburg 2014), wurden in Chile durch hoch kontaminiertes ZnO, das als Futtermittelzusatz verwendet wurde, große Mengen Schweinefleisch kontaminiert (Kim et al. 2011). Dieses ZnO stammte sehr wahrscheinlich aus dem Wälzprozess.

Im Rahmen des F&E-Projekts wurden PCDD/F-Datensätze von nieder belastetem und hoch belastetem ZnO in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.4.2 Chlor-Produktion und Abfälle aus der Chlor-Produktion

In historischen Verfahren der Chlorproduktion fielen große Mengen PCDD/F-Abfallfraktionen an. Sie lagen für individuelle Anlagen im kg TEQ-Bereich. Die zwei bedeutendsten PCDD/F-Bildungsprozesse sind die Chloralkali-Produktion mit Verwendung von Graphitelektroden (Otto et al. 2006; Rappe et al. 1990, 1991) und Prozesse wie das Weldon-Verfahren oder das Deakon-Verfahren, durch die Abfall-HCl aus dem Leblanc-Prozess recycelt wurde (siehe Abschnitt 4.3.2.1).

9.4.2.1 Chloralkali Produktion

Das PCDD/F-Profil der Chloralkali-Produktion ist sehr spezifisch. Es ist durch die PCDF dominiert und hat ein markantes Isomerenprofil in dem 2,3,7,8- und 1,2,7,8-TeCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF und 1,2,3,4,7,8-HxCDF als jeweilige Markerkongeneren die jeweiligen Homologen dominieren (Otto et al. 2006; Rappe et al. 1990, 1991; She & Hagenmaier 1994; Xu et al. 2000).

Im Rahmen des F&E-Projekts wurden Datensätze aus der Chloralkali-Produktion in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.4.2.2 Leblanc-Prozess und dort verwendete Verfahren zur Chlorproduktion

HCl, das im Leblanc-Prozess in großen Mengen als Abfallprodukt anfiel, wurde zum Teil im Weldon-Verfahren oder Deakon-Verfahren zu Chlor oxidiert bzw. zu Bleichmittel verarbeitet (Balzer et al. 2007, 2008). Dabei wurden große Mengen PCDD/F gebildet, die in Abfallfraktionen deponiert wurden (Balzer et al. 2007). Das Kongenerenprofil dieser Ablagerungen ist dem Chloralkali-Muster sehr ähnlich (Balzer et al. 2007, 2008).

Im Rahmen des F&E-Projekts wurden Datensätze aus abgelagerten Abfällen aus der Leblanc-Produktion in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.4.3 Chlor verwendende Industrien

Bei der Verwendung von Chlor in der Produktion von Magnesium, TiO₂ oder Papierindustrie können sehr große Mengen PCDD/F und andere POPs unbeabsichtigt gebildet werden (Götz et al. 1998, Knutzen & Oehme M 1989; Wang et al. 2012). Dabei werden in der Magnesium oder TiO₂ Produktion sehr hoch chlorierte Kongenerenprofile gebildet (Götz et al. 1998, Knutzen & Oehme M 1989; Praipipat et al. 2013). Bei der Produktion von Papier und Pappe führt die Chlorierung primär zu niederchlorierten PCDD/F (Wang et al. 2012). Durch die Verwendung von PCP in der Papierindustrie hatte Papier und Recyclingpapier zum Teil aber ein hoch-

chloriertes und PCP-analoges PCDD/F-Kongenerenprofil das auch im Recyclingpapier wiedergefunden wurde (Santl et al. 1995).

9.4.4 PCDD/F in Pestizide und andere Chemikalien mit PCDD/F Relevanz

Eine Reihe von Pestiziden haben in der Vergangenheit hohe PCDD/F-Frachten in die Umwelt eingebracht (Holt et al. 2010; UNEP 2013; Weber et al. 2008 siehe Abschnitte 4.3.2.2 und 4.3.2.3). Kontaminationen von Umwelt und Lebensmitteln wurden aber auch von einer Reihe anderer Chlororganika verursacht (siehe Abschnitte 4.3.2.2 und 4.3.2.3).

9.4.4.1 Pentachlorphenol (PCP)

Pentachlorphenol (PCP) ist eine der wichtigsten historischen PCDD/F-Quellen mit einem hochchlorierten Kongenerenmuster meist mit OCDD als Leitkongener (Hagenmaier et al. 1987, Masunaga et al. 2001). Die Verwendung von PCP hat einen großen Teil der globalen Belastung von PCDD/F verursacht (Baker & Hites 2000; Camenzuli et al. 2014; Masunaga 1999; Weber et al. 2008). Auch in Deutschland ist die PCDD/F-Belastung der Böden, Sedimente und der Klärschlämme (bis etwa zum Jahr 2000) zu einem großen Teil auf die PCDD/F aus PCP-Anwendungen zurückzuführen (siehe Umlauf et al. 2004; Hagenmaier et al. 1986). PCP hat vor wenigen Jahren durch die PCDD/F-Kontamination von Guarkernmehl¹⁴⁷ (CVUA Freiburg 2007a,b) oder im Biodieselfall¹⁴⁸ (Weber & Watson 2011) zu einer Belastung von Lebensmitteln beigetragen. Aber auch die Exposition über PCP-behandeltes Holz ist noch eine aktuelle Quelle für Nutztiere (Fries et al. 2002; Brambilla et al. 2009).

PCP wird auf der nächsten Vertragsstaatenkonferenz der Stockholm Konvention als POP vorgeschlagen (UNEP 2014). PCP wird auch heute noch produziert und die Listung in der Stockholm Konvention erlaubt als Ausnahme die Verwendung als Holzschutzmittel (UNEP 2014).

Im Rahmen dieses F&E-Projekts wurde eine Reihe von Datensätzen zu PCDD/F-Belastungen in PCP in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.4.4.2 Weitere Pestizide

Eine Reihe weitere Pestizide enthalten PCDD/F und PCB als Verunreinigungen (Masunaga et al. 2001; Wilken et al. 1992). Studien der letzten Jahre haben gezeigt, dass auch aktuell verwendete Pestizide PCDD/F enthalten bitte Beispiele nennen (Holt et al. 2010; Huang et al. 2014a). Zum Teil werden PCDD/F aus Pestiziden in der Umwelt gebildet (Holt et al. 2012).

Im Rahmen dieses F&E-Projekts wurde eine Reihe von Datensätzen von PCDD/F-Belastungen in Pestiziden in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.4.5 Abfälle aus der Chlororganikproduktion und anderen Chlor verwendenden Industrien

9.4.5.1 Recycling von Abfällen aus der HCH/Lindan-Produktion

Beim Recycling von HCH-Abfallisomeren aus der Lindan-Produktion wurden Abfälle mit extrem hohen PCDD/F-Gehalten produziert. Diese sind die höchstbelasteten aller jemals gemessenen PCDD/F-Proben und enthielten PCDD/F im Prozentbereich (Götz et al. 2013; Vijgen et al. 2011;

¹⁴⁷ Guarkernmehl ist eine der meist verwendeten Speisestärken weltweit und wird primär in Indien produziert.

¹⁴⁸ Im Biodieselfall war es eine Mischung aus PCP und Tetrachlorphenol (Weber et al. 2011).

Weber & Varbelow 2013). Das historisch deponierte Gesamtinventar einer deutschen Lindan- und 2,4,5-T-Produktion wurde auf 333 bis 854 kg TEQ geschätzt (Götz et al. 2013). Davon stammte der größte Teil aus der HCH-Zersetzung.

Im Rahmen des F&E-Projekts wurden Datensätze von Abfällen aus der HCH-Zersetzung in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.4.5.2 Papier- und Zellstoffproduktion

Die Verwendung von elementarem Chlor in der Papierproduktion hat zu PCDD/F-Belastungen in Gewässern und Böden geführt (Jennings & Halloran 1990; UNEP 2013; Rappe et al. 1990; Rotard et al. 1990).

Im Rahmen des F&E-Projekts wurden PCDD/F-Datensätze aus der Papierproduktion und von belastetem Papier in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.4.5.3 Produktion von EDC und PVC

Die Produktion von PVC (insbesondere des Zwischenprodukts EDC) generiert Abfälle mit hohen PCDD/F-Gehalten (Guerzoni et al. 2007, Isosaari et al. 2000, Torres et al. 2013a).

Im Rahmen des F&E-Projekts wurden PCDD/F-Datensätze aus einer Deponie¹⁴⁹ der PVC/EDC-Industrie in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.4.5.4 HCl

HCl fällt als Abfallprodukt in etwa 40 Produktionsprozessen an (Glauser et al. 2009). Dieses HCl wird wiederum in etwa 110 Prozessen recycelt und macht heute den größten Teil der in der Industrie verwendeten HCl aus. Dieses Abfall-HCl ist in unterschiedlichem Maß mit PCDD/F kontaminiert (Wang et al. 2014; Weber 2014). Die Verwendung solcher Abfall-HCl in der Produktion von Futtermitteln und Lebensmitteln hat zur PCDD/F-Belastung von Gelatine und als Futtermittelzusatz verwendetes CuSO₄ geführt (Hoogenboom et al. 2007; Wang et al. 2014).

Im Rahmen des F&E-Projekts wurden erste PCDD/F-Daten zu Abfall-HCl in die POP-Dioxin-Datenbank eingestellt.

9.5 Fazit zu Quellenprofilen aus der Technosphäre und weiterer Ergänzungsbedarf

In diesem F&E-Projekt wurden wichtige Datensätze zu PCDD/F- und PCB-Kongenerenprofilen aus der Technosphäre in der POP-Dioxin-Datenbank ergänzt. Doch es gibt noch eine Reihe von Datenlücken, auch zu technischen Prozessen. Dies liegt vor allem daran, dass Daten zum Teil bisher nicht zugänglich sind (Confidential Business Information) oder dass bisher nicht gemessen wurde. So wurde zum Beispiel von den Abfall-HCl, die in etwa 40 Prozessen in der Organochlorindustrie und anderen HCl-verwendenden Industrien und Prozessen generiert werden (Glauser et al. 2009), nur für zwei Prozesse die PCDD/F-Kongenerenmuster bestimmt. So wurde das PCDD/F-Kongenerenprofil der Kontamination von Gelatine (Hoogenboom et al. 2007) zwar einer Kontamination durch HCl zugeordnet, ohne jedoch zu wissen, von welchem technischen Prozess diese HCl bzw. die PCDD/F-Kontamination stammte. Es fehlen auch fast alle Daten zu Abfällen aus der Produktion von Chlororganika (UNEP 2013). An den hohen Belastungen der Proben von Abfällen aus der Produktion bzw. dem Recycling von Chlororganika, die im Rahmen dieses F&E-Projektes in die Datenbank eingestellt wurden, sieht man

¹⁴⁹ Die Daten stammen aus der brasilianischen Deponie, aus der durch „Landfill Mining“ von PCDD/F-belastetem Calciumhydroxid Futter- und Lebensmittel kontaminiert wurden (Malisch 2000, Torres et al. 2013).

die Relevanz dieser Abfallströme, die historisch deponiert wurden. Für manche Produktionen, die hohe Emissionen von unbeabsichtigt gebildeten POPs besitzen, gibt es bisher keine publizierten Kongenerenprofile (z.B. Produktion von TiO₂ über Titanchlorid; Tetrachlorethylen). Zum Teil gibt es zu Produkten auch nur Daten zu anderen unbeabsichtigt gebildeten POPs (PCB oder HCB), ohne dass PCDD/F gemessen worden sind (z.B. im Falle der Pigmente siehe Abschnitt 9.3.5.1). Auch gibt es zum Beispiel nur eine PCDD/F-Messung zu dem Rußverbrennungskatalysator aus Kupfersalzen, der kommerziell für die Reinigung von Kleinf Feuerungsanlagen vertrieben wird und dessen Verwendung zu extrem hohen PCDD/F-Emissionen führt. Hier wird sich das Kongenerenprofil der Emission aus der Kleinf Feuerungsanlage nach der Verwendung sehr wahrscheinlich über die Zeit (über Stunden, Tage und möglicherweise Wochen¹⁵⁰) verändern. Wegen der potenziellen Relevanz dieser Emissionsquelle für die PCDD/F-Emission in Deutschland sollten hier weitere Daten generiert werden (siehe Anhang 2; Forschungsbedarf).

10 Quellenverzeichnis

- Abhilash PC, Dubey RK, Tripathi V, Srivastava P, Verma JP, Singh HB (2013) Remediation and management of POPs-contaminated soils in a warming climate: challenges and perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-7 DOI 10.1007/s11356-013-1808-5.
- Aichner B, Bussian B, Lehnik-Habrink P, Hein S (2013) Levels and spatial distribution of persistent organic pollutants in the environment: a case study of German forest soils. *Environ Sci Technol.* 47, 12703-12714.
- Albrecht M (2014) Persönliche Mitteilung an Roland Weber (13.02.2014).
- Altölverordnung (1987) Bundesgesetzblatt Teil I Nr. 49 vom 31.10.1987.
- Amt für Umwelt Stadt Freiburg/Schweiz (2011) Das Projekt zur Sanierung der Deponie La Pila wurde den betroffenen Dienststellen unterbreitet. 18.02.2011. <http://www.fr.ch/pila/de/pub/index.cfm>.
- Amt für Umwelt Stadt Freiburg/Schweiz (2012) Gutachten: 30 Empfehlungen, um die von der Deponie La Pila verursachten Verschmutzungen besser zu verstehen 10.12.2012. www.fr.ch/pila/de/pub/index.cfm.
- Andersson M, Ottesen RT, Volden T (2004) Building materials as a source of PCB pollution in Bergen, Norway. *Sci Total Environ.* 325, 139-144.
- Anezaki K, Nakano T (2014) Concentration levels and congener profiles of polychlorinated biphenyls, pentachlorobenzene, and hexachlorobenzene in commercial pigments. *Environ Sci Pollut Res Int.* 21, 998-1009.
- Anezaki K, Kannan N, Nakano T. (2014) Polychlorinated biphenyl contamination of paints containing polycyclic- and Naphthol AS-type pigments. *Environ Sci Pollut Res Int.* DOI 10.1007/s11356-014-2985-2986.
- Anezaki K, Nakano T. (2015) Unintentional PCB in chlorophenylsilanes as a source of contamination in environmental samples Katsunori. *Journal of Hazardous Materials* 287, 111–117.
- Annema JA, Beurskens JEM, Bodar CWM, Baart AC, Bakker DJ, Berdowski JJM, Duijvenbooden W, Klein AE, Liem AKD, Noordijk H (1995) Evaluation of PCB Fluxes in the Environment. National Dutch Institute of Public Health and Environmental Protection Report No 601014011, 1995.

¹⁵⁰ Es wurde noch nicht untersucht wie lange der Memoryeffekt bei Verwendung des Kupfersalzes in Feuerungsanlagen anhält.

- Argus (1988) Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben: PCB-Kleinkondensatoren. Argus, Berlin 1988.
- Assefa AT, Sobek A, Sundqvist KL, Cato I, Jonsson P, Tysklind M, Wiberg K. (2014) Temporal Trends of PCDD/Fs in Baltic Sea Sediment Cores Covering the 20th Century. *Environ Sci Technol.* 48, 947-953.
- Assmuth T, Jalonen P (2005) Risks and management of dioxin-like compounds in Baltic Sea fish: An integrated assessment. *TemaNord* 2005:568
- Babut M, Lopes C, Pradelle S, Persat H, Badot PM (2012) BSAFs for freshwater fish and derivation of a sediment quality guideline for PCBs in the Rhone basin, France. *Journal of Soils and Sediments* 12, 241-251.
- BAFU Schweizer Bundesamt für Umwelt (2010) Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Gewässern der Schweiz. <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01518/index.html?lang=de>.
- Baker J, Hites R (2000) Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation. *Env Sci Technol* 34, 2879-2886.
- Ballschmiter K, Niemazyk R, Schafer W, Zoller W (1987) Isomer-specific identification of polychlorinated benzenes (PCBz) and -biphenyls (PCB) in effluents from municipal waste incineration. *Fresenius Z Anal. Chem* 328, 583-587.
- Ballschmiter K, Bacher R (1996) Dioxine. Verlag Chemie (VCH), Weinheim, ISBN 3-527-28768-X.
- Balzer D, Rauhut A (1987) Bilanzen über den Verbrauch und Verbleib von Umweltchemikalien insbesondere Cadmium, PCB und DE HP/DOP. FuE-Vorhaben 106 04 097, im Auftrag des Umweltbundesamtes. Nürnberg.
- Balzer W, Gaus H-M, Gaus C, Weber R, Schmitt-Biegel B, Urban U (2007) Remediation Measures in a Residential Area Highly Contaminated with PCDD/F, Arsenic and Heavy Metals as a result of Industrial Production in the Early 19th Century. *Organohalogen Compd.* 69, 857-860.
- Balzer W, Gaus M, Gaus C, Urban U, Weber R (2008) PCDD/F emission from Leblanc soda factories in Great Britain, France and Germany during the late 18th to early 20th century. *Organohalogen Compounds* 70, 809-812.
- Barr J R, Oida T, Kimata K, McClure PC, Lapeza CR, Maggio VL, Hosoya K, Tanaka N, Patterson DG (1997) Photolysis of Environmentally Important PCBs, *Organohalogen Compounds* 33, 199-204.
- Basler A (2009) Evaluierung des Forschungsbedarfs zur Ursachenaufklärung der Kontamination bestimmter Lebensmittel mit Dioxinen und PCB. Förderkennzeichen (UFOPLAN) 370963224.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2004) Schadstoffratgeber Gebäuderückbau, Suchregister: Deckenplatten. http://www.lfu.bayern.de/altlasten/schadstoffratgeber_gebaeuderueckbau/suchregister/doc/412.pdf.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2006) Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern, Forschungsvorhaben im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, Augsburg,
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2008) UmweltWissen Polychlorierte Biphenyle (PCB).
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2009) Schredderanlagen und Abfalldeponien – relevante Sekundärquellen für dioxin-ähnliche PCB und verwandte persistente Schadstoffe.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2011a) Analyse und Verteilungsverhalten von perfluorierten Chemikalien und anderen persistenten organischen Spurenstoffen in Klärschlamm und Boden Teil 1: Klärschlammuntersuchungen.

- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2011b) Untersuchungen möglicher Boden- und Pflanzenbelastungen im Umfeld von Strommasten. Stand November 2011.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2012a) Gemeinsame Handlungsempfehlungen zum Umgang mit möglichen Bodenbelastungen im Umfeld von Stahlgitter-Strommasten im bayerischen Hoch- und Höchstspannungsnetz. Dezember 2012.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2012b) Fa. Loacker Recycling GmbH; Ergebnisse der Messungen zu polybromierten Dibenzo(p)dioxinen und -furanen (PBDD/F). Bericht vom 06.09.2012.
- Bayerisches LGL (Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit) (2012) LGL Jahresbericht 2011.
- BBodSchG (1998) Bundes-Bodenschutzgesetz vom 17. März 1998 (BGBl. I S. 502), das zuletzt durch Artikel 5 Absatz 30 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist.
- BBodSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 31 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist.
- B/L-AG Dioxine - Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine (1992): Umweltpolitik – Eine Information des Bundesumweltministers. Rechtsnormen, Richtwerte, Handlungsempfehlungen, Messprogramme, Messwerte und Forschungsprogramme.
- B/L-AG Dioxine - Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine (1993) 2. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE.
- Behnisch P (1997) Isomerenspezifische Untersuchungen über Eintrag, Verbleib und Risikoabschätzung der nicht-, mono- und di-ortho-chlorierten Biphenyle in der Umwelt (Diss. Univ. Tübingen 1997), Konstanz 1997.
- Behnisch PA, Hosoe K, Sakai S (2003) Brominated dioxin-like compounds: in vitro assessment in comparison to classical dioxin-like compounds and other polyaromatic compounds. *Environ Int.* 29, 861-877.
- Behnisch PA (2005). Review article: Dioxins and dioxin-like PCBs- the show goes on in Europe. *Food - The Quarterly Magazine for the Food and Drink Industries in Europe* p. 13-17.
- Behnisch P, Sakiyama T, Weber R, Brouwer B, Nakano T (2013) Dioxin-like activity measured by DR CALUX TM from thermal treatment of chlorpyrifos and other potential precursors of the pyridine analogue of 2,3,7,8-TCDD. *Organohalogen Compounds* 75, 759-762.
- Berliner Zeitung (1994) Brände und Explosionen brachten Gift und Tod. Ausgabe 02.03.1994.
- Bernsmann T (2009) Wie kommen Dioxine ins Futtermittel ?. *Die aktuelle Wochenschau der GdCH.* Woche 32, 2009.
- Beurskens JEM, Toussaint M, de Wolf J, van der Steen JMD, Slot PC, Commandeur LCM, Parsons JR (1995) Dehalogenation of chlorinated dioxin by an anaerobic microbial consortium from sediment. *Environ. Toxicol. Chem.* 14, 939-943.
- BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) (2009) Schafleber kann stark mit Dioxinen und PCB belastet sein. *Gesundheitliche Bewertung Nr. 013/2009 des BfR vom 7. April 2009.*
- BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) (2010) Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel, Ergebnisse des Forschungsprojektes LExUKon, 2010.
http://www.bfr.bund.de/cm/350/aufnahme_von_umweltkontaminanten_ueber_lebensmittel.pdf.
- BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) (2011) Dioxin- und PCB-Gehalte in Wild stellen keine Gesundheitsgefahr dar. *Stellungnahme Nr. 048/2011 des BfR vom 16. Mai 2011.*

- BfR (2013) „Alle(s) Wild?“ BfR-Symposium zu Forschungsvorhaben zum Thema Wildbret. Tagungsband zum Symposium am 18. und 19. März 2013 in Berlin.
- BiPRO GmbH (2005) Study to facilitate the implementation of certain waste related provisions of the Regulation on Persistent Organic Pollutants (POPs), Final Report for the European Commission, Brussels; Munich, August 2005.
- Birch GF, Harrington C, Symons RK, Hunt JW (2007) The source and distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofurans in sediments of Port Jackson, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 54 (2007) 295–308.
- Birnbaum LS, Staskal DF, Diliberto JJ (2003) Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs) *Environ Int.* 29, 855-860.
- BMELV (2009) Stuserhebung zu Dioxinen und PCB in Futter- und vom Tier stammenden Lebensmitteln. Schriftenreihe des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Reihe A: Angewandte Wissenschaft Heft 522. Verlagsgesellschaft W.E. Weinmann e.K.
http://www.mri.bund.de/fileadmin/Institute/AA/Stuserhebung%20Dioxine%20und%20PCB_Angewandte%20Wissenschaft_Heft522.pdf.
- BMU - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, und Reaktorsicherheit (2004) PCB-Ausstieg in Deutschland fast abgeschlossen, Pressemitteilung Nr. 174/04, Berlin, 16.06.2004,
<http://www.bmub.bund.de/presse/pressemitteilungen/pm/artikel/pcb-ausstieg-in-deutschland-fast-abgeschlossen/>.
- BMU - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, und Reaktorsicherheit (2011) Dioxin- und PCB-Einträge in Lebensmittel vermeiden. Ein Leitfaden für Geflügel-, Rinder-, Schaf- und Schweinehalter Dioxin- und PCB-Einträge in Lebensmitteln vermeiden. 4. Auflage August 2011.
- BMU - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2012): Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen oder das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzstoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material (Entwurf, Stand 31.10.2012).
http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Bodenschutz/entw_mantelverordnung.pdf.
- BMU - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, und Reaktorsicherheit (2013) Umweltschutz – Standbein der Lebensmittelsicherheit – Dioxin- und PCB-Einträge vermeiden. 5. aktualisierte Auflage, Januar 2013.
- Bogdal C, Schmid P, Weber R, Zennegg M (2008) Formation of Polchlorinated Naphtalenes in a former Leblance Soda Factory. *Organohalogen Compounds* 70, 805-808.
- Bogdal C, Müller CE, Buser AM, Wang Z, Scheringer M, Gerecke AC, Schmid P, Zennegg M, Macleod M, Hungerbühler K (2014) Emissions of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans during 2010 and 2011 in Zurich, Switzerland. *Environ Sci Technol.* 48, 482-490.
- Brämick U (2012) Jahresbericht zur Deutschen Binnenfischerei 2011.
http://www.bmelv.de/SharedDocs/Downloads/Landwirtschaft/EU-Fischereipolitik-Meeresschutz/JahresberichtBinnenfischerei.pdf?__blob=publicationFile.
- Brambilla G, Fochi I, De Filippis SP, Iacovella N, di Domenico A (2009) Pentachlorophenol, polychlorodibenzodioxin and polychlorodibenzofuran in eggs from hens exposed to contaminated wood shavings. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 26, 258-264.

- Brändli RC, Bucheli TD, Kupper T, Furrer R, Stadelmann FX, Tarradellas J (2005) Persistent Organic Pollutants in Source-Separated Compost and Its Feedstock Materials—A Review of Field Studies. *J. Env. Quality* 34, 735-760.
- Braun (2011) Polychlorierte Biphenyle in Fischen und Sedimenten des Ammereinzugsgebietes: Eine vergleichende Untersuchung zu Höhe und Ursache der Belastung. Diplomarbeit, Universität Tübingen.
- Breivik K, Sweetman A, Pacyna JM, Jones K (2002) Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Sci Tot Environ* 290, 181–198.
- Brinkmann M, Eichbaum K, Kammann U, Hudjetz S, Cofalla C, Buchinger S, Reifferscheid G, Schüttrumpf H, Preuss T, Hollert H (2014a) Physiologically-based toxicokinetic models help identifying the key factors affecting contaminant uptake during flood events. *Aquatic Toxicology*, in press. DOI: 10.1016/j.aquatox.2014.03.021.
- Brinkmann M, Eichbaum K, Buchinger B, Reifferscheid G, Bui T, Schäffer A, Hollert H, Preuss TG (2014b) Understanding Receptor-Mediated Effects in Rainbow Trout: In Vitro–in Vivo Extrapolation Using Physiologically Based Toxicokinetic Models. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3303–3309.
- Bröker G (2014) Persönliche Kommunikation mit Roland Weber (26.03.2014).
- Brown J.F., Wagner R.E. (1990) PCB movement, dechlorination, and detoxification in the Acushnet Estuary. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 1215-1233.
- Bruckmann P, Bröker G, Gliwa, H (1994) Messprogramm für Dioxin- und Furanemissionen aus industriellen Anlagen in Nordrhein-Westfalen. Durchführung und Ergebnisse. 37. FGU-Seminar: Dioxin-Emissionen aus Industrie, Verkehr und weiteren Quellen; Emissionsbegrenzung und -minderung. UTECH Berlin, 24./25.2.1994, Tagungsband, 115 – 135.
- Bünder E (2013) Bedeutung der Rindfleischproduktion in unterschiedlichen Haltungssystemen in Deutschland – Stand und Perspektiven. Vortrag UBA-Fachgespräch „Belastung von Rindfleisch mit PCB aus extensiver Haltung“ 5. Februar 2013, BMU, Bonn.
- Bundesministerium der Verteidigung (2004) Die Stationierung der Bundeswehr in Deutschland.
- Buser H-R, Bosshardt H-P, Rappe C (1978) Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from the pyrolysis of PCBs. *Chemosphere* 7, 109-119.
- Bussian B, Schmidt S, Utermann J (2013) Typische Gehalte von Dioxinen und dl-PCB in Böden, Fachgespräch „Dioxine und PCB: Bessere Daten – Schnellere Aufklärung“ Bonn 28.10.2013.
- Butzkamm-Erker R, Mach RE (1990) Neuere Daten über Dioxingehalte in Klärschlämmen. *Korrespondenz Abwasser* 2/90, 161-163.
- BUWAL (Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft) (2000a) Praxishilfe PCB-Emissionen beim Korrosionsschutz. <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00658/index.html?lang=de>.
- BUWAL (Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft) (2000b), BUWAL warnt vor nicht fachgerechten Sanierungen: PCB-Altlasten bilden ein Risiko für Mensch und Umwelt. <http://www.bafu.admin.ch/recht/00245/12705/index.html?lang=de&msg-id=2353>.
- BUWAL (2003) Richtlinie PCB-haltige Fugendichtungsmassen, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00579/index.html?lang=de>.
- BVL (2006) Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Nationale Statuserhebung von Dioxinen und PCB in Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs 2004/2005.

- BVL (2012) Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2011. Bundesweiter Überwachungsplan 2011. Gemeinsamer Bericht des Bundes und der Länder.
- Camenzuli L, Scheringer M, Gaus C, Grant S, Zennegg M, Hungerbühler K (2014) Historical emissions of octachlorodibenzodioxin in a watershed in Queensland, Australia: estimation from field data and an environmental fate model. *Science of the Total Environment* 502, 680-687.
- Chang FC, Chiu TC, Yen JH, Wang YS (2003) Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV irradiation in n-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom, *Chemosphere* 51, 775-784.
- Chang HJ, Wang S, Li HW, Lin KH, Chao CC, Lai YC (2010) Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran contents in fish and sediment near a pentachlorophenol contaminated site. (2010) *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 45, 923-931.
- Chi KH, Chang SH, Chang MB (2007) PCDD/F emissions and distributions in Waelz plant and ambient air during different operating stages. *Environ Sci Technol.* 41, 2515-2522.
- Clark PF, Mortimer DN, Law RJ, Avernus JM, Cohen BA, Wood D, Rose MD, Fernandes AR, Rainbow P. (2009) Dioxin and PCB Contamination in Chinese Mitten Crabs: Human Consumption as a Control Mechanism for an Invasive Species. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1624-1629.
- Codex (2005) 20. Proposed draft code of practice for source directed measures to reduce dioxin and dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) contamination of foods. Joint FAO/WHO Food Standards Progr., 37.Session, The Hague. April 2005.
- Costera A, Feidt C, Marchand P, Le Bizec B, Rychen G (2006) PCDD/F and PCB transfer to milk in goats exposed to a long-term intake of contaminated hay. *Chemosphere.* 64, 650-657.
- Csiszar SA (2012) Estimating Urban Scale Semi-Volatile Organic Compound Emissions and Fate Using a Coupled Multimedia and Atmospheric Transport Model. PhD Thesis. University of Toronto.
- Csiszar SA, Daggupaty SM, Verkoeyen S, Giang A, Diamond ML (2013) SO-MUM: a coupled atmospheric transport and multimedia model used to predict intraurban-scale PCB and PBDE emissions and fate. *Environ Sci Technol.* 47, 436-445.
- CVUA Freiburg (2006) Statusbericht zu Dioxinen in Eiern. Stand: 05. April 2006.
- CVUA Freiburg (2007a) Correlation between pentachlorophenol (PCP) and dioxins in contaminated guar gum from India. http://www.cvua-freiburg.de/pdf/dioxine/guar_gum_correlation_270807.pdf.
- CVUA Freiburg (2007b) Contamination of guar gum from India with pentachlorophenol (PCP) and dioxins. <http://www.crl-freiburg.eu/dioxin/Guar%20Gum%20Evaluation.pdf>.
- CVUA Freiburg (2013) Untersuchungsergebnisse zu Dioxinen und PCB - Email des Landratsamtes Emmendingen, Amt für Wasserwirtschaft und Bodenschutz vom 23.07.2013 mit der Bitte um Untersuchung von drei Fischproben aus dem Dammgraben der Elz im Rahmen der Amtshilfe.
- CVUA Freiburg (2014) Grasreferenzmessprogramm Baden-Württemberg. Bestimmung von PCB in Gras-, Heu- und Grassilageproben. 9.8.2013.
- Czuczwa JM, Niessen F, Hites RA (1985) Historical record of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in Swiss lake sediments. *Chemosphere* 14, 1175-1179.
- Dawidowsky N (1993) Herkunft und Vorkommen polyhalogener Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt: Untersuchungen von Automobilabgasen, Müll- und Humanproben. Dissertation, Universität Tübingen.

- Der Westen (2013) Komplette Freibad-Saison 2013 nach PCB-Fund bei „Hesse“ in Essen in Gefahr 20.03.2013. <http://www.derwesten.de/staedte/essen/komplette-freibad-saison-2013-nachpcb-fund-bei-hessein-essen-in-gefahr-id7746360.html>.
- Der Spiegel (1986) Bis 2085 – Giftfunde im Altöl haben die Recycling-Branche ins Ziellicht gebracht, Der Spiegel 4/1986, 20.01.1986. <http://www.spiegel.de/spiegel/print/d-13517018.html>.
- Der Spiegel (1988) Achtlos weggekippt. Hochgiftiges Altöl wird oft auf dunklen Wegen beseitigt – Experten warnen vor einer neuen Umweltkatastrophe. Der Spiegel 3/1988, 18.01.1988. <http://www.spiegel.de/spiegel/print/d-13527077.html>.
- Der Spiegel (2015a) Gift bleibt Gift. Der Kohlekonzern RAG leitet verseuchtes Grubenwasser in die Flüsse. Der Spiegel 7/2015, 11.02.2015.
- Der Spiegel (2015b) Geplante Bergwerksflutung: Tausende Tonnen Schmieröl bedrohen Saar und Ruhr. Der Spiegel 3/2015, 11.01.2015. <http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/rag-will-bergwerke-fluten-umweltgefahr-an-saar-und-ruhr-a-1012198.html>.
- Detzel A, Patyk A, Fehrenbach H, Franke 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.
- De Voogt P, Brinkmann U (1989) Production, properties and usage of chlorinated biphenyls. In: Kimbrough, R.D et al. [Hg]: Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. Amsterdam, Netherland, 3-45.
- De Vries J (2002) Monitoring dioxine-gehalte in eieren afkomstig van biologische legbedrijven. Rapport Keuringsdienst van Waren OT O105A.
- Der Rat der Europäischen Gemeinschaft (1975) Richtlinie des Rates vom 16. Juni 1975 (75/439/EWG).
- Deutsche Bundesstiftung Umwelt (1994) Maßnahmenprogramm einer umweltgerechten Folgenutzung des ehemaligen Truppenübungsplatzes „Glücksburger Heide“ im Landkreis Jessen Sachsen-Anhalt. Projektkennblatt.
- Deutscher Bundestag (1984) Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage des Abgeordneten Drabiniok und der Fraktion der GRÜNEN – Verwendung von Chlorkohlenwasserstoffen im Untertagebau. Drucksache 10/2414. 23.11.1984.
- Deutscher Bundestag (1989) Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Frau Teubner, Frau Flinner, Frau Garbe, Kreuzeder und der Fraktion DIE GRÜNEN. Drucksache 11/4276 –Drucksache 11/4352; 14.04.1989.
- Die Zeit (1988) Noch nie gefüttert - schon belastet. Die Zeit; Ausgabe 34, 19.08.1988.
- 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, 2344-2348.
- Djuchin K (2013) Persönliche Kommunikation mit Roland Weber, 09.08.2013.
- Dohmeier H-J, Janson E (1983) Vom Töten von Fliegen und Menschen. Rowolth Taschenbuch Verlag GmbH, Reinbek, Germany.
- Düngemittelverordnung (2012) Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV) vom 05.12.2012 (BGBl. I S. 2482).
- Ebert J, Bahadir M (2003) Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress. Environ Int. 29, 711-716.

- Ebi KL, Menne B (eds) (2006) Climate change and adaptation strategies for human health, vol 2. (Springer) Steinkopf Verlag, Darmstadt.
- EFSA (European Food Safety Authority) (2011) Panel on Contaminants in the Food Chain (Contam); Scientific Opinion on the risk to public health related to the presence of high levels of dioxins and dioxin-like PCBs in liver from sheep and deer. EFSA Journal 2011; 9(7): 2297.
- Eichbaum K, Brinkmann M, Buchinger S, Hecker M, Engwall M, van Bavel B, Reifferscheid G, Hollert H (2013) The dioRAMA project: assessment of dioxin-like activity in sediments and fish (*Rutilus rutilus*) in support of the ecotoxicological characterization of sediments. Journal of Soils and Sediments 13, 770-774.
- Eljarrat E, Caixach J, Rivera J (1999) Decline in PCDD and PCDF levels in sewage sludges from Catalonia (Spain). Environ Sci Technol 33, 2493-2498.
- EMEP/EEA (2009) Atmospheric Emission Inventory Guidebook.
<http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009>
- Esposito V, Maffei A, Castellano G, Martinelli W, Conversano M, Assenato G (2010) Dioxin levels in grazing land and groundwater in the surrounding of a large industrial area in Taranto (Italy). Organohalogen Compounds 72, 736-739.
- Esposito V, Maffei A, Bruno D, Castellano G, Varvaglione B, Ficoceli S, Capoccia C, Spartera M, Giua R, Blonda M, Assenato G (2014) POPs Emission from a large sinter plant in Taranto (Italy) over a five-year period following enforcement of new legislation. Science of Total Environment, 491-492, 118-122.
- European Commission (2012) Final report of an audit carried out in Germany from 04 to 08 June 2012 in order to evaluate the monitoring and control of dioxins, furans, and PCBs in fish from the Baltic region. DG(SANCO) 2012-6528.
- European Commission, Health and Consumer Directorate General (2013) Summary report of the standing committee on the food chain and animal health held in Brussels on 17 April 2013. (Section Toxicological Safety of the Food chain).
- European Commission (2014) Final Report Summary - SYSTEQ (The development, validation and implementation of human systemic Toxic Equivalencies (TEQs) as biomarkers for dioxin-like compounds). Project reference: 226694.
- Europäische Kommission (2006a) Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 DER KOMMISSION vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:DE:PDF>
- Europäische Kommission (2006b) Empfehlung der Kommission vom 6. Februar 2006 zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln (2006/88/EG),
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:042:0026:0028:DE:PDF>
- Europäische Kommission (2006c) Richtlinie 2006/13/EG der Kommission vom 3. Februar 2006 zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über unerwünschte Stoffe in Futtermitteln in Bezug auf Dioxine und dioxinähnliche PCB.
- Europäische Kommission (2007) Richtlinie 2007/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2007 über die Bewertung und das Management von Hochwasserrisiken.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:288:0027:0034:de:PDF>

- Europäische Kommission (2008) Verordnung (EG) Nr. 565/2008 der Kommission vom 18. Juni 2008 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln hinsichtlich der Festsetzung eines Höchstgehalts für Dioxine und PCB in Fischleber
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:160:0020:0021:DE:PDF>.
- Europäische Kommission (2011a) Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 der Europäischen Kommission vom 2. Dezember 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln (Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 320 vom 3. Dezember 2011)
- Europäische Kommission (2011b) Empfehlung der Europäischen Kommission vom 23. August 2011 zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und in Lebensmitteln (2011/516/EU; Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 218 vom 24. August 2011, Seite 23 bis 25 und Berichtigung Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 277 vom 22. Oktober 2011.
- Europäische Kommission (2012) Verordnung (EU) Nr. 277/2012 der Kommission vom 28. März 2012 zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Höchstgehalte und Aktionsgrenzwerte für Dioxine und polychlorierte Biphenyle.
- Europäische Kommission (2013a) Verordnung (EU) Nr. 1067/2013 der Kommission vom 30. Oktober 2013 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Leber von an Land lebenden Tieren.
- Europäische Kommission (2013b) Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12.08.2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. ABl. L 226 vom 24.08.2013.
- Europäischer Rat (1996) Richtlinie 96/59/EG des Rates vom 16. September 1996 über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT) (ABl. L 243 vom 24.9.1996, S. 31)
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1996L0059:20090807:DE:PDF>.
- Evers EHG, Laane RWPM, Groenefeld GJJ (1996) Levels, temporal trends and risks of dioxins and related compounds in the Dutch aquatic environment. *Organohalogen Compounds* 28, 117 – 122.
- FAO (1988) Definition of aquaculture, Seventh Session of the IPFC Working Party of Experts on Aquaculture, IPFC/WPA/WPZ, p.1-3, RAPA/FAO, Bangkok.
- FAO (2012) World Review of fisheries and aquaculture.
<http://www.fao.org/docrep/016/i2727e/i2727e01.pdf>.
- Fattore E, Benfenati E, Mariani G, Fanelli R (1997) Patterns and sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments from the Venice Lagoon, Italy. *Environ Sci Technol* 31, 1777–1784.
- Fedrizzi G (2011) Nuove frontiere nella ricerca di contaminanti ambientali. Casi studio di contaminazione da diossine. Brescia 18. Novembre 2011.
- Feil VJ, Huwe JK, Zaylskie RG, Davison KL, Anderson VL, Marchello M, Tiernan TO (2000) Chlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran concentrations in beef animals from a feeding study', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 6163–6173.
- Fernández J, Arjol MA, Cacho C. (2013) POP-contaminated sites from HCH production in Sabinánigo, Spain. *Environ Sci Pollut Res Int.* 20, 1937-1950.
- Feyen, L., Dankers R, Bódis K, Salamon P, Barredo JI (2012) Fluvial flood risk in Europe in present and future climates. *Climatic Change* 112, 47 - 62.

- FGSV (2000) Begriffsbestimmungen – Teil: Verkehrsplanung, Straßenentwurf und Straßenbetrieb (Ausgabe 2000). Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln.
- Fiedler H, Hutzinger O, Welsch-Pausch K, Schmiedinger A (2000) Evaluation of the Occurrence of PCDD/F and POPs in Wastes and Their Potential to Enter the Foodchain. Study on behalf of the European Commission, DG Environment, 30. September 2000.
- Fiedler H (2001) Global and local disposition of PCB. In: PCBs - recent advances in the environmental toxicology and health effects. University Press of Kentucky, Kentucky, pp 11–15.
- Fiedler H (2007) National PCDD/PCDF release inventories under the Stockholm Convention on persistent organic pollutants. Chemosphere 67, 96–108.
- Fiedler H, Kari FG, Hutzinger O (1989) Stoffverhalten von PCBs unter spezieller Berücksichtigung der Deponie Teningen. Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth.
- Fisch-Informationszentrum e. V. (2012) Fischwirtschaft – Daten und Fakten 2012. http://www.fischinfo.de/pdf/Daten_und_Fakten_2012.pdf.
- Focus (2010) Studie: Bergbau-Chemikalien belasten Saar-Fische. Focus online 10.08.2010.
- Foodwatch (2008) EU erlaubt noch mehr Dioxin im Fisch. 21.04.2008. <http://www.foodwatch.org/de/informieren/dioxine-und-pcb/aktuelle-nachrichten/eu-erlaubt-noch-mehr-dioxin-im-fisch/>.
- Förstner U (2008) Kapitel 6 „Maßnahmen“, S. 237-331 in Heise S et al. „Bewertung von Risiken durch feststoffgebundene Schadstoffe im Elbeeinzugsgebiet“, im Auftrag von Hamburg Port Authority, Hamburg, Mai 2008.
- Förstner U, Salomons W (2010) Sediment research, management and policy. A decade of JSS. J Soils Sediments 10, 1440–1452. <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs11368-010-0310-7.pdf>.
- Förstner U (2011) Was ist aus der Dioxin-Altlast im Spittelwasser geworden? Dokumentation Hamburg Februar 2011.
- Forster M (2000) Farbenspiel—ein Jahrhundert Umweltnutzung durch die Basler chemische Industrie. Chronos-Verlag, Zürich, Schweiz.
- Forster M (2005) Dioxine und Dioxin-ähnliche Substanzen in den Chemiemülldeponien der Basler chemischen Industrie. Im Auftrag von Greenpeace Schweiz.
- Forster M (2006) Dioxin and dioxin-like compounds in chemical landfills of the Basel chemical industry. Organohalogen Compd 68, 886 – 889.
- Forster M (2010) Falsches Spiel. Chronos-Verlag, Zürich, Schweiz.
- Fraunhofer IME (2012) Umweltprobenbank des Bundes - Auswertung der Analysen von Schwebstoffproben aus den Jahren 2005 bis 2009.
- Friege H, Klos H (1990) Historical development of sediment contamination in an industrialized area—I PCDDs and PCDFs in river sediments. Organohalogen Compd 1, 521–525.
- Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Gesundheit und Verbraucherschutz, 2011 (S.34).
- Friedrich H, Fragemann H.-J, Barkowski D, Günther P, Machtolf M, Raecke F (2005) Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen – Teil E: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen –Bewertung und Ableitung von Anforderungen an die landwirtschaftliche Verwertung. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW, Düsseldorf [Hrsg.]

- Fries GF (1995) Transport of organic environmental contaminants to animal products. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 141, 71-109.
- Fries GF, Feil VJ, Zaylskie RG, Bialek KM, Rice CP (2002) Treated wood in livestock facilities: relationship among residues of pentachlorophenol, dioxins, and furans in wood and beef. *Environmental Pollution*, 116, 301-307.
- Gara S, Schrimpf S (2008) *Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie. Monographien Band 92 M-092 Wien, 1998.*
- Gasic B, Moeckel C, MacLeod M, Brunner J, Scheringer M, Jones KC Hungerbühler K (2009) Measuring and Modeling Short-Term Variability of PCBs in Air and Characterization of Urban Source Strength in Zurich, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (3), 769-776.
- Gebhardt P (2012) Umfeld von Schredderanlage hoch mit PCB belastet. Oekoinstitut; Rundbrief der Koordinationsstelle Genehmigungsverfahren, 01/2012 ISSN 0949-8192
- G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH (2012) Bestandsaufnahme belasteter Altsedimente in ausgewählten Gewässern Sachsen-Anhalts. Phase II. Sedimentbeprobung und Sedimentuntersuchungen. Halle, 30.11.2012; 252 S.
- Giese (2012) Vorstellung Projekte organische Stoffe Boden der UBA Fachabteilung 2. Kick-Off Treffen UBA 08.11.2012.
- Giesy JP, Kannan K (1998) Dioxin-Like and Non-Dioxin-Like Toxic Effects of Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Implications For Risk Assessment. *Critical Reviews in Toxicology*, 28, 511-569.
- Glauser J, Schlag S, Funada C (2009) Hydrochloric Acid, CEH Marketing Research Report, SRI Consulting, Zurich, Switzerland.
- Glutz von Blotzheim UN, Bauer KM (1994) *Handbuch der Vögel Mitteleuropas, Band 5, Galliformes – Gruiformes. Aula-Verlag, Wiesbaden, 2. Auflage 1994: S. 322-370, ISBN 3-923527-00-4.*
- Goldman LR, Harnly M, Flattery J, Patterson DG Jr, Needham LL (2000) Serum PCDDs and PCDFs among people eating contaminated home-produced eggs and beef. *Environmental Health Perspectives*, 108, 13-19.
- Götz R, Steiner B, Friesel P, Roth K, Walkow F, Maa V, Reincke H, Stachel B (1998) Dioxin (PCDD/F) in the river Elbe—investigation of their origin by multivariate statistical methods. *Chemosphere* 37, 1987-2002.
- Götz R, Lauer R (2003) Analysis of Sources of Dioxin Contamination in Sediments and Soils Using Multivariate Statistical Methods and Neural Networks. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5559-5565.
- Götz R, Bauer O-H, Friesel P, Herrmann T, Jantzen E, Kutzke M, Lauer R, Paepke O, Roch K, Rohweder U, Schwartz R, Sievers S, Stachel B (2007) Vertical profile of PCDD/Fs, dioxin-like PCBs, other PCBs, PAHs, chlorobenzenes, DDX, HCHs, organotin compounds and chlorinated ethers in dated sediment/soil cores from flood-plains of the river Elbe, Germany. *Chemosphere* 67, 592-603.
- Götz R, Sokollek V, Weber R (2013) The Dioxin/POPs legacy of pesticide production in Hamburg: Part 2: Waste deposits and remediation of Georgswerder landfill. *Env Sci Pollut Res.* 20, 1925-1936.
- Goovaerts P, Trinh HT, Demond AH, Towey T, Chang SC, Gwinn D, Hong B, Franzblau A, Garabrant D, Gillespie BW, Lepkowski J, Adriaens P. (2008) Geostatistical modeling of the spatial distribution of soil dioxin in the vicinity of an incinerator. 2. Verification and calibration study. *Environ Sci Technol.* 42, 3655-3661.

- Goßler K, Höhle T (1991) Schlussbericht zum Forschungsvorhaben „Recherche über das Vorkommen von polychlorierten Biphenylen in Baumaterialien, T 2372, Landesgewerbeanstalt Bayern, Nürnberg, 1991.
- Goßler K, Höhle T (1992) Schlussbericht zum Forschungsvorhaben „Quantifizierung der Ausgasung von polychlorierten Biphenylen aus Fugendichtmassen“, T 2454, Landesgewerbeanstalt Bayern, Nürnberg, 1992.
- Grathwohl P (2013) Persönliche Kommunikation mit Roland Weber. 03.12.2013.
- Grochowalski A (2009) Report for the 4th UNEP Dioxin Toolkit Expert Meeting, 1-3 December 2009, Geneva Switzerland.
- Grochowalski A (2010) Catalytic Dioxin Formation in Coal Power Plants and Fireplaces in Poland. Vortrag International Conference on Pure and Applied Chemistry, July 2010, Mauritius.
- Grossman E (2013) Nonlegacy PCBs: Pigment Manufacturing By-Products Get a Second Look, Environ. Health Perspect. 121, A86-93.
- Gude K (2008) Untersuchungen zur Minimierung von Risiken für die Lebensmittelsicherheit bei Nutzung dioxinbelasteter Grünlandflächen für die Rind- und Schaffleischproduktion; Dissertation, Tierärztliche Hochschule Hannover.
- Gude K, Taube V, Bruns-Weller E, Severin K, Schulz AJ, Kamphues J (2008) Dioxine und dl-PCB als Futtermittelkontaminanten und ihre Bedeutung für die Lebensmittelsicherheit. Übers. Tierernährg 36, 93 – 144.
- Guerzoni S, Rossini P, Sarretta A, Raccanelli S, Ferrari G, Molinaroli E (2007) POPs in the Lagoon of Venice: budgets and pathways. Chemosphere 67, 1776–1785.
- 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.
- Hagenmaier H, Brunner H, Haag R, Berchtold A (1986) PCDDs and PCDFs in sewage sludge, river and lake sediments from south west Germany. Chemosphere 15, 1421-1428.
- Hagenmaier H, Brunner H (1987) Isomerspecific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels Chemosphere 16, 1759-1764.
- Hagenmaier H. (1988) Untersuchungen der Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen, polychlorierten Dibenzofuranen und ausgewählten Chlorkohlenwasserstoffen in Klärschlämmen. Universität Tübingen, Februar 1988. Bericht für das UBA, Bericht No. 103 03 305.
- Hagenmaier H, She J, Lindig C (1992) Persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in contaminated soil at Maulach and Rastatt in southwest Germany. Chemosphere 25, 1449–1456.
- Hagenmaier H, Lindig C, She J (1994) Correlation of environmental occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans with possible sources. Chemosphere 29, 2163-2174.
- Hagenmaier H, Walczok M (1996) Time Trends in Levels, Patterns and Profiles for PCDD/PCDF in Sediment Cores of Lake Constance. Organohalogen Compounds 28, 101-104.
- Hamburg Port Authority (2014) Umgang mit Baggertgut aus dem Hamburger Hafen. Teilbericht Verbringung von Baggertgut zur Tonne E3 Nachsorgephase. 30. September 2013/rev. Juni 2014.

- Hanari NKK, Miyake Y, Okazawa T, Kodavanti PRS, Aldous KM, Yamashita N. (2006) Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-p-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures. *Environmental Science Technology* 40:4400–4405.
- Harbott K (2006) History until 1945. In: Friedrich HE, Mordike BL (Eds) *Magnesium Technology – metallurgy, design data, applications*. 685 p. Springer, Berlin-Heidelberg-New York
- Harnly ME, Petreas MX, Flattery J, Goldman LR (2000) Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran contaminate on in soil and home-produced chicken eggs near pentachlorophenol sources. *Environmental Science and Technology* 34, 1143-1149.
- Hartmann S, Schmid G, Wieprecht S (2013) Ermittlung des Remobilisierungspotentials belasteter Altsedimente in ausgewählten Gewässern Sachsen-Anhalts. Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung (IWS). Lehrstuhl für Wasserbau und Wassermengenwirtschaft der Universität Stuttgart, im Auftrag von: Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt; Stuttgart, den 11.06.2013; 153 S.
- Hartmann F (2014) Persönliche Mitteilung an Roland Weber (13.02.2014).
- Havemann R (1980) Das wirtschaftliche Erfordernis einer Produktflexibilität in der Zweitraffinatindustrie. Zweiter Europäischer Gebrauchtöl-Recycling Kongress Paris, September 30 - October 2, 1980.
- Hayward DG, Nortrup D, Gardner A, Clower M Jr. (1999) Elevated TCDD in chicken eggs and farm-raised catfish fed a diet with ball clay from a Southern United States mine. *Environ Res.* 81, 248-256.
- Heeb NV, Zennegg M, Gujer E, Honegger P, Zeyer K, Gfeller U, Wichser A, Kohler M, Schmid P, Emmenegger L, Ulrich A, Wenger D, Petermann JL, Czerwinski J, Mosimann T, Kasper M, Mayer A. (2007) Secondary effects of catalytic diesel particulate filters: copper-induced formation of PCDD/Fs. *Environ Sci Technol.* 41, 5789-5794.
- Heeb NV, Zennegg M, Haag R, Wichser A, Schmid P, Seiler C, Ulrich A, Honegger P, Zeyer K, Emmenegger L, Bonsack P, Zimmerli Y, Czerwinski J, Kasper M, Mayer A. (2013) PCDD/F formation in an iron/potassium-catalyzed diesel particle filter. *Environ Sci Technol.* 47, 6510-6517.
- Heininger P (2013) Sedimentmanagementkonzept der FGG Elbe - Vorschläge für eine gute Sedimentmanagementpraxis im Elbegebiet zur Erreichung überregionaler Handlungsziele. Gemeinsamer Bericht der Bundesländer der Flussgebietsgemeinschaft Elbe. Ad hoc – Arbeitsgruppe Schadstoffe/Sedimentmanagement: (BfG Koblenz; Leitung). FGG Elbe, Magdeburg, 25.11.2013.
- Heinisch E, Kettrup A, Bergheim W, Holoubek I, Wenzel S (2003) PCB in aquatic ecosystems of the river Elbe and Berlin waters – source oriented monitoring. *Fresenius Environ Bull* 12, 103-110.
- Heinisch E, Kettrup A, Bergheim W, Wenzel S (2004) Persistent chlorinated hydrocarbons, source-oriented monitoring in aquatic media. 1. Methods of data processing and evaluation. *Fresenius Environ Bull* 15(3), 148-169.
- Heinisch E, Kettrup A, Bergheim W, Martens D, Wenzel S (2006a) Persistent chlorinated hydrocarbons, source-oriented monitoring in aquatic media. 4. The chlorobenzenes. *Fresenius Environ Bull* 15, 148–169
- Heinisch E, Kettrup A, Bergheim W, Martens D, Wenzel S (2006b) Persistent chlorinated hydrocarbons, source-oriented monitoring in aquatic media. 5. The Polychlorinated Biphenyls (PCBs). *Fresenius Environ Bull* 15, 1344-1362.
- Heinisch E, Kettrup A, Bergheim W, Wenzel S (2007) Persistent chlorinated hydrocarbons, source-oriented monitoring in aquatic media. 6. Strikingly high contaminated sites. *Fresenius Environ Bull* 16, 1248–1273.

- Heinisch E (2012) Persönliche Mitteilung an Roland Weber, 20.11.2012.
- Heise S, Krüger F, Förstner U, Baborowski M, Götz R, Stachel S (2008) Bewertung der Risiken durch feststoffgebundene Schadstoffe im Elbeinzugsgebiet. Im Auftrag von Flussgebietsgemeinschaft Elbe und Hamburg Port Authority, Mai 2008.
http://www.tideelbe.de/files/elbestudie_ii_mai_2008_klein.pdf.
- Heise S (2013) Durchführung einer Sondierungsuntersuchung zum Risiko durch eine Schadstoffremobilisierung aus Seitenstrukturen der Elbe. HAW-Hamburg, TuTech Innovation GmbH. Hamburg. Erstellt im Auftrag der Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt, Amt für Umweltschutz, Projekt ELSA der Freien und Hansestadt Hamburg. Downloadbar unter: <http://www.elsa-elbe.de/dokumente.html>.
- Hembrock-Heger A (2011) Dioxine und PCB in Böden, Pflanzen, Futter- und Lebensmitteln in Überschwemmungsgebieten in NRW. UBA Fachgespräch Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und PCB; 13./14. Oktober 2011, Berlin.
- Hembrock-Heger A, Leisner J, Hartmann F (2013) PCB in Böden, Pflanzen und Rindfleisch aus Weidehaltung – Untersuchungen in Nordrhein-Westfalen. Vortrag UBA-Fachgespräch „Belastung von Rindfleisch mit PCB aus extensiver Haltung“ 5. Februar 2013, BMU, Bonn.
- Hennecke D, Becker L, Düring R-A (2011) Expositions Betrachtung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB – Literaturstudie im Auftrag des Umweltbundesamtes, UFOPLAN FKZ 3709 72 228, 2010.
- Heres L, Hoogenboom R, Herbes R, Traag W, Urlings B. (2010) Tracing and analytical results of the dioxin contamination incident in 2008 originating from the Republic of Ireland. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess. 27, 1733-1744.
- Herrick RF, McClean MD, Meeker JD, Baxter LK, Weymouth GA (2004) An Unrecognized Source of PCB Contamination in Schools and Other Buildings, Environmental Health Perspectives 112, 1051-1053.
- Herrick RF, Lefkowitz DJ, Weymouth GA (2007) Soil Contamination from PCB-Containing Buildings Environ Health Perspect. 115, 173-175.
- Herrick RF (2010) PCBs in schools – Persistent chemicals persistent problems New Solutions Vol. 20, 115-126, 2010.
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2012) Gutachten über die Bodenbelastungen mit anorganischen und organischen Schadstoffen sowie Künstlichen Mineralfasern in der Umgebung der Firma Woolrec in Braunfels-Tiefenbach, Lahn-Dill-Kreis. 6.11.2012.
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2013) Gutachten über die Bodenbelastungen mit anorganischen und organischen Schadstoffen sowie Künstlichen Mineralfasern in der Umgebung der Firma Woolrec in Braunfels-Tiefenbach, Lahn-Dill-Kreis, Nachuntersuchungen. 27.03.2013.
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2014) Persistente organische Schadstoffe in landwirtschaftlich genutzten Böden Hessens. Umwelt und Geologie Böden und Bodenschutz in Hessen, Heft 11.
- Hiester E, Bruckmann P, Hembrock-Heger A, Gerlach A, Magdt S, Porta M, Ristow H, Wasin M (2004) Dioxin-like PCB in the environment – impacts of the new WHO-TEFs on assessment thresholds. Organohalogen Compounds 66, 3343-3349.
- Hiester E, Klees M, Radermacher L (2011) Umweltbelastung durch polychlorierte Biphenyle (PCB) in Nordrhein Westfalen Recycling von PCB-belasteten Transformatoren, Elektro- und Elektronikgeräten. Manuskript zum UBA Fachgespräch “Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und PCB“ 13/14. 10.2011.

- Hillebrand G, Claus E (2013) Untersuchung belasteter Sedimente in Bühnenfeldern der Elbe und Staustufen der Saale. Abschlussworkshop. http://www.elsa-elbe.de/assets/download/abschlussworkshop_12_2013/5_Hillebrand_Elbebuhnenfelder_Saalestaufen_2.pdf.
- Hillejan U, Schaaffhausen Von N J (1990) Herkunft und Verbleib PCB-haltiger Rückstände, BSM Gesellschaft für Betriebsberatung mbH. FuE-Vorhaben 103 02 119, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Düsseldorf.
- Hoffmann D (2013) Wie viel Wild wird in Jägerfamilien verzehrt? Auswertung einer Fragebogenerhebung des DJV. Vortrag „Alle(s) Wild“-Symposium des Bundesinstitutes für Risikobewertung, Berlin 18. – 19. März 2013.
- Hollert H, Braunbeck T unter Mitarbeit von: Kemink B, Ulrich M, Garke V, Glaß B, Leist B, Dunne L, Johannsen H, Schulze M, Terytze K (2001) Ökotoxikologische Bewertung von Rheinsedimenten und Schwebstoffen in Überflutungsgebieten, Bericht an die Stadtwerke Karlsruhe.
- Hollert, H., Haag, I., Dürr, M., Wetterauer, B., Holtey-Weber, R., Kern, U., Westrich, B., Färber, H., Erdinger L, Braunbeck T, (2003) Untersuchungen zum ökotoxikologischen Schädigungspotenzial und Erosionsrisiko von kontaminierten Sedimenten in staugeregelten Flüssen. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 15, 5-12.
- Hollert H, Duerr M, Haag I, Wölz J, Hilscherova K, Blaha L, Gerbersdorf S (2007) Influence of hydrodynamics on sediment ecotoxicity. In: Förstner, U & Westrich, B (Eds): Sediment Dynamics and Pollutant Mobility in Rivers - Interdisciplinary Approach. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 401-416.
- Hollert H, Ernst M, Seiler TB, Wolz J, Braunbeck T, Kosmehl T, Keiter S, Grund S, Ahlf W, Erdinger L, Dürr M (2009) Strategien zur Sedimentbewertung - ein Überblick. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 21, 160-176.
- Holmes SJ, Jones KC, Miller CE (1995) PCDD/F Contamination of the Environment at Bolsover, U.K. Organohalogen Compounds 24, 373-377.
- Holmes SJ, Green N, Lohmann R, Jones KC (1998) Concentrations of PCDD/Fs in soil around a point source. Organohalogen Compounds 39, 257-260.
- Holt E, Weber R, Stevenson G, Gaus C (2010) Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs) Impurities in Pesticides: A Neglected Source of Contemporary Relevance. Environ. Sci. Technol 44, 5409-5415.
- Holt E, Weber R, Stevenson G, Gaus C (2012) Formation of dioxins during exposure of pesticide formulations to sunlight. Chemosphere 88, 364-370.
- Hölzle I (2010) Vom Deponierückbau bis zum landfill mining – eine Synthese internationaler Untersuchungen. ÖWAW, 7-8/2010, 155-161.
- Hoogenboom LA, Kan CA, Zeilmaker MJ, Van Eijkeren J, Traag WA. (2006) Carry-over of dioxins and PCBs from feed and soil to eggs at low contamination levels - influence of mycotoxin binders on the carry-over from feed to eggs. Food Addit Contam. 23, 518-527.
- Hoogenboom LA, Van Eijkeren JC, Zeilmaker MJ, Mengelers MJ, Herbes R, Immerzeel J, Traag WA (2007) A novel source for dioxins present in recycled fat from gelatin production. Chemosphere 68, 814-823.
- Hoogenboom LR (2012) Animal feed contamination by dioxins, polychlorinated biphenyls (PCBs) and brominated flame retardants. In: Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition Number 215, pp 131-182, Editor Fink-Gremmels, J. ISBN 978-1-84569-725-9 Woodhead Publishing

- Hoogenboom L, Hoffer S, Mennen M, Morgenstern P, Traag W (2012) Dioxins formed during fires, a threat to the food chain? Vortrag auf der 32nd International Symposium on Halogenated Organic Pollutants, 26-31. August 2012, Cairns/Australia.
- Hoogenboom L (2013) Carry-over of PCBs to cows and chickens - knowns and unknowns. Vortrag UBA Fachgespräch „Belastung von Rindfleisch mit PCB aus extensiver Haltung“ 5. Februar 2013, BMU, Bonn.
- Hoogenboom LAP, Kotterman MJJ, Hoek-van Nieuwenhuizen M, Lee MK van, Leeuwen SPJ van (2013) Dioxins and PCBs in Chinese Mitten Cabs from Dutch rivers and lakes. *Organohalogen Compounds* 75, 1043-1046.
- Hoogenboom R, ten Dam G, Immerzeel J and Traag W (2014) Building related sources of PCBs in eggs from free range hens. Short paper International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 31. August to 5. September 2014, Madrid, Spain.
- Hoogenboom RLAP, Stark L-M, Spolders M, Zeilmaker MJ, Traag WA, ten Dam G, Schafft HA (2015) Accumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in livers of young sheep. *Chemosphere* 122, 137-144.
- Horii Y, Ohtsuka N, Minomo K, Nojiri K, Kannan K, Lam PK, Yamashita N. (2011) Distribution, characteristics, and worldwide inventory of dioxins in kaolin ball clays. *Environ Sci Technol.* 45, 7517-7524.
- HPC (2012) Hydraulische Abstomsicherung auf dem Gelände der Technologiepark Teningen GmbH. Sachstand zur Besprechung beim LRA Emmendingen, 24.02.2012.
- Hu D, Hornbuckle KC (2010) Inadvertent Polychlorinated Biphenyls in Commercial Paint Pigments. *Environ Sci Technol.* 4(8), 2822-2827.
- Huang J, Gao J, Yu G, Yamazaki N, Deng S, Wang B, Weber R (2014a) Unintentional formed PCDDs, PCDFs, and DL-PCBs as impurities in Chinese pentachloronitrobenzene products. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2014 Aug 30. DOI 10.1007/s11356-014-3507-2.
- Huang J, Yu G, Yamauchi M, Matsumura T, Yamazaki N, Weber R (2014b) Congener-specific analysis of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the major Chinese technical PCB formulation from a stored Chinese electrical capacitor. *Environ Sci Pollut Res Int.* DOI 10.1007/s11356-014-3677-y.
- Hutzinger O, Choudhry GG, Chittim BG, Johnston LE. (1985) Formation of polychlorinated dibenzofurans and dioxins during combustion, electrical equipment fires and PCB incineration. *Environ Health Perspect.* 60, 3-9.
- Huwe JK, Davison K, Feil VJ, Larsen G, Lorentzen M, Zaylskie R, Tiernan TO (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.
- HVVG Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (2005) Innenraumarbeitsplätze – Vorgehensempfehlung für die Ermittlungen zum Arbeitsumfeld.
- IKMS Internationale Kommission zum Schutz der Mosel und der Saar (2005) Internationales Messprogramm „PCB und verwandte Stoffe an Schwebstoffen und in Fischen in Mosel und Saar 2004“; PLEN 8/2005.
- Isosaari P, Kohonen T, Kiviranta H, Tuomisto J, Vartiainen T (2000) Assessment of levels, distribution, and risks of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the vicinity of a vinyl chloride monomer production plant. *Environ Sci Technol* 34, 2684-2689.

- Jacobs P, Krautter N, Diesner K (2013) Frachtreduzierung Spittelwasser – Abschlussbericht. Im Auftrag der Landesanstalt f. Altlastenfreistellung des Landes Sachsen-Anhalt.
- Jamshidi A, Hunter S, Hazrati S, Harrad S (2007) Concentrations and chiral signatures of polychlorinated biphenyls in outdoor and indoor air and soil in a major U.K. conurbation. *Environ Sci Technol.* 2007 41, 2153-2158.
- Japanese Ministry of Economy, Trade and Industry (METI) (2013) Organische Pigmente mit einem unbeabsichtigt gebildeten PCB-Gehalt von mehr als 50 ppm (in japanischer Sprache).
- Jartun (2008) Active sources and dispersion mechanisms of pollutants, especially polychlorinated biphenyls (PCBs), in the urban environment. PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, September 2008.
- Jartun M, Ottesen RT, Steinnes E, Volden T (2009) Painted surfaces – Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment. *Environmental Pollution* 157, 295–302.
- Jennings P, Halloran PA (1990) Assessment of potential risks to the general population from exposure to dioxins and furans as a result of use and disposal of pulp and paper mill sludge. *Organohalogen Compounds* 3, 247-250.
- Jobst H, Aldag R (2000) Dioxine in Lagerstätten-Tonen. *UWFZ - Z. Umweltchem. Ökotox.* 12 2 – 4.
- Jongman B, Ward PJ, Aerts JCJH (2012) Global exposure to river and coastal flooding: Long term trends and changes. *Global Environmental Change* 22, 823 – 835.
- Jud M (2013) Untersuchungsergebnisse zum Gehalt von PCB in Rindfleisch aus der Dioxindatenbank des Bundes und der Länder. Vortrag UBA-Fachgespräch „Belastung von Rindfleisch mit PCB aus extensiver Haltung“ 5. Februar 2013, BMU, Bonn.
- Jud M (2014) Persönliche Kommunikation mit Weber R (02.01.2014).
- Jurjanz S (2011) 2 Beispielstudien des Transfers von organischen Schadstoffen. UBA Fachgespräch Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und PCB; 13./14. Oktober 2011, Berlin.
- Kajiwara N, Noma Y, Takigami H (2008) Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight. *Environmental Science Technology* 42, 4404–4409.
- Kajiwara N, Desborough J, Harrad S, Takigami H (2013) Photolysis of brominated flame retardants in textiles exposed to natural sunlight. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 15, 653-660.
- Kamphues J, Schulz AJ (2006) Dioxine: Wirtschaftseigenes Risikomanagement – Möglichkeiten und Grenzen. *Dtsch. Tierärztl. Wschr.* 113, 298-303.
- Kamphues J, Schulz AJ, Gude K, Bruns-Weller E, Severin K, Appuhn H, Taube V (2011) Investigations concerning the use of dioxin exposed grassland along rivers by food producing ruminants with special regard to food safety. *Organohalogen Compounds* 73, 2040-2041.
- Kamphues J, Ungemach L, Bruns-Weller E, et al. (2013) Konzepte zur Nutzung von belastetem Grünland – aktuelle Erfahrungen mit dl-PCB. Fachgespräch „Eintragspfade von PCB in Rindfleisch“, Bonn, 5.02.2013
- Kamphues J (2014) Persönliche Kommunikation mit R. Weber. 20.05.2014.

- Karl H, Blüthgen A, Ruoff U (2000) Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane in Fisch und Fischerzeugnissen. Teil B: Bewertung der Belastung unter Einbeziehung der WHO-Toxizitätsäquivalente und kongenerspezifische Betrachtung der Untersuchungsergebnisse. Teilbericht III eines Forschungsprojektes des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten zur Bestimmung der Dioxinkontamination der Lebensmittel in der Bundesrepublik Deutschland. Hamburg und Kiel.
- Karl H, Ruoff U (2007) Dioxins, dioxin-like PCBs and chloroorganic contaminants in herring, *Clupea harengus*, from different fishing grounds of the Baltic Sea. *Chemosphere*. 67, 890-895.
- Karl U, Haase M, Van der Kamp J (2010) Nationaler Durchführungsplan unter dem Stockholmer Abkommen zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs) – Aktualisierung 2010. FuE-Vorhaben 360 01053, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau-Roßlau, November 2010.
- Kasimir P, Claus E (2013) Bestandsaufnahme belasteter Altsedimente in der Saale. *Vom Wasser* 111, 145-146.
- Kerner I, Maissen T (1980) Die kalkulierte Verantwortungslosigkeit – Der Basler PCB- Skandal. Rowohlt Taschenbuch Verlag GmbH, Reinbek bei Hamburg.
- Kerst M, Waller U, Reifenhäuser W, Körner W (2004) Carry-over rates of dioxin-like PCB from grass to cows' milk. *Organohalogen Compounds* 66, 2412 – 2415.
- Ketterer S, Michel J, Holzwarth W (1993) Verhalten von polychlorierten Biphenylen (PCB) in der wasserungesättigten und wassergesättigten Bodenzone eines kontaminierten Standorts. *Ecoinforma* 2, 237-249.
- Kijlstra A, Traag WA, Hoogenboom LA. (2007) Effect of flock size on dioxin levels in eggs from chickens kept outside. *Poult Sci*. 2007 86(9):2042-2048.
- Kim KS, Hirai Y, Kato M, Urano K, Masunaga S (2004) Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor). *Chemosphere* 55, 539-553.
- Kim M, Kim DG, Choi SW, Guerrero P, Norambuena J, Chung GS. (2011) Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) from a refinery process for zinc oxide used in feed additives: a source of dioxin contamination in Chilean pork. *Chemosphere* 82, 1225-1229.
- Kjeller LO, Rappe C (1995) Time trends in levels, patterns and profiles for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in a sediment core from the Baltic Proper. *Environ Sci Technol* 29, 346-355.
- Knappe F, Möhler S, Ostermayer A, Lazar S, Kaufmann C (2008) Vergleichende Auswertung von Stoffeinträgen in Böden über verschiedene Eintragspfade. *Forschungsbericht* 203 74 275, UBA-FB 001168.
- Knechtenhofer L (2009), Schweiz, Ein Fünftel der Bäder ist mit PCB belastet, *Kommunalmagazin, Bauen und Bauten*, Nr. 2 2009. www.friedlipartner.ch/file/download/456/0902_KM_PCB.pdf.
- Knetsch G (2012) Auswahl und Bewertung von Daten aus Umweltbeobachtungsprogrammen zur Bilanzierung von Polychlorierten Biphenylen - Modelltheoretische Ansätze der Integration. Dissertation, FU Berlin.
- Knoop G (2012) Persönliche Kommunikation mit Roland Weber; 19.11.2012.
- Knoth W, Mann W, Meyer R, Nebhuth J, Elbehochwasser 2002 Polychlor-dibenzo-dioxine und -furane in Sedimenten von Tschechien bis zur Nordsee. Umweltbundesamt POP Labot Langen.
- Knoth W, Mann W, Meyer R, Nebhuth J, Schulze M, Stachel B (2003) Elbe flood August 2002 PCDD/F in sediments from Czechia to the North Sea. *Organohalogen Compounds* 62, 161-164.

- Knutzen J, Oehme M (1989) Polychlorinated dibenzofuran (PCDF) and dibenzo-p-dioxin (PCDD) levels in organisms and sediments from the Frierfjord, southern Norway. *Chemosphere* 19, 1897–1909.
- Kobayashi J, Ohizumi M, Sakai M, Fukumura K, Kajihara H, Miyajima T, Ito R, Takahashi (2001) Temporal trends of PCDDs/DFs in soil of paddy fields in Japan. *Organohalogen Compds* 51, 14-17.
- Kocan A, Petrik J, Jursa S, Chovancova J, Drobna B (2001) Environmental contamination with polychlorinated biphenyls in the area of their former manufacture in Slovakia. *Chemosphere*. 43, 595-600.
- Kocher B, Brose S, Siebertz I (2008) Schadstoffgehalte von Bankettmaterial. Bundesweite Datenauswertung. Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen. Verkehrstechnik Heft V 167.
- Kohler M, Zennegg M, Gerecke AC, Schmid P, Heeb N (2003) Increasing concentrations of Decabromodiphenyl ether (DecaBDE) in Swiss sewage sludge since 1993.
- Kohler M, Tremp J, Zennegg M, Seiler C, Minder-Kohler S, Beck M, Lienemann P, Wegmann M, Schmid P (2005) Joint Sealants: An Overlooked Diffuse Source of Polychlorinated Biphenyls in Buildings, *Environ. Sci. Technol.* 39, 1967-1973
- Kördel W, Herrchen M, Müller J, Kratz S (2007) Begrenzung von Schadstoffeinträgen bei Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft bei Düngung und Abfallverwertung. Berlin. FuE-Vorhaben 202 33 305, 202 74 271 im Auftrage des Umweltbundesamtes. UBA-Texte 30/07, Dessau.
- Körner W, Peichl L, Miehle P, Riedel H, Hangen E (2011) Dioxine und PCB in der terrestrischen Umwelt in Bayern. Vortrag, UBA Fachgespräch Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und PCB; 13./14. Oktober 2011, Berlin.
- Körner W (2014) Kurzinformation zu den Analyseergebnissen zur Ursachenaufklärung von PCB-belasteten Rindern 2010-2012.
- Korte F (Hrsg.) (1987) Lehrbuch der Ökologischen Chemie. 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, 1987; ISBN: 3-13-586702-1.
- Kroll L (2012) Untersuchungen von Fischen in Rhein, Mosel und Saar auf Dioxine und dl-PCB. Mainzer Arbeitstage 13. September 2012, Mainz.
- Krüger F, Scholz M, Baborowski M (2013) Sedimentrückhalt in den Elbauen. Fa. ELANA. Arendsee. Erstellt im Auftrag der Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt, Amt für Umweltschutz, Projekt ELSA der Freien und Hansestadt Hamburg. <http://www.elsa-elbe.de/assets/download/fachstudien/Fachstudie-Elbauen.pdf>.
- Kuch B, Schneider C, Metzger JW, Weber R (2005) Hexabromobenzene and Pentabromophenol in German Sewage Sludge – Indication of Significant Commercial Use. *Organohalogen Compd.* 67, 434-437.
- Kuhn E (2013) Treatment of unsorted construction and demolition waste – clarification of the state of the art and specification of a quota of recycling. ISWA BEACON 2nd International Conference on Final Sinks 16–18 May 2013 Espo/Helsinki, Finland.
- Kypke-Hutter K, Vogelgesang J, Malisch R, Binnemann P, Wetzlar H (1986) Aufklärung einer Kontamination von Neckarfischen mit Hexachlorbenzol, Octachlorstyrol und Pentachlorbenzol: Entstehung bei einem industriellen Prozeß. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 182, 464-470.

- LAGA (2003) Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20, Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen – Technische Regeln – 06.11.2003.
http://www.laga-online.de/servlet/is/23874/M20_Nov2003u1997.pdf?command=downloadContent&filename=M20_Nov2003u1997.pdf.
- Lahrssen-Wiederholt, M., Lange, N., Heinemeyer, G. (2012): Die Geburtsurkunde der Probe – Unerlässliche Informationen zur Bewertung von Daten. DLR Okt 12: 502-506.
- Lahl U (2005) In die Pfanne gehauen—die Altlasten aus der Hochzeit der Chlorchemie sind für die heutige Dioxinbelastung von Freilandeiern verantwortlich. Müllmagazin 1, 1–6.
- Lake JL, Pruell RJ, Osterman FA (1992) An examination of dechlorination processes and pathways in New Bedford Harbor sediments. Mar. Environ. Res. 33, 31-47.
- Lake IR, Foxall CD, Fernandes A, Lewis M, White O, Mortimer D, Dowding A, Rose M (2014) The effects of river flooding on dioxin and PCBs in beef. Sci Total Environ. 491-492, 184-191.
- LALLF (Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei) Mecklenburg-Vorpommern (2013) Dorschleberuntersuchungen LALLF – Prüfung Verkehrsverbot für Dorschleber aus der Ostsee. Ergänzende Informationen vom 06.02.2013.
http://lallf.de/fileadmin/media/PDF/rueck_kont/130208Dioxin_Zusammenf.pdf.
- LALLF (Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei) Mecklenburg-Vorpommern (2014a) Untersuchungsergebnisse Dioxine und dl-PCB in tierischen Lebensmittel aus Mecklenburg-Vorpommern 2011 bis 2013.
- LALLF (Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei) Mecklenburg-Vorpommern (2014b) Persönliche Information Helmar Tardel 28.04.2014.
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1997) Statusbericht Altlasten – 10 Jahre Altlastensanierung Baden-Württemberg. Karlsruhe, September 1997.
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (2001) Dioxinfall Crailsheim - Maulach. Bodenschutz 10, Karlsruhe 2001.
- Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (2010) PCB und Dioxine in Rindern aus Hessen 2008 / 2009. Stand: Januar 2010.
- Landesgewerbeanstalt Bayern (1987). PCB-Bilanz 1981-1984. Verbrauch und Verbleib von polychlorierten Biphenylen in der BRD.
- Landesregierung Nordrheinwestfalen (2012) Abschlussbericht der Landesregierung zu den Konsequenzen aus der PCB-Problematik im Bereich des Dortmunder Hafens. 30.04.2012.
- Landesumweltamt Brandenburg (2003) Gefährdungsabschätzung und Sanierung von ehemaligen Rieselfeldern unter Berücksichtigung der Anforderungen von BBodSchG/BBodSchV. Fachbeiträge des Landesumweltamtes, Heft 77.
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (2003) Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Oberböden Nordrhein-Westfalens – Auswertung aus dem Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastung (FIS StoBo).
- Landesuntersuchungsamt Rheinland Pfalz (2014) Amtliche Lebensmittelüberwachung; Untersuchung einer Probe Rindfleisch, Proben-Nummer H-4104/2013. 12.02.2014.
- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2010) Grünlandbewirtschaftung von Überschwemmungsflächen im Bereich der Elbtalniederung der Bundesländer Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Sachsen-Anhalt, Schleswig-Holstein. Oldenburg, Stand: Februar 2010.

- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2011) Bewirtschaftung von schadstoffbelasteten Standorten in Niedersachsen. Information.: Spezialberatung schadstoffbelastete Flächen Oldenburg, August 2011.
- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2013) PCB und Dioxine in Eiern - Haltungsempfehlungen für Legehennenhalter Merkblatt. Stand: Januar 2013.
- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2014) PCB und Dioxine in Rindfleisch - Haltungsempfehlungen für Rinderhalter. Stand 22.01.2014.
- Laner D, Fellner J, Brunner PH (2009) Flooding of municipal solid waste landfills - an environmental hazard? Science of the Total Environment 407, 3674-3680.
- LANUV Nordrhein-Westfalen (2010) Bericht über das Untersuchungsvorhaben „Dioxine und PCB in Böden, Pflanzen, Futter- und Lebensmitteln in Überschwemmungsgebieten in Nordrhein-Westfalen 2009“ Essen, den 27.09.2010.
- LANUV Nordrhein-Westfalen (2012a) Abschlussbericht zur weiterführenden Probenahme und Untersuchung von Böden in der Umgebung der Deponie Eyler Berg im Januar 2012.
- LANUV Nordrhein-Westfalen (2012b) Dioxine/Furane (PCDD/F) und polychlorierte Biphenyle (PCB) in Wildaalen aus nordrhein-westfälischen Gewässern.
http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/verzehrempfehlungen/Datenauszug_Aale.pdf.
- LANUV Nordrhein-Westfalen (2012c) Umweltmedizinische Bewertung von Dioxinen/Furanen (PCDD/F) und polychlorierten Biphenylen (PCB) in Aalen aus verschiedenen Gewässern Nordrhein-Westfalens.
<http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/verzehrempfehlungen/Umweltmedizinische%20Bewertung%20von%20Dioxinen%20in%20Aalen.pdf>.
- LANUV Nordrhein-Westfalen (2012d) Verzehrempfehlung Aale.
<http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/warnungen/verzehr.htm>.
- LANUV Nordrhein-Westfalen (2013) Immissionsuntersuchungen im Umfeld der Firma Richter in Essen-Kray, Ergebnisse der Grünkohluntersuchungen aus dem Jahr 2013.
http://www.lanuv.nrw.de/umwelt/schadensfaelle/andere/2014/03_Essen_Kray_Gruenkohl_14_03_19.pdf.
- LANUV Nordrhein-Westfalen (2014) Pflanzenuntersuchungen im Umfeld der Deponie Eyler Berg in Kamp Lintfort, Untersuchungsergebnisse von Grünkohl aus dem Jahr 2013,
<http://www.lanuv.nrw.de/umwelt/schadensfaelle/andere/EylerBergUntersuchung2013Gruenkohl.pdf>.
- LAVES Niedersachsen (Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) (2012) Datensammlung zur Erarbeitung von Beratungsempfehlungen für Hennenfreilandhaltung - Auswertung der von kommunalen Lebensmittelüberwachungsbehörden gemeldeten Ergebnisse. Oldenburg 04.10.2012
- LfU Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1995) Dioxine in Böden Baden-Württembergs, Karlsruhe 1995.
- Lepine F, Milot S, Vincent N (1992) Formation of Toxic PCB Congeners and PCB-Solvent Adducts in a Sunlight Irradiated Cyclohexane Solution of Aroclor 1254. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 48, 152-156.
- Li X, Fang L, Huang J, Yu G (2008) Photolysis of mono- through deca-chlorinated biphenyls by ultraviolet irradiation in n-hexane and quantitative structure-property relationship analysis. Journal of Environmental Sciences 20, 753-759.
- Liberti L (2014) Dioxin and PCB contamination around a heavy industrial area: A case history. International Journal of Innovation and Scientific Research, 9, 175-189.

- Liem AKD, Hoogerbrugge R, Kootstra PR, van der Velde EG, de Jong APJM (1991) Occurance of dioxins in cows milk in the vicinity of municipal waste incinerators and a metal reclamation plant in The Netherlands. *Chemosphere* 23, 1675-1684.
- Lilliehorn Konsult (2010) Uppföljning av inventering och sanering av PCB i fogoch golvmassor.
- Limburg KE (1984) Environmental impact assessment of the PCB problem:a review. *Northeastern Environmental Science* 3, 122-136.
- Liu W, Tao F, Zhang W, Li S, Zheng M. (2012) Contamination and emission factors of PCDD/Fs, unintentional PCBs, HxCBz, PeCBz and PxCp in chloranil in China. *Chemosphere* 86, 248-251.
- Lorenz H, Neumeier G. (1983) Polychlorierte Biphenyle (PCB). Ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes. MMV Medizin Verlag, München.
- Lovett AA, Foxall CD, Ball DJ, Creaser CS (1998) The Panteg monitoring project: comparing PCB and dioxin concentrations in the vicinity of industrial facilities *Journal of Hazardous Materials* 61 1998. 175-185.
- Lowis J (2014) Biota-Untersuchungen in NRW. In Schadstoffmonitoring mit Fischen und Muscheln: Methoden und Ergebnisse. Fachtagung am 01./02. Juli 2014. *UmweltSpezial*. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Juli 2014.
- Lübecker Angler (2009) Kommt die Ostsee-Makrele zurück? 30. Dezember 2009. <http://www.luebecker-angler.de/postnuke/modules.php?op=modload&name=News&file=article&sid=328>.
- Lutz G, Otto W, Schönberger H (1991) Chlorproduktion in neuem Licht; Altlastenerfassung.
- Mackay DM, Roberts PV, Cherry JA (1985) Transport of Organic Contaminants in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 19, 384-392.
- Mackler MS (2000) Estimation of the total PCB mass in the Hudson River system. Master Thesis, Columbia University April 2000.
- Maderner W, Hobiger G (1996) PCB-Stoffbilanz Österreich. Umweltbundesamt Monographien Band 79, Wien, August 1996.
- Malisch R, Schmid P, Frommberger R, First P (1996) Results of a quality control study of different analytical methods for determination of PCDD/PCDF in egg samples. *Chemosphere* 32, 31-44.
- Malisch R, Gleadle A, Wright C (1999) PCDD/F in meat samples from domestic farm animals and game. *Organohalogen Compd* 43, 265-268.
- Malisch R (2000) Increase of the PCDD/F - contamination of milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp. *Chemosphere* 40, 1041-1053.
- Marnane I (2012) Comprehensive environmental review following the pork PCB/dioxin contamination incident in Ireland. *J. Environ. Monit.* 14, 2551-2556.
- Masunaga S (1999) Toward a time trend analysis of dioxin emission and exposure. Proceeding of the 2nd international workshop on risk evaluation and management of chemicals. Yokohama, 28.1.1999, pp 1-10.
- Masunaga S, Takasuga T, Nakanishi J (2001) Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations. *Chemosphere* 44, 873-885.
- Matsuda M, Okimoto M, Takechi Y, Nakamura M, Handa H, Kawano M, Nose K, Ebihara K, Morita M (2010) Estimation of PBDD/DF Toxicity Equivalency Factors from Ah receptor binding affinity and clearance rate in rat. 5th Int. Symposium on Brominated Flame Retardants, 7-9 April Kyoto, Japan.

- Mayer A (2012) Altlast & Gift im Grundwasser Köndringen: Die FRAKO-Sünden der Vergangenheit. <http://www.mitwelt.org/altlast-grundwasser-koendringen-frako.html>.
- Meyer H, Neupert M, Pump W. Flammenschutzmittel entscheiden über die Wiederverwertbarkeit. *Kunststoffe* (1993) 83, 253–257.
- Meyer HW, Frederiksen M, Göen T, Ebbehøj NE, Gunnarsen L, Brauer C, Kolarik B, Müller J, Jacobsen P (2013) Plasma polychlorinated biphenyls in residents of 91 PCB-contaminated and 108 non-contaminated dwellings – An exposure study, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 216, 755– 762.
- Miao X-S, Chu S-G, Xu X-B (1999) Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane, *Chemosphere* 39, 1639-1650.
- Mielkarek K (2012) Amt sperrt Rinderbestand in Rickenbach nach Dioxin- und PCB-Fund. *Badische Zeitung*, 09. August 2012.
- Miller CC, Hebert VR, Miille MJ, Mitzel R, Zepp RG (1989) Photolysis of octachlorodibenzo-p-dioxin on soils: production of 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere* 18, 1265-1274.
- MLR (Ministerium für Ernährung und ländlicher Raum) Baden-Württemberg (2006) Zur Belastung von Eiern aus intensiver Auslaufhaltung mit Dioxinen und dioxin-ähnlichen PCB. MLR 21.03.2006.
- MLR (Ministerium für Ernährung und ländlicher Raum) Baden-Württemberg (2014) Zum Mutterschutz bei Schwarzwild und Rehwild.
- Mohaupt V, Irmer U, Heiss C, Rau F, Schröter-Kermani C (2013) Stoffliche Herausforderungen für die Wasserwirtschaft – Vorgaben, Grenzwerte, erforderliche Maßnahmen. Folienserie. Umweltbundesamt und Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- Mohr H (1989) Über die Zunahme des Steinbutts in der westlichen Ostsee und seine Bedeutung für die Stellnetzfisherei. *Informationen für die Fischwirtschaft aus der Fischereiforschung* 36, 142-145.
- Mortimer D, Acheampong R, Fernandes A, Rose M (2013) Consumer Exposure to chlorinated and brominated dioxins and biphenyls and polybrominated diphenyl ethers: new UK total diet study. *Organohalogen Compounds* 75, 1138-1141.
- Müller J-P (2012a) PCB-belastetes Holz verunreinigte Bio-Eier in NRW. In OTZ 25.09.2012.
- Müller M (2012b) Persönliche Kommunikation mit Roland Weber; 09.11.2012.
- Naturland (2013) Ökologische Schweinehaltung. http://www.naturland.de/oeko_schweine.html.
- Nauman CH, Schaum JL (1987) Human exposure estimation for 2,3,7,8-TCDD, *Chemosphere*, 16, 1851-1856.
- Neue Presse (2013) PCB im Freibad: Stadt lässt Bereich sanieren <http://www.neuepresse.de/Hannover/Meine-Region/Ronnenberg/Nachrichten/PCB-im-Freibad-Stadt-laesst-Bereich-sanieren>.
- Neugebauer F, Schroeter-Kermani C, Paepke O, Stegemann D, Steeg W (2011) Analytical Experiences Within the German Environmental Specimen Bank: Time Trends of PCDD/F and DI-PCB in Bream (*Abramis Brama*) Caught in German Rivers. *Organohalogen Compd.* 73, 1340-1343.
- Nguyen HM, Tu BM, Watanabe M, Kunisue T, Monirith I, Tanabe S, Sakai S, Subramanian A, Sasikumar K, Pham HV, Bui CT, Tana TS, Prudente MS. (2003) Open dumping site in Asian developing countries: a potential source of polychlorinated dibenz-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Environ Sci Technol.* 37, 1493-502.

- Nie Z, Fang Y, Tian S, Yang Y, Die Q, Tian Y, Liu F, Wang Q, Huang Q (2014) Perspective on polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran emissions during chemical production in China: An overlooked source of contemporary relevance. *Environ Sci Pollut Res*. DOI 10.1007/s11356-014-3801-z.
- Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (2010) Flussfisch-Monitoring zur Ermittlung der Schadstoffbelastung in Fischen aus Niedersachsen. Stand 20.09.2010.
- Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Verbraucherschutz und Landesentwicklung (2012) dl-PCB-Geschehen in Niedersachsen. dl-PCB (dioxinähnliche PCB) in Hühnereiern: Information und Chronologie zum dl-PCB-Geschehen in Niedersachsen.
- Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Verbraucherschutz und Landesentwicklung (2013) Persönliche Kommunikation R. Weber mit C. Vossler 21.10.2013.
- Niimi AJ (1996) Evaluation of PCBs and PCDD/Fs retention by aquatic organisms, *Sci. Total Environ.* 192, 123-150.
- Nizzetto L, Macleod M, Borgá K, Cabrerizo A, Dachs J, Di Guardo A, Ghirardello D, Hansen KM, Jarvis A, Lindroth A, Ludwig B, Monteith D, Perlinger JA, Scheringer M, Schwendenmann L, Semple KT, Wick LY, Zhang G, Jones KC (2010) Past, present, and future controls on levels of persistent organic pollutants in the global environment. *Environ Sci Technol.* 44, 6526 - 6531.
- Numata J, Kowalczyk J, Adolphs J, Ehlers S, Schafft H, Fuerst P, Müller-Graf C, Lahrssen-Wiederholt M, Greiner M (2014) Toxicokinetics of Seven Perfluoroalkyl Sulfonic and Carboxylic Acids in Pigs Fed a Contaminated Diet. *J Agric Food Chem* 62, 6861–6870.
- O'Keefe PW, Silkworth JB, Gierthy JF, Smith RM, DeCaprio AP, Turner JN, Eadon G, Hilker DR, Aldous KM, Kaminsky LS, Collins DN (1985) Chemical and biological investigations of a transformer accident at Binghamton, NY. *Environ Health Perspect.* 60, 201–209.
- Oetken M, Stachel B, Pfenninger M, Oehlmann J (2005) Impact of a flood disaster on sediment toxicity in a major river system – the Elbe flood 2002 as a case study. *Environmental Pollution* 134, 87–95.
- Öko-Test (2013) Der Feind in meinem Beet. *Test Gartendünger*. ÖKO-TEST 5, 2013, 129-135.
- Olsman H, Engwall M, Kammann U, Klempt M, Otte J, Bavel Bv, Hollert H (2007) Relative differences in aryl hydrocarbon receptor-mediated response for 18 polybrominated and mixed halogenated dibenzo-p-dioxins and -furans in cell lines from four different species. *Environ Toxicol Chem.* 26, 2448-2454.
- Otto W, Schönberger H, Burger D, Weber R (2006) Case study on remediation of a German city contaminated by a chloralkali plant and PCP production. *Organohalogen Compd.* 68, 880-885.
- Panning A. (1952) Die chinesische Wollhandkrabbe. Die Neue Brehm-Bücherei Bd. 70. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G. (Leipzig). 45 S.
- PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung (1989), Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid (PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung) vom 18.07.1989 (BGBl. S. 1482)
- Pfeffer H (2013a) PCB-Belastung im Rindfleisch: Herausforderungen für die Praxis. Vortrag Vermeidung von PCB- und Dioxin-Einträgen in tierischen Lebensmitteln. Herausforderungen für die Landwirtschaft – Anforderungen an Politik und Überwachung. Bund für Ökologische Landwirtschaft BÖLW. 12. September Anthroposophisches Zentrum Kassel.
- Pfeffer H (2013b) Persönliche Mitteilung an Roland Weber (21.11.2013).
- Pionteck H (2014) Persönliche Mitteilung an Roland Weber (13.02.2014).

- Pless-Mulloli T, Edwards R, Pöpke O, Schilling B (2000) Report on the analysis of PCDD/F and heavy metals in footpath and soil samples related to the Byker incinerator.
- Pless-Mulloli T, Edwards R, Pöpke O, Schilling B (2001) Report on the analysis of PCDD/F and heavy metals in soil and egg samples from Newcastle allotments.
- Prange JA, Gaus C, Weber R, Pöpke O, Müller JF (2003) Assessing forest fires as a potential PCDD/F source in Queensland, Australia. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4329-4329 (2003).
- Praipipat P, Rodenburg LA, Cavallo GJ. (2013) Source apportionment of polychlorinated biphenyls in the sediments of the Delaware River. *Environ Sci Technol.* 47(9), 4277-4283.
- Praipipat P (2014) Source apportionment of polychlorinated biphenyls in New Jersey air and Delaware River sediments. PhD thesis, New Jersey State University. May 2014.
- Priha E, Hellman S, Sorvari J (2005) PCB contamination from polysulfide sealants in residential areas – exposure and risk assessment, *Chemosphere* 59, 537-543
- Prognos AG (2011a) Abschlussbericht Der Fall ENVIO/Dortmunder Hafen - Klärung weiterer Fragestellungen mit immissionsschutzrechtlichem und abfallwirtschaftlichem Hintergrund.
- Prognos AG (2011b) Gutachten über die Untersuchung möglicher Schwachstellen in der Behördenstruktur und Organisation der Arbeitsschutz-, Gesundheits-, und Umweltverwaltung im Fall ENVIO/Dortmunder Hafen.
- Rappe C, Marklund S, Kjeller L O, Bergqvist P A, Hansson M (1985) Strategies and techniques for sample collection and analysis: experience from the Swedish PCB accidents. *Environ Health Perspect.* 60, 279–292.
- Rappe C, Glas B, Kjeller L-O, Kulp SE (1990) Levels of PCDDs and PCDFs in products and effluents from the Swedish pulp and paper industry and chlor-alkalii process. *Chemosphere* 20, 1701–1706.
- Rappe C, Kjeller L-O, Kulp S-E (1991) Levels, profile and pattern of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine. *Chemosphere*, 23, 1629-1636.
- Rappe C, Berggek S, Fiedler H, Cooper K (1998) PCDD and PCDF contamination in catfish feed from Arkansas, USA. *Chemosphere* 36, 2705–2720.
- Rappe C, Oberg L, Nilsson C, Hakansson H. (1999) Biosolids in Land Application—A Study on the Dioxin Situation. Washington, DC:U.S. Conference of Mayors' Urban Water Council.
- Reinmann J, Weber R, Haag R (2010) Long-term monitoring of PCDD/PCDF and other unintentionally produced POPs – Concepts and case studies from Europe. *Science in China - Chemistry* 53, 1017-1024.
- Ren M, Peng P, Cai Y, Chen D, Zhou L, Chen P, Hu J. (2011) PBDD/F impurities in some commercial deca-BDE. *Environ Pollut.* 159, 1375-1380
- Reichelt H (2013) Persönliche Mitteilung an Roland Weber (20.12.2013).
- Rideout K, Teschke K (2004) Potential for Increased Human Foodborne Exposure to PCDD/F When Recycling Sewage Sludge on Agricultural Land. *Environ Health Perspect.* 112, 959–969.
- Riss A (1993) Impact of PCDD/PCDF Emissions of a Copper Reclamation plant: Five Years of Experience with Environmental Monitoring. *Organohalogen Compounds* 14, 23-26.
- Riss A, Hagenmaier H, Weberruss U, Schlatter C, Wacker R (1990). Comparison of PCDD and PCDF levels in soil, grass, cow's milk, human blood and spruce needles in an area of PCDD/PCDF contamination through emissions from a metal reclamation plant. *Chemosphere* 21, 1451-1456.

- Rossia L, de Alencastro L, Kupper T, Tarradellas J (2004) Urban stormwater contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) and its importance for urban water systems in Switzerland. *Science of the Total Environment* 322, 179–189.
- Rotard W, Christmann W, Knoth W (1990) Paper sludge deposits highly contaminated with PCDD/F. *Organohalogen Compounds* 4, 375-380.
- Rotard W, Christmann W, Knoth W (1994) Background levels of PCDD/F in soils in Germany, *Chemosphere*, 29, 2193-2200.
- Rushneck DR, Beliveau A, Fowler B, Hamilton C, Hoover D, Kaye K, Berg M, Smith T, Telliard WA, Roman H, Ruder E, Ryan L (2004) Concentrations of dioxin-like PCB congeners in unweathered Aroclors by HRGC/HRMS using EPA Method 1668A. *Chemosphere*. 54, 79-87.
- Safe S (1992) Toxicology, structure-function relationship, and human and environmental health impacts of polychlorinated biphenyls: progress and problems. *Environmental Health Perspectives* 100, 259-268.
- Sakai S-I, Hayakawa K, Takatsuki H, Kawakami I (2001) Dioxin-like PCBs Released from Waste Incineration and Their Deposition Flux. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3601–3607.
- Sakai M, Seike N, Kobayashi J, Kajihara H, Takahashi Y. (2008) Mass balance and long-term fate of PCDD/Fs in a lagoon sediment and paddy soil, Niigata, Japan. *Environ Pollut.* 156, 760-768.
- Sakiyama T, Weber R, Behnisch P, Nakano T (2012) Formation of the pyridine-analogue of 2,3,7,8-TCDD by thermal treatment of chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl and their major degradation product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol. *Organohalogen Compounds* 74, 1441-1444.
- Sakurai T, Weber R, Ueno S, Nishino J, Tanaka M (2003) Relevance of PCBs for TEQ Emission of Fluidized Bed Incineration and Impact of Emission Control Devices. *Chemosphere* 53, 619-625.
- Samara F, Gullett BK, Harrison RO, Chu A, Clark GC (2009) Determination of relative assay response factors for toxic chlorinated and brominated dioxins/furans using an enzyme immunoassay (EIA) and a chemically-activated luciferase gene expression cell bioassay (CALUX). *Environ Int.* 35, 588-593.
- Santl H, Gruber L, Meisburger K, Wolz G (1995) Identifizierung und Quantifizierung dioxin-relevanter Einträge in das zur Papierherstellung eingesetzte Altpapier. Dezember 1995.
- Schaaffhausen Von J, Gramenz JP (1993) Aufkommen und Verbleib von PCB-Abfällen in der ehemaligen DDR sowie Herkunft und Entsorgung von PCB-Abfällen aus wehrtechnischen Geräten, aus Geräten bei der Bundesbahn (Reichsbahn) und Bundespost und von PCDM-Abfällen aus dem Bergbau, FuE-Vorhaben 103 50 204, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin.
- Scheringer M, Jones KC, Matthies M, Simonich SM, Van de Meent D (2009) Multimedia partitioning, overall persistence, and long-range transport potential in the context of POPs and PBT assessments. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 5, 557-576.
- Scheringer M, Stempel S, Hukari S, Ng CA, Blepp M, Hungerbuehler K (2012) How many persistent organic pollutants should we expect? *Atmospheric Pollution Research* 3, 383-391.
- Schöppe G, Kube-Schickwardi Ch (1996) Unteruschung zum Eintrag von PCDD und PCDF- über Tierkraftfutter in die menschliche Nahrungskette. UBA-Forschungsvorhaben 106 01 073, Okt. 1996.
- Schöppe G, Kube-Schickwardi Ch (1998) Eintragungspfade von PCDD/F-Belastungen über landwirtschaftliche Rohstoffe und Futtermittel in die menschliche Nahrungskette. *UWSF-Z. Umweltchem.Ökotox.* 10, 107-108.

- Schröter-Kermani C, Rappolder M, Neugebauer F, Pöpke O (2011) PCDD, PCDF, and dl-PCB in terrestrial ecosystems: are there correlations of levels or patterns in soil and roe deer liver. *Organohalogen Compounds* 73, 1325-1328.
- Schukraft P (2014) Amt für Vermögen und Bau Baden-Württemberg, Besprechung mit Roland Weber, Christine Herold, Peter Gratwohl, Gerd Varbelow, Bernd Selbmann, 1.4.2014
- 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, 72-78.
- Schulz A-J (2005) Auswirkungen originär Dioxin-belasteten Grundfutters auf die Dioxingehalte in Milch und Schlachtkörpern von Rindern und Schafen. Dissertation, Tierärztliche Hochschule Hannover.
- Schulze T, Ulrich M, Maier D, Maier M, Terytze K, Braunbeck T, Hollert H (2014) Evaluation of the hazard potentials of river suspended particulate matter and floodplain soils in the Rhine basin using chemical analysis and in vitro bioassays. *Environmental Science and Pollution Research*. DOI 10.1007/s11356-014-3707-9.
- Schweizer Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung der Fachstellen Bodenschutz der Kantone (2013) Faktenblatt „Belastungen des Bodens durch PCB in Freibädern“ 23.01.2013. <http://www.aln.zh.ch/internet/audirektion/aln/de/fabo/bodenzustand/themen/bodenbelastungen-wasnun.html>.
- Schweizer Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (2014a) Dioxine und PCB in Rindfleisch aus naturnaher Produktion.
- Schweizer Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (2014b) PCB-Rückstände in Rindfleisch: Bericht zu den Folgeuntersuchungen.
- Schwind K-H, Jira W (2012) Übergang von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB aus dem Futter in Nutztiere. *Mitteilungsblatt Fleischforschung Kulmbach* 51, Nr. 196, 115-122.
- Stockholm Konvention (2012) Guidance for the inventory of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) listed under the Stockholm Convention on POPs (Draft)
- Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt Berlin (2014) VEB Isokond. <http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/bodenschutz/de/nachsorge/isokond.shtml>.
- Shaw SD, Blum A, Weber R, Kannan K, Rich D, Lucas D, Koshland CP, Dobraca D, Hanson S, Birnbaum LS. (2010) Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks? *Reviews on Environmental Health* 25(4) 261-305.
- She J, Hagenmaier H (1994) PCDDs and PCDFs with chloralkali pattern in soil and sludge samples. *Organohalogen Compounds* 20, 261-266.
- Sievers S, Friesel P (1989) Soil contamination patterns of chlorinated organic compounds: looking for the source. *Chemosphere* 19, 691-698.
- Sindik O, Tysklind M, Osibanjo O, Babayemi JO, Schlummer M, Weber R, Lundstedt S (2013) Polyrominated dioxins and furans (PBDD/PBDF) in e-waste plastic in Nigeria. Vortrag, 33rd Int. Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 25-30 August 2013, Daegu, Korea.
- Sinkkonen S, Paasivirta J (2000) Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modelling. *Chemosphere* 40, 943-949.
- Spitaler M, Iben C, Tausch H (2005) Dioxin residues in the edible tissue of finishing pigs after dioxin feeding. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition* 89, 65-71.

- Staatliches Amt für Umweltschutz Dessau/Wittenberg (1997) Aktuelle Bewertung der Gefahrensituation des Spittelwassers I, 8/1997.
- Stachel B, Christoph EH, Götz R, Herrmann T, Krüger F, Kühn T, Lay J, Löffler J, Pöpke O, Reincke H, Schröter-Kermani C, Schwartz R, Steeg E, Stehr D, Uhlig S, Umlauf G. (2006) Contamination of the alluvial plain, feeding-stuffs and foodstuffs with polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) and mercury from the River Elbe in the light of the flood event in August 2002. *Science of the Total Environment* 364, 96-112.
- Stadt Dortmund (2011) Verzicht auf Grünkohl noch empfohlen, Mitteilung zur PCB-Belastung vom 17.03.2011, http://www.dortmund.de/de/leben_in_dortmund/gesundheit/pcb/nachrichten_thema_pcb/nachricht.jsp?nid=122984.
- Stadt Hannover (2013) Altlastenprogramm der Landeshauptstadt Hannover 2012-2016 – Sachstand –, Anlage 1 zur Drucksache Nr. /2013. [https://e-government.hannover-stadt.de/lhhSIMwebdd.nsf/1C8F33C27C118122C1257B470043B86A/\\$FILE/0978-2013_Anlage1.pdf](https://e-government.hannover-stadt.de/lhhSIMwebdd.nsf/1C8F33C27C118122C1257B470043B86A/$FILE/0978-2013_Anlage1.pdf).
- Stadt Zürich (2008) PCB als Weichmacher in Betonfarben und Fugendichtungen, Höchstdruck-Wasserstrahlen für den Abtrag der Beckenbeschichtungen, Instandsetzung Freibad Letzigraben, Stadt Zürich, Umwelt- und Gesundheitsschutz, Abteilung Umwelt, Fachbereich Luftreinhaltung, 2008.
- Statistisches Bundesamt (2014) Tiere und tierische Erzeugnisse. <https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/LandForstwirtschaft/ViehbestandTierischeErzeugung/>
- Stief K (1994) Deponierückbau -Notlösung oder zukunftssträchtige Alternative?. Kommunale Umwelt-Aktion U.A.N. Schriftenreihe Heft 19 (1994).
- Stockholm Convention (2001) Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-management/stockholm-konvention>.
- Stolz J (1995) Ökotoxikologische Organika in Korrosionsschutzbeschichtungen von Objekten im Freien, Fallbeispiele:PCB und Chlorkautchuk, Carbotech AG, Basel, Februar 1995.
- Stempel S, Scheringer M, Ng CA, Hungerbühler K (2012) Screening for PBT Chemicals among the “Existing” and “New” Chemicals of the EU. *Environmental Science & Technology* 46, 5680-5687.
- Struschka M, Kilgus D, Springmann M, Baumbach G (2008) Effiziente Bereitstellung aktueller Emissionsdaten für die Luftreinhaltung. UBA Text 44-08.
- Sundahl M, Sikander E, Ek-Olausson B, Hjorthage A, Rosell L, Tornevall M (1999) Determinations of PCB within a project to develop cleanup methods for PCB-containing elastic sealant used in outdoor joints between concrete blocks in buildings. *J. Environ. Monit.*, 1999, 1, 383–387.
- Suominen K, Marttinen S (2013) Organic pollutants in biogas plant digestates – environmental burden and risk to food safety. *Organohalogen Compounds* 75, 853-856.
- Suominen K, Verta M, Marttinen S (2014) Hazardous organic compounds in biogas plant end products–soil burden and risk to food safety. *Sci Total Environ.* 2014 Sep 1;491-492:192-9.
- Swedish EPA (2005) Survey of sources of unintentionally produced substances. Report for the Swedish Government.
- Swedish EPA (2009) Sources, transport, reservoirs and fate of dioxins, PCBs and HCB in the Baltic Sea environment. Report 5912 January 2009.

- Swedish EPA (2013) Managing the dioxin problem in the Baltic region with focus on sources to air and fish. Report 6566 May 2013.
- TA Luft (2002) Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) vom 24.7.2002: Gemeinsames Ministerialblatt (2002), Ausgabe A, Nr. 25-29, 511-605.
- Takasuga T, Inoue T, Ohi E, Ireland P, Suzuki T, Takeda N (1994) Hydrocarbons Formed During MSW Incineration. *Organohalogen Compounds* 19, 41-44.
- Takasuga T (2001) Analysis of PCBs in Transformer Oil, Environmental and Industrial Samples. Dissertation; Kyoto University (in Japanese)
- Takasuga T, Kumar KS, Noma Y, Sakai S (2005) Chemical Characterization of Polychlorinated Biphenyls, -Dibenzo-p-Dioxins, and -Dibenzofurans in Technical Kanechlor PCB Formulations in Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 49, 385–395.
- Takasuga T, Senthilkumar K, Matsumura T, Shiozaki K, Sakai S (2006) Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 62, 469-484.
- Takasuga T, Takemori H, Yamamoto T, Higashino K, Sasaki Y, Weber R (2009) The fingerprint of chlorinated aromatic compounds in contaminated sites from chloralkali process and a historic chlorine production using GC-HR-TOF-MS screening. *Organohalogen Compounds* 71, 2239-2244.
- Takasuga T, Nakano T, Shibata Y (2012a) Unintentional POPs (PCBs, PCBz, PCNs) contamination in articles containing chlorinated paraffins and related impacted chlorinated paraffin products, *Organohalogen Compounds* 74, 1437-1440.
- Takasuga et al. (2012b) Unintentional POPs (PCBs, PCBz, PCNs) contamination in articles containing chlorinated paraffins and related impacted chlorinated paraffin products. Vortrag, Dioxin 2012, 26-31. August, Cairns/Australien.
- Takasuga T, Nakano T, Shibata Y (2013) Unintentional POPs Contamination in Chlorinated Paraffins (CPs) – Issues on Impurities in High Production Volume Chemicals. *Journal of Environmental Chemistry* 23 No.3, 115-121 (In Japanese).
- Terytze K, Ricking M (1995) Polychlorierte Dibenzo-p-dioxin, -furane (PCDD/F) und Analoga in datierten aquatischen Sedimenten und terrestrischen Böden. UBA Text 42/95. ISSN 0722-186X.
- Theisen J, Maulshagen A, Fuchs J (1993) Organic and inorganic substances in the copper slag "Kieselrot". *Chemosphere* 27, 317-324
- Thorpe S, Kelly M, Startin J, Harrison N, Rose M (2001) Concentration changes for 5 PCDD/F congeners after administration in beef cattle. *Chemosphere* 43, 869–879.
- Thurid O, Brandis D (2011) First evidence of *Eriocheir sinensis* reproduction from Schleswig–Holstein, Northern Germany, western Baltic Sea. *Aquatic Invasions Volume 6, Supplement 1: S65–S69.* doi:10.3391/ai.2011.6.S1.015.
- Torres JPM, Leite C, Krauss T, Weber R (2013a) Landfill mining from a deposit of the chlorine/ organochlorine industry as source of dioxin contamination of animal feed and assessment of the responsible processes. *Env Sci Pollut Res. Environ Sci Pollut Res* 20, 1958-1965.
- Torres JPM, Fróes-Asmus CIR, Weber R, Vijgen JMH (2013b) Status of HCH contamination from former pesticide production and formulation in Brazil – A task for Stockholm Convention Implementation. *Environ Sci Pollut Res* 20, 1951 – 1957.

- Traag W.A., Zeilmaker¹ M.J., van Eijkeren J.C.H., Hoogenboom L.A.P. (2006) Onderzoek dioxines in gras en bodem in de Rijnmond en de overdracht naar melk. RIKILT Rapportnummer 2006.015, November 2006.
- Traag WA, Van Dam G, Immerzeel J, Hoogenboom LAP (2013) Peculiar case of PCB contamination in young organic hens. 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 25-30 August 2013, Daegu, Korea.
- Tue NM, Suzuki G, Takahashi S, Kannan K, Takigami H, Tanabe S (2013) Dioxin-related compounds in house dust from New York State: Occurrence, in vitro toxic evaluation and implications for indoor exposure. *Environ Pollut.* 181, 75-80.
- Turrio-Baldassarri L, Alivernini S, Carasi S, Casella M, Fuselli S, Iacovella N, Iamiceli AL, La Rocca C, Scarcella C, Battistelli CL (2009) PCB, PCDD and PCDF contamination of food of animal origin as the effect of soil pollution and the cause of human exposure in Brescia. *Chemosphere* 76, 278-285.
- UBA (1996) Determination of requirements to limit emissions of dioxins and furans. UBA Text 58/95. Berlin Februar 1996.
- UBA (2002) Elbehochwasser 2002 Polychlor-dibenzo-dioxine und -furane in Sedimenten von Tschechien bis zur Nordsee.
- UBA (2005) Stark erhöhte Hexachlorcyclohexan (HCH)-Werte in Fischen aus Mulde und Elbe. August 2005.
- UBA (2006) Mulde-Fische weiter mit Hexachlorcyclohexan (HCH) belastet. Oktober 2006
- UBA (2013a) Nationale Trendtabelle für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen (POP) 1990-2011. URL <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/emissionen-von-luftschadstoffen>.
- UBA (2013b) Und sie erwärmt sich doch. Was steckt hinter der Debatte um den Klimawandel? April 2013.
- UBS Schwerin, IGB Hamburg (1993) Machbarkeitsstudie zur Sanierung des Spittelwassersediments. Im Auftrag des Landratsamtes Bitterfeld, Juli 1993
- UFZ (2003) Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002 Endbericht des Ad-hoc Projekts. BMBF-Förderkennzeichen PTJ 0330492.
- Umlauf G, Christoph EH, Savolainen R, Skejo H, Clemens J, Goldbach H, Scherer H, Lanzini L (2004) PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs in Soil after 42 Years of Bio Waste Application. *Organohalogen Compounds* 66, 1340-1345.
- Umlauf G, Stachel B, Mariani G, Götz R (2011) Dioxins and PCBs in solid matter from the River Elbe, its tributaries and the North Sea (longitudinal profile, 2008). EC JRC Scientific and Technical Reports. EUR 24766 EN – 2011.
- Umlauf G (2012) Persönliche Kommunikation mit Roland Weber; 20.11.2012.
- UNEP (1999) Dioxin and furan inventories – national and regional emissions of PCDD/PCDF. In: Fiedler, H., Report by UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland. May 1999.
- UNEP (2010) Additional consideration of new persistent organic pollutants: pentachlorobenzene. 6th POP Reviewing Committee meeting Geneva 11-15. October 2010 (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/21).
- UNEP (2012) Draft Risk Profile: Hexachlorobutadiene. UNEP/POPS/POPRC.8/3.
- UNEP (2013) Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs. <http://toolkit.pops.int/>.

- UNEP (2013a) Addendum. Risk management evaluation on hexachlorobutadiene. UNEP/POPS/POPRC.9/13/Add.2
- UNEP (2014) Draft risk management evaluation: pentachlorophenol and its salts and esters. UNEP/POPS/POPRC.10/2.
- Ungemach LC (2013) Die Dioxinbelastung von Schlachtrindern aus einer Färsenvornutzung auf exponiertem Grünland nach einer Ausmast mit unbelastetem Futter. Dissertation, Tierärztliche Hochschule Hannover.
- Universität Bayreuth, Tritschler & Partner GmbH (1995) Dioxin-Bilanz für Hamburg,
- USEPA (1994) Estimating exposure to dioxin-like compounds, vol 1–3. Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, EPA/6006-88/005, Washington
- USEPA (2001) Final Titanium Dioxide Listing Background Document for the Inorganic Chemical Listing Determination. Washington, DC.
- USEPA (2008) Anniston PCB site operable unit 3 baseline risk assessment. Anniston, Alabama. Contract No. 68-S7-03-04 Task Order No 0023, January 2008.
- USEPA (2014) Hudson River PCB – Background and Site Information. <http://www.epa.gov/hudson/background.htm>.
- Van Aken B, Correa PA, Schnoor JL (2010) Phytoremediation of Polychlorinated Biphenyls: New Trends and Promises. *Environ Sci Technol.* 44, 2767–2776.
- Varbelow G (2013) Persönliche Kommunikation mit Roland Weber; 16.10.2013.
- Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld BTC, Brunström B, Cook P, Feeley M, Giesy JP, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy SW, Kubiak T, Larsen JC, van Leeuwen FXR, Liem AKD, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Waern F, Zacharewski T (1998) Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106 (12), 775-792
- Van den Berg M, Denison MS, Birnbaum LS, DeVito MJ, Fiedler H, Falandysz J, Rose M, Schrenk D, Safe S, Tohyama C, Tritscher A, Tysklind M, Peterson RE (2013) Review Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls: Inclusion in the Toxicity Equivalency Factor Concept for Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* 133, 197–208.
- van der Kooij A (2011) Polluted sediments in the Dutch Delta. In *Hidden Consequences - The costs of industrial water pollution on people, planet and profit*. pp. 42-49 Greenpeace International, Amsterdam, The Netherlands.
- Van Duursen MBM, Van Ede KI, Andersson PL, Machala M, Poellinger L, Schrenk D, Vondráček J, Van Den Berg M (2013) EU-SYSTEQ: AhR-mediated toxicity of PCB126 is over-estimated. 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 25-30 August 2013,
- Van Larebeke N, Hens L, Schepens P, Covaci A, Baeyens J, Everaert K, Bernheim J L, Vlietinck R, De Poorter G (2001) The Belgian PCB and dioxin incident of January-June 1999: exposure data and potential impact on health. *Environ Health Perspect.* 109, 265–273.
- Vatter J (1996) Umweltbelastung mit polychlorierten Dibenzo-p-ioxinen und mit polychlorierten Dibenzofuranen und verwandten Verbindungen – Emissionsmessungen an Feuerungsanlagen. Dissertation, Universität Tübingen.
- Venkatesan AK, Halden RU (2014). Contribution of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) to the toxic equivalency of dioxin-like compounds in archived biosolids from the U.S. EPA's 2001 national sewage sludge survey. *Environ Sci Technol.* 48, 10843-10843.

- Verein Deutscher Metallhändler (2001) Altkabel-Recycling in Deutschland vor dem Hintergrund der PCB-Problematik, Mitteilung des Verein Deutscher Metallhändler e.V., Bundesverband des NE-Metallgroßhandels und der NE-Metallrecyclingwirtschaft, VDM Bonn
<http://www.kabelzerleger.de/content/pdf/Altkabelrecycling.pdf>.
- Verta M, Kiviranta H, Salo S, Malve O, Korhonen M, Verkasalo PK, Ruokojärvi P, Rossi E, Hanski A, Päätaalo K, Vartiainen T. (2009) A decision framework for possible remediation of contaminated sediments in the River Kymijoki, Finland. *Environ Sci Pollut Res Int.* 16, 95-105.
- VDI (1997) VDI 4300: Messung von Innenraumluftverunreinigungen. Blatt 2: Messstrategie für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), polychlorierte Dibenz-p-dioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB) (12.97). Beuth, Berlin.
- Vijgen J, Abhilash PC, Li Y-F, Lal R, Forter M, Torres J, Singh N, Yunus M, Tian C, Schäffer A, Weber R (2011) HCH as new Stockholm Convention POPs – a global perspective on the management of Lindane and its waste isomers. *Env Sci Pollut Res.* 18, 152-162.
<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-010-0417-9#page-1>.
- Vogelgesang J, Kypke-Hutter K, Malisch R, Binnemann P, Dietz W (1986) Aufklärung einer Kontamination von Neckarfischen mit Hexachlorbenzol, Octachlorstyrol und Pentachlorbenzol Entstehung bei einem industriellen Prozeß II. Entstehung der Kontaminanten bei der Entgasung einer Aluminiumschmelze mit Chlor. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 182, 471-470.
- Volland G, Neuwirth A (2005) Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dioxine/Furane (PCDD/F) im Innenraum – Modelluntersuchungen zum Einfluss PCB-belasteter Bauteile und Baustoffe auf die Innenraumluft in Abhängigkeit von baulichen Einrichtungen und klimatischen Randbedingungen, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, FZKA-BWPLUS Förderkennzeichen: ZO3W23002. <http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/40225/?COMMAND=DisplayBericht&FIS=203&OBJECT=40225&MODE=META> DATA.
- von Waldow H, MacLeod M, Jones K, Scheringer M, Hungerbühler K (2010) Remoteness from emission sources explains the fractionation pattern of polychlorinated biphenyls in the northern hemisphere. *Environ Sci Technol.* 44, 6183-6188.
- Wadsley AW (2007) A Review of the Impact of Dioxin Accumulation: Gunns' Draft Integrated Impact Statement. Australian Risk Audit. Juli 2007.
- Wahl K, Malisch R, Kotz A, Groh S, Nöltner T (2013a) PCB in Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung (Weidehaltung) – Untersuchungen und Ursachenermittlung in Baden-Württemberg. Vortrag UBA-Fachgespräch „Belastung von Rindfleisch mit PCB aus extensiver Haltung“ 5. Februar 2013, BMU, Bonn.
- Wahl K, Malisch R, Kotz A, Djuchin K, Haedrich J (2013b) Level of PCDD/Fs and PCBs in meat and liver of different animal species and comparison with regulatory limits. *Organohalogen Compounds* 75, 1024-1027.
- Wang X, Ni Y, Zhang H, Zhang X, Chen J (2012) Formation and Emission of PCDD/Fs in Chinese Non-Wood Pulp and Paper Mills. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12234–12240.
- Wang P, Zhang Q, Lan Y, Xu S, Gao R, Li G, Zhang H, Shang H, Ren D, Zhu C, Li Y, Li X, Jiang G (2014) Dioxins contamination in the feed additive (feed grade cupric sulfate) tied to chlorine industry. *Sci Rep.* 2014 Aug 7; 4:5975. doi: 10.1038/srep05975.

- Wania F, Mackay D (1996) Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol.* 30, 390A-396A.
- Washington State Department of Ecology (2014) Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in General Consumer Products. June 2014 Publication No. 14-04-035.
- Watanabe I, Tatsukawa R (1987) Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 953-959.
- Weber LW, Greim H (1997) The toxicity of brominated and mixed-halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: an overview. *J Toxicol Environ Health.* 50, 195-215.
- Weber R, Hagenmaier H (1999) PCDD/PCDF Formation in Fluidized Bed Incineration. *Chemosphere* 38, 2643-2654.
- Weber R, Sakurai S, Hagenmaier H (1999) Low temperature decomposition of PCDD/PCDF, chlorobenzenes and PAHs by TiO₂-based V₂O₅-WO₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 20, 249-256.
- Weber R, Iino F, Imagawa T, Takeuchi M, Sakurai T, Sadakata M (2001) Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in de novo synthesis from PAH: Mechanisms and Correlation to Fluidized Bed Incinerators. *Chemosphere* 44, 1429-1438.
- Weber R, Kuch B (2003) Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International* 29, 699-710.
- Weber R, Masunaga S (2005) PCDD/F Contamination from historical pesticide use and production – a case study using data from Japan and Germany. *Proceedings of the 8th HCH and Pesticide Conference, 26-28 May 2005, Sofia, Bulgaria.*
- Weber R (2007) Relevance of PCDD/F Formation for the Evaluation of POPs Destruction Technologies – Review on Current Status and Assessment Gaps. *Chemosphere*, 67, 109-117.
- Weber R, Gaus C, Tysklind M, Johnston P, Forter M, Hollert H, Heinisch H, Holoubek I, Lloyd-Smith M, Masunaga S, Moccarelli P, Santillo D, Seike N, Symons R, Torres JPM, Verta M, Varbelow G, Vijgen J, Watson A, Costner P, Wölz J, Wycisk P, Zennegg M. (2008) Dioxin- and POP-contaminated sites—contemporary and future relevance and challenges. *Env Sci Pollut Res* 15, 363-393.
- Weber R, Watson A (2011) Assessment of the PCDD/F Fingerprint of the Dioxin Food Scandal from Bio-Diesel in Germany and Possible PCDD/F Sources. *Organohalogen Compounds* 73, 400-403.
- Weber R, Watson A, Forter M, Oliaei F. (2011a) Persistent Organic Pollutants and Landfills - A Review of Past Experiences and Future Challenges. *Waste Management & Research* 29 (1) 107-121.
- Weber R, Watson A, Malkov M, Costner P, Vijgen J (2011b) Unintentionally produced hexachlorobenzene and pentachlorobenzene POPs waste from solvent production – the need to establish emission factors and inventories. *Organohalogen Compounds* 73, 2205-2208.
- Weber R, Tysklind M, Laner D, Watson A, Forter M, Vijgen J (2012) The need for inventories of reservoirs of persistent and toxic substances (PTS) in the face of climate change. *Organohalogen Compds.* 74, 1186-1189. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2012/1304.pdf>
- Weber R, Varbelow G (2013) The Dioxin/POPs legacy of pesticide production in Hamburg: Part 1 Securing of the production area. *Env Sci Pollut Res.* 20, 1918-1924. <http://rd.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs11356-012-1011-0.pdf>.

- Weber R (2014) Knowledge gaps, potential areas for further work, and overview of recent relevant information with respect to unintentional releases from pesticides and industrial chemicals for supplementing the Toolkit. Report for UNEP Toolkit Gruppe. 25.11.2014.
- Weidenbach T, Kerner I, Radek D (1984) Dioxin die chemische Zeitbombe. Verlag Kiepenheuer & Witsch, Köln, Germany
- Wenborn M, King K, Buckley-Golder D, Gascon J (1999) Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe. Final Report. Report produced for Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Germany on behalf of European Commission DG Environment.
- Werner J (2006) Flächeninanspruchnahme in den Bundesländern. Statistisches Monatsheft Baden-Württemberg 7/2006, 14-21.
- WESS Water & Earth System Science Competence Cluster (2013) Occurrence and behavior of PCB in fish and sediments in the Ammer catchment.
- Wilken M, Neugebauer F, Fabarius G, Zeschmar-Lahl B, Jager J (1992) PCDD/PCDF contamination of different pesticides produced in former GDR. *Chemosphere* 25(7-10): 1525-1531.
- Wilken M., Walkow F., Jager E., Zeschmar-Lahl B (1994) Flooding area and sediment contamination of the river Mulde, an Elbe-influx, with PCDD/F and other organic pollutants. *Chemosphere* 29, 2237-2252.
- Willett LB, Hess JF (1975) Polychlorinated biphenyl residues in silos in the United States, *Residue Reviews* 55, 135-147.
- Wilken M, Walkow F, Jager E, Zeschmar-Lahl B (1994) Flooding area and sediment contamination of the river Mulde (Germany) with PCDD/F and other organic pollutants. *Chemosphere* 29, 2237-2252.
- Wimmerová S, Watson A, Drobná B, Šovčíková E, Weber R, Lancz K., Patayová H, Jurečková D, Jusko TA, Murínová Ľ, Hertz-Picciotto I, Trnovec T (2014) The spatial distribution of human exposure to PCBs around a former production site in Slovakia. *Environ Sci Pollut Res.* (submitted).
- Winkler J (2014) High levels of dioxin-like PCBs found in organic-farmed eggs caused by coating materials of asbestos-cement fiber plates: a case study. *Environment International* (submitted)
- Wolf M (2005) Der Flugzeugabsturz in Remscheid 8. Dezember 1988. November 2005.
- Wölz J, Brack W, Möhlenkamp C, Claus E, Braunbeck T, Hollert H. (2010): Identification of dioxin-like activity in suspended particulate matter of floods using effect directed analysis. *Sci Tot Environ.* 408, 3327-3333.
- Wölz J, Engwall M, Maletz S, Olsmann H, van Bavel B, Kammann U, Klempt M, Weber R, Braunbeck T, Hollert H (2008) Changes in toxicity and dioxin-like activity of suspended particulate matter during flood events at the rivers Neckar and Rhine. *Environ Sci Pollut Res.* 15, 536-553.
- World Business Council for Sustainable Development (2006) World Business Council for Sustainable Development. Secon Edition. 23 January 2006.
- World Health Organization (WHO) (1998) Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ Health Criteria* 1998; 205.
- Wu RW, Harner T, Diamond ML (2008) Evolution rates and PCB content of surface films that develop on impervious urban surfaces, *Atmospheric Environment* 42, 6131-6143

- Wycisk P, Stollberg R, Neumann C, Gossel W, Weiss H, Weber R (2013) Integrated Methodology for Assessing the HCH Groundwater Pollution at the Multi-Source Contaminated Mega-Site Bitterfeld/Wolfen. *Env Sci Pollut Res.* 20, 1907-1917. DOI: 10.1007/s11356-012-0963-4 <http://rd.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs11356-012-0963-4.pdf>.
- Xiao K, Zhao X, Liu Z, Zhang B, Fang L, Liu W, Zheng M (2010) Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in blood and breast milk samples from residents of a schistosomiasis area with Na-PCP application in China. *Chemosphere* 79, 740-744.
- Xu Y, Zhang Q, Wu W, Li W (2000) Patterns and levels of PCDD/F in a Chinese graphite electrode sludge. *Chinese Sci Bull* 45, 1471-1476.
- Yu, M. Zennegg, M. Engwall, A. Rotander, M. Larsson, M. H. Wong, R. Weber (2008) E-waste recycling heavily contaminates a Chinese city with chlorinated, brominated and mixed-halogenated dioxins. *Organohalogen Compounds* 70, 813-817. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2008/08-367.pdf>.
- Zhai G, Lehmler H-J, Schnoor JL (2011) New hydroxylated metabolites of 4-monochlorobiphenyl in whole poplar plants. *Chem Cent J.* 5, 87.
- Zhang L, Yanga W, Zhang L, Li X (2015) Highly chlorinated unintentionally produced persistent organic pollutants generated during the methanol-based production of chlorinated methanes: A case study in China. *Chemosphere* (in press).
- Zeddel (2011) Bodenuntersuchungen auf PCDD/F und dioxinähnliche PCB (dl-PCB) im Zusammenhang mit der Belastung von tierischen Lebensmitteln und Futterpflanzen in Schleswig-Holsteins; Vortrag UBA-Fachgespräch „Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und dl-PCB“, 13./14. Oktober 2011 Dessau.
- Zennegg M, Kohler M, Hartmann PC, Sturm M, Gujer E, Schmid P, Gerecke AC, Heeb NV, Kohler HPE, Giger W (2007) The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. *Chemosphere* 57, 1754-1761.
- Zennegg M, Schmid P, Tremp J (2010a) PCB fish contamination in Swiss rivers – tracing of point sources. *Organohalogen Compounds* 72, 362-365.
- Zennegg M, Schmid P, Tremp J (2010b) PCB fish contamination in Swiss rivers – tracing of point sources. Vortrag, 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants. San Antonio, United States.
- Zennegg M, Munoz M, Schmid P, Gerecke AC. (2013) Temporal trends of persistent organic pollutants in digested sewage sludge (1993-2012). *Environ Int.* 60, 202-208.
- Zennegg M, Schmid P, Kuchen A, Beer M, Tamborini L, Beckmann M, Arpagaus S, Caduff A, Lanfranchi M (2014) High PCB contamination detected in cattle from extensive farming in Switzerland. Abstract 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 31. August to 5. September 2014, Madrid, Spain.
- Zöltzer D (1999) Sanierung einer PCB-belasteten Schule, Forschungs- und Materialprüfungsanstalt Baden-Württemberg, Stuttgart <http://129.69.59.201/bibliothek/festschr/zoeltzer.pdf>
- Zwiener G (2013) persönliche Kommunikation mit Roland Weber; 20.08.2013.

11 Anhänge

- 11.1 Anhang 1: „PCB-Mengen im Bausektor und daraus freigesetzte Emissionen – eine Bestandsaufnahme und Neubewertung“**
- 11.2 Anhang 2: „Handlungsbedarf und Forschungsbedarf zur Verringerung und Vermeidung der Schadstoffbelastung der Umwelt und Lebensmittel mit PCDD/F und PCB“**
- 11.3 Anhang 3: „Fallauswertungen von PCDD/F- und PCB-Belastungen in Eiern aus Freilaufhaltungen“**
- 11.4 Anhang 4: Amtsleitungsvortrag „PCB- und Dioxin-Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln“ vom 22.10.2014 (Umweltbundesamt Dessau)**
- 11.5 Anhang 5: „Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder insbesondere PCDD/F und PCB in der Technosphäre“**
- 11.6 Anhang 6: „Tagungsbeiträge auf dem „34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants“, 31.8. bis 5.9.2014, Madrid, Spanien“**

Umweltforschungsplan
des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Stoffliche Sicherheit

Forschungskennzahl (UFOPLAN) 3712 65 407 1

**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**

Anhang 1:

**PCB im Bausektor und daraus freigesetzte Emissionen –
eine Bestandsaufnahme und Neubewertung**

von

Dr. Roland Weber

Christine Herold

POPs Environmental Consulting, Lindenfirststraße 23, 73527 Schwäbisch Gmünd

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

02/2015

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	6
Abkürzungsverzeichnis.....	8
1 Im Bausektor verwendete und in Bauwerken noch vorhandene PCB-Mengen und deren Emissionen und Management	9
1.1 Im Bausektor verwendete PCB-Mengen.....	9
1.2 Emissionen aus Materialien und Sekundärbelastungen im Innenraum	11
1.3 Der Eintrag von PCB in die Umwelt durch PCB-haltige Baumaterialien.....	14
1.4 Abschätzung der jährlichen PCB-Emission aus offenen PCB-Anwendungen in Deutschland.....	15
1.5 Erhöhte PCB-Freisetzung bei Sanierungs- und Abbrucharbeiten	17
1.6 Eintrag von PCB durch das Recyclen PCB-haltiger Materialien aus Gebäuden und Bauwerken.....	20
2 Gebäude, technische Anlagen und Baumaterialien mit nachgewiesener PCB-Belastung	22
2.1 Öffentliche Gebäude.....	22
2.2 Wohngebäude	25
2.3 Sportstätten, Stadthallen, Bürogebäude, Fabrikgebäude und technische Anlagen.....	29
2.4 Schwimmbäder, Rohrleitungen, Wasserbauten, Strommasten	29
2.5 Baumaterialien, die PCB enthalten können.....	31
3 Fallbeispiel Tübingen Nordstadt: PCB-haltige Gebäude und Bauwerke und die Sanierungspraxis.....	32
3.1 Das Stadtviertel Waldhäuser-Ost.....	33
3.1.1 Das Hochhaus 1 mit angebautem Wasserhochbehälter	34
3.1.2 Das Hochhaus 2	36
3.1.3 Brücken und Unterführungen	37
3.2 Der Universitätscampus	39
3.2.1 Der C-Bau.....	40
3.2.2 Der D-Bau	42
3.2.3 Der A-Bau.....	43
3.2.4 Das Hörsaalzentrum.....	45
3.3 Das Studenten- und Dozentenwohnheim.....	50
3.4 Überlegungen zu PCB-Emissionen aus Gebäuden.....	54
4 Ursachen für den nicht adäquaten Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz und PCB-haltigen Bauwerken.....	55

4.1	Die kommunizierte Risikobewertung wird der Gefahr durch PCB nicht gerecht.....	57
4.2	Die Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCB-Richtlinie).....	59
4.2.1	Geltungsanspruch und tatsächlicher Geltungsbereich der PCB-Richtlinie	59
4.2.2	Die meisten Gebäude mit PCB-haltiger Bausubstanz gelten nach PCB-Richtlinie als PCB-frei.....	64
4.2.3	Einstufungen, Grenzwerte und toxikologische Bewertung sind überholt.....	66
4.2.4	Die toxikologische Bewertung in der PCB-Richtlinie beschränkt sich auf die inhalative Aufnahme im Normalbetrieb.....	68
4.2.5	Die PCB-Richtlinie verlangt nicht, PCB-haltige Materialien festzustellen und zu entfernen.....	69
4.2.6	Die Vorschriften der PCB-Richtlinie verleiten bei Sanierungen zum Hinauslüften der freigesetzten PCB in die Umwelt	70
4.3	Fehlendes Wissen über PCB in Gebäuden und Bauwerken... (Beispiele).....	71
4.3.1	... bei Gebäudeeigentümern und Immobilienverwaltungen.....	71
4.3.2	... bei Architekten, Bauingenieuren und Handwerkern	73
4.3.3	... bei PCB-Sanierungsunternehmen.....	74
4.3.4	... bei anderen Abbruch- und Sanierungsunternehmen.....	75
4.3.5	... bei Gutachtern und Ratgebern.....	76
4.3.6	... bei den Behörden.....	78
4.4	Schwierigkeit offene Anwendungen zu sanieren.....	78
4.4.1	Kosten von Sanierungen.....	79
4.4.2	Praktische Schwierigkeit bei PCB-Sanierungen	80
4.4.3	Risikowahrnehmung.....	81
4.4.4	Herausforderung der Risikokommunikation von PCB-Sanierungen	81
5	„Best Practice“ Umgang mit PCB-haltiger Gebäudesubstanz in anderen Ländern	81
5.1	Schweden.....	81
5.2	Schweiz	82
5.3	USA	83
6	Maßnahmen, die den fachgerechten Umgang mit PCB in Baumaterialien sicherstellen und den Schutz der Umwelt gewährleisten können	83
6.1	Informationen.....	83
6.1.1	Information der Öffentlichkeit über die Gefährdung durch PCB	83
6.1.2	Informationen über konkrete Verwendungsbeispiele.....	84
6.1.3	Informationen/Ansprechpartner für betroffene Bürger.....	85
6.2	Schulungen und Ausbildung.....	85
6.2.1	Schulung von Feuerwehrleuten – Brände an PCB-haltiger Bausubstanz	86

6.2.2	Schulung von Gutachtern, Bauingenieuren, Architekten	86
6.2.3	Aus- und Fortbildung für betroffene Berufsgruppen.....	87
6.2.4	Informationen und Vorschriften über geeignete Arbeitsverfahren und Geräte bei PCB-Sanierungen	88
6.3	Gesetze	89
6.3.1	Überprüfung des Anwendungsbereichs und der Risikoabschätzung der PCB- Richtlinie	89
6.3.2	PCB-Inventarisierung, Schadstoff-Kataster für Gebäude und Verbot der Verwendung von PCB.....	90
6.3.3	Veröffentlichung von Daten über das Vorkommen von PCB.....	92
6.3.4	Wirksame Kontrollen und Sanktionen, Bekanntgabe von Verstößen.....	92
7	Quellenverzeichnis.....	93

Abbildungsverzeichnis

Abbildung A1 - 1: PCB Belastung in Innenraumluft der Ruhr Universität Bochum (RUB).....	23
Abbildung A1 - 2: Tübinger Nordstadt	32
Abbildung A1 - 3: Luftaufnahme Waldhäuser-Ost	33
Abbildung A1 - 4: Blick von den Feldern Waldhausens nach Osten	33
Abbildung A1 - 5: Westfassade Hochhaus 1 mit Wasserspeicher	34
Abbildung A1 - 6: Sanierung der West-Fassade 2012	35
Abbildung A1 - 7: Nicht sachgerecht entsorgte Fugenmassen, die nach Beendigung der Sanierungsarbeiten am Boden zurückgelassen wurden.....	35
Abbildung A1 - 8: Mehr als 1,5 t Fugenmassen wurden auf einer Bauschuttdeponie verbracht. Diese enthielten schätzungsweise 150 kg PCB.....	36
Abbildung A1 - 9: Hochhaus 2 . Hochhaus mit etwa 280 Wohnungen; im Vordergrund eine in der Nähe befindliche landwirtschaftlich genutzte Fläche.....	36
Abbildung A1 - 10: PCB-haltige Fugenmassen an Brücken und Mauern	38
Abbildung A1 - 11: Fugenmassen an Unterführungen.....	39
Abbildung A1 - 12: Naturwissenschaftliche Institute der Universität Tübingen auf der Morgenstelle.....	40
Abbildung A1 - 13: C-Bau Universität Tübingen Morgenstelle.....	41
Abbildung A1 - 14: A-Bau nach dem Abstrahlen	44
Abbildung A1 - 15: Teil der Fassade des A-Baus nach der Sanierung mit neuer Stromleitung in der PCB-Fuge.....	44
Abbildung A1 - 16: Decke des Hörsaalzentrums nach der Sanierung mit neuen Rauchmeldern über einer alten PCB-Fuge	46
Abbildung A1 - 17: Außenbereich des Hörsaalzentrums mit noch großen Mengen PCB-haltiger Fugenmassen	47
Abbildung A1 - 18: Neue Ver fugungen über z.T. noch sichtbarer alter Fugenmasse	48
Abbildung A1 - 19: Treppe an der Nordseite des Hörsaalzentrums. PCB-haltige Fugenmassen wurden bei der Sanierung der Außentreppe des Hörsaalzentrums Morgenstelle nicht fachgerecht entfernt.	49
Abbildung A1 - 20: Dozentenwohnheim (Flachbau links) und Studentenwohnheim (Hochhaus). Alte Fugenmassen sind nach dem Abstrahlen des Studentenwohnheims noch zu erkennen (Bild rechts).	50
Abbildung A1 - 21: PCB-haltige Fugenmasse am Dozentenwohnheim	51
Abbildung A1 - 22: Gebäude nach dem Abstrahlen. Grauer Staub liegt in der Umgebung.....	51
Abbildung A1 - 23: Die Oberflächen der Fugenmassen um die Fenster wurden beim Abstrahlen zum Teil abgetragen	52

Abbildung A1 - 24: Abfälle der Sanierung einschließlich Fugenmasse sind auf dem Gelände verstreut.....	53
Abbildung A1 - 25: Ausgebaute Fenster mit anhaftender Fugenmasse und Hinterfüllmaterial.....	54
Abbildung A1 - 26: Entfernen PCB-haltiger Fugenmassen. Links: Herausschneiden einer potenziell PCB-haltigen Fuge ohne ausreichenden Personenschutz. Rechts: Fachgerechter Ausbau von PCB-haltigen Fugenmassen unter paralleler Absaugung.....	78

Abkürzungsverzeichnis

ARGEBAU	Arbeitsgemeinschaft der für Städtebau, Bau- und Wohnungswesen zuständigen Minister und Senatoren der Länder
BAFU	Bundesamt für Umwelt (Schweiz)
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BMUB	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
BUWAL	Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (Schweiz)
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
dI-PCB	Dioxinähnliche (dioxin-like) polychlorierte Biphenyle
F&E	Forschung und Entwicklung
KMF	Künstliche Mineralfasern
IARC	International Agency for Research on Cancer
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCB ₆	(Summe der) sechs Indikator-PCB
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
POP	Persistent Organic Pollutant
PRTR ¹	Pollution Release and Transfer Register
PVC	Polyvinylchlorid
TEQ	Toxizitätsäquivalent
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TS	Trockensubstanz
WHO	Weltgesundheitsorganisation

¹ Wurde inzwischen in Thru umbenannt (www.Thru.de)

1 Im Bausektor verwendete und in Bauwerken noch vorhandene PCB-Mengen und deren Emissionen und Management

1.1 Im Bausektor verwendete PCB-Mengen

Von den in Deutschland produzierten Polychlorierten Biphenylen (PCB) kamen ca. 85.000 Tonnen im Inland zur Anwendung, sowohl als reine Produkte als auch in Mischungen mit anderen Stoffen in offenen und geschlossenen Systemen (Detzel et al. 1998). Zu den Haupteinsatzbereichen von PCB gehörten in Westdeutschland und Westberlin, neben der Verwendung als Isolier-/Kühlmittel in elektrischen Bauteilen (vor allem Kondensatoren und Transformatoren) und als Hydraulikflüssigkeit (Bergbau), auch der Bausektor. In Westdeutschland/Westberlin lag der Anteil der in offenen Anwendungen verwendeten PCB bei 33% oder mehr (Detzel et al. 1998). Zwischen Ende des 2. Weltkrieges und dem PCB-Produktionsstopp für sogenannte offene PCB-Anwendungen im Jahr 1972 wurden die von der Firma Bayer produzierten PCB auch im Kunststoffbereich, primär in Fugenmassen, eingesetzt. Die gesamte PCB-Menge in offener Anwendung wurde in einem UBA F&E Projekt mit mehr als 24.000 t für Westdeutschland und mit 1.013 t für Ostdeutschland angegeben (Detzel et al. 1998). Damit lag für Westdeutschland der Verbrauch von PCB in offenen Anwendungen pro Einwohner bei ca. 375 g/Person², während er z. B. in Schweden bei 10 bis 50 g/Person (insgesamt 100 bis 500 t) (Sundahl et al. 1999) und in der Schweiz bei 280 g/Person (insgesamt 2000 t) (BUWAL 2000a) lag. PCB-verarbeitende Industriezweige (Farben- und Lackindustrie, Kunststoffindustrie) hatten in der BRD eine höhere Bedeutung als z. B. in der Schweiz, der DDR oder Österreich (Müller 1994, Stolz 1995). Dabei wurde für Westdeutschland abgeschätzt, dass 20.000 t PCB in Fugenmassen verwendet wurde. Die quantitative Verwendung der restlichen 4.000 Tonnen PCB in offenen Anwendungen wie z. B. Farben, Lacken oder Papierbeschichtungen wurde nicht detailliert zugeordnet. Dies ist eine wichtige Wissenslücke, da wenige 1000 Tonnen PCB in Lack- und Farbanstrichen aufgrund ihrer großen Oberfläche zu einer vergleichbaren oder höheren jährlichen gasförmigen PCB-Emission führen könnten als 20.000 t PCB in Fugendichtungen. Zudem wurde gezeigt, dass PCB-haltige Farben und Lacke bei der Sanierung von z. B. Freibädern, Brücken oder Stahlträgern in der Vergangenheit durch Abstrahlen in Form von Staub und Partikeln freigesetzt und zu einem großen Teil in die Umgebung verteilt wurden (Stadt Zürich 2008, Knechthofer 2009, Jartun et al. 2009).

Nach Angaben der Firma Bayer wurden für die offenen Anwendungen Clophen A60³ verwendet. Jedoch wurde in Fugenmassen von Gebäuden auch Clophen A50 und Clophen A40 nachgewiesen (oder entsprechende PCB-Mischungen eines anderen Herstellers) (Behnisch 1997; Volland & Neuwirth 2005). Der Fugenmassenhersteller Thiokol, verwendete nach eigenen Angaben neben Produkten mit dem Handelsnamen Clophen (Firma Bayer) auch Aroclor der Firma Monsanto (Goßler & Höhlein 1992)⁴.

² Basierend auf den 24.000 Tonnen offene PCB-Anwendungen und einer Bevölkerungszahl von 64 Millionen Einwohner.

³ Clophene sind die technischen PCB-Gemische der Firma Bayer. Die vorletzte Ziffer gibt die im Mittel vorhandene Zahl der Chloratome pro Molekül an.

⁴ Welche PCB-haltigen Fugenmassen und andere Kunststoffprodukte von Westdeutschland importiert wurden, konnte von den Autoren nicht mehr ermittelt werden. Sie vermuten, dass es sich um beträchtliche Mengen handelt, da die US-Firma Monsanto zwischen 1963 und 1970 jährlich etwa 13% seiner Produktion (4.500 t/Jahr) exportierte. Der Höhepunkt des PCB-Verkaufs für offene Anwendungen der Firma Monsanto lag zwischen 1969

PCB-haltige Fugenmassen wurden vor allem in den bis 1975⁵ errichteten öffentlichen Gebäuden, wie Schulen, Kindergärten und Universitätsgebäuden verwendet. Sie sind aber auch in Wohngebäuden, Industriegebäuden und anderen Bauwerken aus Beton, wie Brücken und Unterführungen zu finden. In öffentlichen Gebäuden, die bis 1973 errichtet wurden, sind häufig PCB-belastete Akustik-Deckenplatten der Firma Wilhelmi anzutreffen (Volland & Neuwirth 2005). Seit Jahren ist immer wieder von Schulen, Kindergärten und Universitätsgebäuden zu lesen, in denen die PCB-Konzentrationen in der Raumluft Werte erreichen, bei denen ein Gesundheitsrisiko nicht mehr ausgeschlossen werden kann. Die Gefährdung von Gebäudenutzern und die Sanierungsdringlichkeit werden auf der Grundlage der PCB-Richtlinie der Arbeitsgemeinschaft der für das Bau-, Wohnungs- und Siedlungswesen zuständigen Minister der Länder (ARGEBAU 1994) beurteilt. Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU wurde in den jeweiligen Bundesländern, mit unterschiedlichen Abänderungen, als technischen Baubestimmungen eingeführt und 2011/2012 geändert und ergänzt (ARGEBAU 2011, 2014). Zur Abwehr möglicher Gefahr für Leben oder Gesundheit sind in dauerhaft genutzten Räumen Sanierungsmaßnahmen dann angezeigt, wenn die zu erwartende Raumluftkonzentration unabhängig von der täglichen Aufenthaltsdauer im Jahresmittel mehr als 3000 ng PCB/m³ Luft⁶ beträgt (ARGEBAU 2011). Die (Gesamt-)PCB-Konzentration wird, soweit im Folgenden nicht anders angegeben, nach LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall) bestimmt, als Summe der Konzentrationen der Indikator-PCB⁷ multipliziert mit dem Faktor 5. In der Schweizer Untersuchung von Kohler et al. (2005) überschritten 5% der Gebäude mit PCB-haltiger Fugenmasse diese in Deutschland als kritisch angesehene Raumluftkonzentration. Gebäude, die aufgrund erhöhter PCB-Konzentrationen in der Raumluft saniert werden müssen⁸, stellen somit nur einen kleinen Teil aller Gebäude dar, die PCB-haltige Materialien enthalten. Die meisten Gebäude/Bauten sind bisher nicht oder nicht detailliert auf PCB untersucht worden (siehe Kapitel 2). Abschnitt 3.1 zeigt, am Beispiel eines Stadtviertels einer Universitätsstadt Westdeutschlands, die massive Verwendung von PCB in Gebäuden und Bauten. Für eines dieser Gebäude wird die jährliche PCB-Emission in die Luft abgeschätzt, die durch kontinuierliche Desorption aus verbauten PCB-haltigen Materialien verursacht wird. Am Beispiel mehrerer Gebäude wird gezeigt, dass bei nicht fachgerecht ausgeführten Sanierungen PCB-haltige Materialien in Baustellenabfälle und in Recyclingkreisläufe gelangen und dass die bei Sanierungen in Luft, Boden und Wasser freigesetzte PCB-Menge die jährliche durch Ausgasung verursachte Emission weit übersteigen kann. Auch von fachgerecht PCB-sanieren Gebäuden kann noch eine Gefahr ausgehen, denn bei PCB-Sanierungen müssen PCB-haltige Materialien nicht zwangsläufig entfernt werden; das

und 1971. In dieser Zeit produzierte Monsanto fast ebenso viel PCB für offene Anwendungen als auch für geschlossene Anwendungen (Goßler & Höhle 1991).

⁵ Der Nutzerleitfaden „PCB in Gebäuden“ nennt sogar 1950 bis 1980 als Zeitraum für offene PCB-Anwendungen (Landesinstitut für Bauwesen NRW 2003)

⁶ 1 ng = 1 Nanogramm = 1 Milliardstel Gramm = 10⁻⁹ g

⁷ Als Indikator-PCB werden PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-152 und PCB-180 bezeichnet

⁸ Der TDI (tolerable daily intake = tolerierte Tagesdosis) für PCB wurde gesenkt (WHO 2003). Der daraus abgeleitete Raumluftgrenzwert liegt um den Faktor 50 niedriger (bei 60 ng/m³) als der momentan gültige Raumluftgrenzwert der PCB-Richtlinie.

Beschichten oder Abtrennen von PCB-haltigen Materialien wird als mögliche Sanierungsvariante angesehen⁹.

Obwohl die PCB-Menge in offenen Anwendungen in Deutschland sehr hoch ist, wurde deren Entsorgung nicht in ähnlich systematischer Weise angegangen wie etwa für PCB in geschlossenen Anwendungen (Transformatoren und Kondensatoren). Der größte Teil der PCB-haltigen Fugenmassen und Farbanstriche ist in Deutschland noch vorhanden (geschätzte 50 bis 80%)¹⁰. PCB-haltige Fugenmassen und Farbanstriche sind außerordentlich gut haltbar und erfüllen ihren Zweck meist heute noch. Große Mengen PCB befinden sich somit in und an Gebäuden und Bauwerken noch dort, wo sie vor 40-50 Jahren verbaut wurden¹¹. Anders als bei geschlossenen PCB-Anwendungen gibt es in Deutschland für PCB-haltige Baumaterialien keine Verordnung, die die Inventarisierung, Kennzeichnung oder vollständige Beseitigung verlangt. Dieser Umstand ist nicht durch Risikoabschätzung erklärbar, da offene Anwendungen von allen PCB-Anwendungen wohl die wichtigste Expositionsquelle darstellen. Gründe werden in diesem Dokument in Kapitel 4 diskutiert. Spätestens bei Sanierung oder Abbruch sollte sichergestellt sein, dass diese PCB-Reservoirs sicher entsorgt werden. Tatsächlich hatte der Umweltausschuss des Bundesrates bereits im Jahr 2000 auf eine strengere Regulierung PCB-haltiger Bausubstanz in der PCB/PCT-Abfallverordnung (2000) gedrängt. Da dies zu einem erheblichen Kostenanstieg bei Abriss und Rückbau entsprechender Bauwerke geführt hätte, wurde jedoch auf eine entsprechende Verschärfung der PCB/PCT-Abfallverordnung, unter anderem wegen Intervention des Deutscher Beton- und Bautechnikvereins, verzichtet (Deutscher Beton- und Bautechnikverein 2000).

1.2 Emissionen aus Materialien und Sekundärbelastungen im Innenraum

PCB sind semivolatile Substanzen, die bei Raumtemperatur in die Luft desorbieren und aus der Luft adsorbieren können (Wania & Mackay 1996). Die im Innenraum aus Primärquellen emittierten PCB werden durch Lüftung und Lüften in die Umwelt emittiert, adsorbieren aber teilweise auch an anderen Materialien im Innenraum einschließlich Bauteilen (z. B. Wände, Decken, Böden) oder Gegenstände (z. B. Mobiliar, Teppichböden oder Gardinen) (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung 2013; Hunt 2013; Zöltzer 1999). Bei direktem Kontakt diffundieren PCB in angrenzende Materialien und werden absorbiert. D. h., sie werden vom Material aufgenommen und eingelagert. So dringen PCB aus Fugenmassen in die angrenzenden Betonteile ein (Sundahl et al. 1999). Farbe, die z. B. neu über alter PCB-haltiger Farbe oder über PCB-haltigen Fugenmassen verstrichen wird, ist nach einiger Zeit selbst PCB-belastet und gibt PCB in die Luft ab (Hunt 2013; Guo et al. 2012).

⁹ Abschnitt 4.1 der PCB-Richtlinie der ARGEBAU (ARGEBAU 1994): „Eine Sanierung PCB-belasteter Gebäude hat zum Ziel, die Raumluftbelastung durch PCB-haltige Produkte dauerhaft zu senken. Dies kann z. B. durch Entfernen, Abtrennen oder Beschichten PCB-haltiger Produkte geschehen“

¹⁰ Diese Einschätzung wurde vom Forschungskonsortium gemacht nach Diskussion mit Experten auf diesem Gebiet. Der genaue Prozentsatz sollte in einem gesonderten Untersuchung/Vorhaben (am besten im Rahmen einer Inventarisierung) bestimmt werden.

¹¹ Sofern sie nicht, im Rahmen von Baumaßnahmen, ganz oder teilweise, und wie in Kapitel 2 gezeigt oft unsachgemäß, entfernt wurden.

Solche sekundär belasteten Materialien können hohe PCB-Konzentrationen¹² von mehreren hundert bis zu ca. 4000 mg PCB/kg erreichen (Gesundheitsamt Bremen 2003, Zöltzer 1999; Sundahl et al. 1999). Sekundär belastete Materialien gelten daher bei Überschreiten der Grenzkonzentration von 50 mg PCB/kg als PCB im Sinne der PCB/PCT-Abfallverordnung (2000) und müssen ebenso behandelt werden wie die primären PCB-Quellen. Dämmmaterial, das bei energetischen Sanierungen über PCB-haltigen Fugenmassen angebracht wird, muss vermutlich später ebenfalls als Sonderabfall (>50 mg PCB/kg) entsorgt werden. Wenn es sich um Mineralwolle handelt, wird es zumindest über den Grenzkonzentrationen für mineralische Recyclingstoffe (1 mg PCB/kg) liegen. Auch Staub kann aufgrund seiner großen Oberfläche viel PCB aus der Luft adsorbieren und hohe PCB-Konzentrationen von mehreren hundert mg PCB/kg erreichen (Volland & Neuwirth 2005).

Großflächige Sekundärkontaminationen können – selbst nach vollständigem Entfernen der Primärquellen – erhöhte PCB-Raumluftkonzentrationen aufrechterhalten (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung 2013; MBl NRW 1996; Hunt 2013). Nicht ausreichend tief entfernte Primärquellen oder nicht ausreichend entfernte Sekundärquellen können noch Jahre nach der Sanierung zu erhöhten Raumluftbelastungen führen. Eine Gefährdung geht damit nicht nur von den PCB-haltigen Bauprodukten selbst aus und von ihrer Emission, sondern auch von sekundär belasteten Materialien, die über direkten Kontakt oder über die Luft PCB angereichert haben (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung 2013, Hunt 2013, Zöltzer 1999).

Je größer die Oberfläche und Retentionskraft eines Materials in einem PCB-belasteten Gebäude, desto größer ist die PCB-Anreicherung. Von Kunststoffen wie PVC, Polyethylen oder Polyurethan ist bekannt, dass sie PCB stark adsorbieren (Weis et al. 2010, Hunt 2013, Varbelow 2009¹³). Bei manchen PCB-belasteten Bau-Materialien lässt sich nicht entscheiden, ob es sich um eine geringe Primär- oder eine hohe Sekundärbelastung handelt. Je länger sich Gegenstände in belasteten Räumen befinden, desto höher steigt die Sekundärbelastung. Weis et al. (2010) vom Bremer Umweltinstitut untersuchten den Buchbestand der Bibliothek einer PCB-belasteten Schule. Die Raumluftbelastung betrug 650 ng PCB/m³. Bei ähnlicher Materialbeschaffenheit waren die älteren Bücher höher belastet als die neuen. Mit Kunststoff beschichtete Umschläge reichernten PCB besser an (bis 120 mg PCB/kg) als unbeschichtete Papierumschläge oder Kartoneinbände.

Zöltzer (1999) bestimmte mit Hilfe einer Prüfkammer die PCB-Emissionen von Stühlen, Büchern und Computer/Bildschirm. Die Gegenstände stammten aus Unterrichtsräumen einer Schule, in der in den Sommermonaten 1997 Konzentrationen von 12.000 – 15.000 ng PCB/m³ gemessen worden waren. In der Schule waren Fugenmassen verbaut worden, die eine niederchlorierte PCB-Mischung enthielten. Niederchlorierte PCB haben einen höheren Dampfdruck als höher chlorierte PCB. Sie gasen deshalb stärker aus und können zu höheren Raumluftkonzentrationen führen als höher chlorierte PCB-Mischungen. 1 m² Schulbücher, die ein Jahr in der Schule gelagert worden waren, emittierten in der Prüfkammer 130.000 ng PCB pro Stunde. Ebenso viel emittierte der Computer mit Bildschirm. Zwei Schulstühle aus Stahlrohr und Kunststoff gaben 1.180.000 ng (1,18 mg) PCB pro Stunde ab. Die in den Klassenzimmern befindlichen Sekundärquellen wie Wandflächen (550 mg PCB/kg und 770 mg/kg), Fußböden (430 mg/kg), Decken

¹² Es wird zwischen Adsorption (Anlagerung auf Oberfläche) und Absorption (Einlagerung in Materialien) unterschieden.

¹³ Kunststofffolien, die bei PCB-Sanierungen zur Abschottung des Sanierungsbereichs dienen, können nach der Sanierung höhere PCB-Konzentrationen aufweisen als die Primärquelle.

(180 mg/kg) und Möbel (besonders mit Kunststoffoberfläche) trugen zu einem erheblichen Anteil zur Raumlufbelastung bei. Hier hatte die ca. 30 jährige PCB-Emission der Primärquellen in dem Gebäude die Sekundärquellen aufgeladen (Zöltzer 1999) und zwar in einem Maße, dass die Sekundärkontaminationen weit über dem Grenzwert von 50 mg/kg lagen. Bei Überschreitung dieses Grenzwertes muss Abfall nach der PCB/PCT-Abfallverordnung (2000) als gefährlicher Abfall entsorgt werden. Dieses Aufladen von Sekundärquellen durch Primärquellen führt dazu, dass auch die Raumlufkonzentrationen im Laufe der Jahre immer mehr ansteigen (Zöltzer 1999). Über den normalen Luftaustausch bzw. durch verstärktes Lüften, wie es als Maßnahme von der PCB-Richtlinie der ARGEBAU für PCB-belastete Gebäude empfohlen wird (siehe auch Abschnitt 4.2), wird die PCB-Fracht in die Umwelt verlagert.

Im D-Bau des Campus Morgenstelle (siehe Abschnitt 3.2.2) untersuchte Zöltzer (2002) den Beitrag der Sekundärkontamination auf die Raumlufbelastung. Nachdem die vorhandenen Wilhelmi-Deckenplatten¹⁴ mit einem Sperranstrich versehen worden waren, sank die PCB-Konzentration in der Raumluf von 2.235 ng/m³ um 70% auf 675 ng/m³ und lag nach dieser „Sanierungs“-Maßnahme unter dem damals in Baden-Württemberg geltenden Vorsorgewert¹⁵ von 900 ng/m³. Diese starke Abnahme zeigt, dass hier die Primärquelle nach 30 Jahren Verwendung immer noch die mit Abstand wichtigste PCB-Quelle war, was gleichzeitig auch die Langzeitemission der Primärquellen belegt. Mit Hilfe von Passivsammlern und unter Berücksichtigung der Größe der jeweils emittierenden sekundär belasteten Flächen bestimmte Zöltzer jeweils die Beiträge zur Raumlufbelastung: Die Emission der sekundär belasteten Schränke (25%), der Metall-Zwischenwände (46%) und des PVC-Fußbodens (22,5%) verursachten nach der frischen Auftragung der Sperrschicht zusammen 93,5% der Raumlufbelastung (Zöltzer 2002). Die beschichteten Deckenplatten trugen nur noch zu 6,5% zur erwähnten Raumlufbelastung von 675 ng PCB/m³ bei. Nimmt man an, dass die Emissionen von Wänden, Böden und Schränken vor und nach der „Sanierung durch Beschichten“ gleich waren, dann berechnet sich der Anteil der Sekundäremissionen von Wänden, Böden und Schränken vor der Sanierung auf 28% der Gesamt-PCB-Belastung. Dies deckt sich in etwa mit der Angabe, dass der Anteil des Mobiliars an der Gesamt-Luftbelastung üblicherweise ca. 10–15% der Ausgangsbelastung beträgt (Gesundheitsamt Bremen 2003).

Die Gefahr durch die Sekundärkontamination wird zum Teil von Institutionen erkannt. Der Umgang mit sekundär kontaminiertem Material ist schwierig: Nachdem in den Geowissenschaftlichen Instituten der Universität Münster eine hohe Belastung mit PCB festgestellt worden war, wurde das Gebäude geschlossen und sollte abgerissen werden (BLB NRW 2008). Die 200.000 Bände der Bibliothek wurden eingelagert. Der Bau- und Liegenschaftsbetrieb NRW, der für 30 Millionen Euro einen Neubau errichtete, weigerte sich jedoch wegen potenzieller Sekundärkontamination die alte Bibliothek einziehen zu lassen (Westfälische Nachrichten 2012).

Diese Untersuchungen von PCB-Sekundärkontaminationen offenbaren eindrücklich:

¹⁴ Im D-Bau wurden keine PCB-belasteten Fugenmassen festgestellt.

¹⁵ Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU (1994) gibt einen Vorsorgewert von 300 ng PCB/m³ und der Gefahrenwert von 3.000 ng PCB/m³ an. Sie erlaubte, bei kürzerer Aufenthaltsdauer als 24 Stunden, die Grenzwerte entsprechend höher anzusetzen. In manchen Bundesländern, wie Baden-Württemberg und Bayern, galten an Schulen und Vollzeit-Arbeitsplätzen ein Vorsorge- und Gefahrenwert von 900 ng PCB/m³ bzw. 9.000 ng PCB/m³. Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU wurde 2011 geändert und erlaubt das Hochrechnen der Grenzwerte auf die Aufenthaltsdauer nicht mehr (ARGEBAU 2011).

- In welchem Maße PCB aus Fugendichtungen und anderen offenen Anwendungen desorbieren.
- Wie damit andere Materialien über Jahrzehnte zum Teil hoch kontaminiert werden.
- Wie die durch Sekundärkontamination belasteten Materialien selber zu PCB-Emissions- und Kontaminationsquellen werden.

Die Neigung von persistenten organischen Schadstoffen (POPs) zur iterativen Desorption/Adsorption wurde bisher nur in Zusammenhang mit der globalen POP-Kontamination beschrieben und wird als „Grasshopper-Effect“¹⁶ bezeichnet (Wania & Mackay 1996). Der Nachweis von Sekundär- und Tertiärbelastungen in Gebäuden mit PCB-haltiger Bausubstanz zeigt plastisch, dass dieser Grasshopper-Effect bei PCB-Kontaminationen im Innenraum zu beobachten ist: PCB dinsten von Primärquellen in die Luft aus und kondensieren auf zuvor unbelastete Gegenständen. Von diesen sekundär belasteten Materialien können PCB dann wieder desorbieren und weitere Materialien belasten. Durch weitere Desorption/Adsorption führt die Kontamination des Innenraums über Emissionen aus dem Gebäude zur Belastung der näheren und weiteren Umgebung (siehe Abschnitt 1.3).

1.3 Der Eintrag von PCB in die Umwelt durch PCB-haltige Baumaterialien

PCB aus offenen Anwendungen emittieren nicht nur in den Innenraum, sondern auch und vor allem in die Umwelt. Alle offenen PCB-Anwendungen, die im Außenraum verwendet wurden (Außenfugen, Anstriche von Brücken, Strommasten oder anderen Gebäuden) emittieren ausschließlich in die Umwelt. Aber auch PCB aus offenen Anwendungen im Innenraum gelangen über die Lüftung und das Lüften in die Umgebung. Die Kontamination von Boden und Umgebung von PCB-kontaminierten Gebäuden sind dokumentiert (Priha et al. 2005, Herrick et al. 2007, Astebro et al. 2000, Johansson 2009, Sundahl et al. 1999). Zum einen führen Verwitterung und Auswaschung an Gebäuden mit Außenfugen zum Eintrag von PCB in den Boden (Priha et al. 2005, Herrick et al. 2007, Astebro et al. 2000, Johansson 2009). Priha et al. (2005) fanden höhere PCB-Konzentrationen auf der Südseite der Gebäude. Sie schlossen daraus, dass die Verwitterung einen wesentlichen Einfluss auf den PCB-Eintrag in die umgebenden Böden hat. So führte allein die Ausgasung zu einem erheblichen Eintrag von PCB in die Umwelt. Sundahl et al. (1999) bestimmten für ein achtstöckiges Gebäude in Schweden die Freisetzung von PCB in die Umwelt. Das Gebäude enthielt ca. 90 kg PCB in Innenfugen. Über die PCB-Raumkonzentration, die Luftaustauschraten und das Gebäudevolumen wurde die Freisetzung von PCB in die Innenraumluft zu 60 g/Jahr berechnet. Nach Einstellung des Gleichgewichtes mit den Oberflächen im Innenraum entspricht dies der Emission in die Umwelt. Für ein zehnstöckiges Universitätsgebäude in Deutschland lag die jährliche PCB-Freisetzung über die Innenraumluft und den Luftaustausch des Gebäudes bei 600 g PCB/Jahr (siehe Abschnitt 3.2.1). Da die Raumluftkonzentrationen hier bei etwa 2.500 ng PCB/m³ lagen, waren für dieses Gebäude nach der PCB-Richtlinie Sanierungsmaßnahmen lediglich mittel- bis langfristig unter Beachtung der Verhältnismäßigkeit erforderlich (Zöltzer 2007). Jedoch überstieg die aus diesem Gebäude jährlich durch Lüften in die Umwelt emittierte PCB-Menge

¹⁶ Englische Bezeichnung für Grashüpfer/Heuschrecke

den Schwellenwert des Schadstofffreisetzung- und -verbringungsregisters (PRTR¹⁷; für PCB 100 g/Jahr) für meldepflichtige Industrieanlagen um den Faktor 6.

Durch die Emissionen offener Anwendungen aus Gebäuden und anderen Bauwerken werden somit die direkte und die weitere Umgebung mit PCB belastet (Bauwerke, Infrastruktur, Boden, Vegetation, Gewässer etc.) Dies kann als Sekundärkontamination der Umwelt durch die „Primärquelle Gebäude oder Bauwerk“ bezeichnet werden. Während jedoch im Innenraum die Sekundärkontaminationen häufig über dem Grenzwert der PCB/PCT-Abfallverordnung von 50 mg PCB/kg liegen (Zöltzer 1999), sind die Boden-Gehalte in der Nähe von PCB-haltigen Gebäuden, Strommasten oder Schwimmbädern im Bereich von wenigen mg PCB/kg oder darunter (Herrick et al. 2007, 2010; Sundahl et al 1999, Stadt Zürich 2008). Die so über die Jahre und Jahrzehnte durch Sekundärkontamination aufgeladenen Städte emittieren auch in die weitere Umgebung. Diese PCB-Freisetzung ist durch mehrere Studien für Städte oder Stadtviertel dokumentiert. Bogdal et al. (2014) und Gasic et al. (2009) berechneten aus Außenluftmessungen die PCB-Emission von Zürich (Schweiz) zu 78 kg/Jahr¹⁸ und 600 kg/Jahr. Csiszar et al. (2013) berechneten die jährliche PCB-Freisetzung aus Toronto (Kanada) zu etwa 230 kg/Jahr (40 bis 480 kg/Jahr) bei einem abgeschätzten PCB-Inventar von Toronto von 280 bis 800 Tonnen PCB. Die Reichweite der PCB-Hauptdeposition der Stadt Toronto wird mit 20 bis 30 km angegeben (Csiszar et al. 2012). Auch Jamshidi et al. (2007) zeigten durch eine Transsekt-Studie, dass PCB-Emissionen aus dem Stadtzentrum von Birmingham mit dem Wind in die nähere und weitere Umgebung transportiert werden. Ausgehend von der Innenstadt Birminghams nahmen die PCB-Konzentrationen in Luft und Boden mit zunehmender Entfernung vom Stadtzentrum ab. Die Messung chiraler PCB zeigte dabei, dass die PCB in der Atmosphäre zum größten Teil aus Primäremission kam und nicht aus einer Re-emission aus Böden oder Vegetation (Jamshidi et al. 2007). Auch die Studie für Toronto schätzt die Emission aus Primärquellen (ca. 50 g/Tag) etwa 10 mal höher als die Re-Emission aus Böden und Vegetation (1-7 g/Tag) (Csiszar 2012, Csiszar et al. 2013).

PCB aus offenen Anwendungen gelangen auch in Gewässer und Sedimente entweder durch direkte Deposition oder mit dem Regenwasser über versiegelte Flächen über die Straßentwässerung¹⁹ (Jartun et al. 2008, LDW 2011, Klosterhaus 2014, Ruus et al. 2006).

1.4 Abschätzung der jährlichen PCB-Emission aus offenen PCB-Anwendungen in Deutschland

In einer schwedischen Studie wurde aus Innenraumkonzentration, Luftwechselrate, Gebäudevolumen und vorhandener PCB-Menge in den Fugendichtungen eines Gebäudes der Anteil der jährlich durch Ausdünstung freigesetzte PCB-Menge zu 0,067% berechnet (Sundahl et al. 1999). Csiszar et al. (2013) berechneten aus dem PCB-Inventar der Stadt Toronto (440 t) und aus der über Außenluftmessungen und Modellierung bestimmten jährlichen PCB-Freisetzung aus den

¹⁷ http://www.thru.de/fileadmin/SITE_MASTER/content/Dokumente/Downloads/E_PRTR_VO_Anhang_II.pdf. Die Schwellenwerte des europäischen Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) gelten für dem PRTR unterliegenden stationäre Betriebe. Gebäude waren hier bisher nicht berücksichtigt. Jedoch berücksichtigt das UBA PRTR auch diffuse Quellen, in denen bisher PCB aus Gebäuden aber auch noch nicht aufgenommen ist.

¹⁸ Angabe der Autoren: Emission 107 µg Indikator-PCB/Einwohner/Tag, Einwohnerzahl Zürich: 400.000. Zur Berechnung der Gesamt-PCB-Emission wurde die Emission der Indikator-PCB mit 5 multipliziert.

¹⁹ Auch in Deutschland wird bei stärkerem Regen das Regenwasser über den Regenüberlauf z.T. direkt in Gewässer geleitet, <http://de.wikipedia.org/wiki/Regen%C3%BCberlauf>

Gebäuden Torontos (230 kg/Jahr) eine jährliche Emissionsrate von 0,05% (0,01 – 0,1%). Auch die exemplarisch für ein Gebäude eines Universitätscampus mit einem PCB-Inventar von ca. 1.000 kg (Abschnitt 3.2.1) ermittelte jährlich aus der Innenraumluft in die offene Umwelt gelangte PCB-Menge (600 g PCB/Jahr)²⁰ entsprach ca. 0,06% des eingebauten Inventars. Dabei wurde die PCB-Ausgasung der belasteten Außenfugen des Gebäudes noch nicht berücksichtigt und kommt zu dieser Menge noch dazu. Verglichen mit der in diesem Gebäude vorhandenen PCB-Menge (geschätzt ca. 1.000 kg) ist die jährliche PCB-Ausdünstung (600 g) gering. Bei Annahme einer konstanten²¹ jährlichen Emission von 0,06% durch Ausdünstung wurde seit der Errichtung des Gebäudes (1969) in den letzten 45 Jahren insgesamt 27 kg PCB freigesetzt und damit weniger als 3% der verbauten PCB-Menge von 1.000 kg.

Geht man davon aus, dass von den 24.000 t PCB, die in Deutschland in Bauprodukten zum Einsatz kamen, 50 bis 80% (Abschnitt 1.1) heute noch in Gebrauch sind, dann befinden sich in Deutschland noch 12.000 bis 19.000 t PCB in und an Gebäuden und Bauten. Bei einer jährlichen Ausdünstung von 0,06% errechnet sich eine Gesamtemission von 7 bis 12 t PCB im Jahr.

Bogdal et al. (2014) berechneten aus Luftmessungen die PCB-Emissionen für die gesamte Schweiz auf ca. 1,5 t PCB pro Jahr²². Hochgerechnet auf die Einwohnerzahl Deutschlands²³ entspräche dies einer jährlichen Emission von ca. 15 t PCB. Dieser Wert liegt etwas höher als die aus verbauter PCB-Menge und Ausdünstungsrate abgeschätzte jährliche Emission von 7 bis 12 t PCB. Dabei ist noch nicht berücksichtigt, dass der pro Kopf Verbrauch von PCB in offenen Anwendungen in der Schweiz bei ca. 280 g lag (bei 2000 Tonnen gesamt; BUWAL 2000a) während der pro Kopf Verbrauch in Westdeutschland bei 375 g²⁴ und in Ostdeutschland bei 60 g lag.

Diese in erster Näherung hochgerechnete 7 bis 12 t PCB-Direktemission aus offener Anwendung sollte mit dem aktuellen deutschen PCB-Emissionsinventar von 220 kg, das bisher nur unbeabsichtigt gebildete PCB enthält²⁵, für die nächste Inventarisierung abgeglichen und integriert werden.

Vor allem sollte dabei auch die bedeutend größere PCB-Menge, die bei Sanierungen und Abbrucharbeiten in die Umwelt (Boden, Luft, Wasser) und in Recyclingmaterialien gelangt, erwähnt und abgeschätzt werden (siehe Abschnitt 1.5).

Die in die Atmosphäre freigesetzten PCB werden mit dem Wind in die nähere und weitere Umgebung transportiert. Über verschiedene Mechanismen, wie Staubbiederschlag, Auswaschung durch Regen, durch den Auskämmeffekt von Pflanzenoberflächen etc., gelangen sie

²⁰ Die jährlich aus der Innenraumluft in die offene Umwelt gelangte PCB-Menge überstieg damit den Schwellenwert für die Meldung von PRTR -Anlagen (100 g PCB/Jahr) um den Faktor 6.

²¹ Wahrscheinlich nimmt die Ausdünstung über die Zeit ab und war höher in den ersten Jahren. Dies wurde bisher aber noch nicht experimentell untersucht. Die Frage ist jedoch wie sich die Gesamtkontamination und Emission (Emission aus Primärquellen und kontinuierlich stärker beladenen Sekundärquellen) entwickelt. Diese Frage gilt für den Innenraum, aber in gleicher Weise für ein Wohngebiet oder eine Stadt.

²² Angabe der Autoren: 312 kg für die Indikator-PCB

²³ Schweiz: 8,0 Mill. Einwohner, Deutschland: 81,9 Mill. Einwohner

²⁴ Basierend auf den 24.000 Tonnen offene PCB-Anwendungen und einer Bevölkerungszahl von 64 Millionen Einwohner.

²⁵ In dem deutschen PCB-Inventar wurden bisher nur die unbeabsichtigt thermisch gebildeten PCB (Verbrennungsanlagen, Metallindustrie etc.) berücksichtigt.

wieder auf die Erdoberfläche. Dieser Austrag von Schadstoffen aus der Luft und ihre Ablagerung auf der Erdoberfläche wird als atmosphärische Deposition bezeichnet. Welche Menge PCB jeden Tag auf einem Quadratmeter niedergeht, kann mit Depositionssammlern gemessen werden. Körner et al. bestimmten in den Jahren 2002/2003 in Bayern die PCB-Deposition zu 200 ng PCB pro Quadratmeter und Tag (LfU 2006). Daraus lässt sich abschätzen, dass in Deutschlands Böden (357.000 km²) jährlich 26 t PCB neu eingetragen werden. Unter der Annahme, dass 50% der in Deutschland in die Luft freigesetzten PCB durch Deposition wieder auf deutschem Gebiet niedergehen, berechnet sich für Deutschland eine PCB-Emission von 52 t pro Jahr. Dieser Wert wäre deutlich höher als die 7 bis 12 t PCB, die für die Ausdünstung aus Gebäuden und Bauten abgeschätzt wurden. Auch diese Diskrepanz deutet darauf hin, dass z. B. bei Sanierungs- und Abbrucharbeiten mehr PCB freigesetzt werden, als durch Direktmission (siehe Abschnitt 1.5) oder auch Sekundäremissionen aus Reservoirien hier beitragen (letzteres entspricht allerdings nicht dem aktuellen Stand der Forschung in anderen Ländern; siehe Abschnitt 1.3).

Diese emittierte bzw. deponierte PCB-Menge zeigt die potenzielle Relevanz von offenen PCB-Anwendungen für die Kontamination von Umwelt einschließlich Grünland (einschließlich der potenziellen Exposition von Nutztieren) in der Umgebung von Städten und Ballungsgebieten²⁶. Diese waren bisher noch nicht in kausalen Zusammenhang mit aktuellen PCB-Quellen gebracht worden.

1.5 Erhöhte PCB-Freisetzung bei Sanierungs- und Abbrucharbeiten

Aus Gebäuden mit PCB-haltiger Bausubstanz wird, durch Evaporation aus PCB-haltigen Bauprodukten und aus sekundär belasteten Materialien, jährlich etwa ein halbes Promille der vorhandenen PCB-Menge in die Umwelt freigesetzt (Abschnitt 1.4). Ein weit größerer Anteil kann während Bauarbeiten innerhalb kurzer Zeit in die Umwelt gelangen.

Durch die zunehmende Alterung des Gebäudebestandes nimmt die Problematik der Freisetzung von PCB bei Durchführung von Sanierungsarbeiten und Abbrucharbeiten zu. Aufgrund von Verwitterung und Verschleiß werden immer häufiger Reparatur- und Instandhaltungsarbeiten an der nun mehr als 40 Jahre alten PCB-haltigen Bausubstanz und an technischen Einrichtungen/Installationen aus den 1960er und 1970er Jahren nötig. Zudem werden immer mehr Gebäude energetisch saniert (Fenster austausch, Fassadendämmung). Viele dieser Gebäude/Installationen erfüllen auch die heute gestellten Anforderungen (Brandschutz, Barrierefreiheit, technische Ausstattung, Raumaufteilung, Wärmedämmung) nicht mehr und werden generalsaniert oder abgebrochen.

Sundahl et al. (1999) bestimmten bei einer PCB-Sanierung in Schweden die Luftkonzentration während des Entfernens von Fugenmassen. Selbst beim kontrollierten Herausschneiden der Fugenmassen überstieg die PCB-Konzentration den schwedischen Arbeitsplatzgrenzwert von 10.000 ng PCB/m³ um bis das 12-fache. Erst nach Optimierung des Arbeitsverfahrens und durch Absaugung konnte der Arbeitsplatzgrenzwert erreicht und z. T. unterschritten werden. Die Autoren weisen darauf hin, dass kleine Fehler bei ansonsten fachgerechten Sanierungsarbeiten zu hohen PCB-Luftkonzentrationen führen. Deshalb ist es wichtig, bei allen Arbeitsschritten

²⁶ In Baden-Württemberg liegt der Median von Aufwuchs in ländlichem Gebiet bei 0,07 ng WHO-PCB-TEQ /kg TS während er im leicht verdichteten Raum bei 0,1 ng WHO-PCB-TEQ /kg TS und im stark verdichteten Raum bei 0,13 ng WHO-PCB-TEQ /kg TS liegt. Dabei ist zu beachten, dass es auch im ländlichen Raum offene PCB-Anwendungen wie Strommasten gibt.

sorgfältig vorzugehen, um bei einer Sanierung weder Menschen noch Umwelt zu belasten (Sundahl et al. 1999). Auch bei dieser vorbildlich durchgeführten und überwachten PCB-Sanierung konnte eine Freisetzung in die Umwelt nicht ganz vermieden werden. Durch Vergleich der PCB-Konzentration in Bodenproben vor und nach der Sanierung, konnte abgeschätzt werden, dass 55 g PCB während der Sanierungsarbeiten in den umliegenden Boden gelangten. Der Neueintrag von PCB war in den obersten 2 cm des Bodens und bis in einen Umkreis von 20 m um das Gebäude nachzuweisen. Der mittlere Anstieg der PCB-Konzentration im Boden betrug 0,05 mg PCB/kg (Sundahl et al. 1999). Die Autoren konnten mittels Luft-, Boden- und Materialproben feststellen, dass von den 90 kg PCB, die in den 4.000 m Fugenmasse vorhanden waren, mehr als 99% entfernt und ordnungsgemäß entsorgt wurden. Die Freisetzung von PCB in den angrenzenden Boden während der 120-tägigen Sanierungsarbeiten lag mit 55 g PCB (0,06% des PCB-Inventars) ebenso hoch, wie zuvor die jährliche Emission in die Luft (60 g PCB/Jahr, 0,067% des PCB-Inventars).

Werden Baumaßnahmen nicht fachgerecht durchgeführt, so gelangen beim Entfernen von PCB-haltigen Fugenmassen oder Farbanstrichen innerhalb weniger Tage größere PCB-Mengen unkontrolliert und meist nicht rückholbar in die Umwelt als in den Jahrzehnten zuvor durch die in 1.4 beschriebene Desorption. Aus verschiedenen Ländern wurde berichtet, dass bei Arbeiten an PCB-haltigen Baumaterialien aus Unkenntnis PCB freigesetzt wurden oder weiterhin freigesetzt werden. Einige Beispiele werden im Folgenden aufgeführt.

Jartun et al. (2009) fanden in Farbproben einer Brücke an der norwegischen Küste PCB in unterschiedlichen Konzentrationen, von <0,001 bis 53,3 mg PCB/kg. Nachforschungen ergaben, dass die 1956 erbaute Brücke ursprünglich einen weißen Farbanstrich hatte, der Mitte der 1980er Jahre mit Sandstrahl entfernt wurde. Das Sandstrahlen war der Grund für Restkontaminationen in unterschiedlicher Höhe. Jartun et al. (2009) schätzten die PCB-Menge, die in der Farbe des Erstanstrichs auf einer Fläche von 11.000 m² vorhanden war, auf 1.650 kg. Nach dem Abstrahlen verblieb eine geschätzte PCB-Menge von 0,2 bis 0,3 kg an der Brücke. Das Sediment unter der Brücke hingegen war hoch mit PCB belastet, bis in eine Tiefe von 40 cm. Eine Abschätzung der ins Sediment eingetragenen PCB-Menge war jedoch aufgrund der Verfrachtung des Sediments durch Tidenhub und Bootsverkehr und aufgrund anderer möglicher PCB-Quellen nicht möglich.

Die Schweizer Umweltbehörde BUWAL warnte im Jahr 2000 vor nicht fachgerechten Sanierungen (BUWAL 2000b). Sie wies auf die Gefahr der Freisetzung großer Mengen PCB hin, wenn PCB-haltige Anstriche z. B. mit Sandstrahlverfahren entfernt werden und der Staub nicht aufgefangen wird. Es hatte sich zudem mehrfach gezeigt, dass beim Entfernen von Korrosionsschutzanstrichen, die umweltgefährdende Stoffe enthalten, auch bei Einhausung der Baustelle 5 bis 10% der Beschichtung verloren gingen (BUWAL 2000a, S. 77). Das bedeutet, dass selbst bei scheinbar fachgerecht durchgeführten Sanierungen 5 bis 10% der Schadstoffe unkontrolliert in die Umwelt freigesetzt wurden. Gründe waren eine undichte Einhausung, unsorgfältiger Umgang mit dem Strahlschutt bzw. nachlässiger Abbau der Baustelle. Die Schweizer Behörde betont, dass bei PCB-haltigen Beschichtungen unbedingt die Einhausungen, die Filtersysteme und die Fördereinrichtungen für den Strahlschutt nach der besten verfügbaren Technik ausgeführt werden müssen und dass die wirtschaftliche Tragbarkeit in solchen Fällen in den Hintergrund zu treten hat (BUWAL 2000a, S. 77/78).

Untersuchungen von Freibädern in der Schweiz (Knechthofer 2009) und Pressemitteilungen aus Deutschland (Der Westen 2013, Neue Presse 2013) zeigen, dass PCB-haltige Farbanstriche von

Schwimmbecken²⁷ bei Sanierungen ganz oder teilweise unsachgemäß entfernt wurden und zur Kontamination des angrenzenden Bodens führten.

Herrick et al. (2004) berichteten im Jahr 2004 aus den USA, dass Bauarbeiter PCB-haltige Fugenmassen aus vielen der nun in die Jahre gekommenen Gebäude entfernten, meist ohne jegliche Schutzausrüstung. Diese Fugenmassen würden mit anderen Abbruchmaterialien entsorgt. Nur selten würden Fugenmassen auf PCB untersucht. Es gebe kaum Untersuchungen zur Gefährdung von Gebäudenutzern und Handwerkern und zum Eintrag in die Umwelt durch die Freisetzung von PCB während Instandhaltungs- und Sanierungsarbeiten. Das Bewusstsein für eine Gefährdung würde fehlen²⁸.

Eine hohe PCB-Emission bei Sanierungsarbeiten scheint, auch heute noch, eher die Regel als die Ausnahme zu sein: Die Fallstudie in Kapitel 3 dokumentiert, wie aus Unkenntnis um die PCB-Belastung während der Sanierung von Gebäuden Fugendichtungen abgestrahlt, unsachgemäß entfernt und in der Umgebung verteilt wurden.

Die Beispiele zeigen, dass PCB bei unsachgemäß durchgeführten Sanierungen in großen Mengen in die umliegenden Böden, in Gewässer und in Bauabfälle (und damit in die Umwelt) gelangen können. Bei Arbeiten an PCB-haltiger Bausubstanz, insbesondere beim Abstrahlen mittels Sand- oder Hochdruckwasserstrahl oder beim Abbruch von Bauteilen gelangen PCB jedoch auch in die Luft und werden mit der Luft in die weitere Umgebung transportiert. Diese Art der PCB-Freisetzung übersteigt die physikalische Emission durch die Desorption aus den Fugenmassen unserer Einschätzung nach um ein Vielfaches. Guo et al. (2011) wiesen nach, dass die PCB-Freisetzung aus Fugenmasse umso größer ist, je größer die Oberfläche ist. Frisch geschnittene Oberflächen emittierten zudem bis zu 40% mehr PCB als alte Oberflächen (Guo et al. 2011, S.87). Bei einer Temperaturerhöhung um 10°C erhöhte sich die Emission um einen Faktor von 5,4 bis 9 (Guo et al. 2011, S.87). Die bei Sanierungen oder (teilweisem) Abbruch in die Umwelt freigesetzte PCB-Menge (herausgebrochenes oder durch Abstrahlen fein verteiltes Fugenmassenmaterial) kann durch die größere Oberfläche besser evaporieren oder sich über Feinpartikel weiter in die Umwelt verteilen. Zudem führt jede mechanische Bearbeitung lokal durch Reibung zur Temperaturerhöhung. Auch dadurch gasen PCB verstärkt aus den bearbeiteten Materialien aus. Nach dem Junge-Pankow-Modell²⁹ lagern sich gasförmig freigesetzte PCB schnell an vorhandenen Feinstäuben an. Auf Baustellen ist die Feinstaubbelastung besonders hoch. Je mehr Oberflächen zur Adsorption zur Verfügung stehen, desto weniger PCB liegen in der Luft in der Gasphase vor und desto mehr PCB ist an den Oberflächen der Partikel gebunden. Dieser Filter-Effekt von Oberflächen wird auch bei der Luft-Reinigung mittels Aktivkohlefilter ausgenutzt, bei Raumluftmessungen mittels PU-Schaum oder beim Einblasen von Sorbentien zum Entfernen von Dioxinen aus einem Abgasstrom.

²⁷ In der Schweiz ist ein Fünftel der Freibäder mit PCB kontaminiert (Knechthofer 2009)

²⁸ Zumindest letzteres hat sich zum Positiven verändert: Die amerikanische Umweltbehörde EPA informiert die Bevölkerung über PCB in Fugenmassen (U.S.EPA 2014a). Eine Bürgerinitiative (pcbinschools.org) informiert über PCB in Schulen und fordert eine Pflicht, Schulen auf PCB-haltige Materialien zu untersuchen. Und eine Gruppe von Anwälten setzt sich, auch auf juristischem Weg, für das Entfernen von PCB-haltigen Materialien aus Schulgebäuden ein (<http://www.nympi.org/pcb-contamination/>)

²⁹ Mit der Junge-Pankow-Gleichung lässt sich für jedes PCB-Kongener berechnen, wieviel Prozent der in der Luft vorhandenen PCB an Partikel gebunden vorliegt. Dazu müssen Dampfdruck des Kongeners und die Oberfläche der in der Luft pro m³ vorhandenen Feinstäube bekannt sein (Falconer & Bidleman, 1994)

Die aus der gemessenen PCB-Emission der Schweiz (1,5 t PCB/Jahr) auf die Einwohnerzahl hochgerechnete Emission für Deutschland liegt mit 15 t PCB/Jahr höher, als die aus der Desorption abgeschätzte Emission von 7 bis 12 t PCB pro Jahr. Wird zusätzlich berücksichtigt, dass der Verbrauch von PCB in offenen Anwendungen in Deutschland, bezogen auf die Bevölkerungszahl, ca. 2-mal höher lag als in der Schweiz (siehe Abschnitt 1.1), so lässt sich für Deutschland die jährliche PCB-Emission in die Luft auf etwa 30 t abschätzen. Dies unterstützt die Annahme, dass bei Sanierungsarbeiten bedeutende PCB-Mengen in die Luft freigesetzt werden und dass die PCB-Emission in Deutschland wahrscheinlich höher liegt als die nur aus der Desorption abgeschätzten 7 bis 12 Tonnen.

Beim Abstrahlen von PCB-belasteten Flächen (aus Primärkontamination oder Sekundärkontamination) mit Hochdruck-Wasserstrahl gelangen zudem PCB mit dem Wasser in die Kanalisation und in den Boden (Astebro et al. 2000). Häufig verbleiben Teile von nicht fachgerecht ausgebauten Fugenmassen nach den Bauarbeiten in den Böden (Herrick et al. 2007, Priha et al. 2005); das zeigen auch die Fallbeispiele in diesem Bericht (Kapitel 3).

Die Emission von PCB (einschließlich Verbringung und Recycling von Bauschutt) aufgrund von Sanierung und Abbruch zeigt auch, wie offene PCB-Anwendungen zur Kontamination der Umwelt (und zur potenziellen Exposition von Nutztieren) führen (Siehe F&E Bericht Kapitel 3).

1.6 Eintrag von PCB durch das Recyceln PCB-haltiger Materialien aus Gebäuden und Bauwerken

Die offenen Anwendungen in Bauwerken insbesondere die Farbanstriche und Lacke sowie die Sekundärkontaminationen sind beim Rückbau von Gebäuden und anderen Bauwerken und bei Sanierungen schwierig zu kontrollieren. Der vermutlich größte Teil dieser PCB-haltigen Baumaterialien gelangt in die Recyclingkreisläufe mineralische Abfälle³⁰, Metallschrott, Altholz, und Kunststoffabfälle³¹ oder auf Bauschuttdeponien. Auch ein Teil der Fugenmassen wird nicht fachgerecht entsorgt und endet im Recycling und auf Deponien (siehe Kapitel 3). In die Umgebung von Recycling-Anlagen kann beim Schreddern von PCB-haltigen Materialien PCB freigesetzt werden. Lehnik-Habrink et al. (2005) berichtet von einer sehr hohen Staubeentwicklung beim Zerkleinern einer Wilhelmi-Deckenplatte mit Hilfe eines Häckslers. Der hohe Feinstaubanteil stammte überwiegend aus der PCB-haltigen Beschichtung. Die dl-PCB Boden-gehalte um eine Schredderanlage, in der über ca. 10 Jahre Baustoffe (Dämmungen) recycelt wurden, lagen etwa eine Größenordnung über den Hintergrundgehalten für Grünland³² (Hessisches Landeslabor für Umwelt und Geologie 2012, 2013) und hatten zum größten Teil dl-PCB Gehalte im Boden, die für Mutterkuhhaltung nicht geeignet sind (ca. 3 ng PCB-TEQ/kg TM bei geringen Gehalten im Aufwuchs von 0,1 ng TEQ/kg TM (Weber et al. 2014).

Die PCB-Emissionen eines Elektrostahlwerks ins Abwasser haben in der Schweiz einen Flussabschnitt und Fische kontaminiert. Dabei zeigte die Kontamination ein industrielles PCB-Kongenerenmuster auf und stammte somit nicht von thermisch gebildeten PCB, sondern von PCB-Farbbeschichtungen auf behandelten Metallen. Diese wurden in der Schweiz auf Elektro-

³⁰ Zu den mineralischen Abfällen zählen Abfälle aus Beton, Ziegel, Fliesen, Keramik und Erdaushub.

³¹ Isolierungen von Elektrokabeln können PCB enthalten. Altkabelpartien enthalten PCB in unterschiedlichen Konzentrationen. Der PCB-Anteil im Recycling-Kunststoff aus Altkabeln liegt häufig über 5 mg/kg (VDM 2001).

³² Dabei muss berücksichtigt werden, dass der PCB-Gehalt in Gartenböden höher liegt als in Ackerböden oder Grünland.

masten und Stahlträgern in der Baubranche verwendet (BUWAL 2000a/b) und werden nach 40 Jahren inzwischen zum Teil recycelt. In Bayern wurden Graskulturen in der Umgebung von Metall-Schredderanlagen³³ untersucht. Die dl-PCB-Konzentrationen lagen zwischen 3 und 85 ng TEQ/kg TS (LfU 2009). Sie lagen damit 15- bis 500-fach höher als die für Nachkommen aus Mutterkuhhaltung kritischen dl-PCB-Gehalte für Grünfutter von ca. 0,2 ng TEQ/kg TS (Weber et al. 2014) und sie lagen 2,5- bis 70-fach über dem EU-Höchstgehalt von 1,25 ng TEQ/kg (88% TS) für Futtermittel (Europäische Kommission 2012). Da für Nachkommen in Mutterkuhhaltung schon etwa 0,2 ng TEQ/kg (88% TS) für eine EU-Höchstgehaltsüberschreitung im Rindfleisch ausreichen (siehe F&E Bericht Kapitel 3.2), sind diese Gehalte für Mutterkuhhaltung 15- bis 350-fach zu hoch.

In einer Reitanlage in Münster musste der Boden wegen erhöhten PCB-Werten ausgetauscht werden; PCB-haltige Kunststoff-Kabelisolierungen waren dort, vermutlich in den 1980er Jahren, als Unterbau für den Reitplatz verwendet worden (Stadt Münster 2008).

Abfälle mit PCB-Konzentrationen über 50 mg PCB/kg müssen nach PCB-Abfallverordnung als gefährlicher Abfall³⁴ entsorgt werden. Die Unterschreitung dieses Grenzwertes sollte nicht dazu verleiten, das Material als „PCB-frei“ zu betrachten. Für die stoffliche Verwertung verschiedener Abfallarten gelten z.T. deutlich niedrigere PCB-Grenzwerte. Dadurch soll vermieden werden, dass PCB in Recycling-Kreisläufe eingetragen werden. Abfälle aus Beton, Ziegel, Fliesen, Keramik und Erdaushub zählen zu den mineralischen Abfällen, die nach dem Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetz stofflich zu verwerten sind. Dabei müssen Boden- und Gewässerschutz beachtet werden. Beim Einbau mineralischer Abfälle werden mehrere Einbauklassen und Zuordnungswerte unterschieden. Die Einteilung berücksichtigt Herkunft und Beschaffenheit des Abfalls und die Verwendung am neuen Standort (LAGA 2003). Z. B. muss für die uneingeschränkte Verwertung von geeignetem Bodenmaterial in bodenähnlichen Anwendungen (Verfüllung von Abgrabungen und Abfallverwertung im Landschaftsbau außerhalb von Bauwerken) eine PCB-Konzentration von 0,02 mg PCB₆/kg eingehalten sein (Einbauklasse Z 0). Für den eingeschränkten Einbau von recyceltem Bauschutt mit Einhaltung von technischen Sicherungsmaßnahmen (Einbauklasse Z 2) liegt der Grenzwert für PCB bei 1 mg PCB₆/kg. Die Einordnung und Verwendung von Bauschutt wird in den Bundesländern uneinheitlich geregelt. Nach Auskunft der LAGA (2012) erarbeitet das Bundesumweltministerium zurzeit den Entwurf einer Verordnung, mit der die Rechtssicherheit und der einheitliche Vollzug in den Ländern bei der Bewertung der Schadlosigkeit der Verwertung von mineralischen Abfällen verbessert werden sollen. Die bisher geltenden LAGA-Mitteilungen 20 wurden deshalb nur noch zum Teil überarbeitet und es ist strittig, ob weiterhin alle Teile beachtet werden müssen (LAGA 2012).

Werden Abfälle oder Materialien, die Abfälle enthalten, im Untertagebau als Füllstoffe verwendet, so sind die Grenzwerte der Versatzverordnung einzuhalten. Der Grenzwert für PCB nach Versatzverordnung liegt bei 1 mg PCB/kg (VersatzV 2002).

³³ Die PCB-Quelle in Metallschredderanlagen können sowohl offene PCB Anwendungen beinhalten (Farben und Lacke) wie auch PCB aus geschlossenen Anwendungen (Kleinkondensatoren).

³⁴ Früher wurde die Bezeichnung „Sonderabfall“ oder „besonders überwachungsbedürftiger Abfall“ verwendet

Der Grenzwert für die Weiterverarbeitung von Holzhackschnitzeln und Holzspänen aus Altholz zu Holzwerkstoffen liegt bei 5 mg PCB/kg (AltholzV 2002)³⁵. Dies entspricht einer TEQ-Konzentration von etwa 15 bis 50 ng TEQ/kg und liegt damit noch um das ca. 5- bis 15-fache über dem kritischen Gehalt von Böden. Somit könnte Altholz auch unterhalb des Höchstgehalts zu einer PCB-Belastung von Huhn/Ei führen³⁶.

Die Fallbeispiele zeigen, wie offene PCB-Anwendungen auch in der Nachgebrauchsphase noch zur Kontamination von Umwelt und zur Exposition von Nutztieren führen können.

2 Gebäude, technische Anlagen und Baumaterialien mit nachgewiesener PCB-Belastung

2.1 Öffentliche Gebäude

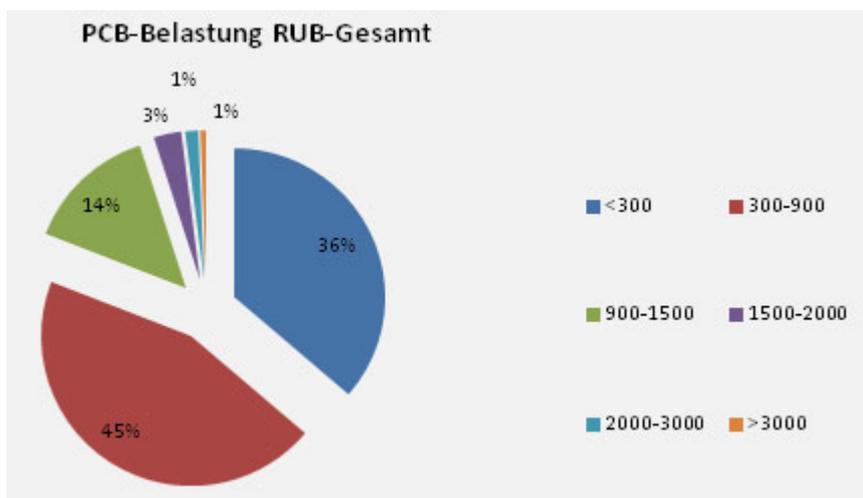
In Westdeutschland enthalten viele Kindergärten, Schulen und Universitäten PCB-haltige Baumaterialien. Schätzungen gehen davon aus, dass in bis zu 30% der Schulgebäude in Deutschland PCB-haltige Baumaterialien vorhanden sind (Steinert 2001). Messungen in Berlin ergaben bei ca. 5% der Schulgebäude und bei ca. 3% der Kindertagesstätten Raumluftkonzentrationen über 300 ng PCB/m³ (Bleeker et al. 1999). Der größte Teil der PCB-haltigen Gebäude weist/wies vermutlich Konzentrationen in der Innenraumluft unterhalb des Vorsorgewertes von 300 ng PCB/m³ bzw. 900 ng PCB/m³³⁷ auf und gilt bzw. galt damit nach PCB-Richtlinie der ARGEBAU bzw. nach der PCB-Richtlinie einzelner Bundesländer als unbelastet (Abschnitt 4.4.2) - trotz des Vorhandenseins PCB-haltiger Bauprodukte. Dass Gebäude, die PCB-haltige Baumaterialien enthalten, nicht zwangsläufig PCB-Konzentrationen in der Raumluft aufweisen, die in Deutschland oder in der Schweiz als kritisch gelten, darauf deutet eine Untersuchung aus der Schweiz hin. Kohler et al. (2005) untersuchten öffentliche Gebäude auf PCB in Fugenmasse und Raumluft. Bei 74% der Gebäude mit PCB-haltiger Fugenmasse lag die Raumluftkonzentration niedriger als 1.000 ng PCB/m³. Es muss somit davon ausgegangen werden, dass ein großer Teil der auf PCB untersuchten und nach PCB-Richtlinie der ARGEBAU als PCB-frei eingestuften Gebäude dennoch PCB-haltige Baumaterialien enthält. Nur bei 5% der von Kohler et al. (2005) untersuchten Gebäude, die PCB in Fugenmassen enthielten, lag die Raumluftkonzentration höher als 3.000 ng PCB/m³, und lag damit über dem Gefahrenwert der deutschen PCB-Richtlinie der ARGEBAU. Geht man davon aus, dass die offene PCB-Verwendung in der Schweiz und in Deutschland ähnlich war, so ist zu vermuten, dass die Schulen, die wegen PCB-Belastung (d. h. Überschreiten des Gefahrenwertes) saniert werden mussten, nur einen kleinen Teil der Schulen darstellen, die tatsächlich PCB enthalten (siehe auch Abschnitt 4.2.2).

³⁵ Der Grenzwert gilt für die Weiterverarbeitung zu Holzwerkstoffen. Für alle anderen Verwertungen von Altholz, z. B. als Einstreu für Tiere gilt unseres Wissens der Grenzwert der PCB/PCT-Abfallverordnung von 50 mg PCB/kg. Damit läge der Gehalt für Einstreu das 50 bis 150 fachen der

³⁶ Der Verein für kontrollierte alternative Tierhaltungsformen (KAT) empfiehlt u. a. seinen Mitgliedern, bei der Haltung von Legehennen keine Recyclingschnitzel aus Gebrauchtholz, Hobelspänen und Sägemehl aus behandeltem Holz als Einstreu zu verwenden (KAT 2012).

³⁷ Bis 2011 galt in einigen Bundesländern ein Vorsorgewert von 900ng PCB/m³. Die Gebäude wurden nach 2011 nicht neu bewertet

So gut wie jede westdeutsche Universität hat Gebäude mit PCB-haltiger Bausubstanz, darunter Gebäude, in denen die Raumlufkonzentrationen in einem Bereich liegen, für den die PCB-Richtlinie Maßnahmen vorsieht (Schukraft 2014)³⁸. Zahlreiche Universitäten und Fachhochschulen haben Gebäude sanieren müssen. Auch aktuell werden Universitätsgebäude saniert oder abgebrochen. Die Ruhr-Universität Bochum (RUB) hat hier die Räume der Universität auf PCB-Gehalte gemessen und ein Internetportal eingerichtet (Ruhr Universität 2014a). Es wurde in den meisten Universitätsräumen eine PCB-Belastung festgestellt. Der Großteil der Räume (64%) lag dabei über 300 ng/m³ und lag damit höher als die Raumlufkonzentration von 60 ng PCB/m³, die bei Aufnahme von PCB über die Atemluft, die Einhaltung des aktuellen TDI³⁹ der WHO noch garantieren könnte (WHO 2003). 45% der untersuchten Räume lagen zwischen 300 und 900 ng/m³. Nur 1% überschritt den Gefahrenwert der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) von 3.000 ng PCB/m³. (Abbildung A1 - 1). Zwei Gebäude werden aufgrund der PCB-Belastung bis 2015 abgerissen (Ruhr Universität 2014b).



Quelle: Ruhr Universität (2014a)

Abbildung A1 - 1: PCB Belastung in Innenraumluf der Ruhr Universität Bochum (RUB)

Auch Rathäuser, Feuerwehrhäuser, Begegnungsstätten, Musikschulen, Friedhofsgebäude (Kieper & Hemminghaus 2005), Gerichtsgebäude (Menzel 2002) und vermutlich zahlreiche weitere Gebäude, darunter auch kirchliche Gebäude, können PCB enthalten.

Viele öffentliche Gebäude wurden noch nicht auf PCB untersucht. Die Bundesregierung teilt im Januar 2014 in einer Antwort auf eine Kleine Anfrage der Fraktion DIE LINKE mit, dass die Bundesanstalt für Immobilienaufgaben (BImA), die für bundeseigene Gebäude zuständig ist, Untersuchungen auf PCB „*bislang nicht durchgeführt, denn dies würde konkrete Hinweise auf PCB-Belastungen voraussetzen, die der BImA nicht vorlägen. Verdachtsuntersuchungen ohne greifbare Hinweise auf PCB-Belastungen führe die BImA nicht durch*“ (Deutscher Bundestag 2014). Das Umweltbundesamt schreibt jedoch in seinem Bericht „Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten“ im Januar 2014, dass bei anstehenden Sanierungsmaßnahmen an bundeseigenen Gebäuden PCB vollständig entfernt werden sollen: „*Die Bundesre-*

³⁸ Die Landes-Immobilienverwaltung Baden-Württemberg bestätigte dies für das eigene Bundesland. Es liegt nahe/es ist zu vermuten, dass dies auch auf die anderen westdeutschen Bundesländer zutrifft

³⁹ TDI (Tolerable Daily Intake = tolerable tägliche Aufnahme): 20 ng PCB pro kg Körpergewicht pro Tag

gierung beabsichtigt, bei Gebäuden, die PCB-Quellen aufweisen können, im Zuge der in den kommenden Jahren anstehenden energetischen Sanierung die entsprechenden Quellen - sofern vorhanden - vollständig zu beseitigen“ (UBA 2014)

Zum Teil wurden in Bundesländern möglichst⁴⁰ systematische Untersuchungen nach PCB in Gebäuden durchgeführt. Die Universitätsgebäude in Baden-Württemberg wurden in Verdachtsfällen (vor allem Baujahre bis 1973) untersucht (Schukraft 2014). In Bayern wurde 2001 bei allen Trägern der rund 5.500 Schulen und 7.000 Kindergärten eine Fragebogenaktion zur PCB-Belastung durchgeführt (Bayerisches Staatsministerium 2002). Anlass war das Bekanntwerden der hohen PCB-Belastung der Nürnberger Georg-Ledebour-Schule. Das Bayerische Staatsministerium teilte in einer Presserklärung 2002 mit, dass für 99,3% der insgesamt etwa 15.580 Gebäude eine Antwort vorliege: *„Im Ergebnis wurde nur in zwei Schulen der Gefahrenwert von 3.000 ng PCB/m³ Raumluft (als Jahresmittelwert, bezogen auf täglichen 24-stündigen Aufenthalt) überschritten. Eine der Schulen wurde abgerissen, die zweite saniert. Bei weiteren 476 Gebäuden wird nachweislich der PCB-Vorsorgewert von 300 ng überschritten. Davon sind bei insgesamt 197 Gebäuden bauliche Maßnahmen bereits vorgesehen oder ausgeführt.“* (Bayerisches Staatsministerium 2002). Im August 2001 wurde auch in allen 11.635 staatlichen Gebäuden Bayerns eine vergleichbare Erhebung zur PCB-Belastung durchgeführt. Ende 2002 waren 97% der Gebäude erfasst. Der Vorsorgewert wurde in 91 Gebäuden, der Gefahrenwert wurde in keinem Gebäude überschritten (Bayerisches Staatsministerium 2002).

Das Landesamt für Gesundheit und Arbeitssicherheit Schleswig-Holstein (LGASH) vermutete, dass es neben den bis dahin PCB-sanierten öffentlichen Gebäuden noch weitere, bisher unentdeckte Fälle gab. Es forderte die Kreise und kreisfreien Städten auf, alle öffentlichen Gebäude zu melden, bei denen der Verdacht bestand, dass sie PCB-belastet sein könnten (LGASH 2004). In den Jahren 2002-2003 wurde in den 181 gemeldeten Gebäuden, überwiegend Schulen, die PCB-Konzentration in der Raumluft gemessen (348 Raumluftmessungen). In 95% der untersuchten PCB-verdächtigen Gebäude lag die Raumluftkonzentration unter dem Vorsorgewert von 300 ng PCB/m³. In sechs der 181 Gebäude lagen einzelne Messwerte zwischen 300 und 1.000 ng PCB/m³. In einer Turnhalle und im Mehrzweckraum einer Grundschule wurde eine Raumluftkonzentration zwischen 1.000 und 2.000 ng PCB/m³ gemessen und in einem Gymnasium 2.065 ng PCB/m³. Das Gymnasium wurde saniert (LGASH 2004). In Turnhalle und Mehrzweckraum fanden weitere Raumluftmessungen statt, *„dabei zeigte sich keine dauerhafte Grundbelastung in den Räumen, die nach der PCB-Richtlinie Handlungsbedarf beinhaltet“* (LGASH 2004). Aus den Raumluftmessungen in wurde die PCB-Hintergrundbelastung auf folgende Weise bestimmt: *„Zur Bestimmung der Hintergrundbelastung in Gebäuden ohne offensichtliche PCB-Quellen wurde der Datensatz um die 3 Gebäude bereinigt, in denen Einzelmesswerte über 1000 ng/m³ vorlagen und in denen Kontaminationsquellen vorhanden sind. Als 95. Perzentil errechnet sich dann aus den verbliebenen 335 Raumluftmessungen ein Wert von 145 ng/m³“* (LGASH 2004). Die „Hintergrundbelastung“ von 145 ng PCB/m³ wurde somit ausschließlich aus Messwerten von Gebäuden berechnet, bei denen der Verdacht auf PCB bestand, die jedoch nicht systematisch auf PCB-haltige Materialien untersucht worden waren. Aus den Messwerten wurde geschlossen, dass PCB ubiquitär in der Innenraumluft vorkommen und dass in öffentlichen Gebäuden Schleswig-Holsteins nur in Einzelfällen bedenklich hohe PCB-Kontaminationen vorhanden sind (Heinzow et al. 2007).

⁴⁰ Da oft nur die Luftgehalte und PCB in Deckenplatten, nicht aber in Farben und Lacken untersucht wurde, kann man in keiner Untersuchung von systematisch reden.

In Bremen wurden 2002/2003 öffentliche Gebäude auf PCB in der Raumluft untersucht. Aufgenommen ins Messprogramm wurden 44 Kindertageshäuser und 117 Schulen, bei denen aufgrund des Baujahres (Bauzeit 1960 – 1975) und der Bauart (Stahlbeton-Skelettbauweise) der Verdacht bestand, dass PCB-haltige Fugenmassen vorhanden sind, die zu erhöhten Raumluftkonzentrationen führen (AG Innenraumluft Bremen 2006). Bei 39 (88,6%) der 44 untersuchten Kindertageshäuser und bei 76 (65,0%) der untersuchten 117 Schulen lag die Raumluftkonzentration unter dem Vorsorgewert der PCB-Richtlinie von 300 ng PCB/m³. Fünf Kindertageshäuser (11,4%) und 34 Schulen (29,1%) lagen im Bereich 300 – 3.000 ng PCB/m³ und in 7 Schulen (6,0%) überstieg die Konzentration in der Luft den Gefahrenwert von 3.000 ng PCB/m³ (AG Innenraumluft Bremen 2006). Ziel dieser ersten orientierenden Messungen „*sollte es sein, [...] nachweislich unbelastete Gebäude sicher aus den weiteren Prüfungen zu entlassen und belastete Gebäude zu identifizieren*“ (AG Innenraumluft Bremen 2006). Raumluftkonzentrationen von weniger als 300 ng PCB/m³ wurden somit als Nachweis dafür angesehen, dass das Gebäude nicht mit PCB belastet ist.

Auch in der Schweiz wurden PCB in Schulgebäuden und Kindergärten gefunden. In der Schweiz wurden PCB häufig in Fugenmassen von Gebäuden der Bauzeit 1955-1975 verwendet (Kohler et al. 2005). Dort wird ebenso wie in Deutschland die PCB-Belastung über die Raumluftkonzentration definiert⁴¹. Kohler et al. (2005) untersuchten in der Schweiz mehr als tausend Proben von Fugenmassen von Gebäuden, die zwischen 1950 und 1980 in Betonbauweise errichtet wurden. 48% der Fugenmassen enthielten PCB. Bei 42% der Proben lag die Konzentration über dem auch in der Schweiz geltenden Grenzwert für PCB-Abfall von 50 mg PCB/kg (Kohler et al. 2005). In Gebäuden, die zwischen 1966 und 1971 erbaut wurden, enthielt etwa ein Drittel aller Fugenmassen mehr als 1% PCB. In Deutschland war die PCB-Verwendung im Bausektor im Schnitt höher als in der Schweiz (siehe 1.1). Von daher wird in Deutschland die Belastung der Fugendichtungen mindestens ähnlich oder höher sein als in der Schweiz. Die Abschätzungen von belasteten Gebäuden nur über die Belastung der Raumluft wie sie auf Grund der PCB-Richtlinie der ARGEBAU durchgeführt wurden, mit geringer Überschreitungsquote des Gefahrenwerts, ist für die Feststellung einer PCB-Belastung in der Bausubstanz nicht geeignet. Sie sollte durch ein Monitoring von Fugendichtungen und anderen Materialien ergänzt werden. In Kapitel 4 wird auf die Defizite der PCB-Richtlinie der ARGEBAU genauer eingegangen.

Seit einigen Jahren beschäftigen sich Forschungsgruppen in den USA und die US-amerikanische Umweltbehörde EPA intensiv mit PCB-haltigen Fugenmassen und betonen die Aktualität des Themas (US-EPA 2014 a,b; Klosterhaus et al. 2014, Herrick 2010). Betroffen sind auch dort vor allem Schulen, sowie Universitätsgebäude, Studentenwohnheime, Büros und kirchliche Gebäude (Herrick et al. 2004). Ein internationaler PCB-Workshop an der Universität Boston/USA beschäftigte sich im September 2014 insbesondere mit dem Thema PCB in Schulen.

2.2 Wohngebäude

PCB-haltige Baustoffe wurden nicht nur in öffentlichen Gebäuden verbaut, sondern auch in Wohngebäuden. In mehreren Ländern wurden Wohngebäude auf PCB untersucht. PCB-haltige Fugenmassen wurden in Finnland (Priha et al. 2005) in Wohngebäuden gefunden, in Schweden (Johansson et al. 2003, Sundahl et al. 1999, Astebro et al. 2000), den USA (Herrick et al. 2007)

⁴¹ Der Gefahrenwert liegt in der Schweiz bei 2.000 ng PCB/m³ (24-stündiger Aufenthalt) bzw. bei 6.000 ng PCB/m³ (8-stündiger Aufenthalt)

und Dänemark (Meyer et al. 2013). Rudel et al. (2008) berichten von PCB-haltigen Bodenversiegelungen in Wohnhäusern.

Auch in Deutschland haben PCB-Fugen in Wohngebäuden breite Verwendung gefunden. Bereits 1996 untersuchten Köppl et al. (1996) Raumluft und Fugenmassen in einem PCB-belasteten Wohnviertel in Berlin/Gropiusstadt. Es wurden zunächst Fugenmassen untersucht. Sie enthielten bis zu 30% PCB. Nach Köppl et al. (1996) wurden, im Unterschied zu öffentlichen Bauten, im privaten Wohnungsbau die Innenfugen meist normal verputzt und die Fugenmassen nur im Außenbereich oder Treppenhaus verwendet. Bei 25 Innenraum-Messungen in 14 Häusern mit PCB-haltiger Fugenmasse wurden in 15 Räumen Konzentrationen unter 300 ng PCB/m³ und in 10 Räumen Konzentrationen zwischen 300 und 700 ng PCB/m³ gemessen. Im Uni-Center in Köln, einem Wohnhaus mit 956 Wohnungen, sind die Fensterdichtungen PCB-belastet (Kölner Stadt-Anzeiger 2013). Köppl et al. wiesen bereits 1996 darauf hin, dass ganze Wohnviertel, die in den 1960er/1970er gebaut wurden, PCB-belastet sein können. Ein belastetes Wohnviertel wird in diesem Bericht in Abschnitt 3.1 beschrieben. Auch Wohneinheiten in Landesbesitz wie Studentenwohnheime oder Dozentenwohnheime, die in den 1960/70er Jahren gebaut worden sind, können PCB-belastet sein (Studentenwerk Bonn 2013). Erfahrungen mit der Sanierung eines belasteten Dozentenwohnheims werden in Abschnitt 3.3 unterbreitet.

Ein Beispiel dafür, dass auch bei Wohnungen PCB-Quellen durch Luftmessungen nicht gefunden bzw. nicht einmal adäquat beurteilt werden können, sind die etwa 2.800 ehemaligen Wohnungen des US-Militärs in Frankfurt a. M. aus den 1950er Jahren. Diese wurden 1995/1996 an deutsche, überwiegend junge Familien mit Kindern vermietet. Kurz nach Einzug trat bei vielen Bewohnern, besonders bei den Kindern, eine ganze Fülle gesundheitlicher Probleme auf. Unter anderem litten die Menschen an Hautausschlägen, Atemwegserkrankungen, Kopfschmerzen, Haarausfall und auffallender Mattigkeit und Müdigkeit (Salzmann 1998). Verschiedene Schadstoffe wurden gefunden, darunter PCB (Salzmann 1998; Obenland 1999). Hohe PCB-Konzentrationen wurden im Hausstaub nachgewiesen, jedoch nicht in der Luft. In 105 Wohnungen lagen die PCB-Konzentrationen im Staub zwischen 5 und 20 mg/kg, in 50 Wohnungen über 20 mg/kg (Salzmann 1998). Der Maximalwert im Staub lag mit 48 mg PCB/kg knapp unter dem Grenzwert der Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV 1993) von 50 mg/kg. Die hinzugezogenen Experten sahen jedoch keine Notwendigkeit, das Gesundheitsrisiko durch PCB im Hausstaub zu bewerten, da baurechtliche Vorgaben zur Feststellung PCB-bedingter Sanierungsnotwendigkeit von Gebäuden ausschließlich PCB in der Raumluft zum Gegenstand haben (Obenland 1999). Im Rahmen eines großen Untersuchungsprogramms wurden die Bewohner auf PCB untersucht. Die Messwerte wurden nach Altersgruppen zusammengefasst und 2002 in der Zeitschrift *Reviews on Environmental Health* als „gegenwärtige Hintergrundbelastung der Bevölkerung in Deutschland“ veröffentlicht (Heudorf et al. 2002), obwohl die hohe PCB-Belastung in den Staubproben dokumentiert worden war.

Anlässlich des Abrisses der Nürnberger Georg-Ledebour-Schule im Jahr 2000 wegen PCB-Belastung, schätzte die Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes die Zusatzaufnahme von PCB in Innenräumen über die PCB-Konzentrationen im Blut ab (UBA 2003a) und bezog sich auch auf die „Hintergrundwerte“ aus Frankfurt. Die Ledebour-Schüler hatten im Vergleich zu den Schülern einer Nürnberger Kontrollschule deutlich höhere Blut-Werte der drei niederchlorierten Indikator-PCB (PCB-28, -52, -101). Die Konzentrationen der niederchlorierten Indikator-PCB im Blut waren jedoch deutlich geringer als die Konzentrationen der drei hochchlorierten Indikator-PCB (PCB-138, -153, -180). Die Konzentration der hochchlorierten Indikator-PCB lag bei den Ledebour-Schülern im Mittel 20% höher als bei Schülern der Kontrollschule. Die hochchlorierten Indikator-PCB waren bei den Ledebour-Schülern und bei den Schülern der Nürnberger Kontrollschule jedoch nur halb so hoch wie bei den Kindern aus

Frankfurt⁴² (UBA 2003a, Tabelle 2). Die HBM-Kommission erklärt die höhere Belastung der Frankfurter Kinder folgendermaßen: *„Dabei ist allerdings zu bedenken, dass zwischen den Untersuchungen in Frankfurt und Nürnberg etwa 3 Jahre liegen, in denen die PCB-Belastung der Bevölkerung weiter rückläufig war. Auch Einflüsse durch regionale Unterschiede in der Ernährung sind nicht auszuschließen“*⁴³. Volland & Neuwirth (2005) zeigten, dass sich die drei hochchlorierten Indikator-PCB (PCB-138, -153, -180) überproportional im Hausstaub anreichern. In einem Gebäude, in dem Clophen A30/40 in Fugenmassen verwendet worden war, betrug der Anteil dieser drei PCB-Kongenere am Gesamt-PCB-Gehalt (LAGA) im Staub 5,5% bzw. 6,8%, während ihr Anteil am Gesamt-PCB-Gehalt in der Raumluft bei nur 0,05% bis 0,2% lag (Volland & Neuwirth 2005, Gebäude E). Bei Aufnahme von PCB über Hausstaub wäre somit der Anstieg der drei hochchlorierten Indikator-PCB im Blut 30- bis 100-mal höher als bei Aufnahme der gleichen Gesamt-PCB-Menge über die Raumluft.

Eine genauere Betrachtung der Kongenerenmuster der Expositionsquellen Nahrung bzw. Raumluft kann auch dabei helfen, die Diskrepanz zwischen „äußerer und innerer PCB-Belastung“ aufzulösen (Angerer et al. 2004). Die wider Erwarten geringe Zunahme der PCB-Konzentration im Blut bei Aufenthalt in hoch PCB-belasteten Räumen ist das wesentliche Argument für das Festhalten an der überholten PCB-Richtlinie der ARGEBAU (Angerer et al. 2004, Ewers et al. 2005, UBA 2004a). Bei Ausschöpfung des Gefahrenwertes der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) von 3.000 ng PCB/m³ und bei 24stündigem Aufenthalt liegt die berechnete PCB-Aufnahme (äußere Belastung) über die Atemluft bei 1.000 ng PCB pro kg Körpergewicht und Tag. Die PCB-Aufnahme eines Erwachsenen über die Raumluft läge dann um den Faktor 50 höher als seine PCB-Aufnahme über die Nahrung (etwa 20 ng PCB/(kg KG*Tag) (BfR 2010)) Bei der Bestimmung der PCB-Konzentration im Blut (innere Belastung) werden üblicherweise nur die Konzentrationen von PCB-138, PCB-153 und PCB-180 gemessen. Diese Kongenere sind in Mensch und Tier persistent und sie machen den Hauptteil der PCB-Last des Menschen aus. Für diese drei Kongenere legte die Kommission „Human-Biomonitoring“ Referenzwerte fest. Erst ein Überschreiten eines Referenzwertes gilt als auffällige Belastung. Bei Nutzern PCB-belasteter Gebäude liegen die im Blut gemessenen Konzentrationen dieser drei Kongenere im Mittel nur um wenige Prozent höher als bei entsprechenden Kontrollgruppen und sie liegen so gut wie immer unter den Referenzwerten der Kommission „Human-Biomonitoring“. Daraus wurde geschlossen, dass die zusätzliche Belastung über die Raumluft gering ist und dass die rechnerisch ermittelte PCB-Aufnahme über das eingeatmete Luftvolumen die tatsächliche Aufnahme weit überschätzt (Ewers et al. 2005, UBA 2004a).

Nicht berücksichtigt wurde bisher, dass PCB-138, PCB-153 und PCB-180 am Gesamt-PCB-Gehalt in Lebensmitteln einen hohen Anteil haben, nämlich etwa 50% (BfR 2006). Der Anteil dieser drei Kongenere am Gesamt-PCB-Gehalt der Raumluft ist hingegen gering: bei niederchlorierten PCB-Quellen liegt er im Bereich von Promille oder darunter und bei hochchlorierten PCB-Quellen bei maximal etwa 10% (Volland & Neuwirth 2005, Peper et al. 2005, Kieper & Hemminghaus 2005, Meyer et al. 2013). In einem Gebäude mit niederchlorierten PCB-Mustern, wie in der Nürnberger Ledebour-Schule, und bei einer Konzentration in Höhe des Gefahren-

⁴² Die Konzentrationen der niederchlorierten PCB konnten nicht verglichen werden, da die Nachweisgrenze bei den Frankfurter Kindern zu hoch war.

⁴³ Bei den Ledebour-Schülern trugen PCB-28, -52 und -101 im Blut nur 5% zur Gesamtkonzentration der Indikator-PCB bei. Die HBM-Kommission schloss daraus: *„Die in der Ledebour-Schule ermittelte mittlere Zusatzbelastung von ca. 5% liegt damit im Bereich der Schwankungen der hauptsächlich nahrungsbedingten Hintergrundbelastungen und kann in Relation zur Höhe dieser Hintergrundbelastung als gering eingestuft werden.“*

wertes (3.000 ng PCB/m^3) wäre somit selbst bei lebenslangem 24stündigem Aufenthalt nur ein geringer Anstieg der Blutwerte (PCB-138, -153, -180) um nur etwa 10%⁴⁴ zu erwarten. Obwohl die PCB-Aufnahme (Gesamt-PCB) mit der Atemluft 50-mal höher wäre als die PCB-Aufnahme mit der Nahrung. Um die Blutwert (PCB-138, -153, -180) zu verdoppeln und die Referenzwerte für PCB zu überschreiten, müsste die PCB-Aufnahme (Gesamt-PCB) über die Luft sogar 500-mal höher sein als die PCB-Aufnahme über die Nahrung.

Norström et al. (2010) zeigten, dass sich, bei Aufnahme von PCB über die Atemluft, innere und äußere Belastung stark unterscheiden. Grund ist der schnelle Abbau der in der Luft überwiegend vorhandenen niederchlorierten PCB-Kongenerere. Ihre Modellrechnung zeigt am Beispiel eines 56-jährigen Mannes aus Chicago, dass seine lebenslange Aufnahme (äußere Belastung) an niederchlorierten PCB um etwa den Faktor 100.000 höher ist, als die Konzentration im Körper (innere Belastung)⁴⁵. Für PCB-180 ist dieses Verhältnis hingegen 1. Die Autoren betonen, dass in anderen Ländern weit höhere Konzentrationen in der Innenraumluft gemessen wurden, und dass in diesen Fällen sowohl äußere wie auch innere Exposition höher sind als für Chicago berechnet. Inzwischen ist durch Studien in Dänemark belegt, dass PCB-Belastungen in Wohnungen auch zu deutlich erhöhten PCB-Konzentrationen im Blut führen (Meyer et al. 2013; Abschnitt 4.1). Meyer et al. (2013) bestimmten die Konzentrationen von 27 PCB-Kongeneren im Blut von Bewohnern eines Wohnblocks mit PCB-Fugen und eines baugleichen Blocks ohne PCB-Belastung. Die Konzentration der Summe der 27 Kongenerere war im Blut der Exponierten 3,4-mal höher als bei der Vergleichsgruppe, während die Konzentrationen von PCB-138, PCB-153 und PCB-180 nur um 17%, 13% bzw. 30% höher lagen.

Die Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (MAK-Kommission) legte 2011 für Arbeitsplätze Referenzwerte⁴⁶ für PCB-28, PCB-52 und PCB-101 im Blut fest (MAK-Kommission 2013). Diese Arbeitsplatzreferenzwerte werden von Personen in PCB-belasteten Gebäuden häufig überschritten (Peper et al. 2005, Schettgen et al. 2012, Kraus 2014, TÜV Rheinland 2013, Meyer et al. 2013).

Norström et al. (2010) betonen, dass von den mit der Raumluft aufgenommenen und im Körper schnell abgebauten PCB-Kongeneren eine besondere Gefährdung ausgehen kann, da Abbauprodukte entstehen, die selbst hoch toxisch wirken können.

Die Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes geht bisher davon aus, dass die Konzentration der drei hochchlorierten Indikator-PCB im Blut (innere Exposition) die tatsächlich aufgenommene PCB-Menge (äußere Exposition) widerspiegelt (Ewers et al. 2005, UBA 2004a). Diese Annahme führt offensichtlich zu Fehleinschätzungen und zur Unterschätzung der Gefährdung der Nutzer PCB-belasteter Gebäude.

Die Abschätzung der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) zur Gefährdung der Nutzer in PCB-belasteten Gebäuden berücksichtigt bisher nur die PCB-Aufnahme über die Atmung. Die US-EPA berück-

⁴⁴ Aufnahme von PCB-138 + PCB-153 + PCB-180

- über die Nahrung: $50\% * 20 \text{ ng/(kg KG*Tag)} = 10 \text{ ng/(kg KG*Tag)}$
- über die Atmung: $1\% * 1.000 \text{ ng/(kg KG*Tag)} = 1 \text{ ng/(kg KG*Tag)}$

⁴⁵ Dabei wurde angenommen, dass in Innenräumen die PCB-Konzentration 10mal höher liegt als die in der Außenluft Chicagos gemessene Konzentration (8 ng PCB/m^3 bzw. $0,8 \text{ ng PCB/m}^3$). Für 18 Kongenerere wurde die Konzentration im Körper (innere Belastung) berechnet, dabei wurden Ausscheidung und die jeweilige Abbaurate berücksichtigt.

⁴⁶ Biologische Arbeitsstoff-Referenzwerte (BAR) für PCB: $0,02 \mu\text{g/l}$ Plasma für PCB-28 und $< 0,01 \mu\text{g/l}$ Plasma für PCB-52 und für PCB-101

sichtigt in ihrer Abschätzung der PCB-Aufnahme in Schulen zusätzlich die Aufnahme von belastetem Staub sowie die Hautaufnahme (Thomas et al. 2012). Alle Abschätzungen gehen jedoch vom Normalbetrieb aus und berücksichtigen bisher nicht die besondere Situation bei Reparatur- und Instandsetzungsarbeiten, die oft bei laufendem Betrieb stattfinden.

2.3 Sportstätten, Stadthallen, Bürogebäude, Fabrikgebäude und technische Anlagen

Weitere Anlagen, die in den 1960er und 1970er Jahren in größerer Anzahl in Betonbauweise und mit PCB-haltigen Baustoffen erbaut wurden, sind Sportstätten (Stadien oder Schwimmbäder), Stadthallen, Bürogebäude, Fabrikgebäude und technische Anlagen wie Kläranlagen, Wassertürme, Kanalisation. Bei Sanierungsarbeiten wurden 2001 im Berliner Olympiastadion PCB gefunden (Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin 2006). Dies führte zum vorübergehenden Baustopp. Dies zeigt, dass bei Ausschreibungen selbst solch großer Projekte nicht selbstverständlich auf PCB geprüft wird.

2012 wurde beschlossen, ein unter Denkmalschutz stehendes Wahrzeichen Ludwighafens, das 100 Meter hohe Bürohochhaus der BASF abzureißen. Das Gebäude wurde bereits in den 1950er Jahren gebaut und wurde in den 1990er Jahren saniert. 2008 wurde die Belastung durch PCB und Asbest bekannt (morgenweb 2012). Dies zeigt, dass auch Gebäude aus den 1950er Jahren auf PCB-Verwendung geprüft werden sollten. Ein anderes Bürogebäude, das Mercator-Hochhaus, ein Bürogebäude der Landesregierung Schleswig-Holsteins, enthielt PCB-haltige Fugenmassen in verschiedenen Anwendungsbereichen (Mohr et al. 1999). In den Schalträumen der Hamburger Telekom wurden 1993 PCB-Konzentrationen bis 23.000 ng/m³ gemessen (Umweltbundesamt Österreich 1996). Der PCB-Fund in einem Gebäude der Telekom in Bremen löste in der Öffentlichkeit eine intensive Diskussion aus und die Forderung nach einem Innenraumluft-Messprogramm (AG Innenraumluft Bremen 2006).

Viele Fabrikgebäude enthalten Stahlträger, die mit PCB-haltiger Korrosionsschutzfarbe gestrichen sind (Varbelow 2014). Kraftwerke, z. B. das Fernheizwerk des Wohnviertels Waldhäuser-Ost (Abschnitt 3.1), enthalten PCB-haltige Fugenmassen oder Korrosionsschutzanstriche auf Stahlträgern und Tanks.

Auch Anti-Rutsch-Beläge auf Böden und wasserfeste Wandanstriche von Fabrikhallen können PCB enthalten (Varbelow 2014). Dies zeigt, dass neben Fugenmassen eine Reihe weiterer Baumaterialien mit PCB belastet sein können und geprüft werden sollten.

Ein Teil der deutschen Atomkraftwerke wurde Ende der 1960er und Anfang der 1970er Jahre erbaut und damit im Verwendungszeitraum von offener PCB-Anwendungen. Würgassen ist das erste Atomkraftwerk, das abgebrochen wird. Der Bauschutt enthält PCB (Bezirksregierung Arnsberg 2013).

PCB wurden auch in Kasernen und militärischen Einrichtungen einschließlich Anstrichen von Schiffen und anderem militärischem Gerät verwendet.

Auch Bauwerke wie Brücken und Mauern wurden mit PCB-Fugenmassen abgedichtet (siehe Fallstudie Kapitel 3).

2.4 Schwimmbäder, Rohrleitungen, Wasserbauten, Strommasten

Bis 1972 wurden PCB als Weichmacher in Chlorkautschuk-Lacken zum Schutz verschiedenster Oberflächen wie z. B. Beton, Metalle, oder Holz verwendet. Das Schweizer BUWAL hat deshalb eine Praxishilfe „PCB-Emissionen beim Korrosionsschutz“ herausgegeben (BUWAL 2000a). Hauptanwendungsbereiche der Korrosionsschutzanstriche waren nach BUWAL: Stahlwasser-

bau, Industrieanlagen, Kläranlagen und Schwimmbecken. Chlorkautschuklacke wurden sowohl für Grundierungen als auch für Zwischen- und Deckbeschichtungen eingesetzt (BUWAL 2000a).

Manche Korrosionsschutzanstriche von Stahlkonstruktionen enthielten somit nicht nur Schwermetalle, sondern zum Teil auch PCB. In einer ersten deutschen Studie wurden um mehrere Hochspannungsstrommasten aus Stahl PCB-Belastungen gefunden (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2011). In Bayern wurde deshalb 2012 eine Handlungsempfehlung zum Umgang mit möglichen Bodenbelastungen um Hochspannungsmasten herausgegeben. Ergeben sich Anhaltspunkten für eine PCB-Verwendung, so ist der Boden zusätzlich zu Schwermetallen auch auf PCB zu untersuchen (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2012). In der Schweiz (und wahrscheinlich in ganz Mitteleuropa) kamen PCB-haltige Farben als Korrosionsschutzanstrich von Stahlträgern, als Schwimmbeckenbeschichtung, in und auf (Trink-)Wasserleitungen und als Anstriche von Böden, Brandschutztüren und Wänden zum Einsatz (BUWAL 2000a, BUWAL 2002). Für die Schweiz wird geschätzt, dass 3.000 t PCB-haltiger Chlorkautschuklacke produziert und angewendet wurden. Dabei wurden 150 – 300 t PCB eingesetzt. Das sind, nach Angaben des BUWAL, 7 – 15% der in der Schweiz in offenen Systemen verwendeten PCB-Menge (BUWAL 2000a). Nach Erfahrungen in der Schweiz haben PCB-haltige Chlorkautschukbeschichtungen eine lange Lebensdauer. Um Totalsanierungen zu umgehen, wurden Chlorkautschukbeschichtete Objekte häufig teilsaniert, d. h. angeschliffen und wieder mit Chlorkautschuk beschichtet. Es existieren deshalb noch vergleichsweise viele Objekte mit alten Chlorkautschukbeschichtungen, welche auch PCB enthalten können (BUWAL 2000a). Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass sich auch heute noch relevante Mengen PCB-haltiger Chlorkautschukbeschichtungen auf Objekten befinden. Bei der Sanierung von Brücken, Druckleitungen und andere Wasserbauten, Großtanks, industrielle Stahlkonstruktionen, Hochspannungs-, Seilbahn- und Bahnstrommasten können erhebliche Mengen PCB freigesetzt werden, die nach ihrer Deposition in der Umgebung des sanierten Objekts den Boden und die Gewässer belasten (BUWAL 2002). Jartun et al. (2009) fanden PCB in Resten eines Farbanstrichs an einer Brücke in Norwegen. Die Brücke wurde 1956 erbaut und war mit einem weißen PCB-haltigen Farbanstrich versehen worden. Mitte der 1980er Jahre wurde die Brücke mit Sandstrahl abgestrahlt. Die ursprünglich mit Farbe gestrichene Oberfläche der Brücke schätzten Jartun et al. (2009) auf 11.000 m², die ursprünglich im Anstrich vorhandene PCB-Menge auf 1.650 kg. Dieser Fall zeigt zugleich, welche Menge an PCB sich in Farbanstrichen an einzelnen Objekten befindet und welche Menge hier bei unsachgemäßer Sanierung in die Umwelt freigesetzt werden kann. Die Sedimente unter der Brücke waren hoch PCB-belastet, welchen Anteil der Kontamination auf das Abstrahlen der Brücke zurückzuführen war, konnte jedoch nicht geklärt werden (Jartun et al. 2009). In Deutschland wurden bisher Stahlkonstruktionen, Betonbauten oder Rohrleitungen nicht systematisch auf PCB untersucht.

Auch viele Schwimmbäder wurden mit PCB-haltigem, zumeist hellblauem Chlorkautschuk-Lack gestrichen. Bei Sanierungen, insbesondere beim Sandstrahlen alter Anstriche wurde und wird PCB freigesetzt und führt u. a. zu Bodenkontamination und zu hohen Folgekosten. In der Schweiz gelten ein Fünftel der Schwimmbäder als belastet (Knechthofer 2009). Deshalb wurden 2013 alle Schweizer Kantone verpflichtet, ein Inventar der öffentlich zugänglichen Freibäder zu erstellen (Schweizer Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung 2013). Wenn die historische Verwendung von PCB in Fugenmassen oder Anstrichen nicht ausgeschlossen werden kann, muss die Bodenbelastung durch Analysen überprüft werden (Schweizer Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung 2013). Nach dem PCB-Fund in einem Freibad in Hannover und alarmiert durch die Ergebnisse aus der Schweiz, beschloss die Stadt Hannover, die Böden aller Freibäder auf städtischen Flächen auf PCB untersuchen zu lassen (Stadt Hannover 2013). Von den sieben Freibädern, die bis April 2013 untersucht wurden, überschritt ein weiteres den Bodengrenzwert für PCB (Stadt Hannover 2013). Während jedoch die Schweizer

Richtlinie „PCB-haltige Fugenmassen“ vor wiederholtem Kontakt mit PCB-haltigen Fugen warnt, wird bei PCB-haltigen Becken-Anstrichen in Freibädern eine Gefährdung vor allem durch die Farbpartikel gesehen, die nach nicht fachgerechter Sanierung im angrenzenden Boden verbleiben (Schweizer Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung 2013). Auch dieses Beispiel zeigt die relevanten PCB-Emissionen von Sanierungen. In Deutschland wird die PCB-Kontamination von Freibädern bisher primär in der Presse thematisiert (Der Westen 2013, Neue Presse 2013). Da in Deutschland die Verwendung von PCB in offenen Anwendungen im Durchschnitt höher war als in der Schweiz, wird der Prozentsatz der betroffenen Freibäder in Deutschland sehr wahrscheinlich nicht niedriger liegen. Von daher ist es wichtig, die Ergebnisse der Schweizer Untersuchungen zu verfolgen und gegebenenfalls eine ähnliche Initiative in Deutschland zu initiieren.

2.5 Baumaterialien, die PCB enthalten können

Während in Westdeutschland die Verwendung von PCB in Fugenmassen für unzählige Fälle dokumentiert ist, und auch häufig Deckenplatten mit PCB-haltigem Farbanstrich, vor allem in öffentlichen Gebäuden, identifiziert wurden (Volland & Neuwirth 2005), wird über PCB-haltige Farbanstriche an Böden und Wände eher selten berichtet (Kieper & Hemminghaus 2005). Über andere offene PCB-Anwendungen ist wenig bekannt. Es gibt kaum bzw. unzureichende Daten aus Deutschland zur PCB-Verwendung in Anti-Rutsch-Bodenbelägen, Estrichen, in Korrosionsschutzanstrichen an Beton und an Stahlmasten, PVC-Elektrokabeln, Klebern, (Mosaik-) Putzen, Kabelwanddurchführungen, Fensterkitt, Chlorkautschuk-Beschichtungen, in Lacken für Holz und in Verdunklungsrollos (siehe auch F&E Bericht Kapitel 2.1).

Wenig untersucht ist bisher auch die Verwendung bzw. Wiederverwendung von PCB-haltigen Ölen oder Altölen im Baubereich. Der VDI nennt hier Schalöle⁴⁷ sogar als eine der PCB-Primärquellen im Innenraum (VDI 1997, HVBG 2005). Bei ehemaliger Verwendung sind diese noch heute an der Oberfläche von Betonteilen zu finden⁴⁸. Wie stark verbreitet PCB-haltige Schalöle waren, ist jedoch nicht dokumentiert. PCB-haltigen Altöle gelangten noch nach dem Verbot von PCB in offenen Anwendungen in Bauprodukte. Zwischen 1969, als die Verwertung von Altölen bezuschusst wurde (Verordnung zum Altölgesetz 1969) und dem Verbot des Inverkehrbringens von PCB im Jahr 1989 (PCB-VerbotsV 1989) wurden Altöle in großer Menge aufbereitet (Havemann 1980). Es ist mehr als wahrscheinlich, dass auch PCB-haltige Altöle darunter waren. Minderwertige Altöle und Reste aus der Altölaufbereitung wurden noch Ende der 1970er Jahre/ Anfang der 1980er Jahre im Baubereich eingesetzt (Havemann 1980). Als Fluxöl wurde es Bitumen und Isolationsmaterialien zugemischt, um die Fließfähigkeit zu erhöhen (Havemann 1980). Die Verwendung von aufbereiteten Altölen im Baubereich ist im PCB-Inventar für offene Anwendungen (Detzel et al 1998) nicht enthalten.

⁴⁷ Schalöle wurden beim Bau als Trennmittel auf die Einschalung aufgesprüht, um nach der Aushärtung des Betons die Schalungshölzer besser lösen zu können.

⁴⁸ Gespräch am 1.4.2014 mit der Immobilienverwaltung eines Bundeslandes

3 Fallbeispiel Tübingen Nordstadt: PCB-haltige Gebäude und Bauwerke und die Sanierungspraxis

In diesem Abschnitt werden einige der PCB-belasteten Gebäude/Bauwerke aus der Tübinger Nordstadt beschrieben, um am Beispiel dieses Stadtteils einen Eindruck der real vorhandenen PCB-Kontamination und dem Umgang mit den PCB-haltigen Materialien zu vermitteln. Für einige Gebäude wurden die PCB-Mengen abgeschätzt. Wenig dokumentiert war bisher, dass PCB-haltige Baumaterialien auch in Wohngebäuden zum Einsatz kamen sowie an anderen Bauten, wie Brücken und Unterführungen. Auch dies wird hier für die Tübinger Nordstadt dokumentiert. PCB wurde in den 1960er und Anfang der 1970er Jahre als Weichmacher und Flammschutzmittel in zahlreichen Baumaterialien verwendet. Stadtviertel, die - wie die Tübinger Nordstadt - in dieser Zeit errichtet wurden, gibt es in jeder größeren Stadt Westdeutschlands. Einzelne PCB-belastete Gebäude gibt es in jeder Stadt und in fast jedem Ort. Die Verhältnisse in Tübingen sind nicht spezifisch⁴⁹ und können nach unserer Einschätzung auch auf andere westdeutsche Städte übertragen werden. Die Dokumentation dient somit dazu, am Beispiel eines Stadtteils einen ersten Einblick zu geben, wie die etwa 24.000 t PCB in offener Anwendung (davon 20.000 t in Fugenmassen) noch heute in Verwendung sind und wie mit ihnen in der Realität bei Sanierungen umgegangen wird.

Die Tübinger Nordstadt (Abbildung A1 - 3) wurde zu einem großen Teil in den 1960er und frühen 1970er Jahren erweitert. Dabei wurden viele Gebäude, einschließlich des Universitäts-campus „Morgenstelle“, des Studenten- und Dozentenwohnheims und viele Gebäude des Stadtteils Waldhäuser-Ost in Betonbauweise errichtet. In vielen der Gebäude wurden erhebliche Mengen PCB-haltiger Fugenmassen verbaut.



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 2: Tübinger Nordstadt

Der Universitätscampus Morgenstelle wie auch das Studenten- und Dozentenwohnheim und das Stadtviertel Waldhäuser-Ost liegen in unmittelbarer Nähe zu landwirtschaftlich genutzten Flächen (Abbildung A1 - 3 und Abbildung A1 - 4).

⁴⁹ Die Universitätsstadt hat einen hohen Anteil an Studenten und Akademikern und ist insgesamt eher durch Umweltbewusstsein geprägt. In den 1960er und Anfang 1970er Jahre war die Zahl der in Betonbauweise errichteten Gebäude durch den Ausbau der Universität vermutlich vergleichbar mit anderen Universitätsstädten, jedoch vielleicht eher überdurchschnittlich im Vergleich zu Nicht-Universitätsstädten.

3.1 Das Stadtviertel Waldhäuser-Ost



Luftbild: Grohe, Schwäbisches Tagblatt vom 07.02.1984

Abbildung A1 - 3: Luftaufnahme Waldhäuser-Ost

Abbildung A1-3 (oben) zeigt den Weiler Waldhausen mit zwei bäuerlichen Betrieben (Stand 2013), umgeben von landwirtschaftlich genutzten Flächen.

Das Stadtviertel Waldhäuser-Ost (Abbildungen A1-3 und A1-4) liegt östlich des Weilers Waldhausen. Fast alle Hochhäuser und Häuserblocks von Waldhäuser-Ost wurden Ende der 1960er/Anfang der 1970er Jahre mit PCB-haltigen Baumaterialien erstellt. Mitte/Ende der 1970er Jahre kamen Reihenhäuser hinzu und in den 1980er Jahren wurden neue Grundstücke nördlich, westlich und östlich der Erschließungsstraße „Berliner Ring“ bebaut.



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 4: Blick von den Feldern Waldhausens nach Osten

3.1.1 Das Hochhaus 1 mit angebautem Wasserhochbehälter

Das Hochhaus wurde bis ca. 1973 erbaut. Der Wasserturm, der Waldhäuser-Ost versorgt, wurde aus architektonischen Gründen an das Haus angefügt (Abbildung A1 - 5). Die Westfassade des Hauses wurde, einschließlich der Oberfläche der PCB-Fugen, um das Jahr 2001 abgestrahlt. Der PCB-haltige Staub wurde in die Umwelt freigesetzt. Die PCB-haltigen Fugenmassen der Westseite wurden damals nicht entfernt, sondern mit einer neuen Fugenmasse überdeckt. Die Untersuchung einer offen liegenden Fugenmasse an der Mauer zur Tiefgarage ergab einen PCB-Gehalt von 12%⁵⁰.



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 5: Westfassade Hochhaus 1 mit Wasserspeicher

Die sichtbaren Außenfugen besitzen eine Länge von mehr als 3 km. Bei einem PCB-Gehalt von 12% kann die an der Außenseite sichtbare PCB-Menge in diesem Hochhaus auf mehr als 250 kg PCB geschätzt werden.

2012 musste die Westfassade wegen Undichtigkeiten erneut saniert werden. Der Bauleitung war die PCB-Belastung des Gebäudes nicht bekannt. Als sie vom positiven Befund in der Fugenmasse der Tiefgarage erfuhr, ließ sie die Fugenmassen am Haus durch einen Gutachter untersuchen. Der überwiegende Teil der PCB-haltigen Fugenmassen der Westfassade war bis dahin jedoch bereits auf einer Bauschuttdeponie entsorgt worden (etwa 150 kg PCB). Die Fugenmasse wurde von einer Firma entfernt, die sich auf Fugenmassen spezialisiert hatte und die in ihrer Eigenwerbung angab, nach strengen Umweltrichtlinien zu arbeiten.

Aufgrund der PCB-Kontamination wurde bei dieser zweiten Sanierung des Gebäudes auf das Abstrahlen der Fassade einschließlich Fugenmassen verzichtet.

⁵⁰ Private Probenahme November 2007, Analyse durch das Umweltlabor ARGUK



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 6: Sanierung der West-Fassade 2012

In den 1960er und 1970er Jahren wurden auch im Wasserbau PCB eingesetzt (Anstriche und PVC-Lacke) (BUWAL 2000a,b, 2003). In der Bauzeit des Wasserturms (siehe Abbildung A1 - 5) wurden häufig Schwimmbecken und wahrscheinlich auch andere Wasserbehälter innen mit einer PCB-haltigen Farbe gestrichen. Aus der Schweiz ist aus staatlichen Untersuchungen bekannt, dass bis in die 1970er Jahre Wasserbauten mit PCB-haltigen Farbanstrichen behandelt wurden (BUWAL 2000a,b, 2003). In Deutschland gibt es dazu keine Berichte oder Handlungsanweisungen analog zur Schweiz. In Deutschland sind bisher keine Untersuchungen von Wasserspeichern bekannt. So gibt es auch für diesen Wasserspeicher diesbezüglich keine Untersuchung.



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 7: Nicht sachgerecht entsorgte Fugenmassen, die nach Beendigung der Sanierungsarbeiten am Boden zurückgelassen wurden



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 8: Mehr als 1,5 t Fugenmassen wurden auf einer Bauschuttdeponie verbracht. Diese enthielten schätzungsweise 150 kg PCB

3.1.2 Das Hochhaus 2

In dem Hochhaus 2 (Waldhäuser-Ost; Abbildung A1 - 9) befanden sich zwischen Balkonbrüstung und Balkonboden PCB-haltige Fugenmassen in einer Gesamtlänge von ca. 2 km.⁵¹ Bei einem gemessenen PCB-Gehalt von 13%⁵² betrug die Gesamtmasse ca. 150 kg PCB. Bei der Fassadensanierung wurden diese Fugenmassen zunächst als Bauschutt entfernt. Nachdem auf die Präsenz von PCB in den Fugen hingewiesen wurde, wurden die PCB-Fugen unter Beachtung der PCB-Abfallverordnung entfernt. In den zu den Wohnungen gehörenden Bereichen befinden sich PCB-haltige Fugenmassen außen zwischen Fensterrahmen und Mauer und im Innenbereich der Wohnung zwischen Fensterbrett und Fenster sowie zwischen Fensterbrett und Wand. In den Gemeinschaftsräumen sind Fugenmassen an den Fensterfronten und Türen der Treppenhäuser und in Fluren vor manchen Wohnungstüren.



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 9: Hochhaus 2 . Hochhaus mit etwa 280 Wohnungen; im Vordergrund eine in der Nähe befindliche landwirtschaftlich genutzte Fläche

⁵¹ Die Abschätzung der Länge der Balkenfugen wurde anhand der Baupläne vorgenommen

⁵² Private Probenahme Dezember 2002, Analyse durch das Umweltlabor ARGUK

Die in diesem Haus an sichtbaren Stellen verbaute PCB-Menge betrug mehr als 250 kg (vor der Fassadensanierung). Da die Mauern des Wohnhauses innen verputzt und außen gedämmt und verkleidet (Eternitplatten) sind, lässt sich nicht feststellen, ob oder welche Mengen PCB-haltige Fugenmassen noch zwischen den Betonteilen verbaut sind. Dies wurde nicht in die Schätzung mit einbezogen.

Die Farbanstriche von Böden, Wänden und Brandschutztüren in den beiden Kellergeschossen und in Waschräumen/Fahrradräumen des Erdgeschosses sind möglicherweise PCB-haltig⁵³. Das Alter des Gebäudes bedingt, dass immer häufiger Reparatur- und Sanierungsarbeiten durchzuführen sind. 2009/2010 wurde die Heizungsanlage im Keller des Hauses erneuert, immer wieder werden Fenster ausgetauscht (PCB-haltige Abdichtung) oder andere Eingriffe in die Bausubstanz vorgenommen. Der Hinweis darauf, dass die Bausubstanz PCB-belastet ist wurde ignoriert⁵⁴. PCB-Fugenmassen befinden sich auch in und an der Tiefgarage des Hauses.

Die Bauleiter und Baufirmen wussten am Anfang der Sanierungsarbeiten ebenfalls nicht, dass die Gebäude PCB enthielten. Dies scheint ein häufiges oder generelles Problem zu sein. Ausdrücklich soll an dieser Stelle das vorbildliche Vorgehen einzelner Bauleiter und Baufirmen erwähnt werden. Als sie von der PCB-Belastung erfuhren, zeigten sie sich bereit, neu zu planen und ihre Arbeitsverfahren umzustellen, obwohl die Sanierungsarbeiten stets schon begonnen hatten. In einem Fall optimierte ein Bauleiter das Arbeitsverfahren von Sanierungsabschnitt zu Sanierungsabschnitt.

3.1.3 Brücken und Unterführungen

PCB-haltige Fugenmassen sind auch an Brücken, Unterführungen und Mauern (Abbildung A1 - 10) innerhalb und im Umfeld des Wohngebiets zu finden. Die PCB-Konzentration in der Fugenmasse der Mauern (Abbildung A1 - 10, unten) lag bei 8,6%⁵⁵

⁵³ Ein Test auf Chlor war positiv.

⁵⁴ Die Eigentümer lehnten in einer Eigentümerversammlung den Antrag ab, feststellen zu lassen, wo sich im und am Gebäude PCB befindet.

⁵⁵ Private Probenahme November 2007, Analyse durch das Umweltlabor ARGUK



Fotos: C. Herold

Abbildung A1 - 10: PCB-haltige Fugenmassen an Brücken und Mauern



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 11: Fugenmassen an Unterführungen

3.2 Der Universitätscampus

Auf dem Universitätsgelände Morgenstelle (Abbildung A1 - 12) wurde ein Großteil der Gebäude Ende der 1960er Jahre und Anfang der 1970er Jahre erbaut. Diese Gebäude enthalten/enthielten PCB-Fugen und zum Teil Wilhelmi-Deckenplatten mit PCB-Anstrich als Flammenschutz (Universität Tübingen 2004). Nach Bekanntwerden der PCB-Problematik im Jahr 2001 wurden zahlreiche Tübinger Universitätsgebäude auf PCB untersucht (Universität Tübingen 2004). In Leuchtstofflampen aus dieser Zeit waren standardmäßig PCB-haltige Klein-Kondensatoren eingebaut⁵⁶. Diese PCB-haltigen Kondensatoren wurden bereits vor 2000 ausgetauscht.

⁵⁶ In Westdeutschland wurden 9.100 t PCB in 220 Millionen PCB-haltigen Kondensatoren von Leuchtstofflampen verwendet (Detzel et al. 1998)



Foto: Universität Tübingen, Institut für Physik

Abbildung A1 - 12: Naturwissenschaftliche Institute der Universität Tübingen auf der Morgenstelle

3.2.1 Der C-Bau

Das Inventar des Universitätsgebäudes (C-Bau; Abbildung A1 - 13) vor der Sanierung (2005) enthielt etwa 1.000 kg PCB in Fugenmassen, Deckenplatten und Anstrichen. Allein die 10.350 m² Wilhelmi-Deckenplatten⁵⁷ enthielten ca. 500 kg PCB⁵⁸ (4 g PCB-TEQ⁵⁹). Die mittlere PCB-Raumluftkonzentration betrug in Räumen ohne Lüftungsanlage ca. 2.500 ng PCB/m³ (Universität Tübingen 2001). Die mittlere PCB-Raumluft-Konzentration der dl-PCB betrug etwa 10 pg PCB-TEQ(1998)/m³ (Volland & Neuwirth 2005, S. 127/128) und lag damit in Höhe des seit 2006 geltenden MAK-Wertes (maximale Arbeitsplatz-Konzentration) für Dioxine von 10 pg TEQ/m³ (TRGS 557, 2008 S.4). Die PCB-Konzentrationen aller untersuchten Staubproben lagen höher als der PCB-Abfallgrenzwert von 50 mg PCB/kg (Volland & Neuwirth 2005 und weitere Untersu-

⁵⁷ Angabe des VB-BW Amt Tübingen 2014

⁵⁸ Volland und Neuwirth (2005) untersuchten in vier Gebäuden, darunter dem C-Bau der Morgenstelle, den Farbanstrich von PCB-belasteten Wilhelmi-Deckenplatten. In einem Zwischenbericht schreibt Volland (2004), dass aus vorliegenden Einzelmessungen orientierend für die etwa 1mm starke Beschichtung ein Flächengewicht von etwa 300-500 g/m² angenommen werden kann. Die gemessenen PCB-Konzentrationen im Farbanstrich im C-Bau reichen von 1,7% (Universität Tübingen 2004) bis 33,1% (Volland & Neuwirth 2005); Mittelwert: 13,4%.

Rechnung $10.350 \text{ m}^2 \times 400 \text{ g/m}^2 \times 13,4\% \text{ PCB} \sim 500 \text{ kg PCB}$

Zum Vergleich: Jartun et al. (2009) schätzten die in 11.000 m² Farbanstrich einer Brücke vorhandene PCB-Menge auf 1.650 kg. Sie nahmen eine Dicke des Farbanstrichs von 2 mm an und einen PCB-Gehalt von 5%.

⁵⁹ Zusätzliche Analyse von dl-PCB (D-Bau): 7,8 µg PCB-TEQ1998/g PCB

chungen⁶⁰). Die Universitätsleitung wies 2002 in einem Schreiben die Beschäftigten im C-Bau darauf hin, dass Staubsaugerbeutel als Sonderabfall zu entsorgen sind (Universität Tübingen 2002). Im Staub überstieg zudem die Konzentration der Furane (Summe aus 2,3,7,8-TetraCDF und 2,3,4,7,8-PentaCDF) den Gruppen-Grenzwert der Chemikalienverbotsverordnung von 1.000 ng/kg um mehr als das Vierfache (TRGS 557, 2008)(Volland & Neuwirth 2005).

Volland & Neuwirth (2005) bestimmten die Luftwechselrate im C-Bau zu 0,5/Stunde. Eine Luftwechselrate von 0,5/Stunde bedeutet, dass die Luft im Raum alle 2 Stunden vollständig ausgetauscht wird – bei geschlossenen Fenstern und Türen, allein durch Undichtigkeiten der Gebäudehülle⁶¹. Die Raumlufkonzentrationen von 2.500 ng PCB/m³ bzw. 10 pg PCB-TEQ/m³ (vor der Sanierung) wurden unter „Normbedingungen“ ermittelt, d. h. bei geschlossenen Fenstern und Türen. Aus der Luftwechselrate von 0,5/Stunde, dem Gebäudevolumen und der mittleren PCB-Raumlufkonzentration lässt sich die PCB-Freisetzung (Emission) in die Umwelt berechnen: Die Freisetzung aus den Innenräumen des C-Baus über den Luftaustausch in die Umwelt betrug vor der Sanierung ca. 600 g PCB/Jahr⁶² und ca. 3 mg PCB-TEQ/Jahr⁶³.

Auf die gleiche Weise, nämlich über die Luftwechselrate, das Gebäudevolumen und die mittlere Raumlufkonzentration berechneten Sundahl et al. (1999) für ein achtstöckiges Gebäude in Schweden die PCB-Freisetzung in die Umwelt zu 60 g/Jahr. In diesem Gebäude waren 90 kg PCB in Innenfugen vorhanden. Diese Abschätzung der PCB-Freisetzung gilt zunächst für ungelüftete Räume. Bei zusätzlichen Lüftungsmaßnahmen ist der Transport von Innenraumluft ins Freie gegenüber dem natürlichen Luftaustausch zwar erhöht, die PCB-Konzentration der Luft ist jedoch entsprechend verdünnt. Daher erscheint es plausibel anzunehmen, dass sich die insgesamt freigesetzte PCB-Menge durch die üblichen Lüftungsmaßnahmen nicht grundlegend ändert.



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 13: C-Bau Universität Tübingen Morgenstelle

⁶⁰ www.pcbinfo.de

⁶¹ Unter Luftwechsel versteht man in der Bauphysik den Austausch der Raumluf in geschlossenen Räumen

⁶² Volumen des C-Baus: 65m x 25m x 40m = 65.000m³, abzgl. Decken und Wände ca 55.000m³ Luftvolumen; ausgelüftete jährliche PCB-Menge = Luftvolumen x Luftwechselrate x PCB-Luftkonzentration x 24 Stunden/Tag x 365 Tage/Jahr = 600g PCB/Jahr

⁶³ Rechnung wie oben

In den Jahren 2005/2006 wurde der C-Bau im Rahmen von Brandschutzmaßnahmen PCB-saniert. Laut PCB-Gutachten (Zöltzer 2007) wären „lediglich mittel- bis langfristig Sanierungsmaßnahmen unter Beachtung der Verhältnismäßigkeit erforderlich“ gewesen. Der Gutachter führte aus: „Für die Minderung der PCB-Emissionen aus den belasteten Deckenplatten standen 2 Verfahren zur Verfügung, zum Einen das Beschichten der Deckenplatten mit einer Spezialbeschichtung, zum anderen das Entfernen der PCB-belasteten Deckenplatten. Auf Wunsch der Nutzer wurde das Entfernen der Deckenplatten als Sanierungsvariante gewählt.“ Ziel der Sanierung war, die PCB-Raumluftkonzentration unter einen angestrebten Sanierungszielwert, von 300-500 ng/m³ zu senken. Es war nicht beabsichtigt, alle PCB-Quellen zu entfernen. Bei der Sanierung wurden die Deckenplatten und die Innenfugen entfernt, andere z. T. bereits identifizierte PCB-haltige Materialien wurden jedoch belassen; z. B. verblieben die PCB-haltigen Außenfugen sowie, im Erdgeschoss, die PCB-Farben an Tüorzargen und Böden.

Das nur teilweise Entfernen von PCB-belasteten Materialien oder das Überstreichen von PCB-Fugenmassen und PCB-Farben (Hunt 2013, Zöltzer 2007, Zöltzer & Volland 2002), mit dem Ziel eine gewisse Raumluftkonzentration zu erreichen, scheint ein häufiges Vorgehen zu sein. Das Ziel der PCB-Richtlinie ist nicht das Entfernen von PCB, sondern das Absenken der Raumluftkonzentration unter den Vorsorgewert von 300 ng/m³ (siehe Kapitel 4).

Zwei Jahre nach der Sanierung wies eine Staubprobe aus dem C-Bau noch einen PCB-Gehalt von 29,4 mg/kg auf⁶⁴.

3.2.2 Der D-Bau

2002 wurden die PCB-haltigen Wilhelmi-Deckenplatten eines Raumes im D-Bau probeweise mit einem Spezialanstrich beschichtet (Zöltzer & Volland 2002). 2008 wurden in einigen Räumen, möglicherweise auch in allen Räumen, die PCB-haltigen Deckenplatten ohne ausreichende Schutzvorkehrungen entfernt. Schmutz⁶⁵ und Mineralwolle⁶⁶ wurden in den Räumen zurückgelassen. Die Untersuchung einer auf einem Schreibtisch verbliebenen Farbabspalterung zeigte, dass sie vom Farbanstrich einer ausgebauten Wilhelmi-Deckenplatte stammte. Der PCB-Gehalt dieser Probe lag bei 10%⁶⁷. Die Konzentration der dl-PCB betrug 3,2 µg PCB-TEQ₂₀₀₅ pro g PCB (7,8 µg PCB-TEQ₁₉₉₈/g PCB)⁶⁸. Das Labor bestimmte auch die Fläche der Farbabspalterung und berechnete daraus den flächenbezogenen Gehalt: Die TEQ-Konzentration pro Fläche war auf der Deckenplatte mit 66 µg PCB-TEQ₂₀₀₅/m² (160 µg PCB-TEQ₁₉₉₈/m²) vergleichbar mit der Dioxin-Flächenkonzentration der am höchsten belasteten Fläche von Seveso, der Zone A (> 50 µg TCDD/m²) (Di Domenico et al. 1980).

⁶⁴ Private Probenahme April 2008, Analyse durch das Umweltlabor ARGUK

⁶⁵ Der Staub, der sich im Laufe der Jahrzehnte auf der Oberseite der Wilhelmiplatten ansammelte, war hoch belastet. Eine Messung im C-Bau ergab hier 2585 mg PCB/kg (Universität Tübingen 2004, C-Bau 31.01.2002)

⁶⁶ Die auf der Morgenstelle eingebauten Wilhelmi-Deckenplatten bestanden aus einer Pressspanplatte, die raumseitig mit (meist PCB-haltiger) Farbe beschichtet war und oben eine Auflage aus Mineralwolle hatte.

⁶⁷ Private Probenahme Mai 2008, Analyse durch das Umweltlabor ARGUK

⁶⁸ 1 µg = 1 Mikrogramm = 0,001 mg = 0,000001 g = 1 Millionstel Gramm

3.2.3 Der A-Bau

Zwischen 2007 und 2010 wurde der A-Bau für 45 Millionen € generalsaniert (Abbildung A1 - 14). Die Fugenmassen an der Fassade des A-Baus wurden bei der Sanierung nicht entfernt. Bereits zu Beginn der Sanierung wurden große Mengen PCB-haltigen Staubs freigesetzt, als die Fassade im Sommer 2007, einschließlich PCB-haltiger Fugenmassen abgestrahlt wurde⁶⁹. Das Blattwerk einer Linde, die vor dem Hörsaalzentrum in Sichtweite des A-Baus stand, hatte nach dem Abstrahlen eine PCB-Konzentration (Summe der Indikator-PCB) von 134 µg PCB₆/kg^{70 71}. Dieser Wert liegt etwa 100-fach über den PCB-Konzentrationen, die vom Bayerischen Landesamt für Umwelt an verschiedenen Standorten in Fichten- und Kiefernadeln gemessen wurden (0,58 bis 2 µg PCB₆/kg Trockensubstanz)(LfU 2005). Diese hohe Belastung der Linde kann nicht allein durch eine andere Pflanzenmorphologie erklärt werden. Sie deutet darauf hin, dass große Mengen PCB während der Bauarbeiten freigesetzt wurden und z. T. in die Vegetation gelangten. Dass die PCB-Freisetzung beim Abstrahlen des Gebäudes negative Auswirkungen auf die umliegenden landwirtschaftlichen Flächen hatte, ist nicht ausgeschlossen. Denn die im Laub des Baumes gemessene PCB-Konzentration lag mehr als 10-fach über dem Höchstgehalt von 10 µg PCB₆/kg (88% Trockenmasse), der für Futtermittel pflanzlichen Ursprungs gilt (Europäische Kommission 2012).

Der Außenwände wurden bei der Sanierung wärmegeklämmt. Der größte Teil der PCB-haltigen Außenfugen wurde dabei mit Dämmmaterial überdeckt. An Teilen der Fassade sind die PCB-haltigen Außenfugen noch sichtbar. Neue Installationen wie Stromkabel wurden durch PCB-haltige Fugenmassen verlegt (Abbildung A1 - 15). Die PCB-Freisetzung in die Umwelt wird durch Abdecken zwar verringert, PCB diffundieren jedoch aus den Fugenmassen ins Dämmmaterial. Die zu entsorgende Menge PCB-haltiger Materialien wird dadurch vervielfacht. Da die energetische Sanierung von altem Gebäudebestand gefördert wird, ist dies eine aktuelle Thematik und muss als generelle Problematik verstanden werden (Kapitel 4 und 6). Neben dem Risiko der Sekundärkontamination von Wärmedämmmaterial bei Belassen von PCB-Fugen in Gebäuden, muss auch das Risiko von erhöhter Diffusion von PCB in den Innenraum betrachtet werden. So dünsteten in einer Schule PCB aus Fugenmassen in einen mit künstlichen Mineralfasern gedämmten Hohlraum aus und gelangten von dort über Mörtelfugen im Ziegelmauerwerk in den Innenraum. Die Wände wurden zur PCB-Quelle und verursachten hohen Raumluftkonzentrationen und große Herausforderungen bei der Planung der Sanierung (biomess 2012). Am A-Bau befinden sich die PCB-haltigen früheren „Außenfugen“ nach der Sanierung nun innerhalb der Wand. Die Fugenmassen sind durch die Dämmung nach außen luftdicht abgeschottet⁷², nicht jedoch nach innen. Das aus den Fugenmassen ausdünstende PCB kann in den Innenraum gelangen, entweder über die Innenfugen, die vor der Sanierung mit ebenfalls PCB-haltiger Dichtmasse verfügt waren, oder über andere Spalten oder leicht zu durchdringenden Materialien. Zudem muss bedacht werden, dass nach der Sanierung auch die früheren Außenfugen gegenüber der Außenluft wärmegeklämmt sind. Dies führt zu einer Temperaturerhöhung der Fugenmassen, von einer mittleren Außentemperatur von etwa 10 °C auf fast

⁶⁹ Die Probe von einer Außenfuge nach dem Abstrahlen zeigte, dass die Außenfugen (4,7% PCB) vor dem Abstrahlen nicht entfernt oder ausgetauscht worden waren und somit mit abgestrahlt worden waren.

⁷⁰ Private Probenahme 1. November 2007, Analyse durch das Umweltlabor ARGUK

⁷¹ Die im Lindenblatt gemessene PCB-Konzentration von 134 µg PCB₆/kg war auf das Blattgewicht bezogen und liegt bezogen auf die Trockensubstanz des Blattes noch höher.

⁷² Ziel einer Wärmedämmung ist u. a. eine möglichst luftdichte Gebäudehülle

Raumtemperatur und führt damit zu einer Erhöhung des Dampfdrucks und einer erhöhten Mobilisierung von PCB.



Bildmitte: beprobte Linde am Eingang des Hörsaalzentrums. Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 14: A-Bau nach dem Abstrahlen



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 15: Teil der Fassade des A-Baus nach der Sanierung mit neuer Stromleitung in der PCB-Fuge

3.2.4 Das Hörsaalzentrum

2010 wurde das Hörsaalzentrum saniert⁷³. Im Rahmen der Sanierung waren u. a. Brandschutzmaßnahmen und die Erneuerung Lüftungstechnischer Anlagen vorgesehen, nicht jedoch die Entfernung der PCB-haltigen Materialien (Deckenplatten und Fugenmassen). Ein Hinweis auf die PCB-Belastung des Gebäudes war nicht in der Ausschreibung enthalten⁷⁴. PCB-haltige Materialien⁷⁵, die im Zuge der Sanierung evtl. freigesetzt oder ausgebaut wurden, konnten somit nicht identifiziert, vorschriftsmäßig behandelt und entsorgt werden.

Obwohl es sich bei der Sanierung des Hörsaalzentrums nicht um eine PCB-Sanierung im Sinne der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) gehandelt hat, kommen Arbeiter mit PCB-Materialien in Kontakt. Der Umgang mit PCB-Fugen und mit sekundär kontaminiertem Material während der Bauarbeiten, gerade auch bei Lüftungstechnischen Arbeiten, ist sehr wahrscheinlich bis unumgänglich. Auf ihrer Informationsseite über PCB in Fugenmassen rät die US-amerikanische Umweltbehörde EPA, immer dann wenn PCB in der Raumluft nachgewiesen wurde, auch die Lüftungsanlagen auf Sekundärkontamination zu überprüfen (U.S.EPA 2014a). Arbeiten in Bereichen, in denen Gefahrstoffe vorhanden sind, werden durch die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) detailliert geregelt. Die Technische Regel für Gefahrstoffe Nummer 524 „Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen“ (TRGS 524) verlangt einen Arbeits- und Sicherheitsplan und besondere Schutzmaßnahmen bei allen „*Abbruch-, Sanierungs-, Instandhaltungs- und Umbauarbeiten in Verbindung mit Tätigkeiten mit PCB-haltigen Bauprodukten (z. B. Fugenmassen, Anstriche) inkl. Beseitigung der Sekundärquellen*“ (TRGS 524 Abschnitt 2.3 (2) 13). Dabei ist es unerheblich, aus welchen Gründen die Arbeiten durchgeführt werden. Die TRGS werden vom Ausschuss für Gefahrstoffe aufgestellt, und der Entwicklung entsprechend angepasst (TRGS 001, 2006). Sie werden vom Bundesministerium für Arbeit und Soziales im Gemeinsamen Ministerialblatt bekannt gegeben. Die Einhaltung der TRGS 524 gewährleistet, dass die Anforderungen der Gefahrstoffverordnung und des Arbeitsschutzes eingehalten werden. Wird von den Bestimmungen der TRGS abgewichen, muss durch andere Maßnahmen gewährleistet sein, dass der gleiche sicherheitstechnische Standard eingehalten wird. Die von der TRGS 524 verlangten Schutzmaßnahmen gehen über das auf Baustellen übliche Maß hinaus und sind bei der Ausschreibung als besondere Leistungen aufzuführen. Wie erwähnt, enthielt die Ausschreibung zum Umbau des Hörsaalzentrums keinen Hinweis auf PCB.

⁷³ http://www.roggatz.eu/projekte/projekte_aktuell/sanierung-hoersaalzentrum-naturwissenschaftliche-institute-tuebingen.html

⁷⁴ <https://www.competitionline.com/de/ausschreibungen/16461>

⁷⁵ auch von sekundär belasteten Materialien geht bei Baumaßnahmen eine Gefahr aus.



Foto: C. Herold (04/2014)

Abbildung A1 - 16: Decke des Hörsaalzentrums nach der Sanierung mit neuen Rauchmeldern über einer alten PCB-Fuge

Das Hörsaalzentrum enthält noch große Mengen PCB in Fugenmassen im Innen- und Außenbereich (Abbildung A1 - 16 bis Abbildung A1 - 18). Ob die im Hörsaalzentrum im Jahr 2001 identifizierten PCB-haltigen Deckenanstriche (Universität Tübingen 2004) heute noch vorhanden sind, ist nicht bekannt. Denn für landeseigene Gebäude wird kein Verzeichnis über Schadstoffbelastungen geführt (Schukraft 2014). In den vergangenen Jahren wurden bei Reparaturarbeiten Fugenmassen entfernt. Das linke Bild in Abbildung A1 - 18 zeigt eine Mauer im Außenbereich des Hörsaalzentrums, die mit neuer Dichtmasse (grüner Pfeil) verfugt wurde. Im Bild rechts in Abbildung A1 - 18 ist an der Verfugung einer Glasscheibe zu erkennen, dass neue Fugenmasse (grüner Pfeil) über der nicht vollständig entfernten alten Fugenmasse (rote Pfeile) angebracht wurde. Beim fachgerechten Ausbau PCB-haltiger Fugenmassen muss die alte Fugenmasse jedoch vollständig entfernt werden. Denn PCB aus evtl. verbliebenen Resten diffundieren über die Zeit in die neue Verfugung (Hunt 2013). Die neue Verfugung ist dann ebenfalls PCB-kontaminiert. Da in Abbildung A1 - 18 unter der Neuverfugung noch alte Fugenmassen zu erkennen sind, ist der Ausbau offensichtlich nicht fachgerecht erfolgt. Es ist zu vermuten, dass aus dem Hörsaalzentrum entfernte PCB-haltige Fugenmassen unkontrolliert in die Umwelt gelangten.



Fotos: C. Herold (04/2014)

Abbildung A1 - 17: Außenbereich des Hörsaalzentrums mit noch großen Mengen PCB-haltiger Fugenmassen

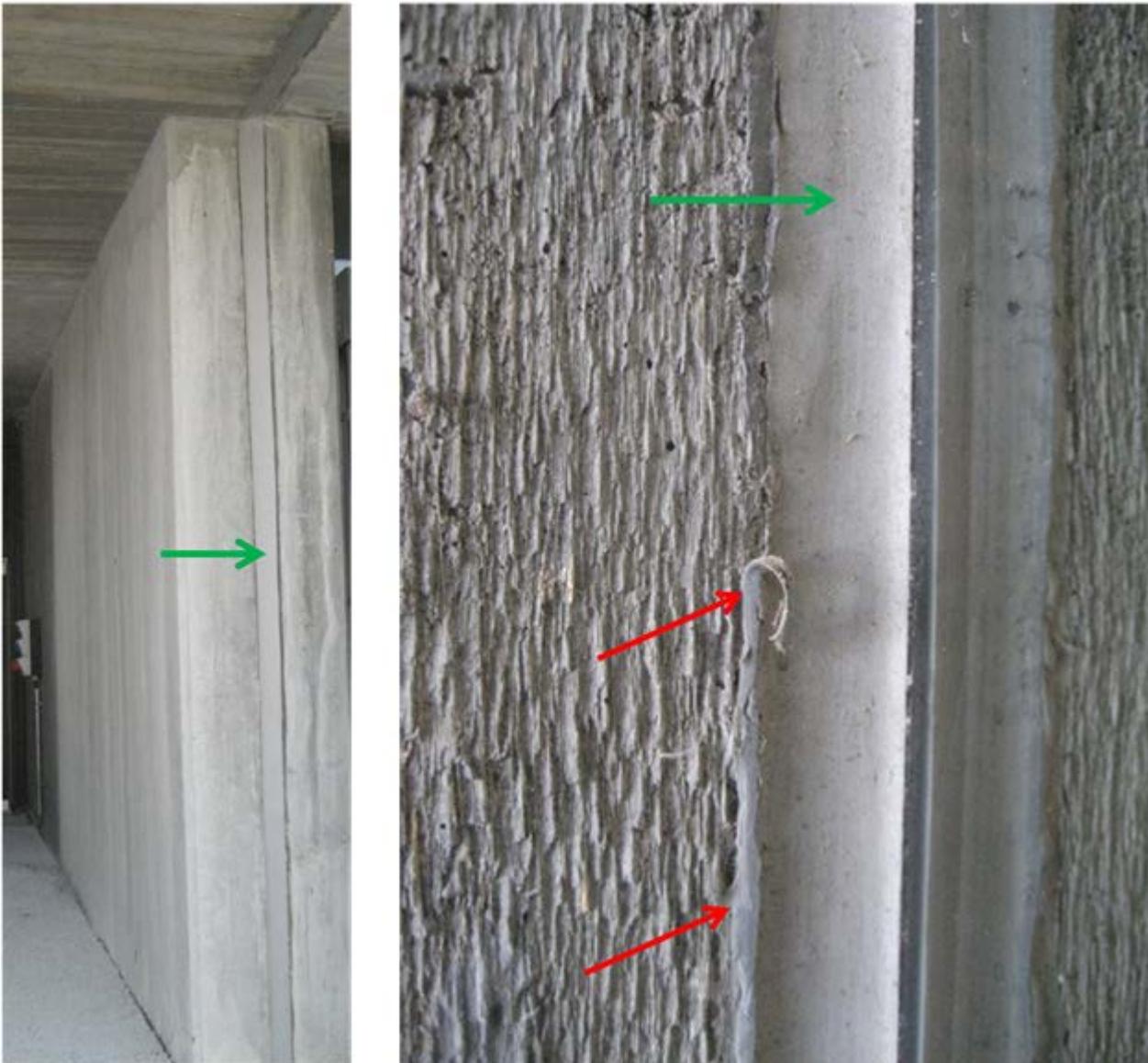


Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 18: Neue Verfugungen über z.T. noch sichtbarer alter Fugenmasse

Im Frühjahr 2013 wurde die Treppe/Rampe an der Nordseite des Hörsaalzentrums abgebrochen. An den Fugen der Mauern und zwischen den Platten der Rampe befanden sich zahlreiche PCB-Fugenmassen. Nach dem Abbruch blieben an der Abbruchkante Reste von PCB-Fugenmasse, z.T. mit Hinterfüllmaterial, zurück (Abbildung A1 - 17). Das deutet darauf hin, dass die PCB-Belastung von keinem Beteiligten beachtet wurde. Die schlechte Abtrennung der PCB-Fugen vom Gebäude lässt vermuten, dass zumindest Teile der PCB-haltigen Fugenmassen ins Abbruchmaterial gelangten und mit recycelt worden sind. Die Hohlräume hinter Fugenmassen wurden häufig mit porösen, oft schaumstoffartigen Materialien verfüllt. Dieses ursprünglich unbelastete Füllmaterial weist heute ebenso hohe PCB-Konzentrationen auf wie die Fugenmasse selbst (Varbelow 2014). Da manches Hinterfüllmaterial weniger kompakt ist und z.T. bei Berührung zerfällt, kann es beim Ausbau ein größeres Gefährdungspotenzial haben als die Fugenmasse selbst (Varbelow 2014). Der nachlässige Umgang mit PCB-Fugen oder Farbansätzen bei Abbruch und Sanierungen führt über die Freisetzung PCB-haltigen Staubs zur Exposition von Arbeitern, Passanten und der Umgebung.



Oben: Treppe mit Rampe im Jahr 2010; Rechts und unten im Jahr 2013. Fotos: C. Herold

Abbildung A1 - 19: Treppe an der Nordseite des Hörsaalzentrums. PCB-haltige Fugenmassen wurden bei der Sanierung der Außentreppe des Hörsaalzentrums Morgenstelle nicht fachgerecht entfernt.

Das zuständige Amt betonte in einem Treffen mit den Autoren dieser Studie, dass die geltenden Gesetze einhalten werden und dass die PCB-Richtlinie des Landes Baden-Württemberg die Grundlage für die Sanierung der Landesgebäude ist. Dabei werden in Baden-Württemberg die Grenzwerte der Innenluft zugrunde gelegt (Selbmann 2014).

Das macht eine generelle Schwäche der PCB-Richtlinie der ARGEBAU (und der PCB-Richtlinien der einzelnen Bundesländer) deutlich: Die PCB-Richtlinie reguliert ausschließlich die Innenraumlufkonzentration und vernachlässigt die Gefährdung durch die PCB-haltigen Materialien und deren Freisetzung in der Sanierungspraxis (siehe Abschnitt 4.2). Zudem gibt die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) weder einen Hinweis auf die weitaus strengeren Technischen Regeln für Gefahrstoffe, insbesondere die TRGS 524 „Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen“ (TRGS 524, 2010), noch auf die PCB/PCT-Abfallverordnung (PCBAbfallV 2000).

Die Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft (BG Bau) stellt immer wieder fest, dass bei Arbeiten an Bauten, die Gefahrstoffe enthalten, die Vorgaben der TRGS 524 missachtet werden, dass „*manchem Auftraggeber jegliches Verständnis für Sinn und Zweck eines Arbeits- und Sicherheitsplans fehlt*“. Trotz der detaillierten Vorgaben und Hilfestellungen der TRGS 524 und trotz der von der TRGS geforderten Sach- und Fachkunde, waren „*immer wieder gravierende Mängel festzustellen*“ (Feige-Munzig 2013). Der nicht-fachgerechte Umgang mit Gefahrstoffen in der Bausubstanz ist somit nicht auf die Stadt Tübingen und nicht auf den Gefahrstoff PCB beschränkt, sondern scheint ein generelles Problem zu sein.

3.3 Das Studenten- und Dozentenwohnheim

Im Areal „Wanne“ der Nordstadt von Tübingen wurden in den 1960er/1970er Jahren Wohnhäuser, ein Studenten- und Dozentenwohnheim, Schulgebäude, Einkaufszentrum und eine Kirche mit Gemeindehaus und Kindergarten in Betonbauweise mit PCB-haltigen Baustoffen errichtet. Einzelne Gebäude wurden in den letzten Jahren umgebaut, aufgestockt oder saniert.

Die Sanierungen des Studentenwohnheims Wanne (Abbildung A1 - 20) und die des Dozentenwohnheims (Abbildung A1 - 21 bis Abbildung A1 - 23) und der benachbarten Wohneinheiten (Abbildung A1 - 24 und Abbildung A1 - 25) zeigen beispielhaft den, gemessen an den Vorschriften der TRGS 524 (seit 2010) bzw. BGR 128, nicht fachgerechten Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz.

Das mehrstöckige Studentenwohnheim wurde um 2007/2008 saniert. Die Fassade wurde abgestrahlt. Nach der Sanierung sind noch PCB-haltige Fugenmassen sichtbar (Abbildung A1 - 20).



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 20: Dozentenwohnheim (Flachbau links) und Studentenwohnheim (Hochhaus). Alte Fugenmassen sind nach dem Abstrahlen des Studentenwohnheims noch zu erkennen (Bild rechts).

Der Wohnblock mit Dozentenwohnheim wurde abschnittsweise saniert bis 2011. In unmittelbarer Nähe der Gebäude liegen landwirtschaftliche Nutzflächen.

Im Dozentenwohnheim und in den angrenzenden Wohneinheiten des Wohnblocks waren, von außen sichtbar, PCB-haltige Fugenmassen zwischen Betonteilen und zwischen Fensterrahmen und Mauern verbaut (Abbildung A1 - 21).



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 21: PCB-haltige Fugenmasse am Dozentenwohnheim

Wie oben erwähnt waren nach Bekanntwerden der PCB-Problematik im Jahr 2001 zahlreiche Tübinger Universitätsgebäude auf PCB untersucht worden (Universität Tübingen 2004). Acht Jahre später, zu Beginn der Sanierung des Dozentenwohnheims im Jahr 2009 erklärte der beauftragte Architekt auf Nachfrage, er wisse nichts von einer PCB-Belastung des Gebäudes, wolle sich jedoch beim Bauherrn (Amt Vermögen und Bau) erkundigen. Dennoch wurde das Gebäude abgestrahlt (Abbildung A1 - 22 und Abbildung A1 - 23), einschließlich PCB-haltiger Fugenmassen. Der Staub, der sich beim Abstrahlen bildete, wurde in der Umgebung verteilt und legte sich auf Pflanzen und Boden (Abbildung A1 - 22). Die Oberflächen der Fugenmassen um die Fenster wurden beim Abstrahlen abgetragen (Abbildung A1 - 23). Auch das Abstrahlen des Betons, der sich über Jahre aufgeladen hat (Sekundärquelle; Zöltzer 1999) führt zu einer PCB-Emission.



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 22: Gebäude nach dem Abstrahlen. Grauer Staub liegt in der Umgebung



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 23: Die Oberflächen der Fugenmassen um die Fenster wurden beim Abstrahlen zum Teil abgetragen

Ein Teil der Fenster wurde ausgebaut. Dabei wurden PCB-haltige Fugenmassen am Boden hinterlassen, auch auf einer öffentlich zugänglichen Treppe, die zu einem Spielplatz und zu einer Bushaltestelle führt (Die rechts und links an diesen Gebäudeabschnitt angrenzenden Wohnungen waren bewohnt). Daraufhin wurde Anzeige wegen PCB-Eintrags in die Umwelt und nicht ordnungsgemäßem Umgang mit PCB-haltigen Abfällen erstattet. Die von der Staatsanwaltschaft hinzugezogene Abteilung Umwelt und Gewerbe des Landratsamtes war der Meinung, es handele sich nicht um eine PCB-Sanierung im eigentlichen Sinn, auch weil der PCB-Gehalt der Fugenmassen unter einem Gewichtsprozent liege. Eine Messung ergab eine PCB-Konzentration von 0,78%. Die Staatsanwaltschaft teilte mit, Bauleiter und Architekt hätten die einschlägigen Vorschriften der PCB-Richtlinie beachtet⁷⁶.

Nach PCB-Richtlinie (ARGEBAU) müssen „*PCB-Gehalte unter einem Gewichtsprozent ... als verarbeitungsbedingte Verunreinigungen des Materials angesehen werden*“ und gelten nicht als Primärquellen oder als PCB-haltige Produkte (ARGEBAU 1994, Einleitung). Fugenmasse mit einem Gehalt von fast 1%, und damit über dem Grenzwert von 50 mg PCB/kg der PCB-Abfallverordnung und der EU POPs-Verordnung, wurde von den Behörden deshalb irrtümlich als nicht PCB-belastet angesehen (siehe auch Abschnitt 4.2.1).

In den darauf folgenden Monaten wurden die zwei letzten zum Wohnblock gehörenden Wohneinheiten saniert⁷⁷. Die Fenster wurden ausgetauscht, während die Wohnungen z. T. bewohnt waren. Auch bei der Sanierung dieser Gebäudeabschnitte waren viele Fugenmassen, meist mit anhaftendem schaumstoffartigem Hinterfüllmaterial, im Bauschutt und auf Wegen verstreut (Abbildung A1 - 24). Die Holzfenster eines Hauses wurden, einschließlich daran haftender Fugenmassen und Hinterfüllmaterial, im Container eines örtlichen Recyclingunternehmens lediglich als Holzabfall entsorgt (Abbildung A1 - 25). Dennoch waren auch bei dieser Sanierung die Vorschriften der PCB-Richtlinie der ARGEBAU eingehalten. Nach PCB-Richtlinie „*sollen*“ zwar Primärquellen vor dem Abbruch von baulichen Anlagen entfernt werden und seit 2010 verlangt die Ergänzung der PCB-Richtlinie, dass PCB-haltige Produkte vor Beginn von

⁷⁶ Das Verfahren wurde eingestellt.

⁷⁷ Für diese beiden Wohneinheiten war das Amt Vermögen und Bau nicht zuständig

Abbrucharbeiten zu entfernen sind (ARGEBAU 1994, ARGEBAU 2011). Beim Austausch von Fenstern handelt es sich jedoch nicht um einen Abbruch. Nicht eingehalten war bei dieser Gebäudesanierung hingegen die PCB/PCT-Abfallverordnung. Die PCB/PCT-Abfallverordnung verlangt: *„Zur Gewährleistung einer ordnungsgemäßen und schadlosen Verwertung sowie zur gemeinwohlerträglichen Abfallbeseitigung ist beim Entstehen von Abfällen, die bei Bautätigkeiten anfallen, bereits vor einer Sortierung sicherzustellen, dass die Fraktionen, die ... [PCB] enthalten, zu entfernen, getrennt zu halten und getrennt zu beseitigen sind“*; dies gilt allerdings nur *„soweit dies technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar ist“* (PCBAbfallV 2000).



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 24: Abfälle der Sanierung einschließlich Fugenmasse sind auf dem Gelände verstreut



Foto: C. Herold

Abbildung A1 - 25: Ausgebaute Fenster mit anhaftender Fugenmasse und Hinterfüllmaterial

3.4 Überlegungen zu PCB-Emissionen aus Gebäuden

Am Fallbeispiel dieses in den 1960/1970er Jahren stark ausgebauten Stadtteils Tübingens sieht man die große Menge an verbauten PCB und ihre aktuelle Relevanz bei Sanierungs- und Abbrucharbeiten. Gerade hinsichtlich der heute in großer Zahl durchgeführten und staatlich geförderten energetischen Gebäudesanierungen ist es von besonderer Dringlichkeit, den fachgerechten Umgang mit PCB-haltigem Material sicherzustellen.

Es fehlt ein Gesamtinventar an PCB des Stadtviertels⁷⁸ und eine Abschätzung der in den letzten 40 bis 50 Jahren in die Umwelt gelangten Menge. Die in einer westdeutschen Stadt durchschnittlich verwendete PCB-Menge lässt sich grob abschätzen: Aus der Einwohnerzahl Westdeutschlands von 64,3 Millionen⁷⁹ und einer in offenen Anwendungen eingesetzten Menge von 24.000 Tonnen PCB berechnen sich 375 g PCB/Einwohner. Dies wären bei 70.000 Einwohnern Tübingens (Stand 1973) etwa 26 t. Bei dem abgeschätzten Verbleib von 50 bis 80% in offenen Anwendungen wären heute in Tübingen noch 13 bis 21 t PCB vorhanden. Da durch die großen Bauprojekte wie Universität, Kliniken oder Sportinstitut eine eher überdurchschnittliche Menge PCB verbaut wurde, dürfte die Menge an PCB höher liegen (die verbaute PCB-Menge auf der Morgenstelle kann man mit ca. 5 bis 10 t abschätzen). Bei Annahme von 0.06% Emission pro Jahr (siehe Abschnitt 1.5) und mit der über die Einwohnerzahl abgeschätzten durchschnittlich verbauten PCB-Menge (26 t) resultiert dies in einer Emission aus offener Anwendung durch Desorption von 16 kg PCB/Jahr für die Stadt Tübingen. Über einen Zeitraum von 40 bis 50 Jahren wäre dies eine Emission von mehr als 640 kg PCB, allein durch Desorption.

⁷⁸ Eine Abschätzung aus dem realen Baubestand bedürfte der Untersuchung weiterer Gebäude. Viele Fugen können durch bloßen Augenschein nicht erkannt werden, da sie z. B. durch Fassaden abgedeckt sind bzw. sich im Innenraum befinden.

⁷⁹ Einwohnerzahl Westdeutschlands nach Zensus 2011

Die Beispiele, die in diesem Kapitel für Tübingen und die in weiteren Kapiteln dieser Studie für andere Länder aufgeführte werden, machen deutlich, wie durch Sanierungsarbeiten zusätzlich PCB in die Umwelt gelangen können. Die bei Bau- und Sanierungsarbeiten freigesetzte PCB-Menge übersteigt die Menge der durch Desorption in die Umwelt gelangten PCB unseres Erachtens noch um ein Mehrfaches.

4 Ursachen für den nicht adäquaten Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz und PCB-haltigen Bauwerken

Offene PCB-Anwendung haben durch ihre Emissionen in die Umwelt während ihres gesamten Lebenszyklus eine hohe Relevanz für die Kontamination von Mensch (Meyer et al. 2013) und Nutztier (siehe F&E Bericht Kapitel 3). Geschlossene PCB-Anwendungen hatten und haben dagegen pro Tonne ein bedeutend geringeres Kontaminationspotenzial für die Umwelt und den Menschen. Erst unsachgemäßes Management von Altölen (z. B. Fiedler et al. 2000; Marnane 2012), Leckagen von älteren Transformatoren oder Kondensatoren (UNEP 2013) oder Unfälle einschließlich Bränden führen zur Exposition von Mensch, Tier und Umwelt. Anders als für geschlossenen PCB-Anwendungen gibt es in Deutschland für PCB-haltige Baumaterialien keine Verordnung, die die Inventarisierung, Kennzeichnung oder vollständige Beseitigung verlangt bzw. regelt. Es gibt keine systematische Herangehensweise und bisher nur erste Untersuchungen.

In den früher geltenden und in den heute bestehenden Gesetzen und Vorschriften wurden bzw. werden, trotz des höheren Expositionsrisikos durch offene Anwendungen, dennoch meist die PCB in den geschlossenen Anwendungen bevorzugt genannt (PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung 1989, EG-Richtlinie 96/59/EG 1996, PCBAbfallV 2000, ChemVerbotsV 1993). Eine Inventarisierungspflicht und ein Verwendungsverbot gibt es nur für geschlossene Anwendungen. Dies liegt vermutlich zum einen daran, dass insgesamt mehr PCB in geschlossenen Anwendungen als in offenen Anwendungen eingesetzt wurden (z. B. Detzel et al. 1998) und sichergestellt werden musste, dass das vorhandene PCB-Reservoir nicht über Altöl und anderes Recycling in die Umwelt gelangt. Ein zweiter und vielleicht wichtigerer Grund ist, dass man, als die Gesetze zu PCB-Management erarbeitet wurden, wahrscheinlich nicht die Relevanz der offenen PCB-Anwendungen erkannt hat. So wurde erst kürzlich entdeckt, dass in ca. 20% aller Freibäder in der Schweiz (und sehr wahrscheinlich in ähnlicher Häufigkeit und größerer Dimension in Deutschland) PCB-haltige Farbanstriche in den Schwimmbecken verwendet worden waren und durch frühere Sanierungen Freibadareale kontaminiert wurden. Die Schweizer Kantone wurden zu einer Inventarisierung der PCB-Kontamination aller öffentlich zugänglichen Freibäder verpflichtet (Schweizer Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risiko-beurteilung 2013). 2011 hat Bayern in einer ersten Pilotstudie PCB-Belastungen auf Grünlandflächen unter Strommasten untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass zum Teil der Maßnahmewert der BBodSchV überschritten wurde (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2011). Die Unkenntnis darüber, in welchen konkreten Bereichen PCB zum Einsatz kamen und in welchen Mengen sie in baulichen Anlagen (noch) vorhandenen sind, dürfte u. a. ein wichtiger Grund für die damalige Unterschätzung der Problematik der offenen PCB-Anwendung sein. Zudem wurden teilweise Schlussfolgerungen getroffen, dass die offen applizierten PCB entweder nicht rückholbar oder schon in der Umwelt verteilt sind (BMU 2013).

Auch wenn es für offene PCB-Anwendungen keine Pflicht zur Inventarisierung und kein Verbot der Weiterverwendung gibt, so ist doch die Entsorgung PCB-haltiger Materialien durch die PCB/PCT-Abfallverordnung (PCBAbfallV 2000) geregelt. Mit der PCB/PCT-Abfallverordnung, die

die Bundesregierung im Juni 2000 verabschiedete, wurde die EU-Richtlinie 96/59/EG des Rates von 1996 über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle umgesetzt.

Die PCB/PCT-Abfallverordnung definiert PCB, PCB-haltige Geräte und PCB-Abfall, bestimmt die der Dekontaminierung und Beseitigung vorausgehenden Schritte, gibt Mindestanforderungen an Dekontaminierung und Beseitigung vor und legt fest, wer unter welchen Voraussetzungen mit diesen Stoffen umgehen darf (BMU 2003). Nach PCB/PCT-Abfallverordnung ist beim Umgang mit allen Materialien⁸⁰, die PCB in Konzentrationen von mehr als 50 mg/kg enthalten, die Verordnung einzuhalten. Als PCB-haltig gelten auch aus Einzelteilen zusammengesetzte Erzeugnisse, wenn ein Einzelteil den Grenzwert von 50 mg/kg überschreitet. Materialien, bei denen der Verdacht besteht, dass sie PCB-haltig sind, gelten als PCB-haltig, solange der Besitzer nicht nachgewiesen hat, dass sie PCB-frei sind. Die PCB/PCT-Abfallverordnung verlangt, dass aus Abfällen, die bei Bautätigkeiten anfallen, bereits vor einer Sortierung alle PCB-haltigen Materialien entfernt werden. Diese sind getrennt zu halten und getrennt zu beseitigen. Die PCB-Beseitigungsunternehmen sind verpflichtet, über die beseitigten PCB-Abfälle Buch zu führen und dieses Register den Behörden und der Öffentlichkeit zugänglich zu machen.

Neben der PCB/PCT-Abfallverordnung regeln weitere Bundesgesetze, wie die Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV 1993) und die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV 2010), den Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz. Nach Artikel 31 des Grundgesetzes „Bundesrecht bricht Landesrecht“⁸¹ sind die Gesetze des Bundes einzuhalten, selbst wenn die Gesetze und Rechtsverordnungen in dem jeweiligen Bundesland davon abweichen.

Parallel zu den bundesdeutschen Gesetzen, regelt auf Länderebene die jeweils länderspezifischen „Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCB-Richtlinie)“ den Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz (Abschnitt 4.2). Die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) wurde 1994 von der Fachkommission Baunormung der Arbeitsgemeinschaft für das Bau, Wohnungs- und Siedlungswesen zuständigen Minister der Länder (ARGEBAU) als technische Muster-Regel festgelegt (ARGEBAU 1994). Sie soll „für Gebäudeeigentümer und -nutzer sowie Baufachleute“ Hinweise geben, „wie Bauprodukte, die polychlorierte Biphenyle (PCB) enthalten, gesundheitlich zu bewerten sind, wie Sanierungen durchgeführt werden können, welche Schutzmaßnahmen dabei beachtet werden müssen, wie die Abfälle und das Abwasser zu entsorgen sind und wie sich der Erfolg der Sanierung kontrollieren lässt“ (ARGEBAU 1994). Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU (und damit die PCB-Richtlinien der Bundesländer) konzentriert sich ausschließlich auf Gebäude und erwähnt andere offene Anwendungen (Schwimmbäder, Elektromasten, Brücken, etc.) nicht. Sie bewertet die Gesundheitsgefahr durch eine PCB-Belastung der Luft in Innenräumen und gibt Anweisungen, wie vorzugehen ist, wenn erhöhte PCB-Konzentrationen gemessen wurden (Abschnitt 4.1). Sie orientiert sich an den Erkenntnissen in Wissenschaft und Technik von 1994. Die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) wurde 2010 ergänzt/geändert (ARGEBAU 2011). Dabei wurde sie jedoch nicht an den aktuellen Stand von Wissenschaft, Technik und bundesdeutscher Gesetzgebung angepasst.

Den Umgang mit Kontaminationen durch Gefahrstoffe regeln die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), insbesondere die TRGS 524 „Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen“. Die TRGS 524 ist bei allen Arbeiten an PCB-haltiger Bausubstanz zu

⁸⁰ Die PCB/PCT-Abfallverordnung spricht von Stoffen und Zubereitungen im Sinne des Chemikaliengesetzes

⁸¹ http://www.gesetze-im-internet.de/gg/art_31.html

beachten. Die Technischen Regeln werden vom Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) aufgestellt und von ihm der Entwicklung entsprechend angepasst (TRGS 001). Die TRGS werden vom Bundesministerium für Arbeit und Soziales (BMAS) bekannt gegeben. Die Regeln haben keine Gesetzeskraft. Jedoch können die Behörden bei Einhaltung dieser Regeln davon ausgehen, dass die Anforderungen der Gefahrstoffverordnung und des Arbeitsschutzgesetzes eingehalten sind. Bei Abweichungen ist gegenüber den Kontrollbehörden nachzuweisen, dass durch andere Maßnahmen der gleiche sicherheitstechnische Standard gewährleistet ist.

Das Nebeneinander von aktuellen bundesdeutschen Gesetzen und Regeln und überholten länderspezifischen Gesetzen führt zu Unsicherheit, Verwirrung und Fehleinschätzungen und hat zur Folge, dass PCB in offenen Anwendungen teilweise nicht identifiziert, nicht fachgerecht ausgebaut und nicht gesetzeskonform entsorgt werden (Kapitel 3 und Abschnitt 4.3).

4.1 Die kommunizierte Risikobewertung wird der Gefahr durch PCB nicht gerecht

Von Bauprodukten darf bei ordnungsgemäßer Anwendung keine Gefahr für die Gebäudenutzer ausgehen. Die PCB-Richtlinie des jeweiligen Bundeslandes soll dazu dienen, das Risiko einer Gesundheitsschädigung durch PCB zu bewerten und gegebenenfalls durch geeignete Maßnahmen zu reduzieren. Als mögliche Gefahr gilt die PCB-Konzentration in der Atemluft und nicht das PCB-haltige Baumaterial selbst. Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU wurde 1994 erarbeitet. So gut wie alle Einstufungen, Bewertungen und Handlungsempfehlungen, die 1994 als sachgerecht galten, wurden bis heute beibehalten. Sie sind zwischenzeitlich überholt und stehen z. T. in Widerspruch zu den heute bestehenden Gesetzen, Regeln und Grenzwerten.

2004 trat das Stockholmer Übereinkommen (POP-Konvention) in Kraft. Das Stockholmer Übereinkommen ist ein weltweit globales Abkommen, das darauf abzielt, die Produktion, Verwendung und Freisetzung von besonders gefährliche Pestiziden und Chemikalien, darunter PCB, zu beenden bzw. zu beschränken. Deutschland hat das Stockholmer Übereinkommen unterzeichnet. Andererseits werden in Deutschland PCB-belastete Gebäude anhand der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) bewertet und Gebäude werden als PCB-frei eingestuft, wenn die PCB-Konzentration in der Raumluft den Vorsorgewert von 300 ng/m^3 unterschreitet, selbst wenn große Mengen PCB vorhanden sind (z. B. in den Außenfugen).

Seit 2003 gibt es weltweit ein einheitliches System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien. Nach GHS (Globally Harmonized System) werden krebserzeugende (carcinogen), erbgutgefährdende (mutagen) und fruchtschädigende (reproduktionstoxisch) Stoffe, sog. CMR-Stoffe, mit dem Gefahrenpiktogramm „Totenkopf“ gekennzeichnet (UBA 2009). PCB sind sowohl als krebserzeugend, wie auch als mutagen und fruchtschädigend eingestuft (Lauby-Secretan et al. 2013, DFG 2012). PCB-haltige Produkte müssen deshalb das Gefahrensymbol „Totenkopf“ tragen. In der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) wird noch die veraltete Einstufung „mindergiftig“ verwendet. Die Gefahrenbezeichnung „mindergiftig“ ist seit 1995 generell nicht mehr erlaubt, weil sie die Gefahr verharmlost. Die Gefahrstoffkennzeichnung „mindergiftig“ neben dem Gefahrensymbol „Andreaskreuz“ wurde damals durch die Bezeichnung „gesundheitsschädlich“ ersetzt. Das Warnsymbol „Andreaskreuz“, das für PCB-haltige Abfälle verwendet wurde, hat heute seine Warnfunktion verloren, ist es doch auch auf vielen Haushaltsreinigern zu finden. Es stellt, wie oben erwähnt, auch nicht die geeignete Einstufung für PCB dar.

In der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) wird die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert), die für Arbeiter mit Gefahrstoffumgang gilt, mit $0,7$ bzw. $1,1 \text{ mg PCB/m}^3$ angegeben. Der MAK-Wert für PCB wurde inzwischen auf 3.000 ng PCB/m^3 (berechnet als Summe der Indikator-PCB x Faktor 5) abgesenkt (DFG 2012). Die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) wurde nicht geändert. Somit wird auch weiterhin der Eindruck erweckt, es gebe einen Sicherheitsabstand von mindestens

zwei Größenordnungen zwischen Gefahrenwert der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) und ersten möglichen Gesundheitsschäden.

In der PCB-Richtlinie der ARGEBAU werden Einstufungen und Grenzwerte aufgelistet, die überholt sind und die geeignet sind, die Gefahr zu verharmlosen. Da PCB zu den gefährlichsten Schadstoffen gehören, ist eine fachlich und rechtlich richtige Bewertung notwendig sowie eine angemessene Risikokommunikation, die auf das Gefahrenpotenzial hinweist.

Der größte Teil (> 90%) der im menschlichen Körper akkumulierten Dioxine und PCB stammt aus der Nahrung (UBA 2003b). Deshalb wird oft darauf hingewiesen, dass die Hauptaufnahme von PCB über die Nahrung erfolgt und die PCB-Aufnahme über die Raumluft nur eine kleine Zusatzbelastung darstelle (UBA 2003b; Ewers 2005). Dies ist jedoch zu relativieren für Menschen, die sich in PCB-belasteten Gebäuden aufhalten. Meyer et al. (2013) untersuchten in Dänemark das Blut von Bewohner eines Gebäudes, in dem PCB-haltige Fugenmassen im Innenraum angebracht waren. In der Raumluft waren fast ausschließlich niederchlorierte PCB vorhanden. Die mittlere Raumluft-Konzentration lag bei 1.030 ng PCB/m³. Meyer et al. (2013) verglichen die Konzentrationen von 27 PCB-Kongeneren im Blut der Bewohner mit den Konzentrationen im Blut einer Kontrollgruppe. Die Konzentrationen der hochchlorierten PCB, die im menschlichen Körper akkumulieren, u. a. PCB-138, PCB-153 und PCB-180, waren bei der PCB-exponierten Gruppe kaum höher als bei der Kontrollgruppe. Diese Kongenere waren in der Raumluft nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden. Diejenigen Kongenere, die ein Potenzial zur Bioakkumulation haben, stammten bei beiden Gruppen offensichtlich tatsächlich überwiegend aus der Nahrung. Die Gesamt-PCB-Konzentration (Summe von 27 Kongeneren) lag im Blut der Bewohner der PCB-belasteten Wohnungen jedoch viermal höher als bei der Kontrollgruppe. Die niederchlorierten PCB-Kongenere, die in der Raumluft in hohen Konzentrationen vorhanden waren, erreichten im Blut Konzentrationen, die die Konzentrationen derjenigen PCB, die über die Nahrung aufgenommen werden, deutlich überstiegen. Berücksichtigt werden muss noch zusätzlich, dass die niederchlorierten PCB kein Potenzial zur Bioakkumulation im menschlichen Körper haben, weil sie schnell abgebaut werden. Wären die niederchlorierten PCB im Menschen ebenso persistent wie die hochchlorierten Indikator-PCB, so wäre die im Blut gemessene Konzentration der niederchlorierten PCB noch weit höher gewesen (Norström et al. 2010 und Abschnitt 2.2). Die zusätzliche PCB-Aufnahme in belasteten Gebäuden ist somit nicht so gering wie bisher angenommen wurde. Das zeigt auch die folgende Abschätzung.

Der Gefährdungsabschätzung der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) liegt der alte TDI (tolerierbare tägliche Aufnahme) für PCB zugrunde: Es wird davon ausgegangen, dass eine tägliche PCB-Aufnahme von 1.000 ng PCB pro kg Körpergewicht beim Menschen keine Schädigung hervorruft. Aus diesem TDI wurde ein Gefahrenwert in Höhe von 3.000 ng PCB/m³ abgeleitet (ARGEBAU 1994, Abschnitt 3). Bei Raumluftkonzentrationen in Höhe des Gefahrenwertes von 3.000 ng PCB/m³, liegt die PCB-Aufnahme über die Raumluft bei 24-stündiger Exposition⁸² bei 1.000 ng PCB pro kg Körpergewicht und Tag und schöpft damit den alten TDI genau aus. Die tolerierbare tägliche Aufnahme (TDI) wurde von der WHO im Jahr 2003 jedoch neu bewertet (WHO 2003) und auf 20 ng PCB/(kg KG*Tag) festgelegt. Der neue TDI liegt nun ebenso hoch wie die durchschnittliche tägliche PCB-Aufnahme über die Nahrung für einen Erwachsenen in

⁸² Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU von 1994 erlaubte höhere Raumluftkonzentrationen bei entsprechend kürzerer Aufenthaltszeit. Dies wurde in einigen Bundesländern praktiziert. Das Hochrechnen der Grenzwerte bei kürzerer Aufenthaltsdauer ist seit 2011 nicht mehr erlaubt (ARGEBAU 2011)

Deutschland (BfR 2010). Bei Ausschöpfen des Gefahrenwertes der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) liegt rechnerisch die PCB-Aufnahme über die Luft um den Faktor 50 höher als die PCB-Aufnahme über Lebensmittel. Selbst bei einer PCB-Raumluftkonzentration in Höhe des Vorsorgewerts (300 ng/m^3) liegt die Exposition noch um den Faktor 5 über der Exposition durch die Nahrung. Bereits bei Raumluftkonzentrationen von ca. 60 ng PCB/m^3 wären die PCB-Aufnahme über Raumluft und Nahrung etwa gleich und die Aufnahme über jeden Aufnahmepfad läge in Höhe des aktuellen TDI der WHO (WHO 2003). PCB wurden Anfang des Jahres 2013 durch das International Agency for Research on Cancer (IARC) als Karzinogen der Gruppe 1 eingestuft (Lauby-Secretan et al. 2013). Das IARC weist darauf hin, dass auch die Innenraumluft zur Exposition des Menschen beitragen kann (Lauby-Secretan et al. 2013). Das IARC betont, dass im Körper aus niederchlorierten PCB leicht hochreaktive Abbauprodukte entstehen, die genotoxisch und mutagen wirken (Lauby-Secretan et al. 2013). PCB-Abbauprodukte wirken auf das Hormonsystem. Manche verdrängen Schilddrüsenhormone von ihrem Transportmolekül (Grimm et al. 2013). Andere wirken östrogenartig oder antiöstrogen. Dies kann zu negativen Auswirkungen auf die Gesundheit, auf die Fortpflanzung und zu Krebs führen (Lauby-Secretan et al. 2013).

Während Sanierungsarbeiten und Bauarbeiten an PCB-belasteten Gebäuden oder baulichen Anlagen können größere Mengen PCB freigesetzt werden (siehe Kapitel 3; Jartun et al. 2009, Knechtenhofer 2009, Herrick 2010). An der PCB-belasteten Ruhr-Universität Bochum waren Mitarbeiter verunsichert, als Handwerker bei Reparaturarbeiten Schutzkleidung trugen, während sie selbst im gleichen Raum ungeschützt am Schreibtisch saßen. Die Universität informierte auf ihrem PCB-Informationsportal wie folgt: *„Wenn in Ihrem Bereich, beispielsweise in Ihrem oder angrenzenden Büros, Arbeiter mit solchen Ausrüstungen agieren, so ist das kein Grund zur Beunruhigung. Es entspricht den gesetzlichen Vorschriften und dem hohen Standard des Arbeitsschutzes in Deutschland und gilt insbesondere für Arbeiten, bei denen Staub entsteht.“* (Ruhr-Universität Bochum 2014b). Solche Hinweise entstehen, weil die PCB-Richtlinie nur die Gefährdung durch PCB-haltige Raumluft bei Normalbedingungen berücksichtigt und die PCB-haltigen Materialien, die ein großes Reservoir für PCB darstellen, ignoriert. Für Arbeiter hingegen, gelten besondere Schutzvorschriften, wenn bei Arbeiten Schadstoffe vorhanden sind oder freigesetzt werden können.

4.2 Die Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCB-Richtlinie)

4.2.1 Geltungsanspruch und tatsächlicher Geltungsbereich der PCB-Richtlinie

Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU (Arbeitsgemeinschaft der für Städtebau, Bau- und Wohnungswesen zuständigen Minister und Senatoren der Länder) gilt für die Bewertung und Sanierung von Gebäuden, in denen Bauprodukte oder Bauteile enthalten sind, die PCB in offener Anwendung enthalten (Primärquellen) oder damit kontaminiert sind (Sekundärquellen). Sie soll „für Gebäudeeigentümer und -nutzer sowie Baufachleute“ Hinweise geben, „wie Bauprodukte, die polychlorierte Biphenyle (PCB) enthalten, gesundheitlich zu bewerten sind, wie Sanierungen durchgeführt werden können, welche Schutzmaßnahmen dabei beachtet werden müssen, wie die Abfälle und das Abwasser zu entsorgen sind und wie sich der Erfolg der Sanierung kontrollieren lässt“ (ARGEBAU 1994 Einleitung).

Das Bauordnungsrecht liegt im Zuständigkeitsbereich der Bundesländer. Die Länder stimmen sich jedoch in der Arbeitsgemeinschaft der für Städtebau, Bau- und Wohnungswesen zuständigen Minister und Senatoren der Länder (ARGEBAU), über die Gesetzgebung ab. Das wichtigste Gremium ist die einmal im Jahr tagende Konferenz der Minister und Senatoren (Bauminister-

konferenz), an der auch regelmäßig der/die für das Bauwesen zuständige Bundesminister/-in teilnimmt. Von der Bauministerkonferenz verabschiedete Mustervorschriften und Mustererlasse dienen als Grundlage für die Umsetzung in spezifisches Landesrecht. Sie entfalten somit keine unmittelbare Rechtswirkung. Jedes Land entscheidet, in welchem Umfang die Landesregelung dem Muster folgt (Bauministerkonferenz 2014). Die PCB-Richtlinien sind in den Landesbauordnungen der jeweiligen Bundesländer als Technische Baubestimmungen bauaufsichtlich eingeführt. Sie lehnen sich an die (Muster-)PCB-Richtlinie der ARGEBAU an, weichen jedoch z. T. in Einzelheiten oder, wie die PCB-Richtlinie NRW, in größeren Teilen von ihr ab⁸³. Auch wurden nicht alle Abschnitte der PCB-Richtlinie der ARGEBAU⁸⁴ von den Bundesländern übernommen. Der Stand der Umsetzung der Muster-Liste der Technischen Baubestimmungen in den einzelnen Bundesländern wird vom Deutschen Institut für Bautechnik veröffentlicht⁸⁵.

Die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) orientiert sich an den Erkenntnissen in Wissenschaft und Technik von 1994. Die damaligen Grenzwerte, Einstufungen, Vorschriften und toxikologischen Bewertungen für den Umgang mit PCB sind heute jedoch überholt (siehe Abschnitt 4.1). Die in Anhang 1 der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) aufgeführte Liste über „Gesetze, Verordnungen und technische Regelwerke zum Arbeitsschutz und zur Entsorgung PCB-belasteter Produkte“ wurde seit 1994 nicht aktualisiert. Daher erfüllen die darauf gründenden Handlungsanweisungen die heute geltenden Regeln und Gesetzen nicht. Zudem dienen Grenzwerte des Bauordnungsrechts nur der Gefahrenabwehr und berücksichtigen nicht das Vorsorgeprinzip der europäischen Gesundheits- und Umweltpolitik. Mit den PCB-Richtlinien der einzelnen Bundesländer wurde die PCB-Richtlinie der ARGEBAU, z. T. mit Abänderungen, in das jeweilige Landesrecht umgesetzt. Die Gesetze des Bundes stehen über dem Landesrecht. Die bundesdeutschen Gesetze sind deshalb einzuhalten, selbst wenn die Gesetze und Rechtsverordnungen in dem jeweiligen Bundesland davon abweichen; ebenso hat das EU-Recht ein höheres Gewicht als das Recht der Mitgliedsstaaten⁸⁶.

Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU bzw. die PCB-Richtlinien der Länder stehen in Widerspruch zu den folgenden Gesetzen/Rechtsverordnungen:

⁸³ So übernahmen einzelne Bundesländer, wie Bayern und Baden-Württemberg, nicht den Zielwert für die Raumluftkonzentration von 300 ng PCB/m³ und den Gefahrenwert von 3000 ng PCB/m³, sondern erlaubten, bei kürzeren Aufenthaltszeiten, entsprechend höhere Raumluftkonzentrationen; z. B. galt bei einem 8-Stunden-Arbeitstag ein Zielwert von 900 ng PCB/m³ und ein Gefahrenwert von 9000 ng PCB/m³.

- NRW, das 1996 die PCB-Richtlinie in die Landesbauordnung übernahm, erwähnt als einziges Bundesland den Grenzwert von 50 mg PCB/kg, der für PCB-haltige Abfälle gilt und betont, dass aufgrund der hohen PCDD/F-Konzentrationen in PCB-Primärquellen besondere Vorschriften zu beachten sind (z. B. Anzeigepflicht vor Beginn der Arbeiten, Grenzwerte der Gefahrstoffverordnung für 2,3,7,8-substituierte PCDD/F, MAK-Wert für PCDD/F). NRW weist auch darauf hin, dass bei Raumluftkonzentrationen oberhalb von 3000 ng PCB/m³ akute Gesundheitsgefahren nicht auszuschließen sind (<http://www.katumwelt.de/icheck/dokumente/pcb NRW.htm>).

⁸⁴ Von der Einführung sind nur die Abschnitte 1, 2, 3, 4.1, 4.2, 5.1, 5.2, 5.4 und 6 erfasst. (Muster – Liste der Technischen Baubestimmungen)

⁸⁵ Muster-Liste Länder <https://www.dibt.de/de/Service/Dokumente-Listen-TBB.html>

⁸⁶ Artikel 31 des Grundgesetzes „Bundesrecht bricht Landesrecht“

⁸⁶ http://www.gesetze-im-internet.de/gg/art_31.html, Vorrang des EU-Rechts:
http://europa.eu/legislation_summaries/institutional_affairs/decisionmaking_process/114548_de.htm

- EG-Richtlinie 96/59/EG (1996) über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT).

Die EG-Richtlinie über die Beseitigung von PCB/PCT zielt auf die vollständige Beseitigung von PCB ab (Artikel 1). Für Geräte mit mehr als 5 dm³ PCB ist eine Bestandaufnahme durchzuführen (Artikel 4).

Die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) bewertet ausschließlich die Luftkonzentration. Gebäude mit einer Raumluftkonzentration unter dem Vorsorgewert (300 ng PCB/m³) werden als PCB-frei definiert.

- Die bundesdeutsche PCB/PCT-Abfallverordnung von Juni 2000.

Die PCB-Abfallverordnung setzt die europäische Richtlinie 96/59/EG, die auf die vollständige Beseitigung von PCB abzielt, in nationales Recht um. Auch internationale Verpflichtungen flossen nach Angabe des BMU in die PCB-Abfallverordnung ein: *„Auf internationaler Ebene haben die Minister der Nordseeanrainerländer bei der 3. Internationalen Nordseeschutzkonferenz (INK) im März 1990 Maßnahmen beschlossen, um zu verhindern, dass PCB und gefährliche PCB-Ersatzstoffe in die Meeresumwelt gelangen. Zu diesem Zweck sind Maßnahmen zur möglichst baldigen schrittweisen Einstellung der Verwendung und zur umweltverträglichen Vernichtung aller identifizierbaren PCB zu ergreifen, deren Ziel die völlige Vernichtung ist.“* (BMU 2003)

Nach PCB-Abfallverordnung sind Abfälle, die PCB in Konzentrationen von 50 mg/kg oder mehr enthalten, wie PCB zu entsorgen.

- In der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) sind keine Grenzkonzentrationen für PCB-haltige Materialien angegeben. Materialien mit PCB-Konzentrationen unter einem Gewichtsprozent (10.000 mg/kg) werden von der PCB-Richtlinie nicht als PCB-haltige Produkte angesehen, sondern als herstellungsbedingte Verunreinigung (ARGEBAU 1994 Einleitung).

Die PCB/PCT-Abfallverordnung verlangt: „Zur Gewährleistung einer ordnungsgemäßen und schadlosen Verwertung sowie zur gemeinwohlverträglichen Abfallbeseitigung ist beim Entstehen von Abfällen, die bei Bautätigkeiten anfallen, bereits vor einer Sortierung sicherzustellen, dass die Fraktionen, die ... [PCB] enthalten, zu entfernen, getrennt zu halten und getrennt zu beseitigen sind“; dies gilt allerdings nur „soweit dies technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar ist“ (PCBAbfallV 2000). Nach PCB/PCT-Abfallverordnung sind Abfälle, die PCB in Konzentrationen von 50 mg/kg oder mehr enthalten, wie PCB zu entsorgen.

- Die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) enthält erst seit 2010 die Bestimmung, dass vor dem Abbruch baulicher Anlagen, die PCB-haltige Produkte enthalten, diese Produkte zu entfernen sind. Die PCB-Richtlinie verlangt jedoch die vorherige Entfernung nur für den Fall eines Abbruchs, während die PCB/PCT-Abfallverordnung PCB-Abfälle bei allen Bautätigkeiten reguliert. Zudem sind PCB-haltige Produkte im Sinne der PCB-Richtlinie der ARGEBAU nur Materialien mit PCB-Gehalten über 10.000 mg/kg, während in der PCB/PCT-Abfallverordnung der Grenzwert für PCB-Abfall bei 50 mg/kg liegt.

- Die EG-POPs-Verordnung EG Nr. 850/2004 (Europäische Kommission 2004).

Nach EG-POPs-Verordnung, Artikel 5, müssen Besitzer von Lagerbeständen von über 50 kg, die aus PCB bestehen oder die PCB enthalten, die zuständige Behörde des Mitgliedstaats über Beschaffenheit und Größe dieser Bestände unterrichten. Die Besitzer müssen diese Lagerbestände auf sichere, effiziente und umweltgerechte Weise bewirtschaften. Die Mit-

gliedstaaten haben die Verwendung und Bewirtschaftung der gemeldeten Lagerbestände zu überwachen.

- Die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) hält das Vorhandensein PCB-haltiger Materialien für unbedenklich, solange durch ihre Ausgasungen bestimmte Raumluf-Grenzkonzentrationen nicht überschritten werden. Erhöhte Raumluf-Konzentrationen sind durch verstärktes Lüften und durch Entfernen PCB-haltigen Hausstaubs zu reduzieren. Nur bei sehr hohen Raumlufkonzentrationen (Gefahrenwert) wird ein Eingriff in PCB-haltige Materialien als notwendig angesehen, um die Emissionen aus Baumaterialien zu verringern. Das Entfernen von PCB ist dabei nicht vorgeschrieben. Eine Abschottung der Materialien gegenüber der Raumluf wird als gleichwertige Sanierungsmaßnahme angesehen. Die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) weist nicht auf die Konzentrationsgrenzen hin, die nach EG-POPs-Verordnung, Anhang IV, beim Umgang mit PCB- und Dioxin-haltigen Abfällen zu beachten sind (EG-POPs-Verordnung, Anhang IV 2006).
- Die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), insbesondere die TRGS 524 „Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen“ von Februar 2010.

Die TRGS geben den jeweils aktuellen Stand der Technik, der Arbeitsmedizin und Arbeitshygiene wieder. Sie berücksichtigen sowohl die gesicherten wissenschaftlichen Erkenntnisse, als auch die Einstufung und Kennzeichnung von Gefahrstoffen. Sie werden vom Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) aufgestellt und von ihm der Entwicklung entsprechend angepasst (TRGS 001). Die TRGS werden vom Bundesministerium für Arbeit und Soziales (BMAS) im Gemeinsamen Ministerialblatt (GMBL) bekannt gegeben. Bei Einhaltung der TRGS kann der Arbeitgeber davon ausgehen, dass die entsprechenden Anforderungen der Gefahrstoffverordnung erfüllt sind (TRGS 524).

Die Vorschriften der TRGS 524 sind bei allen Abbruch-, Sanierungs-, Instandhaltungs- und Umbauarbeiten in Verbindung mit Tätigkeiten mit PCB-haltigen Bauprodukten (z. B. Fugenmassen, Anstriche) incl. Beseitigung der Sekundärquellen (TRGS 524 Abschnitt 2.3 (2) 13) einzuhalten. Dabei ist es unerheblich, aus welchen Gründen die Arbeiten durchgeführt werden. Vor Beginn der Arbeiten muss ein Arbeits- und Sicherheitskonzept erstellt werden. Die Arbeiten dürfen nur von Fachfirmen ausgeführt werden, die über die entsprechende Erfahrung verfügen.

- In der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) wird die Einhaltung von Schutzmaßnahmen nur bei Sanierungen verlangt, die wegen Überschreitung des Gefahrenwertes durchgeführt werden müssen. Die in der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) beschriebenen und aufgelisteten Vorschriften zum Arbeitsschutz bleiben weit hinter den heutigen Anforderungen zurück. In der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) wird nicht verlangt, dass bei diesen „PCB-Sanierungen“ alle PCB-haltigen Materialien entfernt werden. Bei Arbeiten an Gebäuden, die bereits „PCB-saniert“ wurden, muss deshalb weiterhin mit PCB gerechnet und die TRGS 524 angewandt werden.
- Die Berufsgenossenschaftlichen Regeln für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit (BGR-Regeln), insbesondere die BGR 128 „Kontaminierte Bereiche“ von April 1997.

Die Bestimmungen der BGR 128 wurden 2010 in die TRGS 524 (s.o.) integriert.

2011 wurde die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) auf Empfehlung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe der Innenraumlufthygiene-Kommission (IRK 2007) um einen Gefahrenwert für dl-PCB ergänzt (ARGEBAU 2011). Zudem gilt der Gefahrenwert für Gesamt-PCB von 3.000 ng/m^3 nun unab-

hängig von der täglichen Aufenthaltsdauer⁸⁷. Die Vorgabe der deutschen PCB-Abfallverordnung, dass PCB-haltige Bauteile vor dem Beginn von Bauarbeiten zu entfernen sind, wurde zwar in die PCB-Richtlinie aufgenommen, jedoch auf Abbrucharbeiten beschränkt. Der Grenzwert der PCB-Abfallverordnung von 50 mg/kg wurde allerdings nicht übernommen⁸⁸. Nach PCB-Richtlinie (ARGEBAU) gelten nur Materialien mit mehr als einem Gewichtsprozent PCB als Primärquellen. Die Anpassung an neue Grenzwerte (z. B. TDI für PCB), Arbeitsmethoden (z. B. neue Verfahren zum Entfernen von Fugenflanken und Beschichtungen), und Regeln (Technische Regeln für Gefahrstoffe insbes. TRGS 524) und Einstufungen (siehe Abschnitt 4.1) unterblieb.

Abschnitt 1 der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) gibt den Geltungsbereich an: *„Die Richtlinien gelten für die Bewertung und Sanierung von Gebäuden, in denen Bauprodukte oder Bauteile enthalten sind, die PCB in offener Anwendung enthalten (Primärquellen) oder damit kontaminiert sind (Sekundärquellen)“*.

Die PCB-Richtlinie *„enthält Hinweise für Gebäudeeigentümer und -nutzer sowie Baufachleute, wie Bauprodukte, die polychlorierte Biphenyle (PCB) enthalten, gesundheitlich zu bewerten sind, wie Sanierungen durchgeführt werden können, welche Schutzmaßnahmen dabei beachtet werden müssen, wie die Abfälle und das Abwasser zu entsorgen sind und wie sich der Erfolg der Sanierung kontrollieren lässt“* (PCB-Richtlinie der ARGEBAU, Einleitung).

Dieser umfassende Geltungsanspruch der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) führt dazu, dass oft selbst von Gutachtern und Baufachleuten diese PCB-Richtlinie als die für den Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz allein geltende Vorschrift angesehen wird. Die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) gibt zum Teil sehr detaillierte Handlungsanweisungen zu Sanierungsverfahren, Schutzmaßnahmen für Arbeiter und zur Abfall- und Abwasserentsorgung. Dies verleitet offensichtlich zu der Annahme, in der Richtlinie sei alles berücksichtigt und bis ins Einzelne durchdacht und geregelt. Wie einige der in diesem Bericht aufgeführten Beispiele in Kapitel 3 zeigen, wird zuweilen davon ausgegangen, was in der PCB-Richtlinie nicht erwähnt und reguliert sei, sei nicht relevant.

Tatsächlicher Geltungsbereich der PCB-Richtlinie:

- Die PCB-Richtlinie gilt nicht für Bauten wie z. B. Brücken, Masten oder Freibäder.
- Die PCB-Richtlinie beurteilt die Gebäude anhand der PCB-Konzentration in der Innenraumluft. Sie beurteilt nicht die PCB-haltigen Materialien.
- Alleiniges Kriterium für die Sanierungsdringlichkeit ist das konkrete Gesundheitsrisiko von Gebäudenutzern.
- Die PCB-Richtlinie beurteilt die Gefährdung von Gebäudenutzern allein über die Aufnahme von PCB durch eingeatmete Raumluft unter Normalbedingungen.

⁸⁷ Zuvor war es den Bundesländern freigestellt, bei kürzerer täglicher Aufenthaltsdauer als 24 Stunden, den Gefahrenwert entsprechend höher anzusetzen. Davon machten manche Bundesländer Gebrauch und betrachteten in Schulen und bei Büroarbeitsplätzen den Gefahrenwert erst bei mehr als 9.000 ng PCB/m³ als überschritten.

⁸⁸ Ausnahme PCB-Richtlinie von Nordrhein-Westfalen, die bereits 1996 diesen Grenzwert der Chemikalienverbotsverordnung aufführt.

- Als „PCB-Sanierungen“ werden nur diejenigen Sanierungen bezeichnet, die wegen Überschreitung des Gefahrenwertes (3.000 ng PCB/m³) durchgeführt werden müssen. Sanierungen und Bauarbeiten, die aus anderen Gründen durchgeführt werden, werden von der PCB-Richtlinie nicht geregelt und nicht erwähnt.
- „PCB-Sanierungen“ nach PCB-Richtlinie haben nicht zum Ziel, PCB vollständig aus dem Gebäude zu entfernen, sondern nur, die Raumluftkonzentration zu senken. Das Umhüllen und Beschichten PCB-haltiger Materialien wird als Sanierungsmaßnahme angesehen, die dem Entfernen PCB-haltiger Materialien gleichwertig ist⁸⁹.
- Gebäude, die (noch) PCB-haltige Baumaterialien enthalten, gelten nach PCB-Richtlinie als unbedenklich, wenn der Vorsorgewert (300 ng PCB/m³) unterschritten ist.

Die PCB-Richtlinie steht in Widerspruch zu den Vorgaben der Technischen Regeln für Gefahrstoffe. Dies kann zu einer Gefährdung von Arbeitern führen. Sie steht in Widerspruch zu geltenden Gesetzen, wie der PCB-Abfallverordnung, der Gefahrstoffverordnung und der EG-POPs-Verordnung und dient nicht dem vorsorgenden Umweltschutz.

Die Risikoabschätzung der PCB-Richtlinie wurde nicht an neue toxikologische Erkenntnisse angepasst (siehe Abschnitt 4.2.2). Das Festhalten an überholten Grenzwerten und lückenhaften Risikoeinschätzungen führt zur Gefährdung von Gebäudenutzern. Dies wird in den folgenden Abschnitten näher ausgeführt.

4.2.2 Die meisten Gebäude mit PCB-haltiger Bausubstanz gelten nach PCB-Richtlinie als PCB-frei

Gebäude, die auf PCB untersucht werden, gelten als PCB-frei, wenn der Vorsorgewert der PCB-Richtlinie von 300 ng PCB/m³ unterschritten ist. In manchen Bundesländern, z. B. in Bayern, lag der Vorsorgewert bis zum Jahr 2011 bei 900 ng/m³. Es ist nicht bekannt, wie viele Gebäude, die nach PCB-Richtlinie des jeweiligen Bundeslandes als PCB-frei eingestuft wurden, tatsächlich PCB enthalten. Das soll im Folgenden abgeschätzt werden.

Das Schweizer Bundesamt für Umwelt ließ öffentliche Gebäude aus der Bauzeit 1950 - 1980, die in Betonbauweise errichtet worden waren, auf PCB untersuchen. Bei 41% der Gebäude mit PCB-haltiger Fugenmasse lag die Raumluftkonzentration unter 300 ng PCB/m³, bei 33% zwischen 300 und 1.000 ng PCB/m³, bei 26% über 1.000 ng PCB/m³ und bei 5% über 3.000 ng PCB/m³ (Kohler et al. 2005).

Im Jahr 2000 wurde die hohe PCB-Belastung einer Nürnberger Schule bekannt. Die Oberste Baubehörde Bayerns forderte daraufhin die Träger der bayerischen Schulen und Kindergärten auf, ihre Gebäude auf PCB untersuchen zu lassen. Bis zum September 2002 lagen die Ergebnisse von 15.470 Gebäuden vor. Bei 478 Gebäuden wurde der Vorsorgewert von 900 ng PCB/m³ überschritten, zwei Gebäude mussten wegen Überschreitens des bayerischen Gefahrenwertes (9.000 ng PCB/m³) saniert bzw. abgebrochen werden (Bayer. StMi 2002).

Geht man davon aus, dass der Einsatzbereich von Fugenmassen in der Schweiz und in Deutschland ähnlich war, so ist zu erwarten, dass, wie bei Kohler in der Schweiz, nur bei etwa einem Viertel (26%) der bayerischen Schul- und Kindergartengebäude, die PCB in Fugenmassen

⁸⁹ Abschnitt 4.1 der PCB-Richtlinie (ARGEBAU): „Eine Sanierung PCB-belasteter Gebäude hat zum Ziel, die Raumluftbelastung durch PCB-haltige Produkte dauerhaft zu senken. Dies kann z. B. durch Entfernen, Abtrennen oder Beschichten PCB-haltiger Produkte geschehen“

enthalten, die Raumlufkonzentration höher liegt als 1.000 ng PCB/m^3 . Leider wurde in Bayern nur bekanntgegeben, wie viele Gebäude PCB-Konzentrationen über 900 ng/m^3 hatten. Aus den von Kohler angegebenen Daten, lässt sich jedoch abschätzen, dass etwa 30%⁹⁰ der von ihm untersuchten Gebäude mit PCB-haltigen Fugenmassen Raumlufkonzentrationen hatten, die höher lagen als 900 ng/m^3 . 30% der von ihm untersuchten Gebäude mit PCB-haltiger Fugenmasse lagen damit über dem bayerischen Vorsorgewert und 70% lagen darunter. Bei gleichartiger Verwendung von Fugenmassen wie in der Schweiz, stellten die 478 bayerischen Schul- und Kindergartengebäude, die den bayerischen Vorsorgewert von 900 ng/m^3 überschritten, somit nur 30% des tatsächlichen PCB-haltigen Gebäudebestandes dar. 70% der PCB-belasteten Gebäude, das sind 1.115 Schul- und Kindergartengebäude, würden unter dem Vorsorgewert liegen und damit als PCB-frei gelten. Nach dieser Abschätzung enthalten insgesamt 1.600 der in Bayern untersuchten Schul- und Kindergartengebäude⁹¹ PCB, das sind 10% der untersuchten 15.470 Gebäude. Der Gefahrenwert der bayerischen PCB-Richtlinie von 9.000 ng PCB/m^3 war jedoch nur für zwei der untersuchten Gebäude (0,013%) überschritten und nur für diese war nach der bayerischen PCB-Richtlinie eine PCB-Sanierung vorgeschrieben.

Bei Kohler et al. (2005) lag nur bei 5% der Gebäude, die PCB-haltige Fugenmassen enthielten, die Raumlufkonzentration höher als 3.000 ng PCB/m^3 , 95% der PCB-belasteten Gebäude lagen darunter. So ist zu vermuten, dass auch in Deutschland auf jedes Gebäude, das aufgrund der Überschreitung des aktuellen Gefahrenwertes der PCB-Richtlinie der ARGEBAU (3.000 ng PCB/m^3) saniert werden muss, 19 andere Gebäude mit PCB-haltiger Bausubstanz kommen, die nicht PCB-saniert werden (müssen).

Der Anteil der Gebäude in denen PCB verbaut wurde und die unter dem aktuellen deutschen Gefahrenwert von 3.000 ng PCB/m^3 oder unter dem Vorsorgewert von 300 ng PCB/m^3 liegen, könnte noch höher sein als die von Kohler et al. angegebenen 95% bzw. 41%. Denn Kohler et al. untersuchten nur große Gebäude mit sichtbaren Fugenmassen. Manche Fugenmassen und andere PCB-Verwendungen sind nicht so leicht aufzuspüren. Manche Fugenmassen sind mit Farbe überstrichen oder mit einer Leiste abgedeckt. Fugenmassen an Fensterelementen sind manchmal nicht oder kaum sichtbar. Putze, Anstriche oder Lacke sind in jedem Gebäude vorhanden und, anders als bei Fugenmassen aus der entsprechenden Bauzeit, besteht nicht von vorherein ein PCB-Verdacht. Vom Landesamt für Gesundheit und Arbeitssicherheit Schleswig-Holstein wurden Raumlufkonzentrationen bis zu 500 ng PCB/m^3 in Gebäuden der Bauzeit 1960 – 1975 gemessen, in denen es keine „offensichtlichen PCB-Quellen“ gab (LGASH 2004). Gebäude, die nach 1976 erbaut wurden, hatten durchgehend Konzentrationen von weniger als 150 ng PCB/m^3 (LGASH 2004).

Die PCB-Belastung eines Gebäudes lässt sich relativ einfach nachweisen, nämlich über die (Sekundär-)Belastung des Hausstaubs. Hausstaub nimmt, wie alle Oberflächen, PCB aus der Luft auf und erreicht, da seine Oberfläche im Verhältnis zum Gewicht sehr groß ist, relativ hohe PCB-Konzentrationen (siehe Abschnitt 1.2). Staubuntersuchungen sind im Vergleich zu Raumlufmessungen billig. Es ist zudem auch möglich, zunächst geeignete Staub-Mischproben aus

⁹⁰ Bei Kohler et al. (2005), Abbildung 2, lagen 33% der Gebäude zwischen 300 und 1.000 ng PCB/m^3 . Bei angenommener Gleichverteilung, lägen $33\% / 7 = 4,7\%$ der PCB-belasteten Gebäude zwischen 900 und 1.000 ng PCB/m^3 . Die Abbildung 2 legt nahe, dass im Bereich $900\text{-}1000 \text{ ng PCB/m}^3$ eher abgerundet werden sollte, d. h. etwa 4% der PCB-belasteten Schweizer Gebäude lagen zwischen 900 und 1.000 ng PCB/m^3 . Insgesamt lagen 4% (900- und 1.000 ng PCB/m^3) + 26% ($> 1.000 \text{ ng PCB/m}^3$) = 30% der PCB-belasteten Schweizer Gebäude über 900 ng PCB/m^3 .

⁹¹ 478 (mit $> 900 \text{ ng/m}^3$) + 1.115 (mit $< 900 \text{ ng/m}^3$) = ca. 1.600

mehreren Räumen zu untersuchen und nur im Fall eines positiven Befundes Einzel-Proben zu nehmen. Als sehr schwierig kann es sich hingegen gestalten, alle PCB-haltigen Materialien zu identifizieren. Es wäre notwendig PCB-Schnelltests, wie es sie bereits für Transformatorenöle gibt, auch für PCB-haltige Materialien (weiter) zu entwickeln. Da PCB ausdünsten, scheint es auch möglich zu sein, PCB am Geruch zu erkennen. In einem Bericht der norwegischen Umweltbehörde wird ein Hund gezeigt, der darauf trainiert wurde, PCB aufzuspüren (Norwegisches Ministerium für Klima und Umwelt 2006).

4.2.3 Einstufungen, Grenzwerte und toxikologische Bewertung sind überholt

Die Sanierungsdringlichkeit von PCB-belasteten Gebäuden wurde unter toxikologischen Gesichtspunkten durch das frühere Bundesgesundheitsamt (BGA) und die Arbeitsgemeinschaft der Leitenden Medizinalbeamten der Länder (AGLMB) bewertet. Auf der Grundlage des damals geltenden TDI (tolerierbare tägliche Aufnahme) von 1.000 ng PCB pro kg Körpergewicht und Tag (festgelegt vom ehem. Bundesgesundheitsamt 1983 (LUA 2002)) wurde für die Raumluft ein Gefahrenwert von 3.000 ng PCB/m³ abgeleitet. Bei dieser Konzentration ist der alte TDI allein über die belastete Atemluft ausgeschöpft⁹².

Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU basiert auf inzwischen überholten Bewertung und Einstufung von PCB:

- **Der TDI, auf dem die PCB-Richtlinie der ARGEBAU beruht, ist überholt.** 2003 bewertete die WHO die neueren Studien zur Toxizität von PCB und sah einen TDI für PCB von 20 ng PCB/kg KG/Tag für sachgerecht an (WHO 2003). Auch das BfR verwendet in seiner Broschüre „Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel“ diesen TDI als toxikologischen Referenzwert (BfR 2010).

Der von der WHO 2003 aktualisierte TDI von 20 ng PCB/kg KG/Tag ist um den Faktor 50 niedriger als der alte TDI von 1.000 ng PCB/kg KG/Tag. Somit verlor aus unserer Sicht der Gefahrenwert der PCB-Richtlinie (3.000 ng PCB/m³) seine fachliche Basis. Der aktualisierte Gefahrenwert müsste demzufolge um den Faktor 50 niedriger und damit bei 60 ng PCB/m³ liegen.

Dass der TDI, auf dem die PCB-Richtlinie der ARGEBAU beruht, zu hoch ist und dass deshalb die Grenzwerte der PCB-Richtlinie der ARGEBAU bzw. der PCB-Richtlinien der Bundesländer gesenkt werden müssten, ist seit langem auch in Deutschland bekannt. Bereits im September 2001 hat eine am UBA angesiedelte Arbeitsgruppe des Bundes und der Länder Beratungen aufgenommen, um die Sanierungsempfehlungen für PCB-belastete Gebäude zu prüfen (UBA 2001). Der TDI der WHO ist auch in Übereinstimmung mit der vom Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen im Jahr 2002 veröffentlichten Studie "Toxikologische Bewertung polychlorierter Biphenyle (PCB) bei inhalativer Aufnahme" (LUA 2002). Das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen stellte fest, dass der Gefahrenwert der PCB-Richtlinie von 3.000 ng PCB/m³ durch einen toxikologisch begründeten Wert von 70 ng PCB/m³ ersetzt werden sollte. Die Ergebnisse dieser Studie sollten dazu dienen, die widersprüchliche Bewertung von PCB in der

⁹² Rechnung: Ein Erwachsener atmet etwa 20m³ Luft pro Tag ein. Bei einer Raumluftkonzentration von 3.000 ng PCB/m³ ist die täglich eingeatmete PCB-Menge 3.000 ng PCB/m³ * 20m³/Tag = 60.000 ng PCB/Tag. Bei einem Körpergewicht (KG) von 60 kg ist die auf das Körpergewicht bezogenen täglich eingeatmete PCB-Menge 60.000 ng PCB/Tag /60 kg KG = 1.000 ng PCB/kg KG/Tag.

Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) einerseits und der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) andererseits zu klären und Wissenslücken, insbesondere im Hinblick auf die Bewertung der inhalativen Aufnahme aufzuzeigen. Die BBodSchV verwendet für die Abschätzung und Festlegung der Bodengrenzwerte einen TDI für PCB von 15 ng/kg KG/Tag. Als maßgeblich wurden die gleichen Studien angesehen wie bei der Abschätzung des TDI von 20 ng/kg KG/Tag durch die WHO 2003. Es wurden jedoch andere (Un-)Sicherheitsfaktoren verwendet.

Es muss noch erwähnt werden, dass der TDI für PCB der WHO in Höhe von 20 ng PCB/kg KG/Tag bereits über die Nahrung ausgeschöpft und von einem Teil der Bevölkerung überschritten wird (BfR 2010). Für eine Zusatzaufnahme über belastete Atemluft gäbe es von daher eigentlich keinen Spielraum. Dies müsste bei der Ableitung einer duldbaren Raumluftkonzentration in irgendeiner Form Berücksichtigung oder zumindest Erwähnung finden.

- **Der MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) für PCB wurde 2012 um mehr als zwei Größenordnungen reduziert.** An Arbeitsplätzen mit berufsmäßigem Gefahrstoffumgang müssen Raumluftgrenzwerte eingehalten werden. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration für PCB lag bis zum Jahr 2012 bei 1,1 mg PCB/m³ (42% Chlorgehalt) bzw. 0,7 mg PCB/m³ (54% Chlorgehalt)⁹³. Grundlage dieser MAK-Werte waren die vom US-amerikanischen Threshold Limit Values (TLV-) Committee 1958 (!) abgeleiteten Grenzwerte (DFG 2011). Er stammt somit aus einer Zeit, als über die Toxizität von PCB noch wenig bekannt war. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) hat, anlässlich des Envio-Skandals im Jahre 2012 den MAK-Wert auf 3.000 ng PCB/m³ gesenkt (DFG 2012). Die TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“ führt zurzeit (Stand September 2014) keinen Arbeitsplatzgrenzwert für PCB auf. Der alte MAK-Wert wurde zwar aus der TRGS 900 entfernt, der Arbeitsplatzgrenzwert für PCB befand sich jedoch auch im September 2014 noch auf der Bearbeitungsliste⁹⁴ des Ausschusses für Gefahrstoffe. Der von der DFG festgelegte MAK-Wert liegt in gleicher Höhe wie der Gefahrenwert der PCB-Richtlinie der ARGEBAU. Da der MAK-Wert für jede acht-stündige Arbeitsschicht gilt, der Gefahrenwert der PCB-Richtlinie aber nur im Jahresmittel, sind bei der aktuellen Gesetzeslage Arbeiter, die mit Gefahrstoffen arbeiten, besser geschützt als Kinder in Schulen und Kindergärten.
- **Der Gefahrenwert für dl-PCB ist zu hoch.** 2010 wurde die PCB-Richtlinie auf Empfehlung Ad-hoc-Arbeitsgruppe der Innenraumluftthygiene-Kommission um einen Gefahrenwert für dl-PCB ergänzt (ARGEBAU 2011). Die Ad-hoc-Arbeitsgruppe legte 2007 einen Gefahrenwert⁹⁵ von 5 pg PCB-TEQ/m³ für dl-PCB in Innenräumen fest. Sie ging davon aus, dass dieser Gefahrenwert eingehalten ist, wenn die Konzentration von PCB-118 unter 10 ng/m³ liegt (IRK 2007). Der Gefahrenwert von 5 pg PCB-TEQ/m³ gilt für Innenräume und damit auch für Schulen, Kindergärten und Krankenhäuser. An Arbeitsplätzen, an denen berufsmäßig mit Dioxinen/Furanen umgegangen wird, ist eine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) für Dioxine/Furane von 10 pg TEQ/m³ in jeder Arbeitsschicht einzuhalten (TRGS 557). Eine Erhöhung der Raumtemperatur von

⁹³ Angabe nach TRGS 900 (Stand 2012); die PCB-Richtlinie der ARGEBAU hingegen nennt einen MAK-Wert von 1,0 bzw. 0,5 mg PCB/m³

⁹⁴ <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-900.html>

⁹⁵ Die Ad-hoc-Arbeitsgruppe nannte ihn „Prüfwert“

20 auf 25 °C führt bei einer Raumluftbelastung durch dioxinähnliche PCB von 5 pg PCB-TEQ/m³ zu einer Erhöhung auf ca. 12 pg PCB-TEQ/m³ (Volland & Neuwirth 2005). Es ist daher zu erwarten, dass an heißen Tagen der MAK-Wert für Dioxine überschritten wird⁹⁶, wenn die Konzentration der dl-PCB im Jahresmittel in Höhe des Gefahrenwertes liegt. Dies führt nun zu der paradoxen Situation, dass Kinder und Jugendliche in Klassenzimmern lernen müssen, in denen Arbeiter Schutzanzug und Atemschutz tragen müssten.

- **Hochstufung von PCB als Karzinogen der Gruppe 1** (Lauby-Secretan et al. 2013). PCB wurden Anfang des Jahres 2013 durch die Internationale Agentur für Krebsforschung IARC (International Agency for Research on Cancer) der Weltgesundheitsorganisation (WHO) als Karzinogen der Gruppe 1 eingestuft. Damit sind PCB wie Asbest nun in derselben/höchsten Gefahrenklasse. Für krebserzeugende Substanzen gilt das Minimierungsgebot der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV 2010, §7 Abs. (4)).
- dl-PCB werden zusammen mit den Dioxinen bewertet. Daher wurde ein Gesamt-TDI für diese dioxinähnlichen Substanzen festgelegt. Der TDI von 2 pg TEQ/kg KG/Tag für Dioxine und dl-PCB ist bereits über die Nahrung ausgeschöpft und von einem Teil der Bevölkerung überschritten (BfR 2010). Für eine Zusatzaufnahme über belastete Atemluft gibt es auch dafür keinen Spielraum.

4.2.4 Die toxikologische Bewertung in der PCB-Richtlinie beschränkt sich auf die inhalative Aufnahme im Normalbetrieb

Die Grenzwerte der PCB-Richtlinie der ARGEBAU zielen darauf ab, die PCB-Aufnahme über die Raumluft zu beschränken. Die tägliche PCB-Aufnahme über die Luft soll pro Tag nicht höher sein als 1 Millionstel Gramm PCB pro kg Körpergewicht (1.000 ng PCB/kg KG)⁹⁷. Die Kilogramm bis Tonnen PCB, die in Baumaterialien vorhanden sind, werden in der PCB-Richtlinie der ARGEBAU jedoch nicht thematisiert. Diese PCB-haltigen Materialien sind üblicherweise nicht oder nicht vollständig identifiziert und sie werden nicht gekennzeichnet. Den Gebäudenutzern ist nicht bewusst, dass sie, selbst bei kleineren Maßnahmen wie z. B. dem Verlegen von Computerkabeln über Wilhelmi-Deckenplatten oder dem Verrücken eines Schrankes (PCB-haltige Abdichtung unter Möbeln), PCB-Mengen in gesundheitsgefährdender Konzentration freisetzen und aufnehmen können.

- In der TRGS 524 wird für alle Arbeiten, bei denen die Hände mit kontaminierten Flüssigkeiten oder Materialien in Berührung kommen, Handschutz aus beständigem oder zumindest zeitlich begrenzt undurchdringlichem Material verlangt. Der Hausstaub in PCB-belasteten Gebäuden enthält hohe Konzentrationen an PCB, z.T. ist der Grenzwert von 50 mg/kg der PCB-Abfallverordnung überschritten. Zudem sind in diesen Gebäuden alle Oberflächen mit PCB kontaminiert. In der PCB-Richtlinie der ARGEBAU wird eine Gefährdung ausschließlich durch das Einatmen PCB-haltiger Luft gesehen und es wird verlangt, dass bei Überschreiten des Vorsorgewertes, die Raumluftkonzentration nicht nur durch regelmäßiges Lüften sondern auch durch häufige Feuchtreinigung zu

⁹⁶ Der MAK-Wert der TRGS 557 gilt nur für Dioxine und Furane. Doch 1 pg PCB-TEQ wirkt definitionsgemäß ebenso giftig wie 1 pg TCDD.

⁹⁷ Dies entspricht dem alten TDI, der in der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) noch als Grundlage dient.

reduzieren ist⁹⁸. Ein Hinweis auf geeignete Schutzhandschuhe fehlt jedoch. Die Reduktion der Raumlufbelastung durch Feuchtwischen ist so zwangsläufig mit einer Erhöhung der Exposition über die Haut verbunden.

- Die üblichen Reparatur- und Instandhaltungsarbeiten werden durch die PCB-Richtlinie nicht reguliert und sie finden - entgegen der aktuellen Vorgaben der TRGS 524 – meist bei laufendem Betrieb und ohne Schutzvorkehrungen statt. Dabei können große Mengen PCB freigesetzt werden. Bei der Grenzwertsetzung der PCB-Richtlinie der ARGEBAU sind Belastungsspitzen während Handwerker- und Bauarbeiten nicht berücksichtigt.

In der PCB-Richtlinie der ARGEBAU wird darauf hingewiesen, dass der (heute überholte) MAK-Wert (1,1 mg PCB/m³ bzw. 0,7 mg PCB/m³), bei PCB-Sanierungsmaßnahmen „erfahrungsgemäß“ nicht überschritten wird. Dadurch kann leicht der Eindruck entstehen, Grenzwerte seien bei anderen Arbeiten erst recht eingehalten. Sehr viel Staub entwickelt sich jedoch, wenn bei Bauarbeiten z. B. Wilhelmi-Deckenplatten gesägt werden. Lehnik-Habrink et al. (2005) zeigten, dass der PCB-haltige Farbanstrich Staubwolken bildet, wenn er zerkleinert wird.

In der Technischen Regel für Gefahrstoffe 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“ wird zudem ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Einhaltung des Arbeitsplatzgrenzwertes nicht von den sonstigen Regelungen der Gefahrstoffverordnung entbindet (TRGS 900, 2006).

Das Bewusstsein für die Gefährdung der Gebäudenutzer bei Bauarbeiten fehlt. Das zeigt das Beispiel Ruhr-Universität Bochum in Abschnitt 4.1: Während Handwerker bei Arbeiten Schutzkleidung trugen, saßen Angestellte ungeschützt im gleichen Raum am Schreibtisch. Die Universitätsverwaltung sah für die Mitarbeiter keinen Grund, sich deshalb zu beunruhigen. Sie informierte, dass das Tragen von Schutzkleidung der gesetzlichen Vorschrift für Arbeiter entspräche, insbesondere wenn Staub entsteht (Ruhr Universität Bochum 2014b).

4.2.5 Die PCB-Richtlinie verlangt nicht, PCB-haltige Materialien festzustellen und zu entfernen

Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU beurteilt PCB-haltige Bausubstanz über die PCB-Konzentration in der Raumluf und trifft keine Regelungen für die PCB-Quellen, die die Ursache der Raumluf-Kontamination sind. Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU verlangt nicht, PCB-haltigen Materialien zu identifizieren, zu kennzeichnen und zu entsorgen. Liegt die PCB-Konzentration der Raumluf über dem Gefahrenwert der PCB-Richtlinie, muss eine PCB-Sanierung durchgeführt werden. Ziel einer PCB-Sanierung ist, die Raumlufbelastung dauerhaft zu senken. (ARGEBAU 1994, 4.1 Grundsätze). Ziel einer PCB-Sanierung ist jedoch nicht, alle PCB-haltigen Baumaterialien zu identifizieren und zu entfernen. Um die Raumlufbelastung zu verringern, genügt es, diejenigen Bauprodukte zu identifizieren, die die größten Verursacher der Raumlufbelastung sind (ARGEBAU 1994, Einleitung (insbes. Definition von Primärquellen) und Abschnitte 4.1, 4.2). Kleinflächige Fugenmassen werden häufig gar nicht erst untersucht. Von Fugenmassen an der Außenfassade wird angenommen, dass sie nicht zur Raumlufbelastung beitragen. Um die Raumlufbelastung zu senken, müssen diejenigen Materialien, die die Haupt-Emissionen verursachen, nicht zwangsläufig entfernt werden. Die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) erlaubt als

⁹⁸ Für das Reinigen von Schreibtischen, Regalen, Schränken und Apparaten sind häufig die Gebäudenutzer selbst zuständig.

Sanierungsvariante das räumliche Abtrennen oder Beschichten PCB-haltiger Bauprodukte (ARGEBAU 1994, 4.1 Grundsätze). Obwohl an anderer Stelle der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) erwähnt wird, das Beschichten von Primärquellen habe sich nicht bewährt (ARGEBAU 1994), wird es dennoch als Sanierungsmaßnahme vorgeschlagen (Zöltzer 2007) und praktiziert (Zöltzer und Volland 2002; Amt für Umwelt und Verkehr Herrenberg 2004, Ewers 2011).

„PCB-sanierte“ Gebäude können somit noch große Mengen PCB enthalten.

Nur wenn der Gefahrenwert der PCB-Richtlinie überschritten ist, muss nach PCB-haltigen Materialien gesucht werden. Doch ist bei PCB-Belastung der Gefahrenwert in den meisten Fällen unterschritten (siehe Abschnitt 4.2.2). PCB-haltige Materialien werden dann nicht identifiziert und das Problem der PCB-Belastung wird verdrängt.

Gebäude, in denen der Vorsorgewert von 300 ng PCB/m^3 unterschritten ist, gelten als PCB-frei, auch wenn PCB-haltige Bauprodukte vorhanden sind.

Seit 2011 verlangt die PCB-Richtlinie der ARGEBAU: „Sollen bauliche Anlagen abgebrochen werden, die PCB-haltige Produkte enthalten, so sind diese Produkte vor Beginn der Abbrucharbeiten aus der baulichen Anlage zu entfernen.“ Eine Voraussetzung hierfür wäre jedoch die Pflicht, Baumaterialien auf PCB zu untersuchen.

Anders als die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) verlangt die TRGS 524 „Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen“ vom Arbeitgeber, vor Beginn der Arbeiten zu ermitteln, ob die Arbeiter mit Gefahrstoffen umgehen oder ob bei Tätigkeiten Gefahrstoffe entstehen oder freigesetzt werden.

4.2.6 Die Vorschriften der PCB-Richtlinie verleiten bei Sanierungen zum Hinauslüften der freigesetzten PCB in die Umwelt

Die beste Methode, die PCB-Konzentration in der Raumluft zu senken, wäre, die Freisetzung von PCB zu stoppen. Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU sieht hingegen vor, bei Überschreiten des Vorsorgewertes die Raumluftkonzentration durch Lüftungsmaßnahmen zu verringern. Die Nutzer PCB-belasteter Gebäude werden angehalten, etwa stündlich für 5 Minuten die Fenster zu öffnen, um die PCB-haltige Innenraumluft ins Freie zu befördern. Wird die PCB-haltige Luft nur häufig genug durch Frischluft ersetzt, dann lässt sich die PCB-Konzentration im Innenraum deutlich reduzieren (Ewers 2011).

Bei PCB-Sanierungen können so viel PCB und insbesondere PCB-haltige Stäube in die Luft freigesetzt werden, dass angrenzende Räume kontaminiert werden und der Vorsorgewert / Sanierungszielwert dort auf Dauer überschritten ist. Deshalb wird in der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) darauf hingewiesen, dass bei PCB-Sanierungen auf staubdichte Abschottung gegenüber anderen Gebäudebereichen zu achten ist. Eine Abschottung gegenüber der Außenluft wird hingegen nicht gefordert. Das führt dazu, dass PCB-Sanierungen z. T. bei offenen Fenstern durchgeführt werden. Es wird von PCB-Sanierungen berichtet, bei denen Arbeitstechniken und Geräte verwendet werden, die den Abtransport PCB-haltiger Luft und Stäube ins Freie beschleunigen: Bei einer Sanierung wurde die Luftführung so eingestellt, dass der entstandene belastete Feinstaub sich nicht erst absetzen konnte, sondern sofort auf kürzestem Weg ins Freie geleitet wurde (Zöltzer 1999). Auch Gebläse werden eingesetzt und helfen beim Hinaustransport PCB-haltiger Luft (Amt für Umwelt und Verkehr Herrenberg 2004). Dabei wird weder in der PCB-Richtlinie selber noch in Berichten von Sanierungen mit einem Wort erwähnt, dass damit eine PCB-Emission in die Umwelt in Kauf genommen wird. Die Emission in die Umwelt wird schlichtweg nicht als solche erkannt bzw. verdrängt.

Zudem existiert kein Grenzwert für PCB in der Außenluft. Das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) orientiert sich bei der Beurteilung der Außenluft am Vorsorgewert / Sanierungszielwert der PCB-Richtlinie der ARGEBAU bzw. der PCB-Richtlinie Nordrhein-Westfalens: *„Ein Beurteilungsmaßstab für den PCB- Gesamtgehalt in der Außenluft existiert derzeit nicht. Als Vergleichsmaßstab zur Bewertung der PCB (PCB- Gesamtgehalt $(28+52+101+153+138+180) \times 5$) kann der Sanierungszielwert für Innenräume von 300 ng/m^3 näherungsweise herangezogen werden“* (LANUV NRW 2012).

4.3 Fehlendes Wissen über PCB in Gebäuden und Bauwerken... (Beispiele)

Vor allem die PCB-Richtlinie der ARGEBAU mit dem Kriterium der Innenraumluft hat dafür gesorgt, dass ein Großteil der Gebäude, die PCB enthalten, nicht als PCB-belastet gelten (siehe Abschnitt 4.2). Nach der PCB-Richtlinie gelten PCB-belastete Materialien erst bei einer Konzentration von mehr als 1% als PCB-haltiges Produkt. Dies führt u. E. zu Fehleinschätzungen:

4.3.1 ... bei Gebäudeeigentümern und Immobilienverwaltungen

Der gesetzliche Rahmen verlangt nicht, dass Eigentümer abklären lassen müssen, ob ihre Immobilien PCB enthalten (Erst wenn Bauarbeiten anstehen, hat der Bauherr nach TRGS 524 die Pflicht zu ermitteln, ob Gefahrstoffe vorhanden sind).

Selbst die Bundesregierung schrieb in ihrer Antwort auf eine Kleine Anfrage der Fraktion DIE LINKE, die an den Deutschen Bundestag Ende 2013 gerichtet wurde, dass die Bundesanstalt für Immobilienaufgaben (BImA), die Verwalterin der bundeseigenen Gebäude, keine systematischen Untersuchungen auf PCB-Belastung durchführe und dass keine konkreten Hinweise auf PCB-Belastungen in ihren Gebäuden vorlägen (Deutscher Bundestag 2014). In Gebäuden, mit Bauzeit zwischen 1960 und 1975, muss mit PCB in der Bausubstanz gerechnet werden. Kohler et al. (2005) untersuchten in der Schweiz 1.348 Fugenmassen aus Gebäuden, die zwischen 1950 und 1980 in Betonbauweise errichtet worden waren. In 48% der Fugenmassen konnten PCB nachgewiesen werden. 42% der Proben überschritten den deutschen Grenzwert für gefährlichen Abfall von 50 mg PCB/kg . Von den Gebäuden, die zwischen 1966 und 1971 mit Fugenmassen erbaut worden waren, enthielten sogar mehr als 60% der Fugenmassen PCB und jede dritte Fugenmasse hatte eine Konzentration von mehr als 10.000 mg PCB/kg . Bezogen auf die Bevölkerungszahl wurde in Deutschland mit insgesamt 20.000 t in einer ähnlichen Größenordnung PCB in Fugenmassen verwendet wie in der Schweiz (mit insgesamt 2.000 t PCB in offenen Anwendungen) (BUWAL 2000a). Die zahlreichen Meldungen über PCB-belastete Schulen, Universitätsgebäude und andere Bauten (siehe Kapitel 2) zeigen die häufige Verwendung von PCB, und auch Kapitel 3 zeigt dies am Beispiel eines Stadtviertels. Köppl et al. (1996) wiesen bereits 1996 auf die gleichartige Bauweise von Schulen und Gebäuden des sozialen Wohnungsbaus hin: *„Als die ersten Schulen und Kindertagesstätten mit ihrer PCB-Belastung in der Innenraumluft aufgefallen waren, hätten alle Alarmglocken für den privaten Wohnungsbau schrillen müssen. Denn schon der äußere Augenschein legt nahe, daß die Bauweise der PCB-belasteten Schulen (Betonskelett mit Tafelbauweise) in gleicher Form bei den oftmals nur auf der gegenüberliegenden Straßenseite liegenden Wohnblöcken des sozialen Wohnungsbaus ebenfalls durchgeführt wurde. In den 60er und 70er Jahren sind ganze Trabantenstädte in Betonskelettbauweise mit fabrikmäßig vorgefertigten Tafeln hochgezogen worden, deren Fugen nach außen abgedichtet wurden“*. Köppl et al. (1996) berichten von einer Verdachtsmessung auf PCB in einer Wohnung in Berlin Gropiusstadt. Es wurden Werte bis 570 ng PCB/m^3 gemessen. Ähnliche hoch waren die Konzentrationen in Nachbarwohnungen. Die Autoren schrieben: *„Schaute man von dieser Wohnung aus dem Fenster, so war sofort klar, daß diese*

Einzelbefunde auf Tausende von weiteren Mietern der Berliner Trabantenstadt ebenfalls zutreffen könnten“. Eine Berliner PCB-Arbeitsgruppe schrieb daraufhin alle Wohnungsbaugesellschaften an mit der Bitte, ihren Wohnungsbestand anhand von Verdachtskriterien zu überprüfen und die Daten an die Arbeitsgruppe weiterzuleiten. Die Zusammenarbeit gestaltete sich teilweise sehr schwierig und nach einem Jahr lagen noch immer keine brauchbaren Daten vor (Köppl et al. 1996). Die Redaktion der Zeitschrift „Umweltmedizinischer Informationsdienst“, in dem der Artikel von Köppl et al. 1996 erschien, sah sich zu der „Ergänzung“⁹⁹ veranlasst, dass die gesundheitliche Bewertung von PCB im Innenraum auch Kinder berücksichtige¹⁰⁰, dass die Hauptaufnahme von PCB über die Nahrung erfolge und dass von PCB-belasteten Gebäuden keine Gefahr für Kinder im Mutterleib und für gestillte Kinder ausgehe; denn selbst langjährige Nutzer PCB-belasteter Gebäude hätten keine gegenüber der Allgemeinbevölkerung erhöhten PCB-Konzentrationen im Blut.

Dass der Gefahrenwert der PCB-Richtlinie der ARGEBAU zu hoch angesetzt ist und den Menschen nicht ausreichend schützt, das wurde in Kapitel 4.2.3 gezeigt. Die PCB-Freisetzung aus Gebäuden in die Umwelt (Kapitel 1) wird von der Richtlinie der ARGEBAU nicht thematisiert. Ein weiteres Problem ist, dass in Deutschland nur diejenigen Gebäude als PCB-belastet gelten (nach PCB-Richtlinie der ARGEBAU), in denen die PCB-Konzentrationen in der Raumluft über dem Vorsorgewert bzw. dem Gefahrenwert liegen. Dies lässt nicht nur den Prozentsatz von PCB-belasteten Gebäuden als sehr gering erscheinen (Kapitel 4.2.2), ein Unterschreiten des Raumluft-Vorsorgewertes „beweist“ dem Gebäudeeigentümer die PCB-Freiheit und ein Unterschreiten des Gefahrenwertes zeigt ihm, dass kein unmittelbarer Handlungsbedarf (nach PCB-Richtlinie der ARGEBAU) besteht. In Bayern, wurden alle öffentlichen Schulen auf PCB untersucht (Bayer. StMi 2002). Dabei wurde die Sanierungsdringlichkeit anhand der PCB-Konzentration in der Raumluft bewertet. Bei öffentlichen Gebäuden, die den Gefahrenwert unterschreiten, gerät schnell in Vergessenheit, dass sich PCB-haltige Baumaterialien im Gebäude befinden. Dies gilt insbesondere für Gebäude, die als PCB-frei gelten, weil der Vorsorgewert der PCB-Richtlinie unterschritten ist. So wurden in Bayern Sanierungen von Schulen ausgeschrieben¹⁰¹, ohne dass auf die vorhandenen PCB-haltigen Baumaterialien hingewiesen wurde, wie es die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 524 oder die Berufsgenossenschaftliche Regel (BGR) 128 verlangen. Mit Sanierungen an PCB-haltiger Bausubstanz dürfen zudem nur solche Firmen beauftragt werden, die über die entsprechende Sachkunde verfügen. Im Rahmen des bayernweiten Untersuchungsprogramms hatte der Bauherr zwar erfahren, dass PCB vorhanden waren, die Konzentrationen hielt er jedoch für unbedenklich. Die Sanierungen sollten ursprünglich sogar bei laufendem Betrieb stattfinden.

Das Land Baden-Württemberg ließ landeseigene Gebäude auf PCB untersuchen. Untersucht wurde bei konkretem Verdacht oder zum Teil auch, wenn die PCB-Verwendung aufgrund des Baujahrs angenommen werden musste. In vielen Gebäuden wurden Raumluft und einzelne Materialproben untersucht. So gut wie jeder Universitätscampus in BW ist betroffen. Einige Dutzend Gebäude wurden saniert¹⁰². Die meisten Gebäude mit PCB-haltigen Baumaterialien wurden nicht saniert, weil die Raumluftkonzentrationen unter dem Grenzwert lagen. Wie in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.3 gezeigt wurde, können Gebäude auch nach einer PCB-

⁹⁹ Die Ergänzung wurde von Dr. Elke Roßkamp, die an der PCB-Richtlinie federführend beteiligt war, unterzeichnet.

¹⁰⁰ Köppl et al. erwähnten, dass die erste PCB-Messung aufgrund der Erkrankung eines Kindes erfolgte.

¹⁰¹ Schulen sind den Autoren bekannt. Der Bauherr änderte, nach Intervention, das Sanierungskonzept.

¹⁰² Gespräch mit dem Amt Vermögen und Bau am 1.4.2014

Sanierung noch große Mengen PCB, z. B. an der Fassade enthalten. Nach Aussage des baden-württembergischen Amtes Vermögen und Bau hält sich das Land an das Gesetz. Ziel einer PCB-Sanierung ist die Reduktion der Innenraumluft. Die Entfernung der Außenfugen ist dafür nicht nötig und wäre wirtschaftlich nicht zu vertreten. Wie bei Schulen in Bayern, gerieten in BW die Untersuchungsergebnisse aus den landeseigenen Gebäuden in Vergessenheit. Baumaßnahmen wurden zwischenzeitlich ohne einen Hinweis auf die PCB-haltige Bausubstanz ausgeschrieben und wurden ohne Arbeits- und Sicherheitsplan durchgeführt. Für die landeseigenen Gebäude Baden-Württembergs wird kein Gebäudebuch oder Schadstoffkataster geführt, in dem zumindest die in der Vergangenheit bereits in Gebäuden identifizierten Schadstoffe dokumentiert werden können.

Dass PCB-haltige Materialien auch in Wohngebäuden verbaut sein können, ist bisher wenig bekannt. Angesprochen auf die PCB-Belastung ihrer Wohnung reagierten Eigentümer mit Abwehr, mit Gleichgültigkeit oder, aus Angst um einen Wertverlust ihrer Immobilie, mit Verärgerung.

In diesem Zusammenhang soll auch auf ein positives Fallbeispiel hingewiesen werden. Die Stadt Trier hat mit Übergabe der öffentlichen Gebäude an die Gebäudewirtschaft Trier (GWT) beschlossen, dass von der GWT ein Schadstoffkataster für alle übergebenen Gebäude zu erstellen ist (Stadt Trier 2013). Es muss auf bestimmte Schadstoffe untersucht werden, darunter Asbest, künstliche Mineralfasern (KMF) und Polychlorierte Biphenyle (PCB) und, bei begründetem Verdacht, auch auf weitere Gefahrstoffe. Die Stadt Trier hält ein Schadstoffkataster für

- erforderlich, „um eine ökologische Bewertung der Objekte zu erreichen und bei Baumaßnahmen Menschen und die Umwelt nicht zu schädigen und zu beeinträchtigen“.
- unerlässlich, um bei Instandhaltung und Planung künftiger Umbaumaßnahmen „mögliche Investitions- und Baufolgekosten abschätzen und eine Beurteilung der Lebensdauer von Bauteilen vornehmen zu können.“
- rechtlich zwingend erforderlich, aufgrund der Vorschriften des Bauordnungsrechts (LBO und BauVorIV), des Gefahrstoffrechts (GefStoffV) und der Baustellenverordnung (BaustellV), der Berufsgenossenschaftlichen Regeln (BGR) und der Planungssicherheit.

4.3.2 ... bei Architekten, Bauingenieuren und Handwerkern

Von Bauprodukten darf bei ordnungsgemäßer Anwendung keine Gefahr für die Gebäudenutzer ausgehen, das schreiben die Landesbauordnungen vor. Die Immobilienverwaltung des Landes Baden-Württemberg teilte mit, dass „*nicht unterstellt* [wird], *dass durch Baustoffe eine Gefahr droht*“ (Schukraft 2014). Baufachleute und Handwerker rechnen im Baualltag nicht mit Gefahrstoffen. Auf einigen der Baustellen, die in Kapitel 3 beschrieben wurden und bei Bauarbeiten an weiteren PCB-belasteten Gebäuden, die in diesem Bericht nicht erwähnt werden, wurden Arbeiter von einem der Autoren dieses Berichts darauf hingewiesen, dass sie sich bei ungeschütztem Arbeiten einer Gefahr aussetzen. Keiner der Arbeiter hatte jemals von PCB gehört. Firmeninhaber reagierten sehr unterschiedlich: Z. T. wussten sie nicht, was PCB sind oder waren sich nicht bewusst, dass auf ihrer Baustellen PCB in Baumaterialien vorhanden sein konnten. Manche sahen keinen Anlass, sich damit zu befassen. Andere änderten nach dem Hinweis das Arbeitsverfahren und zeigten sich dankbar für die Information.

Architektur- und Bauingenieurbüros sind im Allgemeinen über das mögliche Vorkommen von PCB in Gebäuden informiert. Bei anstehenden Modernisierungen und Umbauten gehört es zu ihren Pflichten, den Bauherrn darauf aufmerksam machen, dass eine evtl. PCB-Belastung durch

einen Gutachter überprüft werden sollte. Die PCB-Quellen können dann im Zuge der ohnehin anstehenden Baumaßnahmen entfernt und eine unbeabsichtigte Freisetzung kann verhindert werden. So wurde auch das Gebäude des Bundesverfassungsgerichts in Karlsruhe vor Sanierungsbeginn, entsprechend der geltenden Gesetzeslage (TRGS 524 / BGR 128), auf Schadstoffe untersucht. Es wurden Schadstoffkataster u. a. für PCB erstellt (SVB 2014). 2011 begann die Sanierung und sie wurde im Herbst 2014 abgeschlossen¹⁰³. Doch auch hier scheint das Wissen um PCB beim Bauherrn verloren gegangen zu sein (vgl. Abschnitt 4.3.1). Denn im Januar 2014, noch vor Abschluss der Bauarbeiten, teilte die Bundesregierung in ihrer Antwort auf eine Kleine Anfrage zur PCB-Belastung in Gebäuden mit, der Bundesanstalt für Immobilienaufgaben (BImA) lägen keine konkreten Hinweise auf PCB-Belastungen in ihren Gebäuden vor (Deutscher Bundestag 2014).

Architekten, Bauingenieure und andere Baufachleute kennen im Allgemeinen die PCB-Richtlinie der ARGEBAU bzw. die PCB-Richtlinie des entsprechenden Bundeslandes. Diese PCB-Richtlinien geben Handlungsanweisungen für Sanierungen, die aufgrund des Überschreitens des Gefahrenwertes durchgeführt werden müssen. Beispielsweise wurde ein Baufachmann, der bereits mehrere Schulen PCB-saniert hatte, um Rat gebeten wie beim Austausch von Fenstern vorgegangen werden müsse, die mit PCB-haltiger Fugenmasse abgedichtet waren. Er riet zur Raumluftmessung. Wenn der Gefahrenwert der PCB-Richtlinie unterschritten sei, brauche beim Fensteraustausch nichts beachtet werden. Irrtümlich war er der Meinung, bei Bauarbeiten, die von der PCB-Richtlinie nicht reguliert werden, seien keine Vorschriften zu beachten.

Auch Bauarbeiten im Freien werden von der PCB-Richtlinie nicht erfasst. Bei Abdichtungsarbeiten an einer Tiefgarage mit PCB-haltigen Außenfugen, teilte der leitende Bauingenieur auf Nachfrage telefonisch mit, es werde doch im Freien gearbeitet. Es bestehe keine Gefährdung, da der MAK-Wert der PCB-Richtlinie bei Arbeiten an der frischen Luft nicht überschritten sei.

Nicht alle Baufachleute scheinen zu wissen, dass bei allen Arbeiten an PCB-haltiger Bausubstanz die Berufsgenossenschaftlichen Regeln (BGR) 128 und, seit 2010, die Vorschriften der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 524¹⁰⁴ zu beachten sind.

4.3.3 ... bei PCB-Sanierungsunternehmen

Bei Arbeiten in Bereichen, in denen PCB oder andere Gefahrstoffe vorhanden sind, sind die Vorschriften der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 524 „Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen“ zu beachten. Der Auftraggeber muss das mögliche Gefährdungspotenzial beschreiben. Vor Beginn der Arbeiten muss von einem Sach- und Fachkundigen nach TRGS 524 / BGR 128 ein Arbeits- und Sicherheitsplan erstellt werden. Dieser muss der Ausschreibung beigefügt werden. Die besonderen Sicherheitsmaßnahmen sind als besondere Leistungen aufzuführen. Auf der Baustelle sind die Sicherheitsmaßnahmen umzusetzen, die Arbeiter müssen unterwiesen und die Arbeiten müssen koordiniert und durch qualifizierte Personen überwacht werden. Als fachkundig gilt, wer über eine entsprechende Berufsausbildung oder Berufserfahrung verfügt oder wer an den für die jeweilige Aufgabe spezifischen Fortbildungsmaßnahmen teilgenommen hat.

¹⁰³ <http://www.bundesverfassungsgericht.de/pressemitteilungen/bvg14-080.html>

¹⁰⁴ In der Neufassung der TRGS 524 von 2010 wurden die Bestimmungen der "BGR 128 – Kontaminierte Bereiche" mit denen der bis dato gültigen TRGS 524 zusammengeführt.

Viele der spezialisierten Schadstoff-Sanierungsfirmen und -Sanierungsfachleute, die regelmäßig PCB-Sanierungen durchführen, wissen gut Bescheid über Regeln und Richtlinien, über geeignete Schutzkleidung, Arbeitsverfahren und -techniken. Erfahrungen mit PCB-Sanierungen aus der Schweiz zeigen jedoch, dass *„markante Unterschiede bezüglich der Arbeitspraktiken und der Ausführungsqualität festzustellen sind“*. Dort fiel bei Baustellenkontrollen auf, dass Richtlinien und Arbeitshilfen zwar bekannt sind, *„die Umsetzung dann aber oftmals nicht oder nur ungenügend erfolgt“* (Wagner 2005). Ähnliche Beobachtungen machte die Berufsgenossenschaft für Bauwirtschaft (BG BAU) auf deutschen Baustellen, auf denen mit Gefahrstoffen umgegangen wird: *„Leider zeigen unsere Erfahrungen dass trotz detaillierter Vorgaben und Hilfestellungen der BGR 128 und TRGS 524 und trotz der Anforderungen dieser Regeln an die zur Bearbeitung des Arbeits- und Sicherheitsplanes notwendige Sach- bzw. Fachkunde des Erstellers im Detail immer wieder gravierende Mängel festzustellen sind“* (Feige-Munzig 2013). Mängel wurden u. a. festgestellt bei der historischen Erkundung, der Festlegung und Dokumentation von Analysen, der Gefährdungsbeurteilung, der Festlegung von Schutzmaßnahmen und der messtechnischen Überwachung (Feige-Munzig 2013).

Die Erfahrungen der BG BAU zeigen auch, *„dass manchem Auftraggeber jegliches Verständnis zu Sinn und Zweck eines Arbeits- und Sicherheitsplans fehlt und auch dafür, dass er als Planungsinstrument zu seinem Vorteil genutzt werden könnte“* (Feige-Munzig 2013).

4.3.4 ... bei anderen Abbruch- und Sanierungsunternehmen

Ein evtl. noch größeres Problem als die Mängel bei der Umsetzung der Vorschriften der TRGS 524, stellt die Tatsache dar, dass bei Bauarbeiten die PCB-Belastung des Materials oft gar nicht erkannt wird. Köppl et al. berichteten 1996: *„Ein großes Problem ist die bisherige Abfallverbringung des PCB-haltigen Fugematerials im privaten Wohnungsbau nach durchgeführten Abdichtungsreparaturen. Bisher wurden solche Fugendichtungsmassen aus Unkenntnis mit dem Hausmüll entsorgt und entweder auf einer Hausmülldeponie abgelagert oder mit dem Hausmüll zusammen verbrannt. Dieser Schadstoffeintrag wird bisher nicht ausreichend untersucht“*. Dass dieses Problem bis heute besteht, das zeigen die in Kapitel 3 beschriebenen Fallbeispiele und auch weitere Fälle, die hier nicht beschrieben wurden.

Eigentümer und Verwalter von Gebäuden, in denen PCB-haltige Materialien verbaut sind, haben meist keine Kenntnis davon. Werden Bauarbeiten in Auftrag gegeben, hat der Auftraggeber jedoch nach den Vorschriften der TRGS 524 die Pflicht zu ermitteln, ob Gefahrstoffe vorhanden sein können. Liegt keine Ermittlung vor, hat die beauftragte Firma beim Auftraggeber Informationen einzuholen, ob bei den durchzuführenden Arbeiten mit Gefahrstoffen zu rechnen ist.

Bau- und Abbruchabfälle sind der mengenmäßig bedeutendste Abfallstrom in Deutschland (LfU 2014). Abfälle aus Beton, Ziegel, Fliesen, Keramik und Erdaushub zählen zu den mineralischen Abfällen, die nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG 2012)¹⁰⁵ stofflich zu verwerten sind. Dabei müssen Boden- und Gewässerschutz beachtet werden. Für Recyclingbaustoffe und nicht aufbereiteten Bauschutt sind Grenzwerte einzuhalten, die im Bereich 1 mg PCB/kg¹⁰⁶ und

¹⁰⁵ zuvor: Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG 1996)

¹⁰⁶ Die Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), ein Arbeitsgremium der deutschen Umweltministerkonferenz, unterscheidet beim Einbau mineralischer Abfälle nach Einbauklassen und Zuordnungswerten. Die Einordnung und Verwendung von Bauschutt wird in den Bundesländern uneinheitlich geregelt. Nach Auskunft der LAGA

damit deutlich unter dem Grenzwert der PCB-Abfallverordnung von 50 mg PCB/kg liegen. Kontaminierte Bauabfälle zu entsorgen, ist für Unternehmen teuer. Es liegt somit im Eigeninteresse von Abbruch- und Sanierungsunternehmen, vor (Rück-)Baumaßnahmen eine Schadstoff-erkundung durchführen zu lassen. Nur wenn PCB-belastete Baustoffe vor dem Abbruch oder beim Ausbau von Bauteilen entfernt werden, wie es die PCB-Abfallverordnung (PCBAbfallV) vorsieht, können die Grenzwerte für Recyclingbaustoffe eingehalten werden. PCB-haltige Bauteile werden vor Beginn von Baumaßnahmen häufig nicht identifiziert: dies wurde in den Abschnitten 3.1.1, 3.2.4 und 3.3 dokumentiert, von Köppl et al. (1996) berichtet und dies wurde, von einem der Autoren dieses Berichts, auf weiteren Baustellen beobachtet. Das hat zur Folge, dass häufig mineralische Abfälle mit PCB kontaminiert werden. Dies müsste eigentlich zur Zurückweisung von Recyclingmaterial und somit zu hohen Entsorgungskosten führen und es solle schon aus wirtschaftlichen Gründen geboten sein, vor Ausbau oder Abbruch von Bauteilen zu ermitteln, ob PCB vorhanden sind.

4.3.5 ... bei Gutachtern und Ratgebern

Viele Gutachter orientieren sich allein an der PCB-Richtlinie und halten oft nur die PCB-Raumluftkonzentration für maßgeblich. PCB-haltige Materialien sind für sie üblicherweise nur dann relevant, wenn sie zu erhöhten Raumluftkonzentrationen führen.

So sollte nach der PCB-Sanierung eines Schulgebäudes entschieden werden, ob sekundär belastete Möbel, Bücher und Wandtafeln ersetzt werden sollten (Verbandsgemeinderat Hermeskeil 2009). Das Mobiliar überschritt z. T. den Grenzwert der PCB-Abfallverordnung von 50 mg PCB/kg und sollte im Zuge der Sanierung aussortiert und als gefährlicher Abfall entsorgt werden. Der hinzugezogene Gutachter erklärte, die sich die Bezeichnung „gefährlicher Abfall“ aus dem Abfallrecht ableite und keine wissenschaftliche Bezeichnung für mit PCB-belastete Materialien sei. *„Entscheidend für die Bewertung von belasteten Materialien ist deshalb die Auswirkung auf die umgebende Raumluft. Die in der Literatur zu findenden maßgebenden Grenzwerte liegen bei rund 500 mg/kg, also weit über dem hier festgelegten Wert von 50 mg/kg“*¹⁰⁷ (Verbandsgemeinderat Hermeskeil 2009). Die Äußerungen des Gutachters zeigen beispielhaft den Spagat, den der Gutachter zwischen PCB-Richtlinie einerseits und PCB-Abfallverordnung andererseits versuchen muss. Nach Auffassung des Gutachters ist der Wert von 50 mg PCB/kg in Bezug auf die Diskussion um die Belastung des Mobiliars ein Wert, der jederzeit korrigiert werden könne. Andererseits sollte nach seiner Ansicht Mobiliar, das über 50 mg/kg liegt, sofort ausgetauscht werden. Die Entsorgung des restlichen Mobiliars sei *„nicht dringend geboten“*, aber sinnvoll.

Bei PCB-Sanierungen bewerten Gutachter die Raumluftkonzentration und diejenigen Materialien, die eine Überschreitung der Raumluftgrenzwerte verursachen. Sie halten es deshalb meist nicht für wichtig, alle PCB-haltigen Materialien zu identifizieren. Bei der Sanierung des in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Gebäudes wurden die Wilhelmi-Deckenplatten und die PCB-

(2012) erarbeitet das Bundesumweltministerium (BMU) zurzeit den Entwurf einer Verordnung, mit der die Rechtssicherheit und der einheitliche Vollzug in den Ländern bei der Bewertung der Schadlosigkeit der Verwertung von mineralischen Abfällen verbessert werden sollen. Die bisher geltenden LAGA-Mitteilungen 20 wurden deshalb nur noch zum Teil überarbeitet und es ist strittig, ob weiterhin alle Teile beachtet werden müssen (LAGA 2012).

¹⁰⁷ Die PCB-Richtlinie gibt an, dass bei Material-Konzentrationen von weniger als 0,1% (1.000 mg PCB/kg) kein Einfluss auf die Raumluftkonzentration zu erwarten ist. Andere Literatur mit „maßgebenden Grenzwerten“ liegt uns, den Autoren dieser Studie, nicht vor.

haltige Fugenmassen an den Innenwänden entfernt, die die Hauptemittenten von PCB waren. Dass bei der früheren Beprobung noch weitere, PCB-haltige Materialien identifiziert worden waren, und dass bisher nicht identifizierte Fugenmassen im Außenbereich vorhanden waren, das war dem Gutachter entgangen. Er schrieb in seinem Gutachten, alle Primärquellen seien entfernt worden (Zöltzer 2007). Dies kann zur Folge haben, dass bei zukünftigen Bauarbeiten PCB-haltige Materialien nicht erkannt werden, dass PCB bei Bauarbeiten freigesetzt werden und zur Gefährdung von Arbeitern, von Gebäudenutzern, Passanten und der Umwelt führen.

Zwei weitere Beispiele aus dem in Kapitel 3 gezeigten Stadtviertel zeigen, dass eine allein auf die Raumlufkonzentration bezogene Risikowahrnehmung dazu führen kann, dass die Gefahr, die von PCB-haltigen Materialien ausgeht, nicht beachtet wird. Ein Gebäude von Anfang der 1970er Jahre sollte energetisch saniert werden, der Architekt wusste um die PCB-Problematik und zog einen Gutachter hinzu, der bereits viele Gebäude anhand der Raumlufkonzentration bewertet hatte. Nach Aussage des Architekten fand der Gutachter keine PCB-haltigen Fugenmassen. Schmale PCB-haltige Fugenmassen befanden sich jedoch außen an den auszubauenden Fenstern. Diese Außenfugen hätten nicht zu einer Überschreitung des Vorsorgewertes der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) geführt und wurden vermutlich deshalb vom Gutachter übersehen. Der im Zuge der Sanierung des Gebäudes geplante Austausch der Fenster hätte jedoch zu einer Exposition von Arbeitern und Umwelt geführt. An einem anderen Gebäude sah ein Gutachter Fugenmassen mit einer PCB-Konzentration von knapp unter 1% als unbedenklich an. (Fugenmassen mit PCB-Gehalt unter 1% sind laut PCB-Richtlinie keine Primärquellen, sondern verarbeitungsbedingte Verunreinigungen).

Die PCB-Richtlinie Nordrhein-Westfalens (1996) ist in der Bewertung des PCB-Vorkommens in Gebäuden und bei den Vorschriften zur PCB-Sanierungen deutlich strenger als die PCB-Richtlinien der anderen Bundesländer. Der Ratgeber des Landes Nordrhein-Westfalen zu „PCB in Gebäuden - Nutzerleitfaden“ (Landesinstitut für Bauwesen des Landes NRW 2003) ist einerseits hilfreich. Er zeigt Beispiele von offenen PCB-Anwendungen (vor allem Fugendichtungsmassen) in Gebäuden. Andererseits zeigt der Ratgeber anhand eines Fotos, wie in „Verdachts- und Sanierungsfällen“ Fugenmassen zu entfernen seien. Das Bild zeigt einen Arbeiter, der ohne Schutzanzug und Atemschutz PCB-haltige oder möglicherweise PCB-haltige Fugenmassen herausschneidet (Abbildung A1 - 26 links). Die in der Abbildung gezeigte Vorgehensweise entspricht nicht den Vorgaben der Gefahrstoffverordnung und der BGR 128 / TRGS 524. Auf der Fachtagung „Schadstoffe in Gebäuden“ des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz informierte der PCB-Experte Zwiener über PCB-belastete Gebäude und ihre Sanierung (LfU 2005b, S. 82 ff). Abbildung A1 - 26 rechts zeigt zum Vergleich eines seiner Bilder zum fachgerechten Entfernen von PCB-haltigen Fugenmassen: Die PCB-haltigen Stäube werden an der Entstehungsstelle möglichst vollständig abgesaugt, wie es die Gefahrstoffverordnung vorschreibt (GefStoffV 2010, Anhang I 2.3 (5)). Die Arbeiter tragen Schutzanzüge und Atemschutz.



Fotos: Landesinstitut für Bauwesen des Landes NRW (2003), LfU (2005b, S. 82)

Abbildung A1 - 26: Entfernen PCB-haltiger Fugenmassen. Links: Herausschneiden einer potenziell PCB-haltigen Fuge ohne ausreichenden Personenschutz. Rechts: Fachgerechter Ausbau von PCB-haltigen Fugenmassen unter paralleler Absaugung

4.3.6 ... bei den Behörden

Bei den Behörden sind für PCB-haltige Gebäude und Bauwerke in der Regel die unteren Verwaltungsbehörden, wie Landkreisverwaltungen, Landratsämter oder kreisfreie Städte zuständig. Dort ist zum einen das Verständnis des chemischen Verhaltens und der hohen Umweltrelevanz von PCB oft begrenzt und zum anderen hält man sich dort an die bekannte Rechtslage, nämlich an die „Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden“, d.h. an die PCB-Richtlinie des jeweiligen Bundeslandes (siehe Abschnitt 4.2). Auf der unteren Verwaltungsebene besteht in der Regel wenig Spielraum, von gängigen Vorgehensweisen abzuweichen oder diese mit technisch-wissenschaftlichen Überlegungen in Frage zu stellen. Vor diesem Hintergrund kann eine Änderung der Vollzugspraxis unserer Auffassung nach nur durch Änderung der Regelungen "von oben" erreicht werden.

Auch Unternehmen, die Schadstoffe sanieren, befinden sich in einer Wettbewerbssituation und sie stehen unter Kostendruck. Um die Einhaltung von Umweltgesetzen und Arbeitsvorschriften zu gewährleisten, sind eindeutige Regelungen und wirkungsvolle Kontrollen durch die Behörden dringend notwendig.

4.4 Schwierigkeit offene Anwendungen zu sanieren

Neben den oben angeführten Gründen, warum mit offenen PCB-Anwendungen nicht adäquat umgegangen wird, gibt es noch weitere Gründe, die dazu führen, dass der Umgang mit

offenen PCB-Quellen oft nicht mit der eigentlich nötigen Konsequenz und Sorgfalt durchgeführt wird. Diese sollen hier nur kurz erwähnt aber nicht im Detail diskutiert werden.

4.4.1 Kosten von Sanierungen

Die bauliche Instandsetzung oder der Rückbau eines Gebäudes ist bei Beachtung der Bauschadstoffproblematik (PCB, Asbest, Holz- und Flammenschutzmittel, KMF, etc.) teurer als ohne Berücksichtigung möglicher Belastungen. Da die Finanzen meist der dominante Entscheidungsfaktor sind, wird in den Fällen in denen man auf die Zusatzkosten verzichten kann, darauf gar nicht eingegangen. Die Bewertung anhand der PCB-Richtlinie der ARGEBAU, durch die die meisten Gebäude als „PCB-frei“ definiert werden, obwohl PCB-haltige Baumaterialien verwendet wurden, dient als willkommenes „Hilfsmittel“. Weiterhin schreibt diese Richtlinie nicht vor, dass bei PCB-Sanierungen PCB-haltige Materialien auch entfernt werden müssen. Das Beschichten von PCB-haltigen Materialien wird als mögliche Sanierungsvariante angesehen (ARGEBAU 1994)¹⁰⁸.

Auch der Gesetzgeber scheint auch heute noch monetäre Probleme bei PCB im Baubereich zu sehen. Bis heute weist die PCB-Abfallverordnung auf die „wirtschaftliche Zumutbarkeit“ speziell für die Abfälle aus dem Baubereich hin: „(3) Zur Gewährleistung einer ordnungsgemäßen und schadlosen Verwertung sowie zur gemeinwohlverträglichen Abfallbeseitigung ist beim Entstehen von Abfällen, die bei Bautätigkeiten anfallen, bereits vor einer Sortierung sicherzustellen, dass die Fraktionen, die Stoffe nach § 1 Abs. 2 Nr. 1 oder Zubereitungen nach § 1 Abs. 2 Nr. 2 enthalten, zu entfernen, getrennt zu halten und getrennt zu beseitigen sind, **soweit dies technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar ist.**“ (PCBAbfallV 2000)

Dies sollte von Behördenseite dringend überprüft werden. Dabei muss in die Berechnung von Sanierungskosten zwingend auch die Problematik der künftigen Folgekosten durch Sekundärkontamination von Innenräumen inklusive Mobiliar, Sekundärkontaminationen von Dämmmaterialien und die Gesundheitsgefährdung von Gebäudenutzern (z. B. Krebsrisiko) und die Kosten respektive Existenzrisiken von Landwirten bei Überschreitungen der Höchstwerte im Fleisch von Nutztieren und in Eiern eingehen. Es ist zu berücksichtigen, dass auch bei einem Rückbau am Ende der Nutzungsphase PCB und andere Schadstoffe regelkonform entfernt und gesetzeskonform entsorgt werden müssen. Bei der aktuellen Sanierung einer Turnhalle mit einem Bauvolumen von 3 Millionen Euro lagen die Sanierungsangebote für die PCB-haltigen Außenfugen bei lediglich 8.000 bis 12.000 Euro. Wäre die PCB-haltige Dichtmasse in den Außenfugen nicht entfernt worden, so wäre die bei der Sanierung über den Fugen angebrachte mineralische Dämmung mit der Zeit ebenfalls kontaminiert worden. Bei einer, in vielleicht weiteren 40 Jahren, wieder notwendigen Instandhaltungsmaßnahme, wäre dann das zu entsorgende Dämmmaterial über dem Grenzwert von 1 mg PCB/kg für mineralische Abfälle gelegen und wahrscheinlich sogar über den 50 mg PCB/kg der POP-Verordnung (Varbelow 2014). Die zukünftigen Entsorgungskosten wären dann bedeutend höher als die heutigen Sanierungskosten.

Das zu wählende Sanierungsverfahren hängt letztlich stark von den Instandsetzungszielen und einer allfälligen energetischen Sanierung ab. Im Falle einer Dämmung der Gebäudehülle nach Energiestandard kommt einer nachhaltigen Sanierung der mit PCB belasteten Fugenmassen

¹⁰⁸ Abschnitt 4.1 der PCB-Richtlinie der ARGEBAU: „Eine Sanierung PCB-belasteter Gebäude hat zum Ziel, die Raumluftbelastung durch PCB-haltige Produkte dauerhaft zu senken. Dies kann z. B. durch Entfernen, Abtrennen oder Beschichten PCB-haltiger Produkte geschehen“

noch größere Bedeutung zu. Dies betrifft z. B. die Verhinderung einer Diffusion aus sekundär belasteten Quellen in den Innenbereich der Gebäude oder in das Dämmmaterial. Im Sinne einer nachhaltigen Lösung ist eine Rückdiffusion/Ausgasung aus den Fugenkanten in die neingebrachten Fugenmassen sowie eine Verschleppung in die Innenräume unbedingt zu vermeiden.

Ganz wichtig ist unserer Auffassung nach der Umstand, dass Schadstoffsanierungen mit wenigen Ausnahmen mit einer Instandsetzung oder einem Um-/Rückbau gekoppelt werden können. Damit ist ein großer Kostenanteil durch die bereits vorhandene Infrastruktur gedeckt. Es empfiehlt sich auch, nie ein Objekt auf einen bestimmten Schadstoff wie PCB oder Asbest alleine zu untersuchen, sondern ein vollständiges Screening durchzuführen. Die Ergebnisse des Screenings sind in den Planungsmaßnahmen zu berücksichtigen und geben somit der Bauherrschaft eine höhere Planungs- und Budgetsicherheit. Die Feststellung einer Schadstoffbelastung nach Baubeginn kann zu einem Baustopp und zu Nachträgen von Seiten der Bauunternehmen führen. Kosten für zusätzliche Leistungen fallen nach Baubeginn meist relevant höher aus als die Angebote in einer regulären Ausschreibung. Ergänzend sind auch die „Ohnehin-Kosten“ zu berücksichtigen. Im Falle einer Fugensanierung an bspw. spröden Altfugen, die somit ihren Zweck nicht mehr erfüllen, fallen unabhängig vom PCB-Gehalt Aufwendungen für das fachgerechte Herausschneiden und den Ersatz an. Bei einer PCB-Belastung sind dann lediglich die Mehrkosten für persönliche Schutzausrüstung, Abschottung des kontaminierten Arbeitsbereiches, die Oberflächenbehandlung der Fugenflanken und Kontrollmessungen separat zu erfassen. Selbst die Entsorgungskosten sind heute nur noch marginal unterschiedlich.

Spätestens bei Sanierung oder Abbruch ist sicherzustellen, dass diese PCB-Reservoirs sach- und fachgerecht entsorgt werden. Die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) geben dazu Handlungsanweisungen und die PCB/PCT-Abfallverordnung (PCBAbfallV 2000), die Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV 1993) und die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV 2010) bieten dazu die Rechtsgrundlage. Auch wenn eine geplante „Verschärfung“ der PCB/PCT-Abfallverordnung im Jahr 2000 nicht zu Stande kam (Deutscher Beton- und Bautechnikverein (2000)¹⁰⁹ ist die aktuelle Fassung geltendes Recht und somit bindend.

4.4.2 Praktische Schwierigkeit bei PCB-Sanierungen

Die Sanierungen von offenen PCB-Anwendungen stellen objektspezifisch gewisse Herausforderungen dar. Fugendichtungsmassen und noch stärker die Farbanstriche und Lacke sind zum Teil schwierig vom restlichen Material zu trennen. Bei den noch relativ leicht vom restlichen Bauschutt abzutrennenden Fugendichtungen sollte wegen der Sekundärkontamination zusätzlich noch mehrere Millimeter des Betons mit herausgeschnitten werden (Sundahl et al.

¹⁰⁹ Der Deutsche Beton- und Bautechnikverein informierte im Oktober 2000 seine Mitglieder über seine erfolgreiche Intervention zur Entschärfung der PCB/PCT-Abfallverordnung „Vorgenannte Rechtsverordnung wurde vom Bundesrat am 17. März 2000 beschlossen und trat am 30. Juni 2000 in Kraft. PCB kam im Baubereich in den 60er und 70er Jahren des 20. Jahrhunderts in nicht unerheblichem Umfang in Fugendichtungsmassen zum Einsatz. ... Der Unterausschuss des Bundesrates hatte auf eine deutliche Verschärfung der Verordnung gedrängt, die zu einem erheblichen Kostenanstieg bei Abriss und Rückbau entsprechender Bauwerke geführt hätte. In einer gemeinsamen Aktion des Hauptverbandes und der Mitgliedsverbände konnte durch Ansprache der Landesregierungen die Verschärfungen der PCB/PCT-Abfallverordnung im Bundesrat verhindert werden.“ (Rundschreiben Nr. 186 des Deutschen Beton- und Bautechnikverein vom Oktober 2000)

1999; Landesinstitut für Bauwesen des Landes NRW 2003). Geräte und Arbeitstechniken werden laufend weiterentwickelt.

Das Abfräsen oder Abtragen von PCB-Anstrichen stellt eine größere Herausforderung dar und ist mit Aufwand verbunden. Schon das Erkennen von PCB-haltigen Materialien bzw. der finanzielle Aufwand von PCB-Analysen stellt ein Hindernis dar. Probenahme für die technischen Produkte wie Farben und Lacke und Betonrecyclingmaterialien sind wenig standardisiert. Informationen zu Untersuchungsprogrammen zu PCB-Anstrichen an Strommasten oder in Freibädern in Deutschland stehen nur in begrenztem Umfang zur Verfügung. Dies ist auch ein Indikator, dass in Deutschland im Vergleich zu der Schweiz dieses Thema in der Praxis eine untergeordnete Rolle spielt. Somit kann dies in der Praxis bislang auch nur bedingt fachgerecht und nachhaltig umgesetzt werden. Eine Ausnahme dürften Sanierungen in industriellen Liegenschaften sein, wo bereits Erfahrung mit PCB-Farben und Lacken vorhanden sind (Varbelow 2014).

Die Untersuchungen und die Sanierung von Sekundärkontamination sind ebenfalls herausfordernd. Es gibt derzeit keine standardisierte Methode zur harmonisierten Probenahme und Analytik von Sekundärbelastungen, obwohl sekundär kontaminierte Gegenstände in hoch PCB-belasteten Gebäuden häufig den Grenzwert der PCB/PCT-Abfallverordnung von 50 mg PCB/kg überschreiten und damit als gefährlicher Abfall zu entsorgen sind.

4.4.3 Risikowahrnehmung

Ein wichtiger weiterer Faktor ist die Risikowahrnehmung. PCB-Fugenmassen oder Farbanstriche werden üblicherweise nicht als potenzielles Gesundheits- und Umweltrisiko wahrgenommen, da außer dem hochproblematischen gesundheitlichen Langzeitrisiko zunächst subjektiv keine ersichtliche akute Gefahr von einer Fugendichtung oder einem Farbanstrich ausgeht. Dies entspricht auch der Erfahrung, die man im Alltag zunächst mit Fugendichtungen und Farbanstrichen macht.

Natürlicherweise ist die menschliche Risikowahrnehmung nicht auf Langzeitrisiken ausgerichtet. Dies ist ein komplexer Lernprozess. Um Risiken verstehbar oder erfahrbar zu machen, bedarf es der detaillierten Aufklärung. Dies wurde bei den offenen PCB-Anwendungen in den letzten 30 Jahren bei Behörden und Arbeitern nicht in dem nötigen Umfang gemacht.

4.4.4 Herausforderung der Risikokommunikation von PCB-Sanierungen

Es gibt heute aufgrund einer Vielzahl von durchgeführten PCB-Sanierungen an Kindergärten und Schulen Erfahrungen, wie mit dieser Problematik umgegangen werden kann. Praktische Beispiele von Schulsanierungen und einschließlich Umgang mit der Öffentlichkeit finden sich zum Beispiel im Nutzerleitfaden PCB in Gebäuden von Nordrhein-Westfalen (Landesinstitut für Bauwesen des Landes NRW 2003).

5 „Best Practice“ Umgang mit PCB-haltiger Gebäudesubstanz in anderen Ländern

5.1 Schweden

In Schweden wurde ein Inventar aller PCB-belasteten Gebäude erstellt. Hier muss seit 2007 jeder Eigentümer eines Gebäudes, das zwischen 1956 und 1973 errichtet oder renoviert wurde und das Fugenmassen oder eine Anti-Rutsch-Bodenbeschichtung hat, untersuchen lassen, ob

PCB-haltige Materialien vorhanden sind. Der Eigentümer hat der zuständigen Behörde das Ergebnis der Untersuchung und die geplanten Maßnahmen zu melden (Johansson 2009). Das Ecocycle Council, eine schwedische Organisation der Bauwirtschaft und von Immobilienbesitzern, erstellte eine Handlungsanweisung, wie bei der Probenahme vorgegangen werden sollte, um verlässliche Informationen zu erhalten, die Voraussetzung für eine erfolgreiche Sanierung sind (Johansson et al. 2003). Bereits 1998 hatte das Ecocycle Council eine Aktion gestartet, mit dem Ziel, alle Fugenmassen bis 2003 aus Gebäuden zu entfernen. Dabei sollten umweltgerechte Sanierungsverfahren angewandt und weiterentwickelt werden. Ähnliche Initiativen gab es in anderen nordischen Ländern (Selden et al. 2008).

5.2 Schweiz

Wie in Deutschland enthalten auch viele Schulen in der Schweiz PCB (BUWAL 2003). Die Beurteilung der Gefährdung für die Gebäudenutzer findet auch – wie in Deutschland – anhand der PCB-Raumluftkonzentration statt. Jedoch weist das Schweizer Bundesamt für Umwelt (BAFU) auf seiner Internetseite darauf hin, dass PCB-verdächtige Bauten rechtzeitig vor einer Sanierung auf PCB-haltige Fugenmassen und Farbanstriche untersucht werden müssen, dass ein Sanierungskonzept erstellt werden muss, dass spezielle Maßnahmen zum Schutz der Handwerker und der Umwelt nötig sind und dass PCB-haltige Beschichtungen von Fachleuten mit geeigneten Verfahren und Schutzmaßnahmen entfernt werden müssen (BAFU 2010).

Das Schweizer Bundesamt für Umwelt, bzw. das frühere Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), hat mehrere Ratgeber zu offenen PCB-Anwendungen erstellt.

- PCB-Emissionen beim Korrosionsschutz (BUWAL 2000a)
- Korrosionsschutz im Freien (BUWAL 2002)
- PCB-haltige Fugendichtungsmassen (BUWAL 2003)
- Umweltschutz bei Korrosionsschutzarbeiten (BUWAL 2004)

Die Schweizer Koordination der Bau- und Liegenschaftsorgane des Bundes (KBOB)¹¹⁰ veröffentlichte 2004 eine Empfehlung zu „PCB in Fugendichtungen“ (KBOB 2004).

Die Bau- und Umweltschutzdirektion des Kantons Basel-Landschaft gibt Informationen über „Die sachgemäße Entfernung und Entsorgung PCB-haltiger Fugendichtungsmassen und Anstriche: Werkzeuge, Verfahren, Schutzmaßnahmen“ (Kanton Basel-Landschaft 2004). Dieser Ratgeber beschreibt u. a. auch Werkzeuge und Arbeitsverfahren, die sich beim Entfernen PCB-haltiger Fugenmassen und Anstriche bewährt haben.

Nachdem in der Schweiz festgestellt wurde, dass die Becken in ca. 20% aller Freibädern mit einem PCB-haltigen Farbanstrich gestrichen worden waren, wurden alle Schweizer Kantone verpflichtet, ein Inventar der öffentlich zugänglichen Freibäder zu erstellen (Knechtenhofer 2009; Schweizer Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung 2013). Wenn die historische Verwendung von PCB in Fugenmassen oder Anstrichen nicht ausgeschlossen werden kann, muss die Bodenbelastung durch Analysen überprüft werden (Schweizer Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung 2013).

¹¹⁰ KBOB ist ein Verband der öffentlichen Bauherren der Schweiz, dem auch das Schweizer Bundesamt für Bauten und Logistik (BBL) angehört, welches die bundeseigenen Immobilien der Schweiz verwaltet.

5.3 USA

Die U.S.EPA informiert seit ein paar Jahren auf ihren Internetseiten über PCB in Fugenmassen (U.S.EPA 2014a) und über PCB-haltige Materialien (U.S.EPA 2014b). Die U.S.EPA nennt Ansprechpartner in den Bundesstaaten, an die sich U.S.-Bürger wenden können. Die Internetseiten führen zu einer Vielzahl an Informationen zu PCB.

In den USA wird die Gefährdung durch PCB in Gebäuden nicht über die Raumluftkonzentration beurteilt; das Vorhandensein PCB-haltiger Materialien gilt bereits als Gefahr.

In den USA darf Wasser mit mehr als 3.000 ng PCB/Liter¹¹¹ nicht ins Abwassersystem eingeleitet werden (U.S.EPA 2005).

Es gibt für Gebäudeeigentümer in den USA bisher keine Pflicht, auf PCB zu untersuchen. Betroffenen Personen ist es jedoch erlaubt, Proben zu nehmen. Z. B. dürfen Eltern Proben von Fugenmassen aus der Schule ihrer Kinder untersuchen lassen. Wird festgestellt, dass das untersuchte Material mehr als 50 mg PCB/kg enthält, so gilt es als unerlaubte Verwendung von PCB („unauthorized use“) und muss nach dem „Toxic Substances Control Act (TSCA)“ aus dem Gebäude entfernt werden (Herrick 2010). Die Öffentlichkeit muss somit nicht nur informiert werden, sondern hat auch bei der Prävention von Freisetzungen in die Umwelt eine aktive Rolle zu spielen¹¹².

6 Maßnahmen, die den fachgerechten Umgang mit PCB in Baumaterialien sicherstellen und den Schutz der Umwelt gewährleisten können

6.1 Informationen

6.1.1 Information der Öffentlichkeit über die Gefährdung durch PCB

In der „Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle“ (2001/C 322/02) schreibt die Europäische Kommission, dass die Öffentlichkeit informiert werden muss, auch *„um die Öffentlichkeit für die mit der Exposition gegenüber diesen Verbindungen verbundenen Risiken zu sensibilisieren und um ihr bewusst zu machen, welche Rolle sie zu spielen hat, um eine weitere Kontamination der Umwelt zu verhindern. Es ist auch wichtig, die „Selbstidentifizierung“ von Risikogruppen zu ermöglichen“*. *„Die Öffentlichkeit muss nicht nur informiert werden, sondern hat auch bei der Prävention von Freisetzungen in die Umwelt eine aktive Rolle zu spielen“* (Europäische Kommission 2001).

Dies sollte auch und ganz besonders im Hinblick auf das Vorkommen von PCB in Baumaterialien gelten. Die Bevölkerung muss darüber informiert werden, dass PCB-Quellen auch heute noch vorhanden sind und dass sie gerade dort zu finden sind, wo Menschen wohnen, arbeiten oder sich in ihrer Freizeit aufhalten. Insbesondere Eigentümer von Gebäuden und Bauten müssen darauf hingewiesen werden, dass bei Bauarbeiten an PCB-haltigen Materialien, große

¹¹¹ Auch in Deutschland sollte ein Höchstgehalt festgelegt werden, welcher niedriger sein sollte als der jetzige U.S. Standard.

¹¹² Wer in Schulen oder Universitäten in Deutschland Proben von PCB-verdächtigen Baumaterialien nimmt, sieht sich evtl. mit dem Vorwurf des Hausfriedensbruchs und der Sachbeschädigung konfrontiert. So erging es den Autoren dieser Studie:

Mengen PCB freigesetzt werden können und dass dies für Menschen und Umwelt eine Gefahr darstellt. Eigentümer müssen Informationen darüber bekommen, wie PCB-haltige Materialien festgestellt werden können, dass nur Fachfirmen sie entfernen dürfen und dass PCB-haltiger Abfall als gefährlicher Abfall zu beseitigen ist. Um sich selbst und auch um die Umwelt schützen zu können, sollte die Bevölkerung in die Lage versetzt werden, mögliche offene Anwendungen von PCB zu erkennen. Schon kleinere Eingriffe in PCB-haltige Materialien, wie das Anbohren von PCB-haltigen Fugenmassen oder Farbanstrichen oder wenn Kinder an Fugenmassen spielen, können für die betreffende Person zu einer hohen Aufnahme von PCB führen. Nur wer sich der Gefahr bewusst ist, kann sich und seine Familie schützen. Nur wer weiß, dass bei Arbeiten an PCB-haltigen Materialien strenge Schutzvorkehrungen eingehalten werden müssen, kann intervenieren, wenn z. B. während Bauarbeiten PCB in die Umwelt freigesetzt werden.

Die EU-Verordnung über persistente Schadstoffe (EG-POPs-Verordnung; Europäische Kommission 2004) weist darauf hin, dass der Öffentlichkeit die Gefahren häufig nicht bewusst sind *„die persistente organische Schadstoffe für die Gesundheit heutiger und künftiger Generationen sowie für die Umwelt ... schaffen; deshalb bedarf es umfassender Informationen, um den Vorsichtsgrad zu erhöhen und Unterstützung für Beschränkungen und Verbote zu gewinnen. Gemäß dem [Stockholmer] Übereinkommen sollten Programme zur Bewusstseinsbildung für die Öffentlichkeit in Bezug auf diese Stoffe, besonders für die gefährdetsten Bevölkerungsgruppen, sowie die Ausbildung von Arbeitnehmern, Wissenschaftlern, Lehrkräften sowie Fach- und Führungskräften gefördert bzw. erleichtert werden.“* (Europäische Kommission 2004)

Über das Vorkommen von PCB in Nahrungsmitteln und in der Umwelt informieren die Umweltbehörden des Bundes und der Länder auf Internetseiten und in Broschüren (z. B. BMU 2013). Wünschenswert wäre eine Ergänzung um Daten und konkrete Beispiele zum Vorkommen von PCB in offenen Anwendungen und Informationen über die besonderen Risiken, die von offenen PCB-Anwendungen ausgehen können.

6.1.2 Informationen über konkrete Verwendungsbeispiele

PCB wurden offen in verschiedensten Materialien und Anwendungen verwendet (Abschnitt 2.5). Von allen offenen PCB-Anwendungen gehen Gefahren aus, sei es durch ihre kontinuierliche Emission in die Luft, durch die Kontaminierung angrenzender Materialien mit PCB und, in ganz besonderem Maße, wenn aus Unkenntnis PCB-haltige Materialien bearbeitet, nicht ordnungsgemäß entsorgt oder recycelt werden. Die Bevölkerung muss darüber informiert werden, wo mit PCB-haltigen Materialien gerechnet werden muss und wie Gebäude und Materialien aussehen, die PCB enthalten können. Sie sollte in die Lage versetzt werden, PCB-verdächtige Materialien im eigenen Wohnumfeld oder in Schule, am Arbeitsplatz oder in Freizeiteinrichtungen zu erkennen. Es sollte eine Dokumentation zu PCB in offenen Anwendungen erstellt werden, die die verschiedenen Verwendungsarten und Verwendungsbereiche von PCB mit Text und Fotos umfassend beschreibt und die Verwendungsarten nach Häufigkeit des Vorkommens gliedert. Fotos mit Verwendungsbeispielen von PCB-haltigen Fugenmassen enthält z. B. der Nutzerleitfaden „PCB in Gebäuden“ des Landes Nordrhein-Westfalen (Landesinstitut für Bauwesen des Landes NRW 2003).

Aber auch in geschlossenen PCB-Anwendungen finden sich immer noch diese Stoffe. In alten elektrischen Geräten wie z. B. Leuchtstofflampen sind z. T. auch heute noch PCB-haltige Kondensatoren vorhanden. Diese Kondensatoren geben bei Erhitzen PCB ab und können, mit zunehmender Alterung, tropfen oder anfangen zu brennen (Guo 2011, Seite (v)).

6.1.3 Informationen/Ansprechpartner für betroffene Bürger

- Eigentümer von Gebäuden mit PCB-haltiger Bausubstanz

Spätestens vor geplanten Bauarbeiten müssen sich betroffene Gebäudeeigentümer mit PCB auseinandersetzen. Sie brauchen einen Ansprechpartner, der sie über die richtige Vorgehensweise berät und sie über ihre Pflichten informiert. Der Bauherr muss darauf hingewiesen werden, dass, gemäß der Technischen Regel für Gefahrstoffe „Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen“ (TRGS 524), PCB nur von Fachfirmen entfernt werden dürfen. Die Firmen müssen im Umgang mit dem Gefahrstoff PCB vertraut sein und müssen über geschultes Personal und geeignete Geräte verfügen. Die Vorschriften der TRGS 524 gelten auch für Arbeiten an Brücken, Masten und sonstigen Bauten, die PCB enthalten. Der Umgang mit PCB-haltigen Materialien sollte von den Behörden überwacht werden, einschließlich PCB-Freisetzung in Luft, Wasser und Boden und fachgerechter Entsorgung von PCB-haltigen Abfällen als gefährlicher Abfall.

- Betroffene Bürger

Die Öffentlichkeit sollte über das Vorkommen von PCB informiert werden (siehe auch Abschnitt 6.1.1). Auch Fachinformationen sollten für sie zugänglich sein. Zusätzlich werden Ansprechpartner gebraucht, die bei konkreten Problemen weiterhelfen können. Häufiger wird mit PCB-haltigen Materialien nicht fachgerecht umgegangen (Kapitel 3). Für die Bevölkerung muss eine niederschwellige Möglichkeit geschaffen werden, solche Vorkommnisse bei hierfür kompetenten Stellen zu melden und eine Kontrolle zu veranlassen.

Für die Überwachung der Einhaltung von Umweltweltschutzgesetzen wie Immissionsschutz, Abfallrecht, Boden- und Gewässerschutz, aber auch für das Baurecht sind in der Regel die Landkreise zuständig. Soll die Freisetzung von PCB aus Gebäuden verhindert werden, so müssen hier Stellen geschaffen werden, die einerseits über das Vorkommen von PCB in Gebäuden informieren und zum Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz beraten und andererseits die Einhaltung der Gesetze (PCB-Abfallverordnung, Bundesbodenschutzgesetz, PCB-Freisetzung in die Luft, etc.) und möglichst auch der Vorschriften des Arbeitsschutzes und der Gefahrstoffverordnung kontrollieren. Hierfür sollten bundeseinheitliche Leitlinien entwickelt werden, die von den Umweltämtern der Landkreise dann umgesetzt werden.

Ein Ziel sollte sein, dass die Behörden ein Kataster über alle Gebäude mit PCB-haltiger Bausubstanz und über Gebäude mit PCB-Verdacht entwickeln und führen.

6.2 Schulungen und Ausbildung

Verbände der Bauwirtschaft und private Firmen bieten Schulungen und Lehrgänge an, die den fachgerechten Umgang (nach BGR 128 und TRGS 524) mit PCB-haltiger Bausubstanz vermitteln.

Doch an anderer Stelle versäumen es diese Verbände darauf hinzuweisen, dass, bei allen Arbeiten in Gebäuden mit PCB-haltiger Bausubstanz, die Technischen Regeln für Gefahrstoffe und Gesetze, wie z. B. die PCB-Abfallverordnung, beachtet werden müssen:

Verbände der Bauwirtschaft verweisen beim Umgang mit PCB-haltigen Materialien oft nur auf die PCB-Richtlinie der ARGEBAU. In einer Stellungnahme zur PCB-Belastung öffentlicher Gebäude vertrat die Architektenkammer Nordrhein-Westfalen noch 2013 die Ansicht, dass das Problem von PCB in Gebäuden seit langem erkannt und weitgehend abgearbeitet sei (Architek-

tenkammer Nordrhein-Westfalen 2013). Sie ist der Meinung, dass die PCB-Richtlinie bis heute den Stand der Technik wiedergibt und betont, dass in der rechtlichen Situation keine Lücken zu erkennen sind. Die Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft informiert auf ihren Internetseiten einzelne Berufssparten (Gewerke) über den Umgang mit Schadstoffen und führt zu PCB allein die PCB-Richtlinie jeweils an zentraler Stelle auf (BG Bau 2014). Die PCB-Richtlinie reguliert jedoch die Raumluftkonzentration und verstellt den Blick auf PCB-haltigen Materialien sowie auf die Gesetze und Regelwerke, die im Umgang mit diesen Materialien anzuwenden sind. Zu den Regeln, die im Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz einzuhalten sind, zählt auch, wie bereits erläutert, die Berufsgenossenschaftliche Regel 128 „Kontaminierte Bereiche“ (BGR 128), die von der Berufsgenossenschaft selbst herausgegeben wurde, die jedoch hier bei der Information für Handwerker zum Gefahrstoff PCB nicht erwähnt wird (BG Bau 2014).

(Berufs-)Verbände des Bereichs Bauwirtschaft/Baubegutachtung sollten ihre Informationen zu PCB überprüfen. Firmen und Arbeiter, die sich über PCB bei ihren Verbänden informieren wollen, sollten Informationen und Anleitungen erhalten, die auf dem aktuellen Stand sind, die konkrete Verwendungsbeispiele zeigen und die auf diejenigen Gesetze und Regeln hinweisen, die von den Handwerksbetrieben im konkreten Fall zu beachten sind. Die Berufsverbände sollten insbesondere darauf hinweisen, dass der Ausbau PCB-haltiger Materialien nicht „nebenbei“ durch Handwerksbetriebe erfolgen darf.

6.2.1 Schulung von Feuerwehrleuten – Brände an PCB-haltiger Bausubstanz

Bei Bränden in PCB-belasteten Gebäuden werden polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) gebildet. Dazu müssen die PCB-haltigen Materialien nicht selbst in Brand geraten, die Hitzewirkung reicht aus (Buser et al. 1978; Weber et al. 2007). Feuerwehrleute sollten über diese Gefährdung informiert werden. In Informationsmaterialien von einzelnen Ländern sind PCB und die Gefahren von hoher PCDF Belastung vor allem auch auf der kalten Brandstelle durch Adsorption im Ruß genannt (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2013). Ein Kataster, in dem alle PCB-belasteten Gebäude verzeichnet sind, könnte der Feuerwehr dabei helfen, rechtzeitig geeignete Schutzmaßnahmen zu treffen.

6.2.2 Schulung von Gutachtern, Bauingenieuren, Architekten

Erfahrungen an Baustellen (Kapitel 3) haben gezeigt, dass es zum Teil an Fachwissen mangelt. Hier sollte das Fachwissen bei Bauingenieuren und Architekten, z. B. über ihre Berufsverbände, durch Informationen über PCB-haltige Baumaterialien verbessert werden bzw. wie in der Schweiz Fachwissen zu PCB in offenen Anwendungen besser ausgearbeitet und online verfügbar sein. Sie müssen Handlungsanweisungen erhalten, wie in Verdachtsfällen vorzugehen ist, wie ein Gebäude systematisch auf PCB untersucht werden kann und wie Arbeiten an PCB-haltiger Bausubstanz koordiniert durchgeführt werden müssen. Insbesondere müssen sie dafür sensibilisiert werden, dass die Freisetzung von PCB in die Umwelt während Bauarbeiten durch geeignete Arbeitsverfahren verhindert oder zumindest minimiert werden muss und Lüften nicht als Lösung empfohlen wird.

Vor größeren Sanierungsmaßnahmen werden die Gebäude üblicherweise auf Schadstoffe, darunter PCB, untersucht. Zumindest ein Teil der Gutachter, Bauleiter und Architekten sehen, wie eingangs schon erwähnt, die „Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden“ (PCB-Richtlinie) manchmal jedoch als die hauptsächlich oder allein geltende Vorschrift für den Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz an. Der Blick auf andere Gesetze und Regeln, die bei Arbeiten an PCB-haltigen Materialien zu beachten sind, wird durch die PCB-Richtlinie behindert. Stehen Sanierungsarbeiten an, so besteht jedoch nach

BGR 128/TRGS 524 die Pflicht, zu erkunden ob Schadstoffe vorhanden sind. Vor Beginn der Arbeiten müssen alle PCB-haltigen Materialien identifiziert werden und ihr Gefährdungspotenzial muss bewertet werden. So kann der Schutz von Arbeitern und Umwelt und die ordnungsgemäße Entsorgung PCB-haltiger Abfälle gewährleistet werden. Gemäß PCB-Abfallverordnung müssen PCB-verdächtige Materialien wie PCB-haltige behandelt werden, solange der Besitzer nicht nachgewiesen hat, dass sie PCB-frei sind

Manche Gutachter und Berater beurteilen seit Jahren Gebäude auf der Grundlage der PCB-Richtlinie. Sie sehen PCB als „mindergiftig“ an und messen nur diejenigen PCB-Verwendungen Bedeutung bei, die zu erhöhten Raumlufkonzentrationen führen. Hier müssen Gutachter weitergebildet und für die Gefahren sensibilisiert werden, die von der Freisetzung von PCB in die Umwelt, insbesondere bei der Freisetzung während Bauarbeiten ausgehen. Die Gefährdungsabschätzung für die Nutzer PCB-belasteter Gebäude berücksichtigt bisher ausschließlich die PCB-Aufnahme über die Atmung. Aber auch die Exposition gegenüber PCB-belastetem Staub, kann trotz evtl. niedriger Raumlufkonzentration zu hoher PCB-Aufnahme führen (Obenland 1999).

6.2.3 Aus- und Fortbildung für betroffene Berufsgruppen

Die Berufsgenossenschaft für Bauwirtschaft gibt auf ihrer Internetseite, gegliedert nach Berufssparten, Hinweise auf den Umgang mit Gefahrstoffen (BG Bau 2014). Informationen zum Vorkommen von PCB wären für Handwerker und Bauarbeiter sehr sinnvoll. Denn sie wären dann evtl. in der Lage, PCB-haltige Materialien rechtzeitig zu erkennen, bevor sie aus Unkenntnis in Bauabfälle gelangen oder unter Freisetzung von PCB bearbeitet werden. Beim Gefahrstoff PCB verweist die BG BAU stets nur auf die PCB-Richtlinie der ARGEBAU. Diese PCB-Richtlinie gibt jedoch nur Anweisungen für PCB-Sanierungen, die aufgrund des Überschreitens des Gefahrenwertes durchgeführt werden müssen. „Einfache“ Handwerker und Bauarbeiter dürfen jedoch weder PCB-Sanierungen durchführen, noch in Bereichen arbeiten, in denen PCB vorhanden sind. Denn für solche „Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen“ dürfen nach TRGS 524 nur Firmen mit der entsprechenden Erfahrung und Fachkunde beauftragt werden.

Bei allen Abbruch-, Sanierungs-, Instandhaltungs- und Umbauarbeiten in Verbindung mit Tätigkeiten mit PCB-haltigen Bauprodukten (z. B. Fugenmassen, Anstriche) ist die Technische Regel für Gefahrstoffe „Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen“ (TRGS 524) einzuhalten, bzw. vor 2010 die Berufsgenossenschaftliche Regel 128 (BGR 128). Hierbei ist es unerheblich, aus welchem Anlass oder mit welchem Ziel die Arbeiten durchgeführt werden. Die meisten Instandhaltungs- und Baumaßnahmen an PCB-haltiger Bausubstanz finden heute ohne vorherige PCB-Erkundung statt, da das Ziel zum Beispiel die energetische Sanierung ist. Umso wichtiger ist es, Handwerksfirmen über PCB-Verwendungen zu informieren. Anhand von Bildmaterial und Beschreibungen sollten sie in die Lage versetzt werden, möglicherweise vorhandenes oder bei Arbeiten freigelegtes PCB-haltiges Material zu identifizieren. Nur wenn die PCB-Belastung rechtzeitig erkannt wird, kann die PCB-Freisetzung in die Umwelt, der Eintrag von PCB in Recyclingkreisläufe und die Gefährdung von Handwerkern, Gebäudenutzern und Passanten verhindert werden. Das PCB-haltige Material muss von einer Fachfirma unter Schutzvorkehrungen entfernt werden. Erst nach Ausbau des Gefahrstoffes und nach Reinigung des Arbeitsbereiches darf die Handwerksfirma weiterarbeiten.

Für folgende Handwerksberufe und Arbeiten sollte vordringlich Informationsmaterial, jeweils spezifisch für jede Berufsgruppe, zusammengestellt oder erarbeitet werden:

- Energetische Sanierung. Werden Gebäude mit PCB-haltigen Außenfugen gedämmt und werden die Fugenmassen zuvor nicht entfernt, so ist eine Sekundärkontamination der Dämmung zu erwarten, die im Laufe der Jahre immer weiter ansteigt. Eine Dämmung aus Mineralwolle kann, wenn sie das Abfallstadium erreicht, den Grenzwert von 1 mg PCB/kg überschreiten, der für das Recycling von mineralischen Abfällen gilt. In der Nähe der Fuge kann die PCB-Konzentration im Dämmmaterial höher sein als der Grenzwert für POP-Abfälle.
- Beton- und Fassadensanierer (Fugenmasse, PCB-haltige Farbanstriche)
- Fensterbauer (Fugenmasse)
- Lüftungstechniker (Sekundärbelastung in Abluftsystemen)
- Maler (Farbanstriche)
- Abbruch von Bauteilen (Beim kontrollierten Rückbau von größeren Gebäuden üblicherweise erfahrende Fachfirmen beauftragt, die die gesetzlichen Vorgaben kennen)
- Arbeiten an (möglicherweise PCB-haltigen) Korrosionsschutzanstrichen, wie Schneidbrennarbeiten oder bei Sandstrahlarbeiten.
- Arbeiten in Metallrecycling-Unternehmen (Korrosionsschutzfarben, aber auch PCB-haltige Kondensatoren), Holzrecycling-Unternehmen (Wilhelmi-Deckenplatten, PCB-haltige Holzlacke), Baustoffrecycling-Unternehmen (Fugenmasse, Farbanstriche, sekundär belastetes Material).

6.2.4 Informationen und Vorschriften über geeignete Arbeitsverfahren und Geräte bei PCB-Sanierungen

PCB-Sanierungsfirmen haben höchst unterschiedliche Vorstellungen darüber, welche Maßnahmen bei Sanierungen zum Schutz von Umwelt und Arbeitern zu treffen sind. Ebenso unterschiedlich sind die angewandten Sanierungsverfahren und die verwendeten Arbeitsgeräte.

In Schweden hat das Ecocycle Council, eine schwedische Organisation von Bauwirtschaft und Immobilienbesitzern, bereits 1998 eine PCB-Kampagne gestartet, bei der u. A. Arbeitsverfahren für eine umweltverträgliche Entfernung und Beseitigung PCB-haltiger Fugenmassen erprobt und weiterentwickelt werden sollen (Selden et al. 2008; Abschnitt 5.1).

Unterschiedliche PCB-Anwendungen bedingen unterschiedliche Arbeitsverfahren; eine Praxis-hilfe oder Richtlinie sollte über den aktuellen Stand der Technik informieren und Orientierung darüber geben, welche Techniken, Geräte und Schutzmaßnahmen für bestimmte Arbeiten geeignet oder ungeeignet sind. Dies sollte im Internet verfügbar sein. Für Sanierungsverfahren, Arbeitstechniken und Schutzmaßnahmen sollten Mindeststandards festgelegt und laufend dem aktuellen Stand der Technik und dem Stand des Wissens angepasst werden. Diese Mindeststandards sollten u. a. berücksichtigen, dass die Freisetzung von PCB in die Umwelt während der Bauarbeiten so gering wie möglich gehalten werden muss. Diese Mindestanforderungen sollten bundeseinheitlich gelten und die Einhaltung sollte überwacht werden. Der Schutz von Umwelt vor PCB hat hier Landesgrenzen überschreitende Relevanz (analog der Argumentation der Listung der PCB in der Stockholm Konvention) und sollte nicht durch die PCB-Richtlinien einzelner Bundesländer geregelt werden.

Eine gute Zusammenstellung gibt der Ratgeber über „Die sachgemäße Entfernung und Entsorgung PCB-haltiger Fugendichtungsmassen und Anstriche: Werkzeuge, Verfahren, Schutzmaßnahmen“ (Kanton Basel-Landschaft 2004) der Bau- und Umweltschutzdirektion des

Kantons Basel-Landschaft. Der Ratgeber des Landes Nordrhein-Westfalen zu „PCB in Gebäuden - Nutzerleitfaden“ (Landesinstitut für Bauwesen des Landes NRW 2003) enthält neben einigen Techniken auch eine Checkliste bei Verdachts- und Schadensfall von PCB-Belastung in Gebäuden.

Es sollte nicht mehr erlaubt sein, PCB-Sanierungen bei geöffnetem Fenster durchzuführen oder gar PCB-haltige Stäube mit einem Gebläse ins Freie zu transportieren. Es sollte verboten werden, offene PCB-Anwendungen bei PCB-Sanierungen zu beschichten, anstatt sie zu entfernen. Eine PCB-Sanierung muss zum Ziel haben, alle PCB-haltigen Materialien aus dem Gebäude so zu entfernen, dass es weitestgehend nicht wieder in die Umwelt gelangen kann. Entsprechend müsste die Entsorgung (Recyclingverbot) bundesweit geregelt werden.

6.3 Gesetze

6.3.1 Überprüfung des Anwendungsbereichs und der Risikoabschätzung der PCB-Richtlinie

Die Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCB-Richtlinie der ARGEBAU) wird häufig als die allein geltende Vorschrift beim Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz angesehen. Viele öffentliche Gebäude wurden auf PCB in der Raumluft untersucht. Die meisten der Gebäude, in denen der Gefahrenwert überschritten war, sind saniert. Dies führte dazu, dass in Fachkreisen die Meinung vorherrscht, dass ein Großteil der Belastungsfälle bekannt und abgearbeitet wurden (Architektenkammer Nordrhein-Westfalen 2013; Städte- und Gemeindebund NRW 2013).

- Wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt wurde, gelten viele Gebäude, die PCB-haltige Baumaterialien enthalten, nach PCB-Richtlinie als PCB-frei, weil sie den Vorsorgewert von (300 ng PCB/m³) unterschreiten (Gesundheitsamt Bremen 2003, S. 27). Aus Messungen in der Schweiz (Kohler et al. 2005) wurde abgeschätzt, dass etwa 70% der Gebäude, die PCB enthalten, den Vorsorgewert von 900 ng PCB/m³ unterschreiten, der bis 2010 in einigen Bundesländern galt (Abschnitt 4.2.2).
- Nur 5% der von Kohler et al. (2005) in der Schweiz untersuchten Gebäude, die PCB-haltige Fugenmassen enthielten, hatten Raumluftkonzentrationen von mehr als 3.000 ng PCB/m³. Geht man davon aus, dass die Art der PCB-Verwendung in Fugenmassen in Deutschland ähnlich war, wie bei den von Kohler et al. (2005) untersuchten Gebäuden in der Schweiz, so muss/musste nur ein geringer Teil der Gebäude in Deutschland (5% oder weniger, Abschnitt 4.2.2) wegen Überschreitung des Gefahrenwertes von 3.000 ng PCB/m³ nach PCB-Richtlinie saniert werden. Diese Gebäude können auch nach der „PCB-Sanierung“ noch PCB enthalten, z. B. in Außenfugen und unter Abschottungen oder Beschichtungen.
- In Gebäuden mit PCB-haltiger Bausubstanz, die den Vorsorgewert (300 ng PCB/m³) überschreiten, aber den Gefahrenwert (3.000 ng PCB/m³) unterschreiten, ist gemäß PCB-Richtlinie „die Quelle der Raumluftverunreinigung aufzuspüren und nach Möglichkeit unter Beachtung der Verhältnismäßigkeit zu beseitigen¹¹³“ oder es ist zumindest regelmäßig zu lüften. Bei diesen Gebäuden gerät die PCB-Belastung leicht in

¹¹³ Nach PCB-Richtlinie NRW sind die Quellen in diesem Fall „mittelfristig“ zu beseitigen. Der Begriff „mittelfristig“ wird jedoch nicht konkretisiert.

Vergessenheit. Falls PCB-saniert wird, dann müssen PCB-haltige Materialien nicht vollständig entfernt werden.

Tatsächlich werden also die wenigsten Gebäude, in denen PCB-haltige Materialien vorhanden sind, als PCB-belastet erkannt bzw. eingestuft. Der überwiegende Anteil PCB-enthaltender Gebäude wurde nicht saniert. Die Beurteilung der Bausubstanz mittels PCB-Richtlinie führt zu einer zusätzlichen Gefährdung: Es ist der Eindruck entstanden, es gebe keine Probleme mit PCB in den Gebäuden unterhalb des Vorsorgewerts (300 ng/m^3). Auch bei Gebäuden die zum Teil saniert wurden, wurde meist nur ein Teil der PCB entfernt oder gar nur durch andere Farben oder Tapeten abgedeckt. Diese Gebäude gelten als auf PCB untersucht und saniert obwohl in den meisten Fällen noch PCB in der Bausubstanz vorhanden sind.

Die Grenzwerte der PCB-Richtlinie wurden aus (inzwischen veralteten) toxikologischen Studien abgeleitet und hatten das Ziel, die Gebäudenutzer zu schützen. Die Grenzwerte berücksichtigen jedoch nicht den kontinuierlichen Eintrag von PCB aus Baumaterialien in die Umwelt durch Evaporation und Verwitterung.

Durch das Sanierungsziel „Reduktion der Innenraumkonzentration“ einschließlich der Empfehlung, auch eine Reduktion der Emissionen in die Außenluft zu erreichen, sind die Reparatur- und Instandhaltungsarbeiten an PCB-belasteten Gebäuden und besonders bei Sanierungsmaßnahmen sach- und fachgerecht durchzuführen.

Immissionsschutz, Boden- und Gewässerschutz und Abfallrecht werden durch Bundesgesetze geregelt. Auch für den Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz sollten durch ein Bundesgesetz einheitliche Regelungen gelten. Dies betrifft einerseits das methodische Vorgehen z. B. für die Probenahme und Analytik, aber auch für die sach- und fachgerechte Entsorgung belasteter Materialien. Vor allem auch im Hinblick, dass die Emissionen von PCB - analog der Gründe der PCB-Listung in der Stockholm Konvention und des damit bescheinigten Ferntransports (Wania & Mackay 1996) - an den Grenzen des einzelnen Bundeslandes nicht Halt macht.

Auch könnte durch bundeseinheitliche Regelungen die Umsetzung der Stockholm Konvention und Basler Konvention besser koordiniert werden was zum Beispiel die Importe und Exporte von PCB haltigen Abfällen betrifft.

6.3.2 PCB-Inventarisierung, Schadstoff-Kataster für Gebäude und Verbot der Verwendung von PCB

Bisher waren die überwiegenden Informationsquellen bezüglich des Ausmaßes des PCB-Eintrages aus offenen Anwendungen in die Umwelt vorwiegend Fachpublikationen der letzten 10 Jahre.

Zahlreiche Gesetze regeln den Umgang mit PCB. Diese sind zum größten Teil vor mehr als 10 Jahren entstanden. Unter anderem wurde die Beschränkungen der Weiterverwendung von PCB, die Verwendungsverbote und die Pflicht zur Inventarisierung mit Blick auf die geschlossenen PCB-Anwendungen formuliert, da diese damals als die wesentlichen Quellen für die PCB-Einträge in die Umwelt angesehen wurden.

Die folgenden Gesetze, die heute gelten oder die, wie die PCB-,PCT-,VC-Verbotsverordnung, früher galten, erwähnen oft nur geschlossene PCB-Anwendungen explizit. Sie müssen analog für offene PCB-Anwendungen gelten bzw. ergänzt werden. Da die offenen PCB-Anwendungen heute in Deutschland die wichtigsten PCB-Quellen sind und in der Vergangenheit zumindest eine ähnlich wichtige PCB-Quelle wie geschlossene Anwendungen für die Belastung von Umwelt und Menschen darstellten.

- Die bundesdeutsche PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung (1989)

Es wurde verboten, PCB herzustellen, in Verkehr zu bringen oder zu verwenden. Bereits in Verkehr gebrachte Erzeugnisse durften bis zur Außerbetriebnahme verwendet werden, längstens bis zum 31.12.1999. Die Verordnung galt für Stoffe und Zubereitungen und deren Erzeugnissen, die mehr als 50 mg PCB/kg enthielten. Erzeugnisse mit einem Inhalt von mehr als 5 Litern PCB-haltiger Flüssigkeit waren zu kennzeichnen. Waren PCB-haltige Erzeugnisse in einem besonderen Betriebsraum untergebracht, war auch dieser an den Zugängen zu kennzeichnen.

- Die EU-Richtlinie 96/59/EG (1996): Die Richtlinie verlangte von den Mitgliedstaaten eine Bestandsaufnahme für alle Geräte, die mehr als 5 Liter PCB-haltige Stoffe oder Zubereitungen (mit einer Konzentration von mehr 50 mg PCB/kg) enthalten und einen Plan zur Dekontamination und/oder Beseitigung dieser Geräte. Diese EU-Richtlinie verlangte zusätzlich von den Mitgliedstaaten eine Regelung für das Einsammeln und Beseitigen der Geräte, die nicht der Bestandsaufnahmepflicht unterlagen, weil sie weniger als 5 Liter PCB enthielten.

Durch Übertragen bzw. durch Analogieschluss¹¹⁴ auf offene Anwendungen würde gelten (gilt?):

- Verbot der Weiterverwendung: PCB-haltige Bau-Materialien müssen bis zu einem festzulegenden Zeitpunkt ausgebaut und entsorgt werden¹¹⁵.
- Pflicht zur Kennzeichnung: Ist in einem Gebäude mehr als 5 dm³ (5 Liter) PCB-haltiges Material vorhanden, so sind sowohl das Material als auch das Gebäude zu kennzeichnen. Das Material gilt als PCB-haltig, wenn es mehr als 50 mg PCB/kg enthält oder wenn es aus Teilen besteht, von denen eines mehr als 50 mg PCB/kg enthält (z. B. ist bei Wilhelmi-Deckenplatten die Konzentration im Farbanstich maßgeblich)
- Pflicht zur Inventarisierung: Enthalten Gebäude mehr als 5 dm³ (5 Liter) PCB-haltiges Material, so ist eine Bestandsaufnahme zu machen und der zuständigen Behörde zu melden und es ist ein Plan über Ausbau und Entsorgung vorzulegen. Für alle anderen PCB-haltigen Materialien, muss eine Regelung für Ausbau und Entsorgung getroffen werden.

Bereits heute gilt nach EG-POPs-Verordnung (2004), dass alle Bestände mit mehr als 50 kg PCB¹¹⁶ zu melden sind (Artikel 5). Ein großer Teil von Gebäude mit PCB-Fugenmasse wird dieses Kriterium erfüllen. Auf jeden Fall sollten allein schon aufgrund dieses Paragraphen alle Häuser in Betonbauweise und ggf. andere Häuser von 1950 bis 1975¹¹⁷ überprüft und inventarisiert werden.

Weitere Regelungen, die zum Umgang mit PCB in Gebäuden getroffen werden sollten:

¹¹⁴ Da die offenen PCB-Anwendungen für Umweltkontamination und Humanexposition eine höhere Relevanz besitzen als die geschlossen Anwendungen, sollten die Gesetze analog für offene PCB-Anwendungen gelten.

¹¹⁵ Es erscheint sinnvoll hier einen neuen Zielzeitraum einzuführen und nicht die alten schon verstrichenen Stichtage zu belassen.

¹¹⁶ Als PCB gelten hier Stoffe/Materialien mit Konzentrationen > 50 mg PCB/kg

¹¹⁷ Der Ratgeber des Landes Nordrhein-Westfalen zu „PCB in Gebäuden - Nutzerleitfaden“ nennt einen Zeitraum von 1950 bis 1980 (Landesinstitut für Bauwesen des Landes NRW 2003).

- Es ist notwendig, eine systematische Vorgehensweise für die Untersuchung von Gebäuden auf PCB festzulegen. PCB-haltige Baumaterialien und auch die Materialien mit einer Sekundärkontaminationen über 50 mg PCB/kg müssen zuverlässig identifiziert werden.
- Für Gebäude, die PCB oder andere Gefahrstoffe enthalten, sollte das Führen eines „Baubuches“ vorgeschrieben sein. Im Baubuch müssen alle im Gebäude identifizierten schadstoffhaltigen Baumaterialien verzeichnet werden. Handwerkern muss die Möglichkeit gegeben werden, vor evtl. anstehenden Bauarbeiten, Einsicht zu nehmen. Es erscheint sinnvoll, hier alle relevanten Schadstoffe gemeinsam zu inventarisieren bzw. die Inventarisierung von PCB oder Asbest zum Anlass zu nehmen, weitere evtl. vorhandene Schadstoffe zu inventarisieren.
- Es sollten Grenzwerte für den Eintrag von PCB ins Abwasser festgelegt werden. Beim Abstrahlen von Gebäuden mit Hochdruck-Wasserstrahl werden aus PCB-haltigen Fugenmassen PCB freigesetzt und gelangen ins Abwasser. Auch beim Abstrahlen von PCB-Lacken von Stahlträgern etc. (Sanierungsmethode) mit Hochdruckreiniger können PCB ins Wasser gelangen. In den USA darf Wasser mit mehr als 3.000 ng PCB/Liter¹¹⁸ nicht ins Abwassersystem eingeleitet werden (U.S.EPA 2005).

Da die offenen PCB-Anwendungen für Umweltkontamination und Humanexposition eine höhere Relevanz besitzen als die geschlossenen Anwendungen (siehe Kapitel 1 bis 3) müssen im Analogieschluss die oftmals für die geschlossenen Anwendungen formulierten Gesetze analog für offene PCB-Anwendungen gelten. Dies sollte bei der Änderung der Gesetzestexte berücksichtigt und der Wortlaut entsprechend angepasst werden.

6.3.3 Veröffentlichung von Daten über das Vorkommen von PCB

PCB in offenen Anwendungen werden kontinuierlich emittiert und während Bauarbeiten freigesetzt. Dies kann zur Belastung der Bewohner des Gebäudes, der Nachbarn oder Passanten führen. Eine deutlich größere Zahl von Menschen kann indirekt über die Kontamination der Lebensmittelkette betroffen sein. Das Vorkommen von PCB in Gebäuden/Bauwerken darf deshalb nicht als Privatangelegenheit des Eigentümers behandelt werden. Daten müssen erhoben und veröffentlicht werden. Die EG-POPs-Verordnung (Europäische Kommission 2004) weist in Artikel 10 (3) darauf hin, dass Informationen über Gesundheit und Sicherheit des Menschen und über die Umwelt nicht als vertraulich betrachtet werden. Dies sollte in Bezug auf PCB in Deutschland besser umgesetzt werden.

6.3.4 Wirksame Kontrollen und Sanktionen, Bekanntgabe von Verstößen

Wie in diesem Bericht dokumentiert, ist der unsachgemäße Umgang mit PCB-haltigen Baumaterialien in Deutschland ein Problem. Oft wissen Eigentümer und Handwerksfirmen nichts von der PCB-Belastung des Gebäudes oder sie kennen die Gesetze und Regeln nicht, die bei Arbeiten an PCB-belasteten Gebäuden zu beachten sind. Hier sind vor allem Informationen notwendig (Abschnitt 6.2). Manche jedoch wissen von der PCB-Belastung und kennen die einschlägigen Gesetze oder müssten sie kennen. Hier hilft Aufklärung nur bedingt. Die EU-

¹¹⁸ Ein angemessener Höchstgehalt sollten festgelegt werden mit der Empfehlung, dass dieser niedriger liegen sollte als der jetzige U.S. Standard.

POPs-Verordnung (Europäische Kommission 2004) rät bei Nichteinhaltung von Vorschriften, die zu einer Schädigung der menschlichen Gesundheit und der Umwelt führen können, zu wirksamen, verhältnismäßigen und abschreckenden Sanktionen. Sie empfiehlt, Informationen über Verstöße gegen die POPs-Verordnung, soweit angemessen, öffentlich bekannt zu machen (Artikel 13 und Einleitung (25)).

7 Quellenverzeichnis

- AG Innenraumluft Bremen (2006) 5-Jahre ressortübergreifende ad-hoc Arbeitsgruppe Innenraumluft Bremen - Überblick -, Senator für Arbeit, Frauen, Gesundheit, Jugend und Soziales Bremen, Schriftenreihe Umweltbezogener Gesundheitsschutz, Bd. 19 a http://www.verbraucherschutz.bremen.de/sixcms/media.php/13/Brosch%FCre_%DCberblick.pdf
- AltholzV (2002), Altholzverordnung, Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz, zuletzt geändert 24.02.2012, <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/altholzv/gesamt.pdf>
- Amt für Umwelt und Verkehr Herrenberg (2004) Umweltraumenplan der Großen Kreisstadt Herrenberg. Juli 2004, <http://www.agenda21-energie-herrenberg.de/umweltbericht.pdf>
- Angerer J, Bolt H, Brüning T, Drexler H, Eikmann T, Ewers U, Gieler U, Greim H, Hallier E, Letzel S, Mersch-Sundermann VH, Neuberger M, Nowak, Rüdiger HW (2004) Über das Biological Monitoring, den Unwillen Gesundheitsrisiken rational abzuschätzen und die Lust an radikalen Maßnahmen, Editorial, Umweltmed Forsch Prax 9 (2), <http://www.ecomed-medizin.de/sj/ufp/Pdf/aId/6590>
- Architektenkammer Nordrhein-Westfalen (2013) Stellungnahme der Architektenkammer Nordrhein-Westfalen (AKNW) zum Antrag „PCB-Belastung in öffentlichen Gebäuden wie Schulen, Kitas und Sporthallen“ - Drucksache 16/1257 http://www.aknw.de/fileadmin/user_upload/Stellungnahmen-Positionen/aknw_stellungnahme_pcb_belastung.pdf (abgerufen am 07.10.2014)
- ARGEBAU (1994) Arbeitsgemeinschaft der für das Bau-, Wohnungs- und Siedlungswesen zuständigen Minister der Bundesländer, Projektgruppe Schadstoffe der Fachkommission Bau-normung, Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCB-Richtlinie), DIBt-Mitteilungen 1995, 2:50-59, Deutsches Institut für Bau-technik, Berlin, http://www.bgbau-medien.de/html/bau/pcb_rl.pdf
- ARGEBAU (2011) Informationssystem der Bauministerkonferenz, [Muster-Liste der Technischen Baubestimmungen, Fassung Dezember 2011](#), <http://www.bauministerkonferenz.de/verzeichnis.aspx?id=991&o=75909860991>
- ARGEBAU (2014) Informationssystem der Bauministerkonferenz, [Umsetzung der Muster-Liste der Technischen Baubestimmungen in den Ländern](#) (Stand 13.06.2014) <http://www.bauministerkonferenz.de/verzeichnis.aspx?id=991&o=75909860991>
- Astebro A, Jansson B, Bergström U (2000) Emissions During Replacement of PCB Containing Sealants- a Case Study, Organohalogen Compounds 46, <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2000/00-21.pdf>

- BAFU (2010a) PCB- Farben und Lacke, Schweizer Bundesamt für Umwelt, <http://www.bafu.admin.ch/chemikalien/01389/01395/01397/index.html?lang=de> (abgerufen am 15.09.2014)
- BAFU (2010) Fugendichtungsmassen, Schweizer Bundesamt für Umwelt, <http://www.bafu.admin.ch/chemikalien/01389/01395/01398/index.html?lang=de> (abgerufen am 07.10.2014)
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2011) Untersuchungen möglicher Boden- und Pflanzenbelastungen im Umfeld von Strommasten. Stand November 2011, http://www.bestellen.bayern.de/application/stmug_app000009?SID=20889862&ACTIONxSESSxSHOWPIC%28BILDxKEY:lfu_bod_00082,BILDxCLASS:Artikel,BILDxTYPE:PDF%29
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2012) Gemeinsame Handlungsempfehlungen zum Umgang mit möglichen Bodenbelastungen im Umfeld von Stahlgitter-Strommasten im bayerischen Hoch- und Höchstspannungsnetz. Dezember 2012. http://www.lfu.bayern.de/boden/strommasten/doc/handlungsempfehlung_strommasten.pdf
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2013) Schadstoffe bei Brandereignissen.
- Bayerisches Staatsministerium für Gesundheit, Ernährung und Verbraucherschutz (2002), PCB-Blutuntersuchung: Keine Gesundheitsgefahr für Schüler der Georg-Ledebour-Schule in Nürnberg. Bayernweite PCB-Umfrage: Keine weiteren Hinweise auf Überschreitung des Gefahrenwertes in Schulen und Kindergärten, Presseerklärung des Bayerischen Staatsministeriums für Gesundheit, Ernährung und Verbraucherschutz vom 26. September 2002, <http://www.gesundheitsamt.de/alle/umwelt/chemie/pcb/pm/02.htm>
- Behnisch P (1997) Nicht-, mono- und di-ortho-chlorierte Biphenyle (PCB), Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Band 321, UFO Atelier für Gestaltung & Verlag Allensbach, ISBN 3-930803-20-8
- Berner Zeitung (2013) Dioxin im Fleisch aus naturnaher Produktion, 19.12.2013 <http://www.tagesanzeiger.ch/schweiz/standard/Dioxin-im-Fleisch-aus-naturnaher-Produktion/story/15731507>
- BfR (2006) Vorgeschlagene EU-Höchstgehalte für nicht dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle (ndl-PCB) in Lebensmitteln sind zu hoch, Stellungnahme Nr. 004/2007 des BfR vom 30. Juni 2006, http://www.bfr.bund.de/cm/343/vorgeschlagene_eu_hoechtsgehalte_fuer_nicht_dioxinaehnliche_polychlorierte_biphenyle.pdf
- BfR (2010), Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel, Bundesinstitut für Risikobewertung, 2010 http://www.bfr.bund.de/cm/350/aufnahme_von_umweltkontaminanten_ueber_lebensmittel.pdf
- BfR (2011) Dioxin- und PCB-Gehalte in Wild stellen keine Gesundheitsgefahr dar, Stellungnahme Nr. 048/2011 des BfR vom 16. Mai 2011, <http://www.bfr.bund.de/cm/343/dioxin-und-pcb-gehalte-in-wild-stellen-keine-gesundheitsgefahr-dar.pdf>
- BG Bau (2014) BG Bau, Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft, Gewerkespezifische Informationen der Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft, http://www.bgbau-medien.de/struktur/inhalt_b.htm

- BGR 128, Berufsgenossenschaftliche Regel für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit (BGR-Regel) 128 „Kontaminierte Bereiche“, April 1997, aktualisierte Fassung 2006, http://www.bgbau-medien.de/html/pdf/bgr/bgr_128.pdf
- Binder M, Maraun W, Obenland H (2001) Berücksichtigen die bestehenden PCB-Richtlinien in ausreichendem Maße den Schutz von Kindern und Jugendlichen? http://agoef.de/agoef/schadstoffe/schutz_pcb_richtlinie_kinder_Jugendliche.html
- biomess (2012) Raumlufthmessungen auf polychlorierte Biphenyle (PCB) zur Quellensuche der Primäre- und Sekundärquellen, Bericht: 2012-08-093 Dreikönigenschule Neuss, biomess Ingenieurbüro GmbH, <http://www.neuss.de/downloads/2012/10/bericht-2012-08-093-GMN-dreikoenigen-abdeckungen-flur-und-1-10.pdf>
- BLB NRW (2008) Entscheidung über die Zukunft der Institutsgebäude für Geowissenschaften ist zugunsten eines Neubaus gefallen, Presseinfo vom 25.02.2008, Bau- und Liegenschaftsbetrieb NRW, https://www.blb.nrw.de/BLB_Hauptauftritt/Presse/Archiv/200802/080225/index.php
- Bleeker et al. (1999), PCB-Konzentrationen im menschlichen Blut, Umweltmedizin in Forschung und Praxis, 1999, 4(2)
- BMLFUW (2002) Behandlungs- und Verwertungswege für PVC-Abfälle, Österreichisches Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien, Dezember 2002, http://www.bmlfuw.gv.at/umwelt/abfall-ressourcen/behandlung-verwertung/pvc_behandlung.html
- BMU Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, und Reaktorsicherheit (2003) PCB-Abfallverordnung – Ziel, Eckpunkte und Hintergrund, Information des BMU zur PCB-Abfallverordnung, April 2003, <http://www.bmub.bund.de/service/publikationen/downloads/details/artikel/pcbabfallv-pcb-abfallverordnung-verordnung-ueber-die-entsorgung-polychlorierter-biphenyle-polychlorierter-terphenyle-und-halogenierter-monomethylid/>
- BMU Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, und Reaktorsicherheit (2013) Umweltschutz - Standbein der Lebensmittelsicherheit – Dioxin- und PCB-Einträge vermeiden. 5. aktualisierte Auflage, Januar 2013.
- Bogdal C, Müller CE, Buser AM, Wang Z, Scheringer M, Gerecke AC, Schmid P, Zennegg M, MacLeod M, Hungerbühler K (2014) Emissions of Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, and Polychlorinated Dibenzofurans during 2010 and 2011 in Zurich, Switzerland, Environ. Sci. Technol., 48, 482–490.
- Buser H-R, Bosshardt H-P, Rappe C (1978) Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from the pyrolysis of PCBs. Chemosphere 7, 109-119 (1978).
- BUWAL (2000a) Praxishilfe. PCB-Emissionen beim Korrosionsschutz, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft 2000, <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00658/index.html?lang=de>
- BUWAL (2000b), BUWAL warnt vor nicht fachgerechten Sanierungen: PCB-Altlasten bilden ein Risiko für Mensch und Umwelt, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft <http://www.bafu.admin.ch/recht/00245/12705/index.html?lang=de&msg-id=2353>
- BUWAL (2002) Korrosionsschutz im Freien, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00181/index.html?lang=de>

- BUWAL (2003) Richtlinie PCB-haltige Fugendichtungsmassen, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
<http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00579/index.html?lang=de>
- BUWAL (2004) Umweltschutz bei Korrosionsschutzarbeiten, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
<http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00664/index.html?lang=de>
- Carpenter DO (2006) Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Routes of Exposure and Effects on Human Health, Reviews on Environmental Health 21(1),
www.pcbinschools.org/Carpenter%20PCBs.doc
- Chemikalien-Verbotsverordnung (1993) Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung - ChemVerbotsV), Chemikalien-Verbotsverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 13. Juni 2003 (BGBl. I S. 867), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 40 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist, <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/chemverbotsv/gesamt.pdf>
- Csiszar SA (2012) Estimating Urban Scale Semi-Volatile Organic Compound Emissions and Fate Using a Coupled Multimedia and Atmospheric Transport Model. PhD Thesis. University of Toronto.
- Csiszar SA, Daggupaty SM, Verkoeyen S, Giang A, Diamond ML (2013) SO-MUM: A Coupled Atmospheric Transport and Multimedia Model Used to Predict Intraurban-Scale PCB and PBDE Emissions and Fate, Environ. Sci. Technol. 47, 436-445.
- Der Westen (2013) Komplette Freibad-Saison 2013 nach PCB-Fund bei „Hesse“ in Essen in Gefahr 20.03.2013 <http://www.derwesten.de/staedte/essen/komplette-freibad-saison-2013-nachpcb-fund-bei-hessein-essen-in-gefahr-id7746360.html>
- Detzel A, Patyk A, Fehrenbach H, Franke 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
- Deutscher Beton- und Bautechnikverein e.V. Berlin (2000), Rundschreiben Nr. 186, Oktober 2000
- Deutscher Bundestag (2013) Kleine Anfrage der Abgeordneten Eva Bulling-Schröter, Caren Lay, Dr. Dietmar Bartsch, u. a. und der Fraktion DIE LINKE. Sanierung PCB-belasteter Gebäude. Drucksache 18/178. 13.12.2013.
- Deutscher Bundestag (2014) Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Eva Bulling-Schröter, Caren Lay, Dr. Dietmar Bartsch, weiterer Abgeordneter und der Fraktion DIE LINKE. - Drucksache 18/178 - Sanierung PCB-belasteter Gebäude. Drucksache18/293. 15.01.2014.
- Deutscher Bundestag (2014) Sanierung PCB-belasteter Gebäude PCB-Belastung in Gebäuden, Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit/Antwort - 23.01.2014
https://www.bundestag.de/presse/hib/2014_01/2014_031/01.html
- Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (2013) Innenraumarbeitsplätze – Vorgehensempfehlung für die Ermittlungen zum Arbeitsumfeld.

- DFG (2011) Polychlorierte Biphenyle (PCB), weltweit verboten – überall präsent, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 71(1/2) 2011, Hartwig A., Vorsitzende der DFG-Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe
- DFG (2012) Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte-Liste 2012, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 48, Seite 44 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527666027.oth02/pdf>
- Di Domenico A, Silano V, Viviano G, Zapponi G (1980), Accidental Release of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) at Seveso: II. TCDD distribution in the soil surface layer, Istituto Superiore Di Sanita, Rom (Italien), Bericht, Istisan 1980/3, ISSN-0391-1675 http://www.iss.it/binary/publ/cont/Rapporto_Ist_80_3.pdf
- Dortmund (2011) PCB-Belastung, Verzicht auf Grünkohl noch empfohlen, 17.03.2011 http://www.dortmund.de/de/leben_in_dortmund/gesundheit/pcb/nachrichten_thema_pcb/nachricht.jsp?nid=122984
- EG-Richtlinie 96/59/EG (1996), Richtlinie 96/59/EG des Rates vom 16. September 1996 über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT), ABl. L 243 vom 24.9.1996 S. 31, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1996L0059:20090807:DE:PDF>
- Ertl H (2006) In vitro-Resorptionsverfügbarkeit von Bioziden und PCB aus Hausstaub bei Aufnahme über den Magen-Darm-Trakt bzw. durch die Haut. Dissertation an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg. <http://oops.uni-oldenburg.de/18/1/ertinv06.pdf>
- Europäische Kommission (2001) Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle. MITTEILUNG DER KOMMISSION AN DEN RAT, DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DEN WIRTSCHAFTS- UND SOZIALAUSSCHUSS (2001/C 322/02). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 17.11.2001 <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52001DC0593&from=DE>
- Europäische Kommission (2004) EG-POPs-Verordnung. VERORDNUNG (EG) Nr. 850/2004 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 29. April 2004 über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG, http://www.bmub.bund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/eg_pop_vo.pdf
- Europäische Kommission (2006) EG-POPs-Verordnung, Anhang IV. VERORDNUNG (EG) Nr. 1195/2006 DES RATES vom 18. Juli 2006 zur Änderung von Anhang IV der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe, http://www.bmub.bund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/eg_pop_vo_anhang.pdf
- Europäische Kommission (2011) VERORDNUNG (EU) Nr. 1259/2011 Der Kommission vom 2. Dezember 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln
- Europäische Kommission (2012) COMMISSION REGULATION (EU) No 277/2012 of 28 March 2012 amending Annexes I and II to Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council as regards maximum levels and action thresholds for dioxins and polychlorinated biphenyls, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:091:0001:0007:EN:PDF>

- Ewers U, Roßkamp E, Heudorf U, Mergner H-J (2005) Zehn Jahre PCB-Richtlinie – Versuch einer Bilanz aus hygienischer und umweltmedizinisch-toxikologischer Sicht, Gesundheitswesen 67, 2005, http://www.sva.bobi.net/bobi/_data/PCB/U.Ewers_Gutachten_NGB_23.08.2011_Anlage%201.pdf
- Ewers U (2011) Umweltmedizinisch-toxikologische und hygienische Bewertung der Raumluftbelastung durch PCB und Schimmelpilzsporen im alten Schulgebäude der Erich-Kästner-Gesamtschule in Bochum, Gutachterliche Stellungnahme, Prof. Dr. Ulrich Ewers, 23. August 2011, http://www.sva.bobi.net/bobi/_data/PCB/U.Ewers_Gutachten_NGB_23.08.2011.pdf
- Falconer RL und Bidleman TF (1994) Vapor Pressures and Predicted Particle/Gas Distribution of Polychlorinated Biphenyl Congeners as Functions of Temperature and Ortho-Chlorine Substitution, Atmospheric Environment, 28 (3)
- Feige-Munzig A (2013) Mängel im Arbeits- und Sicherheitsplan gemäß BGR 128/TRGS 524, Bauportal 3/2013, <https://www.baufachinformation.de/zeitschrift/M%C3%A4ngel-im-Arbeits-und-Sicherheitsplan-gem%C3%A4%C3%9F-BGR-128-TRGS-524/2013049002644>
- Gasic B, Moeckel C, MacLeod M, Brunner J, Scheringer M, Jones KC, Hungerbühler K (2009) Measuring and Modeling Short-Term Variability of PCBs in Air and Characterization of Urban Source Strength in Zurich, Switzerland. Environ. Sci. Technol., 43, 769–776
- Gefahrstoffverordnung (2010) Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (GefStoffV), Gefahrstoffverordnung vom 26. November 2010 (BGBl. I S. 1643, 1644), die zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 15. Juli 2013 (BGBl. I S. 2514) geändert worden ist, http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/gefstoffv_2010/gesamt.pdf
- Gesundheitsamt Bremen 2003, Fachgespräch PCB-Sanierungen. Konzepte –Erfahrung - Standards. Dokumentation der Veranstaltung im Gesundheitsamt Bremen, 20. Mai 2003 <http://www.gesundheitsamt.bremen.de/sixcms/media.php/13/PCB.pdf>
- Goßler K, Höhle T (1991) Schlussbericht zum Forschungsvorhaben „Recherche über das Vorkommen von polychlorierten Biphenylen in Baumaterialien, T 2372, Landesgewerbeanstalt Bayern, Nürnberg, 1991.
- Goßler K, Höhle T (1992) Schlussbericht zum Forschungsvorhaben „Quantifizierung der Ausgasung von polychlorierten Biphenylen aus Fugendichtmassen“, T 2454, Landesgewerbeanstalt Bayern, Nürnberg, 1992.
- Grimm FA, Lehmler H-J, He X, Robertson LW, Duffel MW (2013) Sulfated Metabolites of Polychlorinated Biphenyls Are High-Affinity Ligands for the Thyroid Hormone Transport Protein Transthyretin, Environ Health Perspect 121:657–662, <http://ehp.niehs.nih.gov/wp-content/uploads/121/6/ehp.1206198.pdf>
- Guo Z, Liu X, Krebs KA, Stinson RA, Nardin JA, Pope RH, Roache NF (2011) Laboratory Study of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Contamination and Mitigation in Buildings, Part 1. Emissions from Selected Primary Sources, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-11/156 October 2011, <http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/pcb/PCB-lab-studies-1.pdf>
- Guo Z, Liu X, Krebs KA, Roache NF, Stinson RA, Nardin JA, Pope RH, Mocka CA, Logan RD (2012) Laboratory Study of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Contamination and Mitigation in Buildings, Part 3. Evaluation of the encapsulation method, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-11/156b, April 2012, <http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/pcb/PCB-lab-studies-3.pdf>

- Harrad S, Hazrati S, Ibarra C (2006) Concentrations of Polychlorinated Biphenyls in Indoor Air and Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor Air and Dust in Birmingham, United Kingdom: Implications for Human Exposure, *Environ. Sci. Technol.* 40, 4633-4638
- Havemann (1980) Vortrag von R. Havemann, Stellvertretender Vorsitzender der AMMRA, Hamburg, Zweiter Europäischer Gebrauchstöl-Recycling Kongress, Paris, 30. September – 2. Oktober 1980
- Heinzow B, Mohr S, Ostendorp G, Kerst M, Körner W (2007) PCB and dioxin-like PCB in indoor air of public buildings contaminated with different PCB sources – deriving toxicity equivalent concentrations from standard PCB congeners, *Chemosphere* 67, 1746-1753
- Herrick RF, McClean MD, Meeker JD, Baxter LK, Weymouth GA (2004) An Unrecognized Source of PCB Contamination in Schools and Other Buildings, *Environmental Health Perspectives* 112, 1051-1053.
- Herrick RF, Lefkowitz DJ, Weymouth GA (2007) Soil Contamination from PCB-Containing Buildings, *Environmental Health Perspectives* 115, 173–175.
- Herrick RF (2010) PCBs in School – Persistent Chemicals, Persistent Problems, *New Solutions* 20(1) 115-126, http://baywood.com/ns/NS20_1PCB_School.pdf
- Hessisches Landeslabor für Umwelt und Geologie (2012) Gutachten über die Bodenbelastungen mit anorganischen und organischen Schadstoffen sowie Künstlichen Mineralfasern in der Umgebung der Firma Woolrec in Braunfels-Tiefenbach, Lahn-Dill-Kreis. 6.11.2012.
- Hessisches Landeslabor für Umwelt und Geologie (2013) Gutachten über die Bodenbelastungen mit anorganischen und organischen Schadstoffen sowie Künstlichen Mineralfasern in der Umgebung der Firma Woolrec in Braunfels-Tiefenbach, Lahn-Dill-Kreis, Nachuntersuchungen. 27.03.2013.
- Heudorf U, Angerer J, Drexler H (2002) Polychlorinated biphenyls in the blood plasma: current exposure of the population in Germany, *Rev Environ Health.* 2002 Apr-Jun;17(2):123-34
- Hunt GT (2013), PCBs in Schools – A Global Legacy, Sources, Indoor Behavior and Remedial Measures, *Organohalogen Compounds*, 75, 816-819, <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2013/2406.pdf>
- HVBG Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (2005) Innenraumarbeitsplätze – Vorgehensempfehlung für die Ermittlungen zum Arbeitsumfeld.
- IRK (2007) Gesundheitliche Bewertung dioxinähnlicher polychlorierter Biphenyle in der Innenraumluft, Mitteilungen der Ad-hoc-Arbeitsgruppe der Innenraumluftthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes und der Obersten Landesgesundheitsbehörden, *Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz* 2007, 50 <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/PCB.pdf>
- Jamshidi A, Hunter S, Hazrati S, Harrad S (2007) Concentrations and chiral signatures of polychlorinated biphenyls in outdoor and indoor air and soil in a major U.K. conurbation. *Environ. Sci. Technol.*, 2007 41, 2153-2158. <http://pcbinschools.org/es062218c.pdf>
- Jartun, M, Ottesen, RT, Steinnes, E, Volden, T, 2008. Runoff of particle bound pollutants from urban impervious surfaces studied by analysis of sediments from stormwater traps. *Science of the Total Environment* 396 (2-3), 147–163.
- Jartun M, Ottesen RT, Steinnes E, Volden T (2009) Painted surfaces – Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment. *Environmental Pollution* 157, 295–302.

- Johansson N, Hanberg A, Wingfors H, Tyskind M (2003), Organohalogen Compounds 63, 381-384, <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2003/03-499.pdf>
- Johansson N (2009), EPA Schweden, Plenarvortrag, 3rd Network Conference on Persistent Organic Pollutants, Birmingham 22. -23. April 2009, <http://www.birmingham.ac.uk/Documents/college-les/gees/Miscellaneous/POPsConference3Johansson.pdf>
- Kanton Basel-Landschaft (2004) Die sachgemäße Entfernung und Entsorgung PCB-haltiger Fugendichtungsmassen und Anstriche; Werkzeuge, Verfahren, Schutzmassnahmen. Wegleitung für die Bau- und Sanierungspraxis, Amt für Umweltschutz und Energie, Bau- und Umweltschutzdirektion, Kanton Basel-Landschaft, <http://www.baselland.ch/fileadmin/baselland/files/docs/bud/ae/chemikalien/pcb/pcb-sanierungsempfehlungen.pdf> , (abgerufen am 15.09.2014)
- KAT (2012) Dioxin und PCB – Eintragsquellen in Eiern, Ein Informationspapier für KAT-Legebetriebe, KAT- Verein für kontrollierte alternative Tierhaltungsformen http://www.wassteht-auf-dem-ei.de/fileadmin/PDF/Formulare/Informationspapier_zu_Dioxin-PCB-Eintragsquellen_August_2012.pdf
- KBOB (2004) PCB in Fugendichtungsmassen, KBOB/eco-bau/IPB Empfehlung 2004/4, Koordinationskonferenz der Bau- und Liegenschaftsorgane der öffentlichen Bauherren der Schweiz (KBOB), <http://www.bbl.admin.ch/kbob/00493/00495/index.html?lang=de> , (abgerufen am 15.09.2014)
- Kieper H und Hemminghaus H-J (2005), PCB-Untersuchungen in Innenräumen: „Untersuchungen zur PCB-Belastung der Luft in Innenräumen unter Einschluss der Verbindungen, für die toxisch besonders bedeutsame TEQ-Werte ermittelt worden sind“, FKZ 203 61 218/04, <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/dateien/2943.html>
- Klosterhaus S, McKee LJ, Yee D, Kass JM, Wong A (2014) Polychlorinated biphenyls in the exterior caulk of San Francisco Bay Area buildings, California, USA, Environment International 66, 38-43
- Knechtenhofer L. (2009), Schweiz, Ein Fünftel der Bäder ist mit PCB belastet, Kommunalmagazin, Bauen und Bauten, Nr. 2 2009, http://www.friedlipartner.ch/news/Beilagen/0902_KM_PCB.pdf
- Kohler M, Tremp J, Zennegg M, Seiler C, Minder-Kohler S, Beck M, Lienemann P, Wegmann M, Schmid p (2005) Joint Sealants: An Overlooked Diffuse Source of Polychlorinated Biphenyls in Buildings, Environ. Sci. Technol. 39, 1967-1973
- Kölner Stadt-Anzeiger (2013) Streit um Sanierungskosten, 22.12.2013, <http://www.ksta.de/koeln/-uni-center-streit-um-sanierungskosten,15187530,25701428.html>
- Köppl B, Jablonski E, Piloty M (1996) Polychlorierte Biphenyle im Wohnzimmer ignoriert – vergessen – verdrängt, Umweltmedizinischer Informationsdienst 4/1996 , <http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/umid041996.pdf>
- Kraus T (2014) PCB-Belastung in der Herderschule, Präsentation der Ergebnisse Biomonitoring, http://www.giessen.de/Rathaus_und_Service/Aktuelles/PCB_Belastung_in_der_Herderschule/
- KrWG (2012) Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG), Kreislaufwirtschaftsgesetz vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212), das zuletzt durch § 44

- Absatz 4 des Gesetzes vom 22. Mai 2013 (BGBl. I S. 1324) geändert worden ist, <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/krwg/gesamt.pdf>
- Kuratsune M und Masuda Y (1972) Polychlorinated Biphenyls in Non-carbon Copy Paper, Environmental Health Perspectives 1, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1474878/pdf/envhper00504-0063.pdf>
- LAGA (2003) Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20, Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen - Technische Regeln - 06.11.2003, http://www.laga-online.de/servlet/is/23874/M20_Nov2003u1997.pdf?command=downloadContent&filename=M20_Nov2003u1997.pdf
- LAGA (2012) Vorbemerkung zur Veröffentlichung des PDF-Dokumentes der LAGA-Mitteilung 20 „Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen - Technische Regeln“. 05.06.2012 http://www.laga-online.de/servlet/is/23874/M20_Vorbemerkung_2012.pdf?command=downloadContent&filename=M20_Vorbemerkung_2012.pdf
- Landesinstitut für Bauwesen des Landes NRW (2003) PCB in Gebäuden - Nutzerleitfaden des Landes NRW, Landesinstitut für Bauwesen des Landes NRW <http://www.ils-forschung.de/down/rg-pcb.pdf>
- LANUV NRW (2012) Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, FAQ – Dioxine, Furane und PCB, Wie werden PCDD/PCDF- und PCB – Luftkonzentrationen und –Depositionen beurteilt, Stand 2012, <http://www.lanuv.nrw.de/gefahrstoffe/faq/dioxin.htm> (abgerufen am 02.10.2014)
- Lauby-Secretan B, Loomis D, Grosse Y et al. (2013) Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. The Lancet Oncology 14 No. 4, 287-288. <http://www.ambientebrescia.it/CaffaroPCBCancro2013.pdf>
- LDW (2011) Lower Duwamish Waterway Survey of Potential PCB-Containing Building Material Sources, Summary Report, Washington State Department of Ecology, Toxics Cleanup Program <https://fortress.wa.gov/ecy/gsp/CleanupSiteDocuments.aspx?csid=1643>
- Lees PS, Corn M, Breyse PN (1987) Evidence for dermal absorption as the major route of body entry during exposure of transformer maintenance and repairmen to PCBs, Am Ind Hyg Assoc J. 48(3)
- Lehnik-Habrink P, Schütz S, Redlich C, Win T, Philipp R, Kaminski K (2005) Erarbeitung und Validierung von Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen und polychlorierten Terphenylen in organischen Materialien, Umweltbundesamt, Förderkennzeichen (UFOPLAN) 201 31 327, <http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3007.pdf>
- LfU (2003) Arbeitshilfe Kontrollierter Rückbau: Kontaminierte Bausubstanz Erkundung, Bewertung, Entsorgung, bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg http://www.lfu.bayern.de/altlasten/schadstoffratgeber_gebaeuderueckbau/arbeitshilfe/index.htm
- LfU (2004) 426 Kabel, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg http://www.lfu.bayern.de/altlasten/schadstoffratgeber_gebaeuderueckbau/suchregister/doc/426.pdf

- LfU (2005) Bestimmung von Dioxinen, Furanen, dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB in Fichten- und Kieferntrieben aus der Umweltprobenbank des Bundes, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg
<http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3169.pdf>
- LfU (2005b) Schadstoffe in Gebäuden, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg
http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_bt看_12_schadstoffe_gebaeude_teil_1.pdf
- LfU (2007) Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren, Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7000 im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg,
http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/untersuchung_bewertung_proben/doc/pcb_abschlussbericht_100807.pdf
- LfU (2009) Schredderanlagen und Abfalldeponien – relevante Sekundärquellen für dioxinähnliche PCB und verwandte persistente Schadstoffe, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg
http://www.lfu.bayern.de/umweltqualitaet/umweltbeobachtung/schadstoffe_luft/projekte/doc/shredder_endbericht.pdf
- LfU (2014) Bayerisches Landesamt für Umwelt, Mineralische Abfälle,
http://www.lfu.bayern.de/abfall/mineralische_abfaelle/index.htm
- LGASH (2004) PCB in öffentlichen Gebäuden, Bericht über das landesweite Untersuchungsprogramm zum Vorkommen der Schadstoffe polychlorierte Biphenyle (PCB) in öffentlichen Gebäuden in Schleswig-Holstein, Landesamt für Gesundheit und Arbeitssicherheit des Landes Schleswig-Holstein (LGASH), http://www.schleswig-holstein.de/LASD/DE/Gesundheitsschutz/MSGFGesundheitsschutz/Schadstoffbelastung/oeffentlGebaedePCB__blob=publicationFile.pdf
- LUA (2002) Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Toxikologische Bewertung polychlorierter Biphenyle (PCB) bei inhalativer Aufnahme,
<http://www.landesumweltamt.nrw.de/veroeffentlichungen/materialien/mat62/mat62.pdf>
- Lukassowitz (1990) Polychlorierte Biphenyle im Innenraum, Bericht über ein Fachgespräch zur gesundheitlichen Bewertung und Risikominimierung, Bundesgesundheitsblatt 11, 1990
- MAK-Kommission (2013) Grenzwerte in biologischem Material, Polychlorierte Biphenyle (PCB), MAK Collection for Occupational Health and Safety, published online: 6. April 2013
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.bb133636d0019/pdf>
- Marnane I (2012) Comprehensive environmental review following the pork PCB/dioxin contamination incident in Ireland. J. Environ. Monit. 14, 2551-2556.
- Materialprüfungsanstalt Stuttgart (2002) <http://www.uhst.de/pdf/untersuchungsbericht.pdf>
- MBL NRW (1996) Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCB-Richtlinie NRW). 1260-1268.
https://recht.nrw.de/lmi/owa/br_show_anlage?p_id=2014
- Meyer HW, Frederiksen M, Göen T, Ebbelohj NE, Gunnarsen L, Brauer C, Kolarik B, Müller J, Jacobsen P (2013), Plasma polychlorinated biphenyls in residents of 91 PCB-contaminated and 108 non-contaminated dwellings—An exposure study, International Journal of Hygiene and Environmental Health 216, 755– 762

- Menzel HM (2002) Ergebnis der PCB-Sanierung des Justizgebäudes C in Frankfurt am Main und Überprüfung des Sanierungserfolges nach Wiederbezug des Gebäudes, Umwelt Medizin Gesellschaft 15 (1), http://www.umg-verlag.de/umwelt-medizin-gesellschaft/1_02menz.pdf
- Mohr S, Heinzow B, Ostendorp G (1999) Erfahrungen mit einem PCB-Sanierungsfall - Das Mercator-Hochhaus in Kiel
<https://www.umweltdaten.landsh.de/nuis/upool/gesamt/jahrbe99/Erfahrungen.pdf>
- Morgenweb (2012) BASF will Hochhaus abreißen lassen,
<http://www.morgenweb.de/region/mannheimer-morgen/metropolregion/basf-will-hochhaus-abreißen-lassen-1.767628>
- Müller J (1994) Diffuse Quellen von PCB in der Schweiz, Schriftenreihe Umwelt Nr. 229 (Buwal) 1994.
- Neue Presse (2013) PCB im Freibad: Stadt lässt Bereich sanieren
<http://www.neuepresse.de/Hannover/Meine-Region/Ronnenberg/Nachrichten/PCB-im-Freibad-Stadt-laest-Bereich-sanieren>
- Norström K, Czub G, McLachlan MS, Hu Dingfei, Thorne PS, Hornbuckle KC (2010) External exposure and bioaccumulation of PCBs in humans living in a contaminated urban environment, Environ Int 36(8): 855-861,
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2891214/pdf/nihms-143992.pdf>
- Norwegisches Ministerium für Klima und Umwelt (2006) Working together towards a non-toxic environment and a safer future, Report No. 14 (2006-2007) to the Shorting, Norway's chemicals policy,
http://www.regjeringen.no/pages/2039888/PDFS/STM200620070014000EN_PDFS.pdf
- Obenland H (1999) Schadstoff-Belastung in ehemaligen US-Housings: Hohe PCB-Werte im Hausstaub festgestellt. <http://home.wtal.de/nodi/PCB290199.html>
- PCBAbfallV, Verordnung über die Entsorgung polychlorierter Biphenyle, polychlorierter Terphenyle und halogenerter Monomethyldiphenylmethane (PCB/PCT-Abfallverordnung - PCBAbfallV), PCB/PCT-Abfallverordnung vom 26. Juni 2000 (BGBl. I S. 932), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 21 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist, <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/pcbabfallv/gesamt.pdf>
- PCB-Richtlinie NRW (1996) Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden - PCB-Richtlinie NRW - RdErl. d. Ministeriums für Bauen und Wohnen v. 3.7.1996 - II B 4-476.101
- PCB-Richtlinie Bayern (1994) Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCB-Richtlinie), Bayerisches Staatsministerium des Innern, für Bau und Verkehr,
https://www.stmi.bayern.de/assets/stmi/buw/baurechtundtechnik/iib8_pcb_richtlinie_199409.pdf
- PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung (1989), Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid (PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung) vom 18.07.1989 (BGBl. S. 1482)
http://www.bgbl.de/Xaver/start.xav?startbk=Bundesanzeiger_BGBL
- Priha E, Hellman S, Sorvari J (2005) PCB contamination from polysulfide sealants in residential areas – exposure and risk assessment, Chemosphere 59, 537-543

- Regierungspräsidium Arnsberg (2013) Genehmigung: Beseitigung von PCB-haltigem Bauschutt, 19.03.2013, http://www.bezreg-arnsberg.nrw.de/presse/2013/03/055_13/index.php
- Rettenmeier AW (2008) Belastung mit Polychlorierten Biphenylen (PCB) im Allgemeinen Verfügungszentrum (AVZ) der RWTH Aachen, Arbeitsmedizinisch-toxikologisches Sachverständigengutachten
- Ruhr-Universität Bochum (2014a), Situation an der Ruhr-Universität. <http://www.ruhr-uni-bochum.de/pcb/situation-rub/index.html>
- Ruhr-Universität Bochum (2014b), Schutzmaßnahmen bei Wartung und Instandhaltung, http://www.ruhr-uni-bochum.de/pcb/situation-rub/wartung_instandhaltung.html
- Rudel RA, Seryak LM, Brody JG (2008), PCB-containing wood floor finish is a likely source of elevated PCBs in residents' blood, household air and dust: a case study of exposure, Environmental Health 7(2)
- Ruus A, Green NW, Maage A, Skei J (2006) PCB-containing paint and plaster caused extreme PCB-concentrations in biota from the Sør fjord (Western Norway)—A case study, Marine Pollution Bulletin, 52(1), 100-103
- Salzmann C (1998) Gefahrstoffe in ehemaligen US-Wohnungen Frankfurt am Main - Risiko-Management der Vorzeigestadt im "Gesunde-Städte-Projekt" <http://home.wtal.de/nodi/AuU-1.html>
- Schettgen T, Alt A, Preim D, Keller D, Kraus T (2012) Biological monitoring of indoor-exposure to dioxin-like and non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in a public building, Toxicol. Lett. 213(1)
- Schukraft P (2014) Amt für Vermögen und Bau Baden-Württemberg, Gespräch mit den Autoren dieser Studie am 1.4.2014
- Schweizer Arbeitsgruppe Interventionswerte und Risikobeurteilung der Fachstellen Bodenschutz der Kantone (2013) Faktenblatt „Belastungen des Bodens durch PCB in Freibädern“ 23.01.2013. <http://www.aln.zh.ch/internet/baudirektion/aln/de/fabo/bodenzustand/themen/bodenbelastungen-wasnun.html>
- Selbmann (2014) Amt für Vermögen und Bau Baden-Württemberg, Gespräch mit den Autoren dieser Studie am 1.4.2014, schriftliche Zusammenfassung des Amts.
- Selden AI, Lundholm C, Johansson N, Wingfors H (2008) Polychlorinated biphenyls (PCB), thyroid hormones and cytokines in construction workers removing old elastic sealants, Int Arch Occup Environ Health 82: 99-106, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2467502/>
- Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin (2006), Kammergericht bestätigt Senatsbauverwaltung - Berlin trägt nicht die Kosten für PCB-Entsorgung im Olympiastadion, Presse- und Informationsamt des Landes Berlin, Pressemitteilung vom 15.02.2006 <http://www.berlin.de/rbmskzl/aktuelles/pressemitteilungen/2006/pressemitteilung.46066.php>
- SIBEPRO (2009), Factsheet SIBEPRO (sichere beef-Produktion oder Sicherheit bei der Rindfleischproduktion), Agroscope Liebefeld-Posieux ALP , 2009 <http://www.agroscope.admin.ch/publikationen/einzelpublikation/index.html?lang=en&aid=9698&pid=17442>

- Spiegelonline (2012) Umstrittene Zielübung: US-Marine versenkt Schiffe mit Giftstoffen im Meer, 16.03.2012 <http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/us-marine-versenkt-schiffe-mit-giftstoffen-bei-zieluebungen-im-meer-a-821424.html>
- Stadt Hannover (2013) Altlastenprogramm der Landeshauptstadt Hannover 2012 – 2016 - Sachstand - , Anlage 1 zur Drucksache Nr. /2013, [https://e-government.hannover-stadt.de/lhhSIMwebdd.nsf/1C8F33C27C118122C1257B470043B86A/\\$FILE/0978-2013_Anlage1.pdf](https://e-government.hannover-stadt.de/lhhSIMwebdd.nsf/1C8F33C27C118122C1257B470043B86A/$FILE/0978-2013_Anlage1.pdf)
- Stadt Münster (2008) Belasteter Boden auf Haus Kump wird ausgetauscht, PCB-Belastung erfordert auf Teilflächen Sanierung / Kabelschredderschrott vermutlich Ursache; Presse- und Informationsamt der Stadt Münster, 02.10.2008, <http://www.muenster.de/stadt/presseservice/custom/news/show/709137>
- Stadt Trier (2013) Begehung und Übernahme der Gebäude durch die GWT im Rahmen der Weiterentwicklung des Projektes Gebäudewirtschaft und Erstellung eines Schadstoffkatasters, Ratsinformation 465/2013, <https://info.trier.de/bi/vo020.asp?VOLFDNR=7506>
- Stadt Zürich (2008) PCB als Weichmacher in Betonfarben und Fugendichtungen, Höchstdruck-Wasserstrahlen für den Abtrag der Beckenbeschichtungen, Instandsetzung Freibad Letziggraben, Stadt Zürich, Umwelt- und Gesundheitsschutz, Abteilung Umwelt, Fachbereich Luftreinhalung, 2008, <https://www.stadt-zuerich.ch/content/dam/stzh/gud/Deutsch/Umwelt/Luft/Luft%20allgemein/Publikationen%20und%20Broschueren/Hoechstdruck-Wasserstrahlen%20bei%20PCB%20Betonfarben%20Fugendichtungen.pdf>
- Städte- und Gemeindebund NRW (2013) PCB in öffentlichen Gebäuden, StGB NRW-Mitteilung 628/2013 vom 03.07.2013, <http://www.kommunen-in-nrw.de/mitgliederbereich/mitteilungen/detailansicht/dokument/pcb-in-oeffentlichen-gebaeuden.html?cHash=fb18482e8adbf28550858076db52c42e>
- Steinert J (2001), Das Gift wabert aus den Wänden, Facharzt Umweltmedizin 47(7-8), 2001 <http://www.facharzt.de/content/red.otx/411,7444,0.html?sid=71ed83f5a4aaa5c072f42e37e852f2e2>
- Studentenwerk Bonn (2013) Die wichtigsten Fragen zu PCB im Wohnheim Pariser Straße 54. Bewertung der Ergebnisse im Wohnheim Pariser Straße 54, Gutachten vom 29.07.2013, <http://www.studentenwerk-bonn.de/wohnen/bauschadstoffe/pcb/situation-wohnheim-pariser-strasse-54/>
- Sundahl M, Sikander E, Ek-Olausson B, Hjorthage A, Rosell L, Tornevall M (1999) Determinations of PCB within a project to develop cleanup methods for PCB-containing elastic sealant used in outdoor joints between concrete blocks in buildings. J. Environ. Monit., 1999, 1, 383–387.
- SVB (2014) Grundsanie rung des Bundesverfassungsgerichtes Karlsruhe, <http://schadstoffe.schadstoffe.com/svb/index.php/45-grundsanie rung-des-bverfg-karlsruhe>
- TAZ (2001) Umweltskandal in Dortmund, Die vergifteten Menschen, 31. 08. 2011 <http://www.taz.de/!61983/>
- Thomas K, Xue J, Williams R, Jones P, Whitaker D (2012) Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in School Buildings: Sources, Environmental Levels, and Exposures, United states Environmental Protection Agency, EPA/600/R-12/051 http://www.epa.gov/pcbsincaulk/pdf/pcb_EPA600R12051_final.pdf

- TRGS 001, Technische Regeln für Gefahrstoffe 001, 2006, Das Technische Regelwerk zur Gefahrstoffverordnung, Allgemeines - Aufbau – Übersicht, Beachtung der Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-001.html>
- TRGS 524, Technische Regeln für Gefahrstoffe 524, 2010, Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten im kontaminierten Bereich, GMBI 2010 Nr. 21 S. 419-450 (01.04.2010), zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2011 S. 1018-1019 [Nr. 49-51], <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-524.html>
- TRGS 557, Technische Regel für Gefahrstoffe 557, 2008, Dioxine, <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-557.html>
- TRGS 900, Technische Regel für Gefahrstoffe 900, 2006, Arbeitsplatzgrenzwerte, BARBl Heft 1/2006 S. 41-55, zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2014 S. 271-274 v. 2.4.2014 [Nr. 12] <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-900.html>
- TÜV Rheinland (2013) PCB Biomonitoring an der RUB, Ruhr Universität Bochum, Dr. med Charlot McMonagle-Auffenberg, Fachärztin für Arbeitsmedizin, AMD TÜV GmbH, TÜV Rheinland Group, http://www.ruhr-uni-bochum.de/pcb/Anlagen/PCB_Biomonitoring.pdf
- UBA (2001) Polychlorierte Biphenyle, Gemeinsame Presseerklärung des Umweltbundesamtes (UBA) und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV), Expertenrunde der Weltgesundheitsorganisation diskutiert gesundheitliche Bewertung von PCB, <http://www.gesundheitsamt.de/alle/umwelt/chemie/pcb/pm/01.htm>
- UBA (2003a) Abschätzung der zusätzlichen Aufnahme von PCB in Innenräumen durch die Bestimmung der PCB-Konzentrationen in Plasma bzw. Vollblut Stellungnahme der Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes, Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 46, 2003, <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/pcb-innenraum-hbm.pdf>
- UBA (2003b) Bekanntmachungen des Umweltbundesamtes, Aktualisierung der Referenzwerte für PCB-138, -153, -180 im Vollblut sowie Referenzwerte für HCB, β -HCH und DDE im Vollblut, Stellungnahme der Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes, Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2, 2003, <http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/organochlor.pdf>
- UBA (2004) Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten, Hintergrundpapier 2014, Umweltbundesamt, http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/hgp_dioxine_entwurf_25.04.2014_grau-ocker.pdf
- UBA (2009) Leitfaden zur Anwendung der GHS-Verordnung, Das neue Einstufungs- und Kennzeichnungssystem für Chemikalien nach GHS – kurz erklärt –, S. 19, http://reach-info.de/dokumente/Leitfadenbroschuere_GHS-Verordnung.pdf
- UBA (2010) Abfallwirtschaft PCB (Polychlorierte Biphenyle) -haltige Abfälle, <http://www.umweltbundesamt.de/abfallwirtschaft/sonderabfall/pcb.htm>, letzte Änderung 10.08.2010
- Umweltbundesamt Österreich (1996) PCB-Stoffbilanz Österreich, Monographien Band 79, Wien August 1996, ISBN 3-85457-326-X

- UNEP (2013) Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.
- Universität Bochum (2014) Einführung in die Umweltpsychologie. Risikokommunikation Risikowahrnehmung von Laien und ExpertInnen
- Universität Tübingen (2001) Zweite Information zu den PCB-Belastungen in den Gebäuden der Naturwissenschaftlichen Institute auf der Morgenstelle, Anlage PCB-Messwerteübersicht, Mitteilung des Rektors an alle Dekane, Professoren, Mitarbeiter und Studierende der Universität, 19. November 2001, Universität Tübingen
- Universität Tübingen (2002) Hinweise für die Beschäftigten zur Verringerung der PCB-Belastung im Zusammenhang mit der Durchführung der Reinigungsmaßnahmen auf der Morgenstelle, Gebäude C; Aushang, Zentralen Verwaltung, 12.02.2002
- Universität Tübingen (2004) PCB-Messungen an der Universität Tübingen, Stand 02.07.2004; Verwaltung der Universität Tübingen, Dezernat VI - Bau, Sicherheit und Umwelt, <http://www.uni-tuebingen.de/einrichtungen/verwaltung-dezernate/vi-bau-sicherheit-und-umwelt/abteilung-2/gefahrstoffe/messergebnisse-02072004.html>
- U.S.EPA (2005) PCB site revitalization guidance under the Toxic Substance Control Act (TSCA), United States Environmental Protection Agency <http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/pcbs/pubs/pcb-guid3-06.pdf>
- U.S.EPA (2014a) PCBs in Caulk in Older Buildings, United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/pcbsincaulk/>
- U.S.EPA (2014b) Polychlorinated Biphenyls (PCBs), United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/index.htm>
- Varbelow G (2009) persönliche Mitteilung an Christine Herold.
- Varbelow G (2014) persönliche Mitteilung an Christine Herold und Roland Weber, 01.04.2014.
- VDI (1997) VDI 4300: Messung von Innenraumluftverunreinigungen. Blatt 2: Messstrategie für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB) (12.97). Beuth, Berlin.
- VDM (2001), Verein deutscher Metallhändler e.V., Bundesverband des NE-Metallgroßhandels und der NE-Metallrecyclingwirtschaft, Recycling in Deutschland vor dem Hintergrund der PCB-Problematik <http://www.kabelzerleger.de/content/pdf/Altkabelrecycling.pdf>
- Verbandsgemeinderat Hermeskeil (2009) Kompletter Möbelaustausch in den PCB-sanierten Klassenräumen, Austausch der PCB-kontaminierten Bücher der Schulbibliothek sowie der PCB-kontaminierten Wandtafeln in PCB-sanierten Klassenräumen des Schulzentrums - Antrag der SPD-Fraktion vom 12.09.2009, Öffentliche Niederschrift, https://ris.hermeskeil.de/bi/vo0050.php?__kvonr=941
- Verordnung zum Altölgesetz (1969) Verordnung zur Durchführung des Altölgesetzes, Bundesgesetzblatt, Teil I Nr. 9
- Volland G und Neuwirth A (2005) Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dioxine/Furane (PCDD/F) im Innenraum - Modelluntersuchungen zum Einfluss PCB-belasteter Bauteile und Baustoffe auf die Innenraumluft in Abhängigkeit von baulichen Einrichtungen und klimatischen Randbedingungen, März 2005 (Das Gebäude C ist der C-Bau der Morgenstelle)

<http://www.fachdokumente.lubw.badenwuerttemberg.de/servlet/is/40225/?COMMAND=DisplayBericht&FIS=203&OBJECT=40225&MODE=METADATA>

- Volland G., 2004, Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dioxine/Furane (PCDD/F) im Innenraum - Modelluntersuchungen zum Einfluss PCB-belasteter Bauteile und Baustoffe auf die Innenraumluft in Abhängigkeit von baulichen Einrichtungen und klimatischen Randbedingungen, Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BWPLUS am 2. Und 3.3.2004 im Forschungszentrum Karlsruhe
- Volland G. und Neuwirth A. 2005, Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dioxine/Furane (PCDD/F) im Innenraum
<http://www.fachdokumente.lubw.badenwuerttemberg.de/servlet/is/40225/?COMMAND=DisplayBericht&FIS=203&OBJECT=40225&MODE=METADATA>
- Wagner U (2005) PCB in offenen Systemen, Sanierung am Beispiel von Schulgebäuden, TerraTech Sanierungspraxis 9/2005
- Wania F, Mackay D (1996) Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants. Environ Sci Technol. 30, 390A-396A.
<http://www.chem.utoronto.ca/coursenotes/CHM310/notes/waniapaper.pdf>
- Weber R (2007) Relevance of PCDD/PCDF Formation for the Evaluation of POPs Destruction Technologies – Review on Current Status and Assessment Gaps. Chemosphere 67, 109-117.
- Weber R, Kamphues J, Ballschmitter K, Blepp M (2014) Fachgespräch „Eintragspfade von PCB in Rindfleisch“ Wissensstand und Handlungsempfehlungen.
- Weis N, Köhler M, Mertens J (2010) Sekundärkontaminationen mit SVOC (PAK, PCN, PCB) in Büchern belasteter Bibliotheken, Bremer Umweltinstitut,
http://www.brumi.de/Literatur/194_SVOC_in_Bibliotheken_2010.pdf
- Wester RC, Maibach HI, Sedik L, Melendres J (1993) Percutaneous absorption of PCBs from soil: In vivo rhesus monkey, in vitro human skin, and binding to powdered human stratum corneum Journal of Toxicology and Environmental Health 39,375-282.
- Westfälische Nachrichten (2012) Gutachter prüft PCB-Belastung der Geowissenschaften-Bibliothek, Verseuchte Bücher müssen draußen bleiben,
<http://www.wn.de/Muenster/2012/12/Gutachter-prueft-PCB-Belastung-der-Geowissenschaften-Bibliothek-Verseuchte-Buecher-muessen-draussen-bleiben>
- WHO (2003), Concise International Chemical Assessment Document 55, POLYCHLORINATED BIPHENYLS: HUMAN HEALTH ASPECTS
<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad55.pdf>
- Zentrale Verwaltung Universität Tübingen (2003) PCB-Messungen an der Universität Tübingen,
<http://www.uni-tuebingen.de/einrichtungen/verwaltung-dezernate/vi-bau-sicherheit-und-umwelt/abteilung-2/gefahrstoffe/messergebnisse-14012003.html>
- Zöltzer D (1999) Sanierung einer PCB-belasteten Schule, Forschungs- und Materialprüfungsanstalt Baden-Württemberg, Stuttgart
<http://129.69.59.201/bibliothek/festschr/zoeltzer.pdf>
- Zöltzer D und Volland G (2002) Untersuchung zu einem neuen Sanierungsverfahren für PCB-belastete Deckenplatten, Untersuchungsbericht, Otto-Graf-Institut, Universität Stuttgart,
<http://www.uhst.de/pdf/untersuchungsbericht.pdf>

Zöltzer D (2007) Sanierungsmaßnahmen im Gebäude C, Auf der Morgenstelle 10, Naturwissenschaftliche Institute, Universität Tübingen, http://www.uni-tuebingen.de/index.php?eID=tx_nawsecured1&u=0&file=fileadmin/Uni_Tuebingen/Dezernate/Dezernat_VI/Abteilung_2/Dokumente/gefährstoffe/PCBmo10.pdf&t=1408128357&hash=296c528ce68c916fb340bc13f7476ef02d09bf0a

Umweltforschungsplan
des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Stoffliche Sicherheit

Forschungskennzahl (UFOPLAN) 3712 65 407 1

**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**

Anhang 2:

**Forschungsbedarf und Handlungsbedarf zur Verringerung und
Vermeidung der Schadstoffbelastung der Umwelt und Lebensmittel
mit PCDD/F und PCB**

von

Dr. Roland Weber

POPs Environmental Consulting, Lindenfirststraße 23, 73527 Schwäbisch Gmünd

in Zusammenarbeit mit

Prof. Dr. Henner Hollert (Universität Aachen)
Prof. Dr. Josef Kamphues (Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover)
Prof. Karlheinz Ballschmiter (Emeritus, Universität Ulm)
Markus Blepp (Öko-Institut e.V. Freiburg))
Christine Herold (Tübingen)

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

12/2015

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	7
1 Hintergrund.....	9
2 Handlungsbedarf A: Forschungsbedarf.....	10
2.1 Forschungsbedarf offene PCB-Anwendungen – Bestand, Emission und Exposition.....	10
2.1.1 Inventarisierung verbleibender Menge an PCB in offenen Anwendungen	10
2.1.2 Offene PCB-Anwendungen und ihre Relevanz als Punktquellen	11
2.1.3 Untersuchung von PCB-Belastung von Recyclingkreisläufen	12
2.1.4 Langzeitemission von PCB aus Fugen, Farben und Lacken	13
2.1.5 Überprüfung der PCB-Gesamtemission und -Deposition.....	13
2.1.6 PCB-Belastungsrisiken aufgrund erhöhter Dämmmaßnahmen	15
2.2 Forschungsbedarf zu PCDD/F-Emission von Industrieanlagen und anderen Quellen.....	16
2.2.1 PCDD/F-Emission durch Kupfer-Salze zur Reinigung von Kleinfeuerungsanlagen.....	16
2.2.2 PCDD/F-Belastung von Aschen aus Biomasseverbrennung.....	16
2.3 Modellierung der Kontamination mit PCB und PCDD/F um (historische) Punktquellen	17
2.3.1 Modellierung der Emission von PCB aus Städten und betroffenen Stadtteilen	17
2.3.2 Modellierung der Emission von PCB aus Punktquellen	18
2.3.3 Langzeitentwicklung der Bodenbelastung durch PCB und PCDD/F.....	18
2.4 Untersuchung von PCB- und PCDD/F-Gehalten von Altlasten und potenziell belasteten Gebieten.....	18
2.4.1 Untersuchung PCB-belasteter Gebiete	19
2.4.2 Modellierung potenziell PCB-belasteter Areale	21
2.4.3 PCDD/F-belastete Areale und Altlasten.....	21
2.4.4 Nationale Unterstützung der Untersuchung PCB- und PCDD/F-belasteter Gebiete.....	21
2.5 Forschungsbedarf PCB- und PCDD/F-Belastung von Rindern.....	22
2.5.1 Abschätzung des ökonomischen Risikos	22
2.5.2 Entwicklung von PCB- und PCDD/F-Monitoringverfahren am lebenden Rind.....	22
2.5.3 Untersuchungen zur kritischen PCB- und Gesamt-TEQ-Exposition von Rindern	24
2.5.4 Forschung an ausgewählten Betrieben mit Überschreitungen der EU-Höchstgehalte	26

2.5.5	Breiteres, systematisches Monitoring von Rinderherden.....	29
2.6	Managementmaßnahmen für Rinder.....	30
2.6.1	Einfluss der Säugedauer und Zeitraum zwischen Absetzen und Schlachtung.....	30
2.6.2	Zufütterung von gering PCB- und PCDD/F-belastetem Futter.....	30
2.6.3	Rinderrassen mit geringem PCB/Dioxin-Akkumulationspotenzial.....	31
2.6.4	Identifizierung von Futterpflanzen mit geringem PCB Transfer.....	31
2.6.5	Umsetzung angepasster Weidemanagementstrategien.....	31
2.6.6	Zusammenfassende Dokumentation der Erfahrung von Weidemanagement in den Elbauen und anderen Risikoarealen.....	31
2.6.7	Einschätzung und Vergleich der dl-PCB- und PCDD/F-Belastung von Rindern im europäischen und internationalen Kontext.....	32
2.7	Untersuchung und Expositionsabschätzung beim Schaf.....	33
2.8	Monitoring-Daten von Schaf- und Rinderlebern nach Änderung der Höchstgehalte.....	33
2.9	Untersuchung und Absicherung der Expositionsabschätzung bei Huhn/Ei.....	33
2.9.1	Untersuchung kritischer PCDD/F- und PCB-Gehalte im Boden und Einflussfaktoren für die Aufnahme von PCDD/F und PCB durch das Huhn.....	34
2.9.2	Monitoring von Legehennen/Eiern aus Freilandhaltung.....	34
2.9.3	Untersuchung von Masthähnchen aus Freilandhaltung.....	36
2.10	Managementmaßnahmen bei Legehennen.....	36
2.10.1	Zusammenstellung und Validierung von Managementmaßnahmen.....	36
2.10.2	Überprüfung und Weiterentwicklung der Managementmaßnahmen an belasteten Legebetrieben.....	36
2.11	Untersuchung und Absicherung der Expositionsabschätzung bei Schweinen.....	37
2.12	Monitoring von Wild.....	37
2.13	Systematisches Monitoring von potenziell belasteten Arealen und Nutztieren.....	38
2.13.1	Messung und Modellierung der räumlichen Verteilung der PCB- und PCDD/F-Kontamination um (historische) Punktquellen.....	38
2.13.2	Monitoring von Futtermitteln und Böden von potenziell belasteten Arealen.....	39
2.14	Überlegungen zur analytischen Durchführung eines breiteren Monitorings von Rinderherden und Legehennenbetrieben.....	39
2.14.1	Instrumentelle Analytik von Surrogat-Verbindungen.....	40
2.14.2	Aufnahme von PCB-126 in die Dioxinanalytik.....	40
2.14.3	Bioassay-Verfahren.....	40
2.15	Forschungsbedarf für aquatische Systeme.....	41
2.15.1	Inventarisierung von PCDD/F- und PCB-Belastung aquatischer Systeme und Quellen.....	41

2.15.2	Weiteres Monitoring von Sedimenten/Schwebstoffen und Belastungen von Flussauen sowie Zusammenführung der Daten	42
2.15.3	Marine Ökosysteme	42
2.15.4	Untersuchung des quantitativen Zusammenhangs von Sedimentbelastungen und Fischbelastungen	42
2.16	Forschungsbedarf zu PCDD/F-, PCB- und PBT-Stoff-Reservoirien und Hochwasserereignissen	43
2.16.1	Untersuchung von Arealen, die von aktuellen Überschwemmungen betroffen sind.....	43
2.16.2	Inventarisierung von PCB, PCDD/F und andere POP/PBT-Stoffe enthaltenden Deponien und Abschätzung des Überflutungs- und Mobilisierungsrisikos	44
2.16.3	Potenzielle Auswirkung der Mobilisierung und Remobilisierung von PCB, PCDD/F und anderen POP/PBT-Stoffen auf die Belastung von Nutztieren.....	44
2.16.4	Potenzielle Auswirkung der Mobilisierung und Remobilisierung von PCDD/F, PCB und anderer POP/PBT-Stoffen auf die Belastung von Fischen.....	44
2.16.5	Inventarisierung von weiteren persistenten Chemikalien im industriellen und privaten Gebrauch	45
2.17	Untersuchung von Recyclingkreisläufen und potenzieller Exposition von Nutztieren.....	45
2.18	Verwendung von PCB-Alternativstoffen und Exposition.....	45
2.19	Bromierte und bromiert-chlorierte Dioxine und polybromierte Biphenyle (PBB)	46
2.19.1	Humanbelastung mit bromierten und bromiert-chlorierten Dioxinen und polybromierten Biphenylen (PBB).....	47
2.19.2	Belastung von Lebensmitteln mit PBDD/F und PXDD/F und mögliche Umwelteinflüsse	47
2.19.3	Analytik der PBDD/F und PXDD/F.....	48
2.19.4	Berechnung der dioxinartigen Toxizität.....	48
2.19.5	Belastungssituation von Lebensmitteln und Menschen in Deutschland.....	48
2.19.6	Belastung der Umwelt und Technosphäre mit PBDD/F und PXDD/F.....	49
3	Handlungsbedarf B: Regulatorischer Handlungsbedarf	52
3.1	PCB in Gebäuden und Bauwerken: Inventarisierung, Reduktion der Emission und Management	52
3.1.1	Überprüfung von Gesetzen und Verordnungen, die den Umgang mit PCB regeln und Vorschläge zur Verbesserung.....	53
3.2	Weitere Reduktion von aktueller PCDD/F- und PCB-Emission.....	60
3.2.1	Erweiterung des deutschen Dioxininventars.....	60
3.2.2	Verbot von Kupfer-Salzen zur Reinigung von Kleinf Feuerungsanlagen.....	61
3.2.3	Unbeabsichtigt gebildete PCB in Farbpigmenten.....	61
3.2.4	Unbeabsichtigt gebildete PCB in Chlorparaffinen.....	62

3.3	Überprüfung weiterer Gesetze/Richtlinien unter Berücksichtigung der Neukategorisierung von PCB	62
3.3.1	PCB-Höchstgehalte in Abfällen	62
3.4	Höchstgehalte und Auslösewerte für Futtermittel	62
3.5	Mögliche zukünftige Änderung der TEF-Werte für PCB aufgrund der EU-Studie zu systemischen TEQ (SYSTEQ)	63
3.5.1	Mögliche zukünftige Änderung des TEF-Wertes von PCB-126	63
3.6	Verbesserung der Entsorgung von PCB in Deutschland und ihrer Überwachung	63
3.6.1	Situation und Schwachstellen der Genehmigungs- und Überwachungspraxis von PCB-Entsorgung bzw. umweltgefährdenden Betrieben in den Ländern	64
3.6.2	Regulatorische Handlungsempfehlungen zur Verbesserung der Kontrolle von PCB-/ Sonderabfall (bzw. gefährlichen Anlagen) durch den Staat	66
3.7	Unterstützung der Reduktion der Belastung von Nutztieren von staatlicher Seite	67
3.7.1	Etablierung eines Forschungsprojektes oder von Forschungsprojekten	67
3.7.2	Nationale Handlungsempfehlungen zum Weide- und Fütterungsmanagement	67
3.7.3	Verbesserung und Vereinheitlichung des behördlichen Umgangs mit betroffenen Betrieben	67
3.7.4	Verbesserung der Kooperation zwischen Behörden zum Schutz von Lebensmitteln durch Umweltbelastungen	68
3.7.5	Unterstützung von betroffenen Betrieben durch staatliche Institutionen	68
3.7.6	Regulatorischer Handlungsbedarf bei Fischen	69
3.8	Grenzwerte und Messvorschriften für Böden	70
3.8.1	Prüfwerte/Maßnahmewerte für Böden	70
3.8.2	Kommunikation der PCDD/F- und PCB-Problematik an private Hühnerhalter und Reduktion der Exposition	72
3.8.3	Messvorschriften für Böden	72
3.9	Änderungen in der Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV 1993)	73
3.10	Daten und Datenmanagement für die POP-Dioxin-Datenbank	74
3.10.1	Datenmanagement für die POP-Dioxin-Datenbank	74
3.10.2	Geburtsurkunde einer Lebensmittelprobe	74
3.10.3	Kontinuierliche Erweiterung der POP-Dioxin-Datenbank	74
3.10.4	Internationaler Zugang zu der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes	75
3.11	Einbringung von Ergebnissen des F&E-Projektes in den internationalen Prozess	75
4	Literatur	77

Abkürzungsverzeichnis

COR	Carry-Over Raten
dl-PCB	Dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle
EPS	Expandiertes Polystyrol
HBCDD	Hexabromcyclododecan
HpCDD	Heptachlordibenzo-p-dioxin
HpCDF	Heptachlordibenzofuran
HpCB	Heptachlorbiphenyl
HxCB	Hexachlobiphenyl
HxCDD	Hexachlordibenzo-p-dioxin
HxCDF	Hexachlordibenzofuran
kg	Kilogramm
ng	Nanogramm
OCDD	Oktachlordibenzo-p-dioxin
OCDF	Oktachlordibenzofuran
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCP	Pentachlorphenol
PeCDD	Pentachlordibenzo-p-dioxin
PeCDF	Pentachlordibenzofuran
pg	Picogramm
TCDD	Tetrachlordibenzo-p-dioxin
TCDF	Tetrachlordibenzofuran
TEF	Toxizitätsäquivalentfaktor
TEQ	Toxizitätsequivalent
TM	Trockenmasse
WHO	Weltgesundheitsorganisation
XPS	Extrudiertes Polystyrol

1 Hintergrund

Im Arbeitspaket 1 des F&E-Projektes „Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs¹ und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung“ (UBA-FKZ 3712 65 407/01) sollte neben der Zusammenstellung des vorhandenen Wissens zur Problematik „Quellen, Senken und pfadbezogene Ursachenaufklärung der Belastung durch Dioxine und PCB² an der Schnittstelle zwischen Umwelt und Lebensmitteln“ auch der resultierende Handlungsbedarf zur Vermeidung bzw. zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Umwelt kontinuierlich festgestellt werden. Hierfür wurde eine fortlaufende Zusammenstellung einschließlich Analyse und Bewertung des bereits identifizierten, erledigten und ggf. sich neu ergebenden möglichen Handlungsbedarfs zur Vermeidung bzw. zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Umwelt mit PCDD/F und PCB erstellt. Dieser Anhang fasst den Handlungsbedarf zusammen, der durch das Forschungsprojekt kontinuierlich erarbeitet wurde. Das BMUB hatte für die Problematik der PCB-Belastung von Rindern in Mutterkuhhaltung gebeten, den Handlungsbedarf in (kurzfristigen) Klärungsbedarf, (mittelfristigen) Forschungsbedarf und regulatorischen Handlungsbedarf zu untergliedern. Dies wurde auch in den Zwischenberichten zum allgemeinen Handlungsbedarf so umgesetzt. Für den Abschlussbericht wurde der Handlungsbedarf in die zwei Kategorien Forschungsbedarf und regulatorischer Handlungsbedarf gegliedert.

Kurzfristiger Klärungs-/Handlungsbedarf besteht insbesondere immer noch in Bezug auf die PCB-Belastung von Fleisch von Rindern in Mutterkuhhaltung, das in der Untersuchung im Rahmen des Bundesweiten Überwachungsplans (BÜp-Studie) zu 25% den EU-Höchstgehalt überschritten hat. Dieser hohe Anteil von betroffenen Rindern erfordert aufgrund der möglichen ökonomischen Konsequenzen eine genauere Untersuchung der belasteten Areale und eine Reduktion durch geeignete Managementmaßnahmen für betroffene und potenziell betroffene Herden (siehe Abschnitt 2.6). Dadurch kann einem nachhaltigen Schaden für diesen Wirtschaftszweig und einer Schädigung des Rufs der Nutztierproduktion in Deutschland am besten vorgebeugt werden. Und nicht zuletzt dient die Einhaltung der Grenzwerte dem Schutz der Gesundheit der Bevölkerung:

Im Rahmen dieses F&E-Projekts wurde die dieser Kontamination zugrunde liegende historische und aktuelle Emission von PCB (und PCDD/F) und die daraus resultierende Kontamination der Umwelt (vor allem Böden) und von Futtermitteln (vor allem Aufwuchs) sowie die Bedeutung der verschiedenen Expositionspfade untersucht, weitgehend verstanden und beschrieben (siehe F&E-Bericht). Die identifizierten Quellen müssen nun jedoch zum Teil noch besser untersucht und vor allem eliminiert oder zumindest reduziert werden um die Lebensmittelproduktion vor diesen Belastungen durch geeignete Maßnahmen zu schützen. Auch diese Aufgabe sollte zeitnah angegangen werden.

¹ POPs = Persistent Organic Pollutants (persistente organische Schadstoffe)

² Der Begriff ‚Dioxine‘ umfasst die polychlorierten Dibenzop-dioxine und -furane (PCDD/F). In Bezug auf die Belastung von Lebens- und Futtermitteln sind mit PCB die 12 dioxinähnlichen (engl. dioxin-like = dl) polychlorierten Biphenyle und die 6 Indikator-PCB gemeint. Je nach Zusammenhang werden diese beiden Gruppen aber auch getrennt betrachtet oder diese (und auch andere) PCB-Kongeneren werden individuell benannt.“

2 Handlungsbedarf A: Forschungsbedarf

Im Folgenden wird Forschungsbedarf, der sich aus den Untersuchungen und Ergebnissen des F&E-Projekts „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“ ergeben hat, zusammengestellt.

2.1 Forschungsbedarf offene PCB-Anwendungen – Bestand, Emission und Exposition

In dichter besiedelten Regionen kann der Grünlandaufwuchs PCB-Konzentrationen erreichen, die kritisch für die Erzeugung von Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung sind. Die Belastung von Rindfleisch, mit zum Teil Überschreitung des EU-Höchstgehalts, hat gezeigt, dass die aktuellen PCB-Emissionen reduziert werden müssen. Untersuchungen zu PCB-Emissionen haben nachgewiesen, dass diese primär aus den verbliebenen offenen Anwendungen stammen (F&E-Bericht Kapitel 4 und Anhang 1).

Darüber hinaus zeigen auch die vielen Fälle von EU-Höchstgehaltüberschreitungen bei Rind und Huhn aufgrund der Exposition gegenüber PCB-Punktquellen im Stall, in Silos oder im Gelände, dass auch dieser direkte Expositionspfad von Nutztieren durch offene PCB-Anwendungen reduziert und möglichst eliminiert werden muss.

2.1.1 Inventarisierung verbleibender Menge an PCB in offenen Anwendungen

Insgesamt wurden 25.000 t PCB in offenen PCB-Anwendungen in Deutschland in Verkehr gebracht. Davon etwa 20.000 t PCB in Fugenmassen im Baubereich und 5000 t in anderen offenen Anwendungen vor allem in Farben, Lacken und Beschichtungen. In diesem F&E-Projekt wurde die noch in Verwendung befindliche Menge an offenen PCB-Anwendungen nach Diskussion mit Experten und eigenen Beobachtungen/Recherchen mit 50 bis 80% abgeschätzt. Diese Abschätzung bedarf der Verifizierung durch eine quantitative detaillierte Inventarisierung.

Eine systematische Inventarisierung von PCB-belasteten Gebäuden wurde in Schweden erstellt. In Deutschland gibt es kein nationales Inventar von PCB in Gebäuden; nicht einmal für Liegenschaften im Bundesbesitz (Deutscher Bundestag 2014). In einzelnen Bundesländern, wie z. B. Bayern, Baden-Württemberg und Schleswig-Holstein, wurden öffentliche Gebäude auf PCB untersucht (Bayerisches Staatsministerium 2002, Schukraft 2014, LGASH 2004). Zum Teil erfolgte die Untersuchung nur in Verdachtsfällen. Die Erhebungen hatten zum Ziel, festzustellen, ob in einzelnen Gebäuden der Raumluft-Gefahrenwert der PCB-Richtlinie überschritten ist (je nach Bundesland 3.000 bzw. 9.000 ng Gesamt-PCB/m³). Eine Identifizierung und Inventarisierung der in den untersuchten Gebäuden vorhandenen PCB-haltigen Materialien war hierfür nicht notwendig und erfolgte nicht. Die Entwicklung eines regulativen Rahmens für die Inventarisierung von PCB in Gebäuden und Bauwerken ist als politischer Handlungsbedarf formuliert (siehe Kapitel 3.1). Die praktische Inventarisierung könnte als F&E-Projekt formuliert werden, um die Länder bei einer solchen Inventarisierung zu unterstützen.

Zusätzlich sollte überprüft werden, ob und wo eine Inventarisierung von PCB in anderen offenen Anwendungen wichtig oder sinnvoll ist (z. B. Freibäder, Straßenmarkierungen, Strommasten, Silos, Stallungen etc.). Bei Silos könnten ggf. die Landwirtschaftskammern unterstützen.

2.1.2 Offene PCB-Anwendungen und ihre Relevanz als Punktquellen

Die Gesamtmenge der in Fugenmassen verbauten PCB (20.000 t) und die Gesamtmenge der in anderen offenen Anwendungen verwendeten PCB (5.000 t) für Deutschland ist bekannt. Es sind in Westdeutschland jedoch weder die Mengen in den verschiedenen anderen Anwendungsbereichen im Einzelnen bekannt noch die Relevanz der speziellen Anwendung für den Eintrag von PCB in die Umwelt. Wegen der Relevanz der Exposition für Nutztiere und Mensch sollten für ausgewählte offene Anwendungen weitere Untersuchungen gemacht werden.

2.1.2.1 Anstriche in Silos und Ställen

PCB-haltige Farbanstriche in Silos, in Ställen oder auf Dächern von landwirtschaftlichen Gebäuden führten zur Exposition von Nutztieren auch in Stallhaltung. Eine Reihe von Fällen von Höchstgehaltsüberschreitungen bei Rindern und Hühnereiern war auf diese PCB-Quellen zurückzuführen. Eine systematische Untersuchung dieser Quellen wurde in Deutschland bisher nicht durchgeführt. Es sollte ein Konzept erarbeitet werden, wie Ställe und Silos mit Baujahr vor 1975 systematisch auf Belastungen hin untersucht werden können. Dabei sollten Landwirtschaftskammern in die Arbeit integriert werden.

2.1.2.2 PCB-Belastung von Straßen und Relevanz für die Exposition von Nutztieren

Die Bundesanstalt für Straßenwesen zeigte mit einer bundesweiten Studie, dass Bankettmaterial zum Teil stark (bis 20 mg/kg) mit PCB belastet ist und Straßen zum Teil PCB-Quellen darstellen (Kocher et al. 2008). Es werden jedoch nur bei etwa 10 bis 15% der Bankettproben hohe PCB-Gesamtgehalte gemessen (Kocher et al. 2008). Aus den Verteilungen der PCB-Gehalte – von größtenteils PCB-Gehalten im niedrigen und wenigen im mittleren Konzentrationsbereich und den genannten 10 bis 15% der Straßen mit PCB im hohen Konzentrationsbereich – schloss die Bundesanstalt für Straßenwesen, dass es sich dabei nicht um die Emission des Verkehrs handelt, sondern um punktuelle Quellen in den Straßen. Die Quelle der PCB wurde jedoch nicht endgültig geklärt. Folgende drei Möglichkeiten werden gesehen:

- PCB-haltige Chorkautschuk-Alkydharz-Kombinationen wurden früher als Straßenmarkierfarbe verwendet (BUWAL 2000; Jartun et al. 2009) und könnten hier die Primärquelle sein.
- Alternativ können PCB über Bauschutt (häufig eingesetzt im Unterbau für Straßen) oder
- über Fluxöle, die als Reststoffe beim Altölrecycling anfallen, in den Asphalt des Straßenbelags eingebracht worden sein.

Als wahrscheinlich wichtigste Quelle sehen wir den PCB-haltigen Chorkautschukanstrich. Dies sollte untersucht werden.

Auch sollte untersucht werden, ob die früher auf Straßenbelägen verwendete Farbe zu PCB-Belastungen im recycelten Asphalt führen kann (siehe auch Abschnitt 2.1.3 PCB in Recyclingkreisläufen). Die PCB-Kontamination von Asphalt war für eine Hühnerfarm in Niedersachsen der Grund für die Höchstgehaltsüberschreitung in Eiern.

2.1.2.3 Untersuchung von Strommasten

Korrosionsschutzanstriche von Stahlträgern und Strommasten können verschiedene Schadstoffe enthalten, unter anderem auch PCB und Blei. Bisher wurde in Deutschland nur eine Studie veröffentlicht, die den Eintrag von PCB in Böden unter Strommasten untersucht hat. Sie zeigt, dass in Deutschland Böden unter Strommasten zum Teil mit PCB belastet sind (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2011). Strommasten könnten hier eine PCB-Quelle gerade auch für

ländliche Gebiete darstellen. Es sollte geklärt werden, welcher Anteil von Strommasten betroffen ist und welche Ausdehnung die Belastung im Umkreis dieser Strommasten hat. Dabei sollte auch ermittelt werden, ob bei der Erneuerung von Korrosionsanstrichen Verfahren eingesetzt werden, die zur erhöhten Freisetzung von PCB führen, wie Sandstrahlverfahren oder anderweitiges Aufrauen des Altanstrichs. Hier sollten die Erfahrungen, die bei der Untersuchung von Bleianstrichen gemacht wurden, als eine Wissensgrundlage zusammengestellt werden.

2.1.2.4 (Öffentliche) Schwimmbäder

In der Schweiz wird von staatlicher Stelle geschätzt, dass Schwimmbecken in mindestens 20% der Schwimmbäder mit PCB-haltiger Farbe gestrichen wurden (Knechtenhofer 2009). Aus Unkenntnis wurden in der Vergangenheit die Altanstriche überstrichen oder unsachgemäß erneuert. Dies führte zur Kontamination der Böden im Umfeld der Becken. Bis 2017 sollen die Kantone alle öffentlichen Schwimmbäder auf eine PCB-Belastung untersuchen. In Deutschland hat die Stadt Hannover Schwimmbäder auf PCB untersucht. Von den 8 untersuchten Schwimmbädern überschritten 2 die Bodengrenzwerte (Stadt Hannover 2013).

Auch für Deutschland sollten hier weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Schwimmbäder könnten im Rahmen eines PCB-Inventars von Gebäuden und Bauwerken mit inventarisiert werden.

2.1.2.5 Weitere Information von Produzenten und Anwendern von PCB in offenen Anwendungen

Laut Detzel et al. (1998) wurden 20.000 t PCB in Fugenmassen verwendet und etwa 5000 t PCB wurden in weitere offene Anwendungen in Westdeutschland gebracht. Dabei ist nicht bekannt, zu welchen Anteilen diese PCB-Menge in die einzelnen weiteren offenen Anwendungen (Farben, Lacke, Kopierpapier, weitere Beschichtungen) geflossen ist. An der aktuellen Kontamination von Umwelt und Nutztieren sieht man die Relevanz dieser Verwendung.

Für ihrer Studie „Recherche über das Vorkommen von polychlorierten Biphenylen in Baumaterialien“ sammelten Goßler und Höhle (1991) Informationen bei „*persönlichen Besuchen*“ und werteten eine umfangreiche Literatursammlung aus. Diese Literatursammlung wurde im Rahmen von jährlich erscheinenden „PCB-Bilanzen“ angelegt, die die Landesgewerbeanstalt Bayern (LGA) „*seit dem Jahre 1972 im Auftrag des Umweltbundesamtes*“ erstellte (Goßler und Höhle 1991). Diese Literatur sollte mit Blick auf die heute aktuellen Themen ausgewertet werden. Bei ehemaligen PCB-Produzenten und bei Herstellern PCB-haltiger Bauprodukte (wie Farbenindustrie, Lackherstellern, PVC-Produzenten) sollten weitere Informationen abgefragt werden. Viele Informationen über PCB-belastete Baumaterialien sind bereits vorhanden: In zahlreichen PCB-belasteten öffentlichen Gebäuden fanden Messungen statt. Neben der Raumluft wurden auch Materialproben auf PCB untersucht. Eine Zusammenstellung und Auswertung dieser zahlreichen Einzelmessungen könnte u. a. auch Erkenntnisse zu typischen oder unerwarteten Anwendungsbereichen liefern.

2.1.3 Untersuchung von PCB-Belastung von Recyclingkreisläufen

PCB gelangten und gelangen aus offenen und zum Teil aus geschlossenen Anwendungen in Recyclingkreisläufe. Während für Papier, einem Gebrauchsgegenstand mit kurzem Lebenszyklus, die PCB-Gehalte im Recyclingmaterial schon in den 1980er Jahren um 90% auf 0,1 mg/kg zurückgegangen sind, sind bei Anwendungen mit langer Lebensdauer (z. B. Fugenmassen im Baubereich oder Korrosionsanstriche auf Stahlträgern und Masten) die Lebenszyklen sehr lange und nicht gut untersucht.

Folgende Recyclingkreisläufe sollten untersucht werden:

- Messung von PCB-Gehalten in Altölen, Altholz und Schredderleichtfraktion (Kabel),
- Untersuchung der PCB- und PCDD/F-Emission aus Sekundärstahlwerken beim Recycling von Metallträgern mit PCB-Korrosionsanstrichen³
- Untersuchung der PCB-Quellen in Schredderanlagen. Neben den Kleinkondensatoren könnten hier auch Farbanstriche eine PCB-Quelle sein.
- Untersuchung von PCB-Gehalten und -Emissionen beim Recycling von Bauschutt.
- Untersuchung der PCB-Belastung von Recycling-Baustoffen, insbesondere bei Verwendung von Recyclingbaustoffen die beim Bau von Stallungen genutzt werden oder bei anderen Verwendungen mit potenzieller Exposition von Nutztieren.
- Untersuchung der Belastung von Asphalt mit besonderem Augenmerk auf mögliche PCB-Belastung in Straßenmarkierungen (Chorkautschuk-Alkydharz-Kombinationen).

Bei der Untersuchung dieser Recyclingkreisläufe auf PCB-Gehalte sollten gleichzeitig auch problematische Ersatzstoffe von PCB, insbesondere Chlorparaffine, untersucht werden. Bei Kabelrecycling könnte zusätzlich die Untersuchung von bromierten Flammschutzmitteln interessant sein.

2.1.4 Langzeitemission von PCB aus Fugen, Farben und Lacken

Messungen in Schweden (Sundahl et al. 1999), Kanada (Csiszar et al. 2013) und Tübingen (Anhang 1) haben gezeigt, dass die Emission aus offenen Anwendungen in Gebäuden in der Größenordnung von 0,06%/Jahr liegt. Dazu wurden auch schon erste Laborstudien durchgeführt (Guo et al. 2011).

Die Parameter dieser PCB-Emissionen könnten experimentell untersucht werden:

- Temperaturabhängigkeit
- Abhängigkeit von der verwendeten PCB-Mischung
- Abhängigkeit von der Verwendungsart (Fugendichtung, Farbe, Lack)
- Abhängigkeit von der Alterung der Anwendung.

2.1.5 Überprüfung der PCB-Gesamtemission und -Deposition

In diesem F&E-Projekt wurde die jährliche PCB-Gesamtemission aus den verbliebenen offenen PCB-Anwendungen auf 7 bis 12 t PCB abgeschätzt. Die durch Desorption von PCB aus offenen Anwendungen jährlich in die Luft freigesetzte PCB-Menge liegt dabei ca. 30- bis 60-fach höher als die im offiziellen PCB-Emissionsinventar aufgeführten 220 kg PCB (Karl et al. 2010, UBA 2013a), die nur unbeabsichtigt gebildete PCB aus thermischen Prozessen berücksichtigten (siehe F&E-Kapitel 4.4.2.2). Dabei stimmt die Abschätzung von 7-12 t gut mit Depositionsmessungen aus Bayern überein (bei Extrapolation für das Bundesgebiet 26 t).

Diese Abschätzung sollte durch Monitoring-Studien wie Messungen der Gesamtdeposition und der atmosphärischen Konzentrationen sowie Modellierungen wissenschaftlich überprüft und abgesichert werden. Das im UBA parallel laufende UFOPLAN-Vorhaben zur Ermittlung der

³ In der Schweiz wurde ein geplantes Projekt zur Untersuchung von Recycling von Stahlträgern mit PCB-Korrosionsanstrichen bisher noch nicht realisiert.

Einträge über den Luftpfad des FG II 4.2 „Zuordnung und Quantifizierung der Dioxineinträge auf dem Luftpfad mittels Betrachtung der emissionsseitigen und immissionsseitigen Kongenerenmuster“, FKZ 3712 65 407 (2) könnte Erkenntnisse dazu beitragen.

Anmerkung: Für Depositionsmessungen von PCB fehlt bisher eine validierte Messmethodik. Während in Bayern eine Methode mit einem Trichter-Adsorber-Verfahren nach VDI-Richtlinie 2090 (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2006) verwendet wurde, wird in anderen Bundesländern meist mit einfachen Bergerhoff-Sammlern gearbeitet. Dabei werden die aus der Gasphase deponierten PCB wahrscheinlich nicht quantitativ erfasst, da die im Vergleich zu den PCDD/F flüchtigeren PCB während des vierwöchigen Expositionszeitraumes von den Glasoberflächen der Gefäße wieder desorbieren können. Depositionsmessungen mit Bergerhoff-Sammlern stellen deshalb vermutlich keine geeignete Messmethode dar, da sie PCB-Depositionen unterschätzen können.

Auch die abgeschätzte Emission von unbeabsichtigt gebildeten PCB aus thermischen Prozessen von 220 kg (Karl et al. 2010; UBA 2013a) sollte dabei überprüft und vor allem auch mit Toxizitätsäquivalenten abgeschätzt werden. Dabei könnte auch ein Vergleich zwischen den von Karl et al. verwendeten Emissionsfaktoren und den Emissionsfaktoren des UNEP Toolkit „*Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs*“ (UNEP 2013) gemacht werden.

2.1.5.1 Abschätzung der Sekundäremission von PCB

Die Messung chiraler⁴ PCB in England zeigte, dass dort die PCB in der Atmosphäre zum größten Teil aus Primäremissionen stammen und nicht aus einer Reemission aus Böden oder Vegetation (Sekundäremission) (Jamshidi et al. 2007). Auch die Studien für Toronto schätzen die Emission aus Primärquellen (ca. 50 g/Tag) etwa 10-mal höher als die Reemission aus Böden und Vegetation (1-7 g/Tag) (Csiszar 2012, Csiszar et al. 2013). Dieses F&E-Projekt hat durch Abschätzung der Emission aus offenen Anwendungen (7-12 t; F&E-Bericht Kapitel 4.4.2) gezeigt, dass es in Deutschland relevante Primäremissionen gibt. Wegen der Relevanz der aktuellen Deposition auf Aufwuchs und der Belastung von Rindfleisch (F&E-Bericht Kapitel 5.2) könnte innerhalb der Untersuchungen zu PCB-Emission und Deposition auch die Frage der Sekundäremission weiter untersucht werden.

2.1.5.2 Aufbereitung und Kommunikation der PCB-Inventarsituation an Behörden

Der Bundestag beruft sich bei der Antwort auf eine kleine Anfrage der Linken (Deutscher Bundestag 2013) auf eine Reduktion der PCB-Emission um 85% von 1990 bis 2010 (Deutscher Bundestag 2014). Diese Reduktion bezieht sich jedoch auf das Inventar der PCB-Emissionen aus thermischen Quellen (220 kg; Karl et al 2010) und berücksichtigt nicht die bedeutend höhere PCB-Emission aus offenen PCB-Anwendungen aus dem Baubereich. Diese Emissionen aus offenen Anwendungen wurden zum ersten Mal in diesem F&E-Projekt detailliert betrachtet und mit 7 bis 12 Tonnen PCB pro Jahr abgeschätzt (siehe Anhang 1 und F&E-Bericht Kapitel 4.4.2.2). Von daher basierte die Antwort des Bundestags hier auf einem irreführenden Inventar. Hier sollte das deutsche PCB-Inventar revidiert und besser aufbereitet an die beteiligten Behörden

⁴ 19 der PCB-Kongenere treten bei Raumtemperatur in zwei jeweils zueinander spiegelbildlichen Strukturen auf, den sogenannten Enantiomeren. In technischen PCB-Gemischen liegen die beiden Enantiomere in gleichen Verhältnissen vor. Physikalische und chemische Transportprozesse beeinflussen die zwei Enantiomere auf gleiche Weise und ändern ihr Verhältnis nicht. Anders ist es bei biologischen Abbauprozessen, z. B. durch Bakterien im Boden.

kommuniziert werden. Es sollte geprüft werden, ob hier ggf. noch eine Richtigstellung erfolgen sollte.

2.1.6 PCB-Belastungsrisiken aufgrund erhöhter Dämmmaßnahmen

Seit mehreren Jahren wird die energetische Sanierung von Gebäuden in Deutschland gefördert. Das Dämmen von PCB-belasteten Gebäuden kann hier zu erhöhten PCB-Gehalten im Innenraum führen wie auch zur PCB-Belastung von Dämmmaterial.

2.1.6.1 Untersuchung der Zunahme der Belastung des Innenraums durch Dämmmaßnahmen

Durch Dämmmaßnahmen wird der Luftaustausch in Gebäuden insgesamt reduziert. Falls eine PCB-Belastung in Innenräumen vorliegt, erhöht sich dadurch die Raumlufkonzentration. Wenn durch Dämmung PCB-haltige Außenfugen abgedeckt werden, können die PCB der Außenfugen nicht nur das Dämmmaterial kontaminieren, sie könnten durch Diffusion auch in den Innenraum gelangen. Damit könnten Außenfugen zur Quelle für den Innenraum werden. Dieses potenzielle Risiko sollte untersucht und abgeschätzt werden. Neben PCB sollte dabei auch die potenzielle Emission und Exposition von Hexabromcyclododecan (HBCD) in Polystyrol-Dämmstoff untersucht werden. Aus den Ergebnissen sollte gegebenenfalls die Pflicht zum Ausbau von PCB-Fugen vor den Dämmmaßnahmen geregelt werden.

2.1.6.2 Risiko von Sekundärkontamination von Dämmmaterialien mit PCB

Die kontinuierliche Emission aus PCB-Fugen und PCB-Farben und -Lacken führt zu einer Sekundärkontamination innerhalb von betroffenen Gebäuden (Zöltzer 1999) und durch Emission aus dem Gebäude auch zu einer Kontamination der Umgebung (Herrick et al. 2007). Werden PCB-gefügte Gebäude gedämmt ohne die Außenfugen zu entfernen, so führt die Emission der PCB-Fugen zu einer Sekundärkontamination des Dämmmaterials. Aus Innenraummessungen in Gebäuden mit PCB-Fugen weiß man, dass diese Sekundärkontamination mehrere 100 mg/kg erreichen kann (Zöltzer 1999). Somit könnten Dämmstoffe in der Nähe von Fugenmassen selbst zu PCB-Abfall werden (> 50 mg PCB/kg). Für mineralische Dämmmaterialien ergibt sich das Problem, dass eine PCB-Sekundärkontamination von mehr als 1 mg/kg deren uneingeschränkte Recyclingfähigkeit (nach dem Entwurf der Verordnung zur Verwertung von mineralischen Abfällen (BMU 2012)) gefährdet bzw. verhindern würde. Dies sollte dringend wissenschaftlich untersucht werden, um, vom Blickwinkel der zukünftigen Recyclingfähigkeit von Dämmstoffen, Empfehlungen für die Entfernung von PCB-Fugen vor dem Aufbringen einer (mineralischer) Dämmung zu geben. Unseres Erachtens ist die Entfernung von PCB-Fugen vor Dämmmaßnahmen auch deshalb geboten, weil die Fugen sowieso einmal entsorgt werden müssen und das Risiko der Sekundärkontamination des Dämmmaterials und möglicherweise auch der Kontamination der Innenraumluft (siehe oben) hoch ist.

2.2 Forschungsbedarf zu PCDD/F-Emission von Industrieanlagen und anderen Quellen

2.2.1 PCDD/F-Emission durch Kupfer-Salze zur Reinigung von Kleinf Feuerungsanlagen

Die Verwendung eines inzwischen in Deutschland kommerziell erhältlichen „Kupfer-Katalysators“⁵ für die „Reinigung“ von Kleinf Feuerungsanlagen (insbesondere Holzöfen) führt zu extrem hohen PCDD/F-Emissionen in die Atmosphäre und zu stark belasteten Aschen (Grochowalski 2009, 2010). Erste Untersuchungen der Emission nach Zusatz des „Katalysators“ in polnischen Holzfeuerungen zeigten Abgasemissionen von 350 ng TEQ/Nm³ und Aschengehalte über dem hohen Wert der Basel Konvention „low POPs Limit“ von 15 µg TEQ/kg (Grochowalski 2010). Dies entspricht einer Steigerung der PCDD/F-Emission um einen Faktor von 1000 bis 10.000 im Vergleich zur Verbrennung von unbehandeltem Holz. Sollte der Katalysator durch gutes Marketing⁶ und Vertrieb⁷ in nur 1% der Kleinf Feuerungen Verwendung finden, würde dadurch eine Zunahme der atmosphärischen PCDD/F-Gesamtemission Deutschlands von 68 Gramm TEQ/Jahr auf 2800 Gramm TEQ/Jahr resultieren.

2.2.2 PCDD/F-Belastung von Aschen aus Biomasseverbrennung

Die Biomasseverbrennung hat in Deutschland in den letzten 20 Jahren stark zugenommen. Die Nutzung von Holz und Stroh zu Heizzwecken steigerte sich in Deutschland die letzten 25 Jahre enorm. Während 1987 ca. 12 Mio m³ Holz energetisch genutzt wurden, waren es 2011 ca. 71 Mio m³ (Agentur für Erneuerbare Energie 2014). Damit fallen vermehrt Aschen aus Biomasseverbrennung an. Eine Frage ist die Entsorgung oder Verwertung der anfallenden Aschen. Die PCDD/F-Belastungen von Aschen aus Biomassefeuerungen können sehr unterschiedlich sein. Dabei kann die Verwendung von Stroh und anderem Halmgut zu stark erhöhten PCDD/F-Gehalten in den Kesselaschen und Flugaschen von 400 bis 4000 ng TEQ/kg führen, während die Rostaschen nur mit 5 bis 10 ng TEQ/kg belastet waren (Launhardt 2002). Noch höhere Gehalte können bei der Verbrennung von Altholz erreicht werden (Fiani et al. 2008). Die Gehalte in den Kessel- und Flugaschen lagen mehr als das 10- und 100-Fache über den Gehalten der Düngemittelverordnung (30 ng TEQ/kg) und das 100- bis 1000-Fache über den kritischen Gehalten von Böden, die bei Hühnern zu Überschreitungen der PCDD/F EU-Höchstgehalte im Ei führen können (siehe F&E-Bericht Kapitel 5.4.3). Es gibt in Deutschland wenig Daten zu PCDD/F-Gehalten in Feststoffen aus kommerziellen Biomassefeuerungen (Vatter 1996; Launhardt 2002).

Folgender Forschungsbedarf wird hier gesehen:

- a) Untersuchung von PCDD/F-Gehalten in Aschen aus kommerziellen Biomassefeuerungen, die in der Landwirtschaft und Forstwirtschaft ausgebracht werden. Vergleich mit dem Höchstgehalt in der Düngemittelverordnung (30 ng TEQ/kg).

Untersuchung von PCDD/F-Gehalten in Aschen aus privaten Kleinf Feuerungen. Solche Aschen werden oft in Gärten ausgebracht und können bei der Nutzung als Freilaufgelände zu

⁵ Beschreibung des Rußverbrennungskatalysators <http://www.skwat.com.pl/SADPAL-de.pdf>; Marketing in Deutschland z. B. <http://www.heimbaucenter.de/markt/SADPAL-Katalysator-zur-Russverbrennung-5-kg>. In Polen werden die Katalysatoren auch für Kohlekraftwerke vertrieben, was in Testmessungen zu einer 200-fachen Dioxinmissionszunahme führte (Grochowalski 2010).

⁶ Der Katalysator wird mit dem Versprechen beworben, dass außer dem Ofenreinigungseffekt weniger PAH (Benzo(a)pyren) emittiert werden und der Holzverbrauch um 12 bis 20% gesenkt würde.

⁷ Der Katalysator wird inzwischen auf mehreren Internetseiten für Ofen/Ofenzubehör, Heimbedarf oder alternative Energie beworben und vertrieben.

Belastungen in Eiern führen. Die Gehalte von PCDD/F und PCB in Gärten sind nach Untersuchungen des LANUV Nordrhein-Westfalen höher als die von Grünanlagen. Der Grund für eine höhere Belastung wurde nicht genannt.

b) Einfluss der Verwendung von Altholz auf die PCDD/F-Emission und -Langzeitemission.

Durch Altholz wird ein höherer Chlorgehalt in die Holzverbrennung eingebracht. Zudem sind Kupfer-basierte Holzschutzmittel heute in breiter Verwendung. Während für Biomassekraftwerke Altholz und unbehandelte Biomasse in getrennten Anlagen verbrannt wird, wird in privaten Haushalten zum Teil Altholz mit verbrannt. Wird in einer Feuerung nur unbehandeltes Holz verwendet, dann sind die PCDD/F-Emissionen meist unter $0,1 \text{ ng TEQ/Nm}^3$ und die durchschnittlichen Aschengehalte unterhalb von 30 ng TEQ/kg . Durch kurzzeitige Verwendung von Altholz in einer Anlage können die Gehalte um das 100-Fache ansteigen. Interessanterweise gingen die PCDD/F-Gehalte bei der anschließenden Verwendung von unbehandeltem Holz auch nach 10 Tagen nicht zurück (BUWAL 2002). Dabei wurde der Mechanismus dieser Langzeitemission nicht untersucht. Bisher wurden in Verbrennungsanlagen zwei Arten von Memory-Effekt beschrieben und unterschieden: *De Novo* basierter Memory-Effekt und Desorption-basierter Memory-Effekt (Weber et al. 2002). Dabei wird in Müllverbrennungsanlagen der *de novo* basierte Memory-Effekt auf Kohlenstoff zurückgeführt, der über Stunden und Tage für erhöhte PCDD/F-Emissionen sorgen kann (z. B. nach einem Anfahrvorgang einer Verbrennungsanlage). Bei Holzverbrennungen sind vor allem katalytische Metalle wie Kupfer der limitierende Faktor bei der PCDD/F-Bildung. Der Einfluss der Verwendung von mit Kupfersalzen imprägniertem Holz auf die PCDD/F-Emission und speziell -Langzeitemission wurde noch nicht untersucht. Da in das System eingebrachtes Kupfer sich an Wandungen des Ofens und Abgassystems ablagern kann, könnte dies zu einer Langzeitkontamination einer Biomassefeuerung mit Kupfer und resultierenden höheren PCDD/F-Emissionen führen.

2.3 Modellierung der Kontamination mit PCB und PCDD/F um (historische) Punktquellen

Bisher wurden für PCB (und andere POPs) der atmosphärische Ferntransport und die globale Destillation als primärer Migrationsmechanismus in der Umwelt postuliert (Wania & Mackay 1996). Im Gegensatz dazu postulierten von Waldow et al. (2010), dass für die Verteilung von schwerflüchtigen POPs, wie höher chlorierte PCB, der Ferntransport keine wichtige Rolle spielt, sondern dass diese POPs durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre heraus gekämmt werden und primär in der Umgebung der Emissionsquelle deponiert werden (von Waldow et al. 2010).

Dieser Auskämme Mechanismus und die daraus erfolgte Belastung der Böden durch Deposition ist für (historische) und aktuelle PCB-Quellen relevant (z. B. Gebäude, Städte, Schwimmbäder, Schredderanlagen).

2.3.1 Modellierung der Emission von PCB aus Städten und betroffenen Stadtteilen

Städte emittieren PCB (Csiszar et al. 2013, Gasic et al. 2009, Jamshidi et al. 2007). Dies kommt zum überwiegenden und wahrscheinlich fast ausschließlich Teil aus offenen PCB-Anwendungen. Die Dynamik der PCB-Emissionen aus den Primärquellen und das Aufschaukeln der Sekundärkontamination sind bisher nur grob in Gebäuden selber untersucht und verstanden. Dass PCB-Emissionen von Gebäuden auch zu Sekundärkontaminationen in der Umgebung führen, wurde beschrieben (Herrick et al. 2007; Jartun et al. 2007), aber noch nicht für eine ganze Stadt und die Umgebung modelliert. Auch der letztendliche Transfer auf Aufwuchs und in Böden der Umgebung von Städten wurde noch nicht modelliert. Dies sollte in einem

Forschungsprojekt möglicherweise in Kooperation mit der Forschungsgruppe der ETH Zürich (Martin Scheringer/Christian Bogdal) ausgearbeitet werden. Diese Forschung sollte am sinnvollsten in Kombination mit der im politischen Handlungsbedarf formulierten Inventarisierung von PCB erfolgen.

2.3.2 Modellierung der Emission von PCB aus Punktquellen

Auch einzelne PCB-Punktquellen sollten exemplarisch modelliert und mit realen Daten verglichen werden. Hierzu wären als Kategorien interessant

- Industrieanlagen wie Schredder oder Stahlwerke
- Offene Anwendungen (Gebäude, Brücken, Schwimmbäder, Strommasten, Silos)
- Großanwendung/Altlast, PCB im Bergbau
- PCB in Deponie

Diese Studie sollte zusammen oder in Kooperation mit der Untersuchung von belasteten Gebieten gemacht werden (siehe unten, Abschnitt 2.4).

2.3.3 Langzeitentwicklung der Bodenbelastung durch PCB und PCDD/F

Die Langzeitentwicklung von dl-PCB- und PCDD/F-Gehalten im Boden durch Langzeitemission von z. B. Städten oder Punktquellen wurde bisher noch nicht untersucht. Gebäude und andere Quellen mit offener PCB-Anwendung emittieren kontinuierlich PCB, das in der näheren und weiteren Umgebung der Quelle zum Großteil deponiert. Für Ballungsgebiete wie Nordrhein-Westfalen liegen die Bodengehalte für PCB (und PCDD/F) zum überwiegenden Teil über den kritischen Gehalten von sensiblen Nutztieren wie Legehennen und Kälbern aus Mutterkuhhaltung (siehe F&E-Bericht). Es sollte untersucht und modelliert werden, wie sich Böden um Städte und andere PCB-Quellen weiter entwickeln werden.

Bei Bonn gibt es eine Dauerbeobachtungsstation auf Landwirtschaftsflächen, in der seit 1958 Proben von landwirtschaftlich genutzten Böden genommen werden (Umlauf et al. 2004). Die Proben von 1958 bis 2003 wurden auf dl-PCB und PCDD/F untersucht. Für Flächen, die mit Mineraldünger beaufschlagt wurden, zeigte sich in diesem Zeitraum eine leichte Zunahme, deren Ursache in der atmosphärischen Deposition gesehen wird (Umlauf et al. 2004). Nach der Publikation der Gehalte in 2004 wurden zwar weiterhin Proben genommen, aber diese wurden nicht mehr auf PCB und PCDD/F untersucht. Für das Verständnis des Trends sollten auch die Proben nach 2003 auf PCB und PCDD/F untersucht werden.

Es sollte geprüft werden, ob aus den Daten von weiteren Boden-Dauerbeobachtungsflächen der Länder und des Bundes (hier Umweltprobenbank des Bundes), Trends abgeleitet werden können bzw. ob das Untersuchungsspektrum auch auf die dl-PCB und PCDD/F erweitert werden könnte.

2.4 Untersuchung von PCB- und PCDD/F-Gehalten von Altlasten und potenziell belasteten Gebieten

Für die Mutterkuhhaltung und für Hühnerhaltung im Freilauf führen Bodengehalte von weniger als 5 ng PCB-TEQ/kg TM zu Überschreitungen des EU-Höchstgehalts (F&E-Bericht Kapitel 5.2.5 und 5.4.3). Bei Hühnern im Freilauf können auch PCDD/F-Gehalte im Boden von weniger als 5 ng TEQ/kg TM zu EU-Höchstgehaltsüberschreitungen im Ei führen (F&E-Bericht Kapitel 5.4.3). Dies macht eine Neubewertung von PCDD/F-Gehalten im Boden um Punkt-

quellen notwendig. Somit müssen Böden bzw. Gebiete bereits dann als belastet definiert werden, wenn diese die kritischen Gehalte für diese sensiblen Nutztiere überschreiten. Bei der Untersuchung von Böden um Emittenten ist somit die Frage zu klären, bis zu welcher Entfernung die Gehalte im Boden diese kritischen Bodengehalte überschreiten.

2.4.1 Untersuchung PCB-belasteter Gebiete

Die potenziell PCB-belasteten Areale wurden im F&E-Bericht im Kapitel 4.2 und mit Bezug zu belasteten Nutztieren in den Kapiteln 5.2.7 und 5.4.4 beschrieben.

Diese sollten systematisch auf PCB-Belastungen untersucht werden. Folgende Areale werden hier als prioritär gesehen:

- Untersuchung der Areale um ehemalige Produzenten, Verwender (siehe F&E-Bericht Kapitel 4.2.4) und Entsorger von PCB und potenziell PCB-haltigen Materialien sowie Untersuchung von belieferten Deponien.
- **Ballungsgebiete, Wohn-/Stadtviertel in Betonbauweise in Westdeutschland (1960-1974)** (24.000 Tonnen PCB in offener Anwendung; Detzel et al. 1998): Während die PCB-Emissionen aus Städten dokumentiert sind (Gasic et al. 2009; Csiszar et al. 2013, Jamshidi et al. 2007), wurde der Einfluss auf Weideaufwuchs (Deposition) oder Bodengehalte noch nicht in direkten Zusammenhang mit dieser Emissionsquelle gebracht. Anhand ausgewählter Areale sollte die Relevanz dieser Quelle abgeklärt und dokumentiert werden. Dabei sollten auch Areale untersucht werden, wo PCB-belastete Gebäude saniert wurden.
- **PCB in Hydraulikölen:** 12.500 Tonnen PCB, die überwiegend als Hydrauliköl im Bergbau verwendet wurden, scheinen zu einem großen Teil an den Standorten in den Untergrund und die Umwelt gelangt zu sein. Die Relevanz des Eintrags von PCB in die Umwelt in der Umgebung ehemaliger Bergbaustandorte anhand von vorhandenen Monitoringdaten sollte geprüft werden. Bei dieser Untersuchung sollten auch Deponien, auf denen Material aus den Zechen abgelagert wurden, und auch Areale von (ehemaligen) Entsorgungsunternehmen in den Regionen in die Evaluierung mit einbezogen werden. Zurzeit werden die Bergwerke der Ruhrkohle AG (RAG) zum Teil schon geflutet. Hier sollte untersucht werden, ob dadurch vermehrt PCB aus den Bergwerken in Oberflächengewässer oder Trinkwasser gelangen können.
- Inwieweit PCB als Hydrauliköl oder Fett in landwirtschaftlichen Maschinen eingesetzt wurden, oder über recycelte Altöle eingetragen wurden, ist unbekannt. Dies sollte wegen der potenziellen Relevanz für die Nutztierhaltung untersucht werden, ebenso die Frage, ob heute Chlorparaffine als Ersatzstoffe verwendet werden.
- **Militärgelände:** Auch im Militärbereich wurden PCB in Hydraulikölen (und Farben) eingesetzt. Hier sollten vor allem Areale untersucht werden, die inzwischen landwirtschaftlich genutzt werden. Neben der PCB-Belastung von militärischem Gelände (siehe F&E-Bericht Abschnitt 4.2.1), die auch zur Belastung von Rinderherden geführt hat (F&E-Bericht Kapitel 5.2.7), können PCB-Kontaminationen auch durch Unfälle entstehen wie z. B. dem Flugzeugabsturz in Remscheid (Wolf 2005).
- **Umweltbelastung durch Farbanstriche:** Die Sanierung einer PCB-gestrichenen Brücke in Norwegen setzte etwa 1650 kg PCB frei und belastete Sedimente (Jartun et al. 2009). Eine Untersuchung sollte für folgende Anwendungen gemacht werden:

- PCB-belastete Silos führten nicht nur zu einer direkten Belastung der Tiere, sondern durch die Belastung der Gülle auch zu einer Belastung von Feldern (Zennegg et al. 2014).
- PCB in Chlorkautschuken. Die Verwendung im Wasserbau (Kläranlagen und Kanalisation) und Stahlwasserbau ((Trink-)Wasserleitungen und Wasserkraftwerke) in Deutschland und mögliche Auswirkungen sind nicht geklärt.
- PCB-gestrichene Freibäder. In der Schweizer Studie wurden Bodenbelastungen um solche Schwimmbecken festgestellt. Es wurde bisher nicht untersucht, bis in welche Entfernung die PCB-Freisetzung aus solch großen gestrichenen Flächen reicht.
- PCB-belastete Strommasten. Bisher wurden nur in Bayern Böden unter einzelnen Strommasten beprobt. Es sollte untersucht werden, welche Reichweite PCB-Belastungen von PCB-gestrichenen Strommasten haben.

Dabei sollte für diese PCB-Beschichtungen und für andere offene Anwendungen untersucht werden, in welchem Ausmaß bei Sanierungen durch Sandstrahlen oder Hochdruckreinigung PCB in die Umwelt freigesetzt worden sind (siehe Anhang 1 und Jartun et al. 2009).

- Straßen mit hohen PCB-Gehalten im Bankettmaterial: Es sollte die Rolle PCB-haltiger Straßenmarkierfarbe (BUWAL 2000; Jartun et al. 2009) oder andere potenzielle Quellen (recyceltes Abbruchmaterial, Fluxöle im Asphalt) untersucht werden und wie weit diese Belastungen ins Gelände reichen.
- Emission aus **Stahl- und Sekundärmetall-Industrie**: Neben der Untersuchung von potenziell kontaminierten Arealen/Herden sollten die aktuellen Emissionen und die PRTR-Berichtserstattung ausgewertet werden. Zum Beispiel hat das detailliert vermessene Elektrostahlwerk Kehl, das eine Abgasreinigung nach dem Stand der Technik besitzt, eine jährliche PCB-Emission in Höhe von 4,2 kg gemeldet. Alle anderen ähnlichen Stahlwerke (mit vergleichbarer oder weniger effizienter Minderungstechnik) haben ihre Emissionen nicht an das Schadstoffemissionsregister PRTR gemeldet. Diese Stahlwerke dürften sehr wahrscheinlich vergleichbare PCB-Emissionen wie die Anlage in Kehl aufweisen und damit höchstwahrscheinlich auch weit über der meldepflichtigen Mengenschwelle in Höhe von 0,1 kg PCB Gesamtemission/Jahr liegen. Des Weiteren könnten auch andere Sekundärmetall-Industrien (Kupfer- und Aluminiumherstellung) PCB-Relevanz besitzen. Aber auch hier ist kein Eintrag im PRTR-Register gemeldet. Es ist der rechtliche Rahmen zu prüfen, wie mit Blick auf die Meldepflicht für das PRTR-Register die tatsächlichen Emissionen besser abgebildet werden können. Weiterhin sollten diese Anlagen entsprechende PCB-Messverpflichtungen als Auflage in den immissionsschutzrechtlichen Genehmigungen haben⁸.
- In der direkten Umgebung von Schredderanlagen wurden extrem hohe PCB-Gehalte im Aufwuchs festgestellt. Auch hier wurden kaum Untersuchungen über die Reichweite der Belastung durchgeführt⁹.

⁸ Emissionen dioxinähnlicher PCB müssen im Rahmen der novellierten 17. BImSchV erst seit Mai 2013 in der Metallindustrie gemessen werden.

⁹ Im Bayerischen Projekt wurden bei einer Anlage im 2. Monitoringjahr zusätzlich an 2 weiter entfernten Messpunkten Graskulturen exponiert. Die Gehalte der PCB und anderer Schadstoffe waren am weitesten entfernten Messpunkt bereits wesentlich niedriger und nur noch wenig auffällig.

Bemerkung: Das UBA sollte prüfen, ob aktuelle Bodenmonitoring-Programme auf solche PCB/Dioxin-Risikoareale ausgeweitet werden könnten bzw. durch eine räumliche „Verschneidung“ der Boden-Dauerbeobachtungsflächen mit den PCB-/PCDD/F-Risikoarealen Hinweise auf derartige belastete Gebiete geben.

2.4.2 Modellierung potenziell PCB-belasteter Areale

Untersuchungen der PCB-Belastung um Emittenten sollten mit Modellierungsstudien begleitet werden (siehe oben Abschnitt 2.3). Detaillierte Ausbreitungsstudien unter Berücksichtigung der dl-PCB wurden bisher noch nicht durchgeführt und sollten hier integriert werden.

2.4.3 PCDD/F-belastete Areale und Altlasten

PCDD/F-belastete Areale wurden, wie oben erwähnt, im Rahmen der Implementierung der Stockholm Konvention (Stockholm Convention 2001) in Deutschland bisher nicht systematisch untersucht. Quellen mit potenziellen Belastungen der Umgebung werden im F&E-Bericht in Kapitel 4.3.2 beschrieben und sollten in dieser Systematik untersucht werden.

Die PCDD/F-Exposition von Menschen über Nutztiere auf belasteten Arealen kann extrem hoch sein (Malisch et al. 1996). Deshalb sollten Areale und die Ausdehnung der Areale im Hinblick auf kritische Gehalte für die Exposition von Legehennen und anderen Nutztieren (Fleischrindern und Milchkühen) systematisch untersucht werden. Die kritischen Bodengehalte für Legehennen mit langen Aufenthaltszeiten im Auslauf bei denen Eier die EU-Höchstgehalte überschreiten liegen bei ca. 2 bis 4 ng PCDD/F-TEQ/kg TM. Die berechneten kritischen Gehalte für Fleischrinder und Milchkühe liegen dabei höher (ca. 5 bis 17 ng TEQ/kg TM; siehe F&E-Bericht, Kapitel 5.2.5.2). Die belasteten Gebieten sollte in Bezug auf diese kritische Gehalte für sensible Nutztiere und nicht nach den hohen Maßnahmewerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung bewertet werden (siehe unten, Abschnitt 3.8).

Für unterschiedliche Quellen kann der Carry-Over der PCDD/F unterschiedlich sein. Dies sollte untersucht und berücksichtigt werden.

Neben kontaminierten und potenziell kontaminierten Gebieten sollten auch Böden in Gärten untersucht werden. Daten aus Nordrhein-Westfalen, Baden-Württemberg und Hamburg zeigen in Gärten in dicht besiedelten Gebieten erhöhte Gehalte von PCB und PCDD/F im Boden¹⁰. Hier sollten wegen der potenziellen Relevanz für die private Hühnerhaltung weitere Untersuchungen erfolgen.

2.4.4 Nationale Unterstützung der Untersuchung PCB- und PCDD/F-belasteter Gebiete

Bussian et al. (2013) stellten im 2. Fachgespräch ihre Untersuchungen zu Dioxin- und PCB-Gehalten in Waldböden und in Acker-/Grünlandböden vor. Für eine schlüssige räumlich/inhaltliche Differenzierung der Datensätze bedarf es nach ihrer Meinung noch weitergehender Untersuchungen. Ein neu konzipiertes F&E-Bodenmonitoringprojekt könnte dabei das Monitoring von potenziell PCB- und PCDD/F-belasteten Arealen und Herden mit begleiten und unterstützen.

¹⁰ Es könnte sein, dass ein Teil dieser Gärten im Rahmen von speziellen Untersuchungen von Industrieemissionen gemessen wurde.

2.5 Forschungsbedarf PCB- und PCDD/F-Belastung von Rindern

2.5.1 Abschätzung des ökonomischen Risikos

Dioxin/PCB-Lebensmittelskandale der Vergangenheit verursachten Folgekosten in die 100 Millionen Euro (z. B. Schweinekrise Irland 2008) oder bis zu 1000 Millionen Euro (Belgische Lebensmittelkrise 1999) (Fiedler et al. 2000).

Die Belastung der Rinder in Mutterkuhhaltung könnte im Fall einer breiteren Thematisierung durch die nationale und internationale Presse ein ähnlich hohes ökonomisches Schadenspotenzial haben (Sperrung von Rindfleischexporten ins Ausland; Reduktion des Rindfleischkonsums im Inland; Untersuchungskosten tausender Herden, etc.). Vor allem die Freilandhaltung und hier auch die für Tier und Natur verträglichere ökologische Rinderhaltung wären betroffen.

Die Belastung von Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung mit dl-PCB (und zu einem geringeren Teil mit PCDD/F) hat für Deutschland eine hohe sozio-ökonomische Relevanz. 25% der im BÜP untersuchten Fleischrinder aus Mutterkuhhaltung waren über dem nominellen EU-Höchstgehalt. Im Vergleich zum Rind werden potenzielle wirtschaftliche Schäden für die Vermarktung von Eier/Huhn oder Schaf¹¹ als vergleichsweise gering eingeschätzt.

Sollte das Problem der belasteten Rinderherden von der Presse aufgegriffen werden und die Bundesregierung und die Bundesländer sowie die Verbände und die Höfe gezwungen sein, umfassende Untersuchungen und Maßnahmen einzuleiten, ist durch dieses F&E-Projekt ein gutes Wissensfundament gelegt worden. Managementmaßnahmen zur Reduktion der Exposition wurden zum Teil in Studien von Professor Kamphues untersucht und sind als Forschungsbedarf formuliert (siehe unten, Abschnitt 2.6). Diese Studien sollten schnell angeschoben werden – auch für den Fall der breiten Thematisierung in den Medien und der Öffentlichkeit.

2.5.2 Entwicklung von PCB- und PCDD/F-Monitoringverfahren am lebenden Rind

Die Entwicklung und Validierung von Monitoringverfahren für PCB und PCDD/F am lebenden Tier (z. B. Blut oder subkutanes Fettgewebe) würde die Forschung an Einzeltieren und Herden stark erleichtern und die Anzahl an Versuchstieren, einschließlich dem wirtschaftlichen Risiko ein Tier über dem Höchstgehalt zu schlachten, minimieren. Zuerst muss hier jedoch ein geeigneter Indikator für die PCB- und PCDD/F-Belastung gefunden und validiert werden.

Erwünscht wären Indikatoren, die folgende Eigenschaften vereinen:

- Nicht invasiv am lebenden Tier
- Anzeiger für aktuelle dl-PCB- und PCDD/F-Belastung des Fleisches
- Synthese-Produkt des Tieres (um nicht Aussagen über die äußeren Verunreinigungen zu treffen wie z. B. beim Haar).
- Möglichkeit der Anzeige von „früherer“ und ganz aktueller Belastung

¹¹ Diese werden durch die Erhöhung von dl-PCB/Dioxin EU-Höchstgehalten für Schafsleber noch mehr reduziert.

2.5.2.1 Etablierung von nicht- oder leicht-invasiven Indikatorproben für Rindfleisch

Bisher wird für die Bestimmung von PCDD/F und PCB in Rindfleisch das zu beprobende Tier getötet. Damit kann jedoch schwerlich ein effektives und relativ kostengünstiges Monitoring oder Forschung mit damit zusammenhängendem, flexiblem Weidemanagement etabliert werden.

Falls für dl-PCB- (und PCDD/F-) Konzentrationen im Rindfleisch eine enge Korrelation mit einem nicht- oder leicht-invasiven Indikatorparameter etabliert werden könnte, könnte dieser Indikator für eine kontinuierliche Untersuchung eines Tieres bei Weidemanagement-Untersuchungen und auch bei anderen Forschungsfragen verwendet werden.

Folgende möglichen nicht/leicht-invasiven Indikatorproben ständen zur Verfügung. Eine Korrelation zwischen dl-PCB- und PCDD/F-Gehalt der jeweiligen Probe zu dl-PCB- und PCDD/F-Gehalt im Rindfleisch müsste überprüft beziehungsweise erst entwickelt werden.

Blutproben (z. B. einige Tage vor der Schlachtung)

- Leicht invasiv, jedoch kein Problem aus Sicht des Tierschutzes
- Erste Untersuchungen in einer Schweizer Studie zeigten eine Korrelation. Die Chemische Landesuntersuchungsanstalt Freiburg (Dr. Malisch) untersucht zurzeit die Korrelation von dl-PCB- und PCDD/F-Gehalten im Fleisch und der Konzentrationen im Blut, das in den Studien parallel beprobt wurde.

Milchproben in Mutterkuhhaltung

- Aufgrund des Transferpfads von dl-PCB über die Milch zum Kalb könnte Milch ein idealer Indikator sein.
- Eine Untersuchung von Milch muss für die detaillierte Untersuchung der Mutterkuhhaltung sowieso erfolgen.
- Berücksichtigung der Schwierigkeit der Probenahme (Kühe aus Mutterkuhhaltung sind Melken nicht gewohnt).

Haarfettproben/Ohrenschmalz

- Aufgrund der lipophilen Eigenschaften der dl-PCB wäre Haarfett evtl. ein geeigneter Parameter (siehe: Wollfett und Belastung).
- Jedoch besteht hier ggf. das Problem der „äußeren Verunreinigung“ → dies ließe sich mittels „Problembetrieben“ klären. Zudem wäre die Kenntnis über die dl-PCB-Gehalte im „Dreck“, der den Haaren anhaftet, auch höchst interessant, da das Tier diesem Dreck ausgesetzt war und in dieser Umgebung sein Futter aufnahm.
- Eine Möglichkeit wäre es, den Widerristbereich der Tiere (kaum durch „Dreck“ verunreinigt) zu scheren und die gewonnenen Haare zu untersuchen, um „echtes Haarfett“ zu untersuchen. Frage: ist das ein Indikator?
- Die Untersuchung von Ohrenschmalz hätte den Vorteil, dass hier nicht mit einer äußeren Kontamination zu rechnen ist und evtl. könnten dadurch ältere Expositionen erkannt werden.

Kotproben (einige Tage vor der Schlachtung)

- repräsentieren den „nicht absorbierten“ Teil einer Belastung, die auf oralem Weg das Tier trifft
- spiegeln evtl. zusätzlich auch die bereits im Tier vorhandene Belastung wieder, denn die PCB- und PCDD/F-Konzentrationen der vom Verdauungstrakt abgegebenen Verdauungssäfte (z. B. Galle) sind abhängig von der bereits vorhandenen Belastung des Tieres. Allerdings ist durchaus mit einem (etwas) anderen Kongenerenmuster im Vergleich zu Fleisch zu rechnen
- Eine „Sammelkotprobe“ mehrerer Tiere eines Betriebes müsste eine Einschätzung der oralen oder sonstigen Belastung ermöglichen
- Vergleich von Kotproben aus Betrieben mit bekannten Belastungsbedingungen (Problembetriebe) und Kotproben von Tieren, die von „expositionsfernen“ Standorten kommen

Klärungen zu Indikatoren: Wenn aus „Problembetrieben“ ein Rind geschlachtet wird, sollten mehrere Matrices beprobt und asserviert werden:

- Blutprobe
- Rektuminhaltprobe
- Haar(fett)probe/Ohrenschmalz
- Unterhautfettgewebe (wäre am lebenden Tier „zu invasiv“)
- Sonstige Substrate untersuchen

Um festzustellen, welche Korrelation es zwischen den dl-PCB (PCDD/F) in der „Indikator“-Probe und im Muskelfleisch gibt, muss eine ausreichende Anzahl von Messwerten im gesamten relevanten Konzentrationsintervall vorhanden sein; dazu gehören auch Messwerte unter dem Höchstgehalt.

Die Frage ist, welches Gewebe/Substrat in seiner Belastung am besten mit den dl-PCB- und PCDD/F-Gehalten in der Muskulatur/Fleisch korreliert. Und wenn möglich: noch *intra vitam*!

Falls geeignete Parameter/Korrelationen für Rind gefunden werden, könnten diese für Schaf und Wild geprüft und ggf. angepasst und übertragen werden.

2.5.3 Untersuchungen zur kritischen PCB- und Gesamt-TEQ-Exposition von Rindern

Die detaillierte Untersuchung von Anreicherung und Elimination von PCB und PCDD/F ist eine Wissensgrundlage für die Etablierung von Management-Maßnahmen. Hier sind Untersuchungen (Fütterungsstudien) vor allem für das „Gesamtsystem“ Mutterkuh-Nachkommen notwendig.

Die kritische Gesamtaufnahme für Rinder (Fleischrind und Milchkuh) wurde für dl-PCB abgeschätzt (siehe F&E-Abschlussbericht Kapitel 5.2.5). Diese Abschätzungen beruhen auf Carry-Over Studien (Hoogenboom 2013a, Hoogenboom 2013b). Die kritische Gesamtaufnahme über Futter und Boden, bei der die EU-Höchstgehalte im Fleisch erreicht werden, wurde auf ca. 2 ng PCB-TEQ/Tag abgeschätzt. Dies würde bei Rindern bei etwa 10 kg Futter (TM) pro Tag und einer Konzentration im Futter von 0,2 ng PCB-TEQ/kg TM erreicht. Bei der Mutterkuhhaltung findet aber ein Transfer von der Mutterkuh ins Kalb statt. Hier scheinen bei langer Säugedauer und anschließender Schlachtung möglicherweise noch geringere Gehalte im Aufwuchs (möglicherweise 0,15 ng PCB-TEQ/kg TM) für eine Überschreitung der Höchstgehalte zu genügen (siehe

F&E-Abschlussbericht Kapitel 5.2.5 und Abb. 5-4). Die kritischen PCDD/F-Gehalte für Futter liegen höher und PCDD/F trugen in der BÜp-Studie in den meisten Fällen weniger als 20% zur TEQ-Höchstgehaltsüberschreitung von Fleisch bei. Da sich der EU-Höchstgehalt aus der Summe der dl-PCB und PCDD/F zusammensetzt, sollte bei den Studien auch die jeweilige Anreicherung und Verteilung der PCDD/F untersucht werden.

Die kritischen dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte sollten in Fütterungsversuchen untersucht werden. Dabei sollten Carry-Over Raten und Anreicherung von dl-PCB und PCDD/F im „System Mutterkuhhaltung“ (Futter/Boden – Mutterkuh – Milch – Fleischrind) bestimmt werden. Es sollten aber auch kritische PCB- und PCDD/F-Gehalte für Futter bei der Aufzucht von Fleischrindern im Stall untersucht und bestimmt werden. Diese könnten auch höher als die theoretisch abgeleiteten Futterwerte von 0,2 ng TEQ/kg TM sein.

Für diese Untersuchungen sollten Grundlagenexperimente mit kontrollierter PCB- und PCDD/F-Exposition von Rindern durchgeführt werden.

Neben Untersuchungen mit natürlich belastetem Futter (siehe Fütterungsstudie Schaf (Hoogenboom et al. 2015)) könnte für spezifische Fragestellungen auch mit synthetischen PCB- und PCDD/F-Mischungen gearbeitet werden. Dafür sollte eine PCB-Mischung und PCDD/F-Mischung (auf Futtermittel) appliziert werden, wie sie sich heute „üblicherweise“ bei Tieren mit Höchstgehaltsüberschreitungen zeigt. Dabei sollten bilanztechnische Untersuchungen an jungen Mastrindern durchgeführt werden:

- einmalige, massive Belastung; danach sukzessive Schlachtung und Untersuchung: Wo, in welchem Gewebe/Substrat haben sich nach welcher Zeit welche Kongenere angereichert?
- mehrwöchige, moderate, artifizielle Belastung und danach sukzessive Schlachtung und Untersuchung: Wo, in welchem Gewebe/Substrat haben sich nach welcher Zeit welche Kongenere angereichert?

Bei diesen Studien sollten die Verweildauern der einzelnen PCB-Kongenere (Halbwertszeiten) bestimmt und damit Metabolisierung bzw. Ausscheidung im Rind bestimmt und modelliert werden. Die Untersuchung dieser Fragestellung soll neben der Grundlagenforschung vor allem dem Herdenmanagement dienen mit der Klärung der Fragen:

- Notwendige Dauer von Absetzzeiten?
- Was ist evtl. als „Indikator“ geeignet?

Die detaillierte Untersuchung der PCB- und PCDD/F-Aufnahme und Anreicherung und der Metabolisierung/Ausscheidung ermöglicht es, die kritische Gesamtexposition in Bezug auf den Gesamt-TEQ aus dl-PCB und PCDD/F (wie in der EU-Gesetzgebung) zu modellieren und zu berechnen.

Die praktischen Untersuchungen zu Weidemanagement und Zufütterung von unbelastetem Futter können am einfachsten, sinnvollsten und kostengünstigsten direkt in den Betrieben durchgeführt werden, in denen eine Überschreitung des EU-Höchstgehalts festgestellt wurde.

2.5.4 Forschung an ausgewählten Betrieben mit Überschreitungen der EU-Höchstgehalte

Die aktuelle Situation von dl-PCB/Dioxin-belasteten Herden kann bzw. sollte für die Forschung genutzt werden. Diese Studien sollten gleichzeitig den betroffenen Betrieben zur Problemlösung dienen.

2.5.4.1 Auswahlkriterien für Betriebe für die Teilnahme an Studien

Für einzelne praktische Fragestellungen der PCB- und PCDD/F-Belastung von Herden sollten geeignete Betriebe ausgewählt werden. Für die Untersuchung von Parametern wie

- Bodenbelastung
- Einfluss Witterungsänderung und Klimaänderung auf den Bodenanteil im Futter
- Situation Weidegang
- Situation Futtermanagement und Umstellung der Fütterung
- Rinderrasse

sind Betriebe unterschiedlich geeignet. Für die jeweiligen Fragestellungen sollten Betriebe spezifisch ausgewählt werden.

2.5.4.2 Untersuchung des Einflusses von Säugedauer und Zeitraum zwischen Absetzen und Schlachtung

Ein wichtiger Einfluss für die Belastung der Fleischrinder aus Mutterkuhhaltung ist der PCB- und PCDD/F-Transfer über die Milch. Der Carry-Over ins Kalb wurde bisher nicht untersucht.

In der einzigen detailliert untersuchten Herde in Deutschland (Untersuchung von 28 Rindern) zeigen die Rinder, bei denen mehrere Monate zwischen Absetzen und Schlachtung lagen, Gehalte von bis zu 50% unter den Gehalten der Tiere, die bereits mit 9 bis 12 Monaten geschlachtet und die praktisch bis zur Schlachtung gesäugt wurden. Dies könnte eine wichtige und einfache Managementmaßnahme für viele Areale sein, auf denen Aufwuchs und Boden nur leicht belastet sind.

Dies wurde bisher nur an einer Herde untersucht und bedarf dringend einer breiteren Untersuchung. Bestätigt sich die starke Abnahme des TEQ-Gehalts im Fleisch bei Verlängerung der Zeit zwischen Absetzen und Schlachtung, dann könnte durch diese relativ einfache Managementmaßnahme („Schlaktkonzept“) ein Großteil der belasteten bzw. potenziell belasteten Herden für die Lebensmittelproduktion genutzt werden. Dabei gäbe es dann sozusagen zwei kritische Gesamtgehalte für die Aufnahme Boden/Futter: Einmal den niederen kritischen Gesamtgehalt für Kalbfleisch bei direkter Schlachtung nach Absetzen und einmal einen kritischen Gesamtgehalt bei Schlachtung von ca. 6 Monaten nach dem Absetzen. Dies ist schon in Abbildung 5-4 des F&E-Berichtes durch die zwei Grenzlinien im Schaubild angedeutet. In detaillierten Untersuchungen an mehreren Herden müssten diese zwei Grenzlinien¹² verifiziert und gegebenenfalls angeglichen werden.

Bei besserem Verständnis der unterschiedlichen Belastung innerhalb einer Herde (vor allem Einfluss der Länge der Säugezeit und Einfluss des Absetzens) könnten ggf. aus Messungen eines

¹² Die Ableitung der zwei Grenzlinien erfolgte folgendermaßen: Die obere Grenze wurde aus der kritischen täglichen Gesamtaufnahme (2 ng PCB-TEQ/Tier) nach Hoogenboom (2013) berechnet. Die untere Grenze wurde aus Daten von belasteten Nachkommen aus der Mutterkuhhaltung abgeleitet. Nachkommen aus der Mutterkuhhaltung hatten bei Futtergehalten um 0,15 ng TEQ/kg und unauffälligen Bodengehalten (unter 1 ng PCB-TEQ/kg TM) zum Teil TEQ-Gehalte im Fleisch, die über dem EU-Höchstgehalt lagen.

Fleischrindes unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von Alter, Säugedauer und Absetzzeit das Risiko für eine Belastung anderer Rinder dieser Herde abgeschätzt werden und es könnten Schlachtkonzepte oder Weidemanagementkonzepte entwickelt werden.

2.5.4.3 Forschung durch Feldexperimente in betroffenen Betrieben

Rinder, die in den betroffenen Betrieben aktuell bzw. im Laufe der nächsten 6 – 8 Monate zur Schlachtung anstehen,

- verbleiben auf dem Betrieb ohne Änderung der Fütterungsbedingungen (es bleibt alles beim „Alten“!)
- verbleiben auf dem Betrieb mit Änderungen der Fütterung (Zukauf des gesamten Futters das getestet unbelastet ist)
- verlassen den Betrieb mit Änderungen der Fütterung (unbelastetes Futter – aber „expositionsferner“ Betrieb)

Nach 2, 4, 6 und 8 Monaten erfolgen jeweils Schlachtungen, und die Ergebnisse werden verglichen.

Der Tierbestand verbleibt dabei im Besitz des Landwirts, bei Höchstgehaltsüberschreitungen geht das Risiko auf denjenigen über, der die Studie durchführt. Nachweisbarer Mehraufwand (durch Futterzukauf und/oder Betriebswechsel) geht zu Lasten des Durchführenden der Studie, um eine entsprechende Kooperationsbereitschaft zu sichern bzw. zu fördern.

Dabei ist – durch entsprechende Fokussierung auf Proben von Schlachttieren – die Rolle bzw. der mögliche Einfluss folgender Faktoren zu klären:

- Fütterung (belastete/unbelastete Futtermittel)
- Haltung (im Stall/im Freien)
- Standort (Betrieb/Betriebswechsel)
- „Zeit“ („Absetzfristen“, d. h. Zeitraum des Einsatzes unbelasteter Futtermittel)
- Deposition bzw. Bodenbelastung

Hierbei ist (soweit möglich) schon im Vorfeld die Frage zu klären, ob tatsächlich

- das Futter selbst (d. h. die Futterpflanze an sich),
- Kontaminanten auf/an dem Futter¹³ oder
- vom Futter unabhängige dl-PCB-Aufnahmen

die Belastung der Tiere bestimmt(en).

Zu dieser Klärung sind deshalb erforderlich:

- a) Futtermittelkundliche Untersuchungen
- b) Ernährungsphysiologische bzw. tierexperimentelle Ansätze

¹³ Bei Studien an der Elbe konnten ca. 95% der Dioxine durch Waschen des geernteten Grases entfernt werden was auf primäre Kontamination durch Bodenpartikel hinweist. Für die Belastung durch PCB wurde dies noch nicht untersucht.

A) Futtermittelkundliche Untersuchungen

- Grünlandaufwuchs: „Waschversuche“, d. h. von bekannten Problembetrieben wird Grünlandaufwuchs unterschiedlich intensiv dekontaminiert. Vor und nach den Waschvorgängen erfolgen entsprechende PCDD/F- und dl-PCB-Analysen. Dabei sollte untersucht werden inwieweit Belastungen durch den Boden und die atmosphärische Deposition sich unterscheiden.
- Grünlandaufwuchs: „Silierversuche“, d. h. von Flächen, auf denen „Winterfutter“ geerntet wird, erfolgen dl-PCB-Analysen vor und nach der Silierung (stehender Aufwuchs/Aufwuchs im Schwad/Aufwuchs nach Einbringung ins Silo/nach 2 – 6 Monate dauernder Silierung)
- Grünlandaufwuchs von bekannten Problembetrieben im Rahmen eines parzellenartigen Düngungsversuchs, d. h. jeweils eine Teilfläche
 - ohne Düngung → geringe Masse pro Hektar
 - mit mäßiger Düngung → mittlere Masse pro Hektar
 - mit höchster Düngungsintensität → höchste Masse pro HektarDurch die bei Düngung zunehmende Masse des Grünlandaufwuchses bei gleicher atmosphärischer Deposition lässt sich ein „Verdünnungseffekt“ erzielen.
- Jahreszeit- bzw. vegetationsabhängige Futterbelastung (Probenahme im zeitigen Frühjahr, Ende Mai, Ende August und im November/Dezember)

B) Ernährungsphysiologische bzw. tierexperimentelle Ansätze

Hypothese: Bei einer etwa gleich bleibenden Grundbelastung der Futtermittel in extensiven und intensiven Betrieben mit Rindfleischproduktion ist die Aufnahme von PCB/Dioxinen und gegebenenfalls anderen persistenten Schadstoffen in den Körper unterschiedlich.

- Extensive Fütterungsbedingungen gehen generell mit günstigeren, d. h. höheren pH-Werten im Vormagen und einer besonders cellulolytisch aktiven Flora und eher neutralen pH-Wert-Bedingungen im Vormagen der Tiere einher
- Intensive Fütterungsbedingungen führen im Gegensatz dazu eher zu tieferen pH-Werten im Vormagen und einer besonders amylolytischen Flora (wobei der Faserabbau weniger effizient ist)

Tierexperimenteller Ansatz:

Als Fütterungsgrundlage in einer Kälbermast kommt ein Grundfutter (vermutlich Grassilage) zum Einsatz, das eine höhere dl-PCB-Belastung aufweist. Eine Tiergruppe wird zusätzlich mit einem eher stärkereichen („maissilage-ähnlichen“) Ergänzungsfutter versorgt, eine weitere Tiergruppe mit einer eher protein- und faserreichen Ergänzung („soja-pektin-lastig“).

Weitere Hypothese, die epidemiologisch zu klären ist:

Nicht das Grundfutter selbst (weder frisch noch siliert) ist das Problem, sondern die im Winter/zeitigen Frühjahr praktizierte Form des Futterangebots (nicht im Stall, sondern im Freien). Zum Teil herrschen auf den Betrieben schlechte „Rahmenbedingungen“ in der Nähe der Futtertröge, Raufen etc., d. h. in den futternappen Zeiten erfolgt die Hauptbelastung der Tiere, und zwar durch erdige Verunreinigungen.

2.5.5 Breiteres, systematisches Monitoring von Rinderherden

Für den Verbraucherschutz und zur Sicherung des Rindfleischabsatzes sollten extensiv gehaltene Rinderherden systematisch einem Monitoring unterzogen werden. Da es in bisherigen Rinderstudien der Länder viele Fälle von dl-PCB-Höchstgehaltüberschreitung bei gleichzeitig niedrigen Bodengehalten gab (Punktquellen wie Farbe in Stall und Silo; Bauschutt; heterogen kontaminierte Areale; erhöhte Futtermittelwerte durch aktuelle Emission), kann ein kombiniertes Boden-/Futtermontoring die Untersuchung von Rinderherden nicht allein ersetzen. Nachdem an ausgewählten Herden weitere detaillierte Grundlagen der PCB- und PCDD/F-Belastung erforscht wurden, vereinfachte Untersuchungsmethoden etabliert wurden (siehe Abschnitt 2.5.2), und nachdem für belastete Herden Weidemanagementmaßnahmen entwickelt wurden (siehe folgenden Abschnitt 2.6) kann ein breiteres Monitoring von Rinderherden erfolgen. Dabei sollte bei der Auswahl von Herden eine Priorisierung nach Expositionsrisiken erfolgen. Potenziell belastete Areale sind im F&E-Bericht für PCB in Kapitel 4.2 und für PCDD/F in Kapitel 4.3 beschrieben. Prioritäre Expositionsquellen für Rinder sind im F&E-Bericht in Kapitel 5.2.7 beschrieben. Die Auswahl der Rinderherden sollte so erfolgen, dass gleichzeitig die verschiedenen potenziell belasteten Areale abgedeckt sind, um hier für die einzelnen Kategorien Aussagen machen zu können.

Bemerkung: Ein Konzept für ein Monitoring könnte zusammen mit den Ländern erarbeitet und mit ihnen abgestimmt werden. Dabei sollten die zurzeit durchgeführten, geplanten oder angedachten Projekte der Länder^{14,15,16} berücksichtigt und soweit möglich integriert werden.

Flexibilität der Berichtspflicht innerhalb der Studien bei erhöhten Gehalten und Reduktion der Belastung durch Managementmaßnahmen

Eines der Probleme eines Monitorings für die Bauern, aber auch für Behörden¹⁷, ist die Berichtspflicht und der daraus entstehende Schaden durch Verlust des Vertrauens der Verbraucher. Es sollte ein Weg gefunden werden, wie Monitoring-Studien von Rinderherden durchgeführt werden können ohne dass ggfs. auftretende Überschreitungen sofort öffentlich gemacht werden müssen. Das Ziel dieser Veröffentlichungen ist primär der Verbraucherschutz. Bei Monitoring-Studien könnte dieser aber auch anderweitig sichergestellt werden bzw. solche Monitoring-Studien würden erst zu einem vernünftigen Verbraucherschutz führen. Eine Option könnte hier sein, dass bei Feststellung einer Überschreitung der Hof gesperrt wird und dann innerhalb von ca. 6 Monaten durch geeignete Managementmaßnahmen die Belastung reduziert würde. Durch eine Beprobung wird der Erfolg der Maßnahmen kontrolliert und je nach Ergebnis kann der Betrieb danach wieder Fleisch vermarkten oder bleibt für eine weitere Zeit gesperrt, in der die Managementmaßnahmen optimiert werden.

¹⁴ Das CVUA Freiburg untersucht die Korrelation von Rinderblut als Indikator für PCB/Dioxin-Gehalte im Rindfleisch.

¹⁵ Niedersachsen plant ein Projekt zu chinesischen Wollhandkrabben.

¹⁶ Nordrhein-Westfalen plant eine Hühnerstudie in belasteten Betrieben.

¹⁷ Die Veröffentlichung von Analysenergebnissen ist auch ein Grund dafür, dass Behörden in den Ländern kaum Messungen von Rinderherden vornehmen. Die Bundesländer möchten nicht, dass Ihre Nutztiere als belastet gelten.

2.6 Managementmaßnahmen für Rinder

Die erste Maßnahme für die Reduktion der Belastung von Rinderherden sollte die Eliminierung der Kontaminationsquelle sein. In vielen Fällen, wie bei Belastung des Bodens oder des Aufwuchses, ist das nicht möglich. In der BÜp-Studie überschritt ein hoher Anteil (25%) von Kalb- und Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung den EU-Höchstgehalt. Die Areale der beprobten Herden galten nicht als potenziell belastet. Dies deutet darauf hin, dass ein großer Prozentsatz der Flächen in Deutschland betroffen ist. Wo bei detaillierter Untersuchung der Herden Quellen ermittelt wurden, zeigte sich, dass zum Teil Punktquellen vorhanden sind (Siloanstrich, Bauschutt), deren gezielte Eliminierung zu einer Reduktion der Belastung führt. Zu einem relevanten Anteil liegen die belasteten Herden aber wegen belastetem Boden oder belastetem Aufwuchs oder wegen einer Kombination der Belastung von Aufwuchs und Boden über den Höchstgehalten. Die Belastung dieser Böden wird sich über die nächsten Jahre und wahrscheinlich Jahrzehnte nicht signifikant ändern. Auch die Belastung über die atmosphärische Deposition wird sich nur langsam weiter reduzieren, wenn keine Anstrengungen bei der Eliminierung der verbliebenen offenen Anwendungen erfolgen (siehe Anhang 1). Von daher müssen viele Areale – ähnlich wie die Elbauen – für eine weitere Nutztierproduktion durch geeignete Managementmaßnahmen sicher nutzbar gemacht werden; entweder durch eine Maßnahme, die die Gesamtexposition auf den Arealen reduziert oder indem eine spezifische Rinderhaltungsform etabliert wird. Eine Alternative wäre, diese Areale umzuwidmen (z. B. Produktion von Energiepflanzen).

Bei der BÜp-Studie hatten nur 2 der 37 belasteten Rindfleischproben deutliche Höchstgehaltsüberschreitungen von mehr als 100% (siehe F&E-Bericht Abbildung 5-1). Alle anderen 35 Proben lagen nur maximal 3 pg TEQ/g Fett und meist nur wenige 10% über dem analytisch abgesicherten Höchstgehalt, der letztendlich für die Beurteilung einer Belastung ausschlaggebend ist. Somit scheint der allergrößte Teil der belasteten Rinder (> 90%) schon durch moderate geeignete Managementmaßnahmen unter den EU-Höchstgehalt gebracht werden zu können.

In diesem Abschnitt wird Forschungsbedarf formuliert, der potenzielle Managementmaßnahmen untersuchen und weiter ausarbeiten soll.

Weitere Maßnahmen, die die Reduktion der Belastung oder das Management von Rinderherden von Seiten der Behörden unterstützen können, sind in Abschnitt 3.7 beschrieben.

2.6.1 Einfluss der Säugedauer und Zeitraum zwischen Absetzen und Schlachtung

Die Dauer zwischen Absetzen und Schlachtung hat einen wichtigen Einfluss für die Belastung der Fleischrinder aus Mutterkuhhaltung (F&E-Bericht Kapitel 5.2.8). Sobald durch weitere Studien dieser Faktor und der Faktor der Länge der Säugezeit besser untersucht sind (siehe oben Abschnitt 2.5.4.2), können hier detaillierte Managementmaßnahmen für betroffene Herden abgeleitet werden. Dies sollte an einer größeren Zahl von Herden überprüft und detailliert ausgearbeitet werden.

2.6.2 Zufütterung von gering PCB- und PCDD/F-belastetem Futter

Für die Mutterkuhhaltung ist - neben der oben erwähnten Säugedauer und Weidezeit vor der Schlachtung - eine schon erprobte Maßnahme die Zufütterung von gering belastetem Futter. Ergebnisse aus Baden-Württemberg, Niedersachsen und der Schweiz zeigen, dass für Jungtiere ein Ausmästen im Stall mit unkontaminiertem Futter oder eine Verlagerung der Herde auf eine saubere Weide effektive Management-Optionen darstellen. Da diese Optionen zum Teil aber

von lokalen Gegebenheiten abhängen (Haltungsform; Alter der Rinder; Verfügbarkeit von Arealen) muss dies für die betroffenen Herden individuell ausgearbeitet werden.

2.6.3 Rinderrassen mit geringem PCB/Dioxin-Akkumulationspotenzial

Eine Management-Option für moderat kontaminierte Areale könnten Rinderrassen mit geringerem dl-PCB-Akkumulationspotenzial im Fleisch, schnellerer Metabolisierung von dl-PCB oder Weideverhalten mit geringer Bodenaufnahme sein. Die Überschreitungen des Höchstgehaltes von 4 pg TEQ/g Fett liegen in den überwiegenden Fällen unter einem Faktor von 2 (oft <8 pg TEQ/g Fett). Falls es Rinderrassen gibt, die nur um diesen kleinen Faktor geringer PCB- und PCDD/F in das Fleisch akkumulieren, dann könnte mit dieser Management-Maßnahme ein relevanter Effekt erzielt werden. In einem ersten Vergleich¹⁸ der PCB- und PCDD/F-Kontamination weniger Rinderherden in Nordrhein-Westfalen wurde bei den gängigen Rinderrassen (Limousin, Highland/Galloway, Charolais) jedoch kein Unterschied festgestellt (LANUV Nordrhein-Westfalen 2011). Hier sollten weitere Untersuchungen erfolgen.

2.6.4 Identifizierung von Futterpflanzen mit geringem PCB Transfer

Es sollte untersucht werden, ob Futterpflanzen identifiziert werden können, die wenig PCB aus der Atmosphäre küssen und wenig erdige Verunreinigungen transferieren und die in belasteten Regionen sinnvoll angebaut werden können. Dies wurde schon vor 5 Jahren von Prof. Basler angeregt (Basler 2009) und es sollte überprüft werden, ob dazu schon Versuche in den Bundesländern durchgeführt wurden.

2.6.5 Umsetzung angepasster Weidemanagementstrategien

Mit den Ergebnissen der hier vorgeschlagenen Untersuchungen könnten angepasste Weidemanagement-Strategien für mit dl-PCB oder PCDD/F belastete Grünlandflächen entwickelt werden. Die Erfahrungen sollten in eine Handlungsempfehlung zusammengefasst werden bzw. in schon bestehende Handlungsempfehlungen integriert werden (siehe hierzu unten Abschnitt 3.7.2 im regulatorischen Handlungsbedarf). Diese Strategien müssen in einem weiteren Schritt von den betroffenen Betrieben umgesetzt werden. Diese Umsetzung sollte von Seiten der Verbände und Behörden und gegebenenfalls auch wissenschaftlich begleitet werden.

2.6.6 Zusammenfassende Dokumentation der Erfahrung von Weidemanagement in den Elbauen und anderen Risikoarealen

Die bisher umfassendsten Untersuchungen zu Weidemanagementmaßnahmen auf PCDD/F-belasteten Böden wurden bisher auf den Elbauen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Forschung wurden als Dissertationen und in Fachpublikationen veröffentlicht (Gude 2008, Schulz et al. 2005, Ungemach 2013). Diese Weidemanagement-Maßnahmen wurden in Niedersachsen inzwischen umgesetzt. Diese praktische Umsetzung wurde bisher noch nicht schriftlich dokumentiert. Eine solche Dokumentation wird empfohlen, da diese praktischen Erfahrungen auch für andere belastete Flussauen und Areale hilfreich sein können und beispielgebend sind. Auch positive Erfahrungen aus Managementstudien sollten dokumentiert werden.

¹⁸ Bei der Studie waren die Rinder jedoch auf unterschiedlichen Arealen. Auch wurden die Dioxin- und PCB-Fleischgehalte nur gegen die Bodengehalte aufgetragen ohne Untersuchung der Futtermittel. Von daher kann aus dieser Studie noch nicht der Schluss gezogen werden, dass es beim Akkumulationspotenzial dieser Rinderrassen keinen Unterschied gibt.

2.6.7 Einschätzung und Vergleich der dl-PCB- und PCDD/F-Belastung von Rindern im europäischen und internationalen Kontext

Eine wichtige Frage ist, ob die Belastungssituation anderer europäischer Länder und anderer Regionen mit der in Deutschland vergleichbar ist. Diese Einschätzung ist wichtig für ein mögliches Vorgehen auf europäischer Ebene.

Auch andere europäische Länder haben Probleme mit dl-PCB und in geringerem Maß mit Dioxinen in Rindfleisch, Huhn/Ei und Schaf sowie Fisch. Der Projektnehmer ist mit mehreren Behörden und verantwortlichen Instituten anderer Länder in Kontakt (Niederlande, Schweiz, Italien, UK), die sich mit diesem Thema beschäftigen. Deutschland scheint im internationalen Vergleich jedoch eine höhere durchschnittliche Belastung bei dl-PCB zu besitzen. In der Schweiz lagen bei 60 untersuchten Rinderherden nur 3% der Herden über dem EU-Höchstgehalt für dl-PCB/Dioxine (Schweizer Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen 2014a,b). In den Niederlanden waren nach Aussage des RIKILT Institutes keine besonderen Auffälligkeiten bei Rinderherden bekannt. Auch in England hatten die Rinder auf den untersuchten Flussauen zwar erhöhte Werte, lagen aber nicht über den EU-Höchstgehalten (Lake et al. 2014). Dies liegt sehr wahrscheinlich an der historisch starken Verwendung von PCB in offenen Anwendungen in Westdeutschland (PCB Pro-Kopf-Verbrauch von 375 g PCB¹⁹) im Vergleich zu anderen Ländern (siehe Anhang 1). Der Pro-Kopf-Verbrauch von PCB in offenen Anwendungen in der Schweiz lag bei ca. 140 bis 280 g²⁰. In den USA produzierte Monsanto 52.000 t PCB²¹ für den Kunststoffsektor (Goßler und Höhle 1991); das sind 166 g²² PCB pro Einwohner²³. Für Schweden ergibt sich, bei einer in Fugenmassen verwendeten PCB-Menge von schätzungsweise 70-190 t (Wingfors et al. 2006), etwa 10-20 g PCB pro Einwohner. Das PCB-Inventar für Toronto/Kanada ergab für PCB in Fugenmassen etwa 5 g PCB/Einwohner (Diamond et al. 2010)²⁴. Der Pro-Kopf-Verbrauch von PCB in Ostdeutschland lag bei 60 g²⁵ pro Einwohner. Andere PCB produzierende Länder wie die ehemalige Tschechoslowakei, die Ukraine oder Italien könnten möglicherweise auch einen höheren Pro-Kopf-Verbrauch haben. Hier sollten gegebenenfalls Untersuchungen auf europäischer Ebene angeregt werden.

¹⁹ Basierend auf den 24.000 t offene PCB-Anwendungen und einer Bevölkerungszahl von 64 Millionen Einwohner.

²⁰ Die historische offene Anwendung in der Schweiz wird auf 1000 bis 2000 t abgeschätzt (Stolz 1995; BUWAL 2000)

²¹ 115 Millionen Pounds.

²² Der durchschnittliche Verbrauch in den USA dürfte geringer sein, da diese Zahl das Produktionsvolumen von Monsanto angibt und nicht das Verbrauchsvolumen in den USA wiedergibt.

²³ USA: 314 Millionen Einwohner

²⁴ In Toronto sind noch etwa 437 t (282 – 796 t) PCB vorhanden, 3% davon in Fugenmassen (Diamond et al 2010); Einwohnerzahl 2,5 Millionen

²⁵ Basierend auf den 1.013 t offene PCB-Anwendungen und einer Bevölkerungszahl von 17 Millionen Einwohner.

2.7 Untersuchung und Expositionsabschätzung beim Schaf

Im Rahmen einer deutsch-niederländischen Kooperation zwischen dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) und dem niederländischen Institut RIKILT (Wageningen) wurde mit Fütterungsversuchen untersucht, wie sich PCDD/F und PCB in Organen und Fleisch von jungen Schafen an- und abreichern (Hoogenboom et al. 2015). Für PCDD/F wurde durch diese Studien die Anreicherung und Abreicherung im Schaf relativ umfassend beschrieben.

Da nur Futter mit geringen PCB-Gehalten verwendet wurde und eine unbekannte zusätzliche Aufnahme durch eine PCB-Belastung des Stallstrohs dazu kam, konnten aus den Ergebnissen noch keine kritischen Gehalte für dl-PCB für Fleisch oder Leber abgeleitet werden. Hier gibt es noch einen gewissen Forschungsbedarf.

2.8 Monitoring-Daten von Schaf- und Rinderlebern nach Änderung der Höchstgehalte

Mit der Änderung der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Leber von an Land lebenden Tieren (Verordnung (EU) Nr. 1067/2013) der Europäischen Kommission vom 30. Oktober 2013 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006), die am 01.01.2014 in Kraft getreten ist, werden die Gehalte nicht mehr auf Fettbasis, sondern auf Frischgewichtsbasis berechnet (Europäische Kommission 2013). Die neue Berechnungsgrundlage führt bei Rindern zu einer effektiven Erhöhung des EU-Höchstgehaltes um etwa den Faktor 2 und für Schafe um den Faktor 7 (Jud 2014). Es gibt Forschungsbedarf, wie sich diese Änderung auf die Zahl der Gehaltsüberschreitung bei Schafleber auswirkt, die zuvor bei 90% lag. Daten aus einer Untersuchung von Lebern von Rind und Schaf des CVUA Freiburg zeigten, dass durch die neue Berechnungsgrundlage in dieser ersten Untersuchung alle Rinderlebern und Schaflebern unter dem neuen Höchstgehalt lagen. Das BfR untersucht derzeit diese Fragestellung.

2.9 Untersuchung und Absicherung der Expositionsabschätzung bei Huhn/Ei

Die PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte von im Handel befindlichen Eiern liegen im Median um einen Faktor von ca. 10 unter den EU-Höchstgehalten (BMELV 2009). Das CVUA Freiburg hat 2006 berichtet, dass die Mediane der vermarkteten Eier sich, unabhängig von der Haltungsform, ganz überwiegend auf einem niederen Niveau befinden und insgesamt eine abnehmende Tendenz aufweisen (CVUA Freiburg 2006). Dagegen lag bei Untersuchungen von Eiern aus Kleinstbetrieben (weniger als 150 Hennen) im Raum der Industriestadt Kehl die Hälfte der Proben über dem EU-Höchstgehalt (CVUA Freiburg 2006). Auch in einer aktuellen niederländischen Studie von 64 Haltungen mit weniger als 25 Hennen lagen über 50% der Eier über dem EU-Höchstgehalt (Hoogenboom et al. 2014). Dies hat hauptsächlich seinen Grund in den langen durchschnittlichen Aufenthaltszeiten dieser Hühner im Freilauf. Die Hennen verbringen mehr Zeit damit, im Boden zu picken und zu scharren und nehmen dadurch vermehrt evtl. belasteten Boden auf (siehe F&E-Bericht 5.4.3.5). In unbelasteten Regionen liegt der größte Anteil der Eier von Kleinstbetrieben mit Freilandhaltungen unterhalb der EU-Höchstgehalte. Aber auch in unbelasteten Regionen können Betriebe durch Punktquellen belastet sein (siehe F&E-Bericht Kapitel 5.2.7 und 5.4.4). Es besteht eine Reihe von Forschungsbedarf einschließlich der Managementmaßnahmen für Kleinsthaltungen. Nordrhein-Westfalen plant für 2015 ein Forschungsprojekt zur PCB- und PCDD/F-Belastung in Hühnerhaltungen. Auch in den Niederlanden wird aktuell an der Problematik der Kleinsthaltungen geforscht. Weitere Forschungsaktivitäten sollten möglichst koordiniert werden.

2.9.1 Untersuchung kritischer PCDD/F- und PCB-Gehalte im Boden und Einflussfaktoren für die Aufnahme von PCDD/F und PCB durch das Huhn

a) Kritische Bodengehalte und Faktoren, die die Menge der Bodenaufnahme in der Hühnerhaltung bestimmen

Neben den PCDD/F- und PCB-Gehalten im Boden ist die Menge des aufgenommenen Bodens der entscheidende Faktor für die Exposition von Hühnern. Die durchschnittliche Aufnahme von Boden von Hühnern wird mit 10 bis 30% der Futterraufnahme angegeben (das sind 12 bis 36 g Boden bei einer durchschnittlichen Futterraufnahme von 120 g). Damit errechnet sich ein kritischer PCDD/F-Bodengehalt von 2 bis 4 ng TEQ/kg TM (siehe F&E-Bericht Kapitel 5.4.3). Diese Gehalte liegen das 2- bis 4-Fache über den Hintergrundgehalten von PCDD/F in Böden in Deutschland (Bussian et al. 2013). Kritische PCB-Gehalte liegen hier auch bei 2 ng TEQ/kg TM.

Vermutlich nehmen Hennen nur dann die oben angegebene Menge von 12 bis 36 g Boden auf, wenn sie einen Großteil der Zeit im Freilauf verbringen können. Dies ist in Kleinstbetrieben und privaten Haltungen häufig der Fall. Für diese Betriebe sind bereits die niederen Bodengehalte kritisch. In großen Herden verbringen die Tiere zum Teil nur 4% der Zeit im Auslauf (Kijlstra et al. 2007), mit wahrscheinlich dementsprechend reduzierter Bodenaufnahme. Es wurde bisher aber nicht untersucht, ob die Bodenaufnahme direkt proportional mit der Zeit im Auslauf korreliert.

Forschungsbedarf: Untersuchung der Abhängigkeit der Bodenaufnahme vom Auslauf (Zeit und anderen Faktoren) und Überprüfung der berechneten kritischen Bodengehalte.

Ein weiterer Faktor, der die Bodenaufnahme von Hühnern beeinflusst, ist die Zugabe von Mineralien/Vitaminen zum Futter. Sie scheint bei Hühnern das Bedürfnis zu verringern, Bodenpartikel aufzupicken. Da Großbetriebe eher solche Ergänzungsmittel füttern, würden diese Hühner geringere Bodenmengen und damit geringere Mengen an Dioxinen und PCB zu sich nehmen (Kijlstra et al. 2007). Auch hierzu gibt es bisher keine Daten. Auch dies sollte in einer wissenschaftlichen Studie untersucht werden.

b) Einfluss der Bioverfügbarkeit von PCDD/F und PCB aus Böden

Die Bioverfügbarkeit von PCDD/F in Böden kann abhängig von der Quelle und der Alterung Unterschiede aufweisen. Die unterschiedliche Bioverfügbarkeit wurde bisher in Carry-Over Studien nicht untersucht. Diese Untersuchungen wären wichtig, um zu klären, in welchen Fällen die niederen abgeleiteten PCDD/F-Gehalte relevant sind und in welchen Fällen diese und selbst höhere Bodengehalte nicht zwingend zu einer Belastung der Eier mit Überschreitung des EU-Höchstgehalts führen. Auch der Zusatz von adsorptiven Stoffen zu Böden (Aktivkohle oder Pflanzenkohle) kann die Bioverfügbarkeit reduzieren (Chai et al. 2012). Dies sollte als ein mögliches Managementkonzept untersucht werden.

2.9.2 Monitoring von Legehennen/Eiern aus Freilandhaltung

Ein großer Teil der Legehennen in Freilandhaltung ist durch das KAT²⁶-System zertifiziert. Danach muss ein Betrieb bei der Zertifizierung, also beim Eintritt in das KAT-System, Eier aus Freilandhaltung auf PCDD/F, dl-PCB und Indikator-PCB beproben. Danach wird jedes Jahr einmal beprobt. Bei den etwa 5000 KAT-Betrieben lagen ca. 20 Freiland-Betriebe über dem

²⁶ Verein für kontrollierte alternative Tierhaltungsformen e.V. <http://www.was-steht-auf-dem-ei.de/>

Höchstgehalt. Ein Teil dieser Betriebe hat die Hühner eingestallt und produziert Eier in Stallhaltung oder hat Expositionsquellen beseitigt.

Die Richtlinien der großen Bioverbände wie Naturland, Bioland oder Demeter verlangen keine PCDD/F- oder dl-PCB-Untersuchungen der Eier. In der Regel werden nur die großen Mitglieder der Verbände beprobt, deren Eier von den großen Lebensmittelketten vermarktet werden. Für die kleinen Legebetriebe, die oft nur regional vermarkten, ist eine PCDD/F-dl-PCB-Analyse (ca. 450 Euro für PCDD/F und PCB) im Vergleich zum Ertrag zu teuer.

Folgender Forschungsbedarf zur weiteren Klärung der Problematik der PCDD/F und PCB-Belastung von Legehennen im Freilauf wird gesehen:

a) Breites Monitoring von bisher noch nicht untersuchten Betrieben

Für ein breiteres Monitoring von Betrieben mit Freilauf sollten zuerst Freilandhaltungen auf Arealen im Umkreis von potenziellen (historischen) PCB- und PCDD/F-Quellen untersucht werden (z. B. PCB-Produzenten, -Verwender und -Entsorger, Stahl-/Sekundärmetallindustrien, Schredderanlagen, Elektroschrott- und Kabelverwertungsanlagen, Bergbauregionen, ehemalige Militäranlagen, Ballungsgebiete und Gebiete mit industrieller Prägung, Wohn/Stadtviertel in Betonbauweise aus den 1960er/Anfang 1970er Jahren, Sondermülldeponien und andere Deponien mit "PCB-Potenzial").

Da eine PCB/PCDD/F-Belastung in Legebetrieben oft von einer lokalen Kontamination wie der historischen Verwendung von PCB-Anstrichen (Silos, Wandfarbe und Dachanstriche) oder Belastungen durch lokale thermische Quellen (offene Verbrennung; Ascheeintrag) herrührt, sollten auch Freilaufbetriebe untersucht werden, bei denen es im Umfeld keine der oben aufgeführten spezifischen Emissionsquellen gibt. Dies würde mehrere 100 Betriebe betreffen (BÖLW²⁷ konnte keine Abschätzung für die Anzahl nicht-KAT⁴-zertifizierter Freilandhaltungen geben). Unseres Erachtens reicht eine Messung²⁸ pro Betrieb, um eine aussagekräftige Einschätzung zur Kontaminationssituation eines Betriebes zu gewinnen.

b) Untersuchung von betroffenen Betrieben

Weitergehende Untersuchungen von Betrieben, die eine PCDD/F-/dl-PCB-Belastung im Freilandbetrieb aufweisen und deren Ursache noch nicht geklärt worden ist. Diese Fälle sollten für die Überprüfung und Optimierung von Managementmaßnahmen genutzt werden (siehe 2.10).

c) Entwicklung von Untersuchungs- und Beratungskonzepten

Entwicklung eines Untersuchungs- und Beratungskonzeptes, wie bei einer gefundenen Höchstgehaltsüberschreitung weiter vorgegangen werden soll. Klärung der Möglichkeiten der Unterstützung von staatlicher Seite (z. B. Beratung und ggf. Monitoring).

Bei der Entwicklung von Untersuchungskonzepten sollte auch die Sinnhaftigkeit von Wiederholungsmessungen überprüft werden. Für eine KAT-Zertifizierung werden jährliche PCDD/F- und PCB-Analysen gefordert. Da die Belastungen primär aus Altlasten herrühren (Boden oder Punktquellen auf dem Hof), sollte ein jährlich wiederholtes Monitoring wie bei KAT-Zertifizierung von schon (mehrfach) gemessenen unbelasteten Betrieben überdacht. Hier ist zu

²⁷ Bund für Ökologische Landwirtschaft <http://www.boelw.de/>

²⁸ Bei Eierproben wird meist eine Poolprobe von 20 Eiern gemessen. Die Dioxin/PCB-Beprobung eines Betriebes sollte erst 12 Wochen nach Neubestellung und praktiziertem Freilauf erfolgen.

klären, ob die Monitoring-Intervalle verlängert werden könnten (z. B. alle drei Jahre) oder nur bei Änderungen im Betrieb wie bei der Hinzunahme von neuen Freilauf-Arealen erfolgen sollten. Auch sollte geprüft werden ob günstigere Bioassay-Analysen für eine Beurteilung genügen.

d) Zeitpunkt der Beprobung:

Der Zeitpunkt der Beprobung muss die Belastung im Betrieb widerspiegeln. Legebetriebe werden normalerweise jährlich mit einer neuen Legehennengeneration frisch eingestellt. Es dauert etwa 8 bis 12 Wochen bis die Hühner im „Dioxin/PCB-Gleichgewicht“ mit ihrer Umgebung sind (im Winter bei eingeschränkter Freilandhaltung kann dies noch länger dauern). Deshalb sollte eine Dioxin/PCB-Beprobung eines Betriebes erst ca. 12 Wochen nach Neubestellung und praktiziertem Auslauf erfolgen. Dies sollte in Richtlinien zur Beprobung von Betrieben und in Monitoring-Studien berücksichtigt werden.

2.9.3 Untersuchung von Masthähnchen aus Freilandhaltung

Die bisherigen Untersuchungen bei Hühnern konzentrierten sich auf die Belastung im Ei. Zur PCDD/F- und PCB-Belastung von Masthähnchen in unterschiedlichen Haltungsformen gibt es keine veröffentlichten Daten. Es sollten die für Masthähnchen aus extensiver Haltung kritischen Bodengehalte abgeleitet bzw. experimentell bestimmt werden. Die für Legehennen entwickelten Managementmaßnahmen sollten auch für Masthähnchen geprüft werden.

2.10 Managementmaßnahmen bei Legehennen

Es wurde schon eine Reihe von (potenziellen) Managementmaßnahmen für die Reduktion der PCDD/F- und PCB-Belastung von Hühnern vorgeschlagen. Die Effektivität von einzelnen Maßnahmen wurde jedoch nicht untersucht oder publiziert.

2.10.1 Zusammenstellung und Validierung von Managementmaßnahmen

Die vorgeschlagenen Managementmaßnahmen zur Reduzierung der PCDD/F- und PCB-Belastungen in Betrieben sollten zusammengestellt und validiert werden, vor allem auch im Hinblick auf kleine und private Haltungen. Das Merkblatt der Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2013) enthält hier schon eine Reihe von Handlungsempfehlungen. Diese können als Ausgangspunkt genutzt werden.

2.10.2 Überprüfung und Weiterentwicklung der Managementmaßnahmen an belasteten Legebetrieben

In betroffenen Legebetrieben sollten Monitoring-Studien sowohl unter wissenschaftlichen Aspekten als Forschungsprojekte wie auch als Hilfe für die Betriebe durchgeführt werden, mit dem Ziel, die vorgeschlagenen Managementmaßnahmen zu überprüfen und weiterzuentwickeln.

Dabei gibt es folgenden Forschungsbedarf:

Folgende Managementmaßnahmen für belastete Betriebe sollten hier weiter untersucht werden:

- Maßnahmen zur Reduktion der Zeiten im Auslauf und Effekt auf die Belastung
- Die Zugabe von Mineralien mit dem Ziel, ein optimales Nährstoffangebot zu garantieren und auch die Aufnahme von Boden zu reduzieren
- Fütterung im Stall oder auf befestigten Plätzen
- Umgraben von Boden (oft sind die oberen 5 cm höher mit PCDD/F und PCB belastet als die unteren Bodenschichten)
- Zugabe von Adsorbentien (Aktivkohle oder Biokohle) (Chai et al. 2012)
- Austausch von Boden

Die Effektivität der Maßnahmen soll untersucht, dokumentiert und für eine Kommunikation an Hühnerhalter aufbereitet werden. Dies könnte in Form eines Merkblatts geschehen (zum Vorschlag nationaler Merkblätter siehe unten 3.7.2).

Es sollten zuvor bei KAT, BÖLW und anderen Organisationen, die sich mit PCB/Dioxinen und Hühnerhaltung beschäftigt haben, Informationen und Erfahrungen abgefragt werden und ggf. Studien in Kooperation mit diesen Organisationen durchgeführt werden.

Bei diesen Studien sollte auch die dl-PCB/Dioxin-Quellensuche und -Quelleneliminierung integriert werden, mit dem Ziel, weitere Informationen zur systematischen Quellensuche/Eliminierung zu generieren und zu dokumentieren.

2.11 Untersuchung und Absicherung der Expositionsabschätzung bei Schweinen

Es gibt keine Daten zu PCDD/F- und PCB-Gehalten in extensiv gehaltenen Schweinen.

Es besteht eine Reihe von Unterschieden zwischen ökologischer und konventioneller Haltung mit gewissen Vorteilen der ökologischen Haltung, die möglicherweise zu einer etwas höheren Exposition dieser Schweine mit PCDD/F und PCB führen könnten. Eine erhöhte Exposition könnte resultieren aus:

- dem Auslauf im Gelände,
- der höheren Verwendung von Einstreu und
- dem längeren natürlichen Stillen an der Muttersau.

Bei der Untersuchung von Schweinen sollte geklärt werden, bei welchen PCB- und PCDD/F-Gehalten im Boden Schweine in Freilandhaltung EU-Höchstgehalte erreichen.

2.12 Monitoring von Wild

Wild hat zum Teil erhöhte PCDD/F- und PCB-Gehalte. Hohe Belastungen werden z. B. in der Leber von Reh und Wildschwein gefunden (F&E-Bericht Kapitel 5.6). Aufgrund der relativ geringen Anzahl von vollständigen Datensätzen von Wild (etwa 200 für die Belastung der Summe Dioxine und dl-PCB) besteht ein gewisser Forschungsbedarf in Bezug auf PCB/Dioxin-Gehalte in unterschiedlichen Regionen.

Da in einer ersten Studie keine Korrelation von Bodendaten oder Vegetationsdaten mit Belastungen in Rehlebern gefunden wurde (Schröter-Kermani 2011), gibt es auch bei der Frage nach Quellen der PCB/Dioxin-Exposition von Wild einen gewissen Forschungsbedarf.

Auch das BfR betont, dass die Datenlage sowohl hinsichtlich der Dioxin/PCB-Gehalte in Wild als auch hinsichtlich der Verzehrsmengen unzureichend ist (BfR 2011). Das BfR empfiehlt daher,

zukünftig Messungen von Dioxin- und PCB-Gehalten in Wild repräsentativ für den deutschen Markt zu erheben. Dabei sollten zusätzliche Informationen möglichst detailliert mit erfasst werden, z. B. ob das Wild in Gehegen gehalten wurde und insbesondere das Alter und Geschlecht des Wildes. Denn für Rinder wurde bereits gezeigt, dass es Unterschiede in der Belastung innerhalb einer Mutterkuhherde gibt. Die Nachkommen aus Mutterkuhhaltung haben eine bis zu viermal höhere Belastung im Fleisch als die Mutterkuh, die Dioxine und PCB über Milch an die Nachkommen gibt (F&E-Bericht Kapitel 5.2). Nur wenn für das erlegte Wild die Information mitgeliefert wird, ob es sich um ein Muttertier handelt, um ein anderes erwachsenes Tier oder um ein Jungtier (mit Angabe des Alters), können evtl. vorhandene Korrelationen, wie z. B. zur regionalen Belastung des Bodens, gefunden werden.

Zwar ist der mittlere Verzehr von Wild in der Bevölkerung relativ gering. Jedoch ist für den Teil der Bevölkerung, der regelmäßig Wild verzehrt, die Dioxin-Aufnahme über Wild zu hoch. Die hohe Exposition von Jägern (bis zu 100 Wildmahlzeiten/Jahr) wird vom BfR untersucht und es wurden Empfehlungen gegeben (BfR 2011).

2.13 Systematisches Monitoring von potenziell belasteten Arealen und Nutztieren

2.13.1 Messung und Modellierung der räumlichen Verteilung der PCB- und PCDD/F-Kontamination um (historische) Punktquellen

Bisher wurden für PCB (und andere POPs) der atmosphärische Ferntransport und die globale Destillation als primärer Migrationsmechanismus in der Umwelt postuliert (Wania & Mackay 1996). Im Gegensatz dazu postulierten von Waldow et al. (2010), dass für die Verteilung von schwerflüchtigen POPs wie höher chlorierte PCBs der Ferntransport keine wichtige Rolle spielt, sondern dass diese durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre heraus gekämmt werden und primär in der Umgebung der Emissionsquelle deponiert werden.

Dieser Auskämme Mechanismus und die daraus erfolgte und folgende Belastung von Böden und Vegetation durch Deposition ist für (historische) und aktuelle PCB-Quellen relevant (z. B. ehemalige PCB-Verwender, Stahlwerke, Freibäder, Schredderanlagen, Gebäude/Städte).

Während es für einzelne Anlagen (Liberti et al. 2014; Lovett et al. 1998), eine Stadt (Csiszar et al. 2013, Jamshidi et al. 2007), Deponien oder Gebäude Bodenmessungen oder Humanbelastungsdaten gibt, wurde noch nicht detailliert untersucht, wie die dl-PCB-Gehalte im Boden und in der Vegetation in Abhängigkeit von der Entfernung abnehmen.

Ein Forschungsbedarf besteht in der Prüfung der bereits vorhandenen Datengrundlage für diese Thematik und bei Bedarf, die Generierung von Datensätzen zur dl-PCB-Belastung in Vegetation und Böden um (ehemalige) PCB-Emittenten. Parallel dazu wäre eine Modellierung von PCB-Verteilungen um Punktquellen zu entwickeln und anhand der gemessenen Daten zu optimieren. Aus der Kombination von Messungen und Modellierung soll dann eine Abschätzung der Belastung der PCB-Kontamination um historische und aktuelle PCB-Quellen erfolgen.

Diese Modellierung soll in einem zweiten Schritt auch für die PCDD/F erfolgen.

2.13.2 Monitoring von Futtermitteln und Böden von potenziell belasteten Arealen

Behörden und Rinderhalter sind wegen der negativen Konsequenzen bei Positivbefunden sehr zurückhaltend, ein PCB- und Dioxin-Monitoring von Herden durchzuführen.

Nachdem die Zusammenhänge von Bodengehalten, Aufwuchs und Akkumulation noch besser experimentell abgesichert wurden, sollten die PCB- und PCDD/F-Gehalte im Boden und Aufwuchs eine gute Indikation für die Belastung von Herden geben.

Bei einem Monitoring von Boden und Aufwuchs ist jedoch der Faktor „Punktquelle“ nicht berücksichtigt und somit kann es bei diesem Monitoring von Herden zu „falsch negativen“ Aussagen kommen. Das heißt, Herden werden aufgrund der Boden- und Aufwuchsgehalte als unbelastet deklariert, während durch eine Punktquelle der EU-Höchstgehalt überschritten wird.

2.14 Überlegungen zur analytischen Durchführung eines breiteren Monitorings von Rinderherden und Legehennenbetrieben

Umfassende Monitoring-Maßnahmen bedeuten einen großen analytischen Aufwand. Für die Untersuchung von aktuell betroffenen Herden, potenziell betroffenen Herden, bisher nicht beprobten Freilandbetrieben und die Messung der dazugehörigen potenziell kontaminierten Böden und des Futters, wie auch für ein umfassendes Monitoring potenziell PCDD/F- oder PCB-belasteter Areale müssten tausende bzw. zehntausende von Proben analysiert werden. Schon die Untersuchung der aktuell belasteten Herden aus dem BÜp und weiterer Herden kann von den staatlichen Laboren kurzfristig nicht adäquat bewältigt werden. Selbst in Bundesländern wie Baden-Württemberg mit eigenem effizientem Dioxinlabor würde schon bei der Messung von zehn weiteren Rinderherden (Einzelmessungen), und darunter z. B. drei²⁹ belastete Herden, die freie Messkapazität von mehr als einem Jahr ausgeschöpft. Ein umfassendes Monitoring von Rinderherden wäre mit einem Vielfachen dieses Aufwands verbunden und könnte von den staatlichen Laboren nicht geleistet werden. Ein breites Monitoring mit kommerziellen Laboratorien bedeutet einen hohen finanziellen Aufwand.

Deshalb sollte für ein Monitoring von Herden und Arealen auf Dioxine/dl-PCB (und evtl. ndl-PCB) der Einsatz von Surrogatverbindungen (siehe 2.14.1) oder anerkannten Bioassay-Verfahren (siehe 2.14.3) (billiger und bei großen Probenmengen schneller) geprüft werden. Gegebenenfalls könnten diese Verfahren mit der instrumentellen Analytik kombiniert werden. Wie diese Verfahren integriert werden können, sollte (unter anderem) im Rahmen von Forschungsprojekten untersucht werden.

Die Analytik von dl-PCB erfolgt wie die Bestimmung von PCDD/F mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS). Somit sind die Kosten und der Arbeitsaufwand einer dl-PCB-Analytik in etwa vergleichbar mit dem der PCDD/F-Analytik. Für ein schnelleres und kostengünstigeres Monitoring wäre es vorteilhaft, günstigere und schneller zu analysierende Surrogatverbindungen oder Surrogatparameter zu haben, die dennoch verlässlich den TEQ oder die TEQ-relevanten dl-PCB und PCDD/F abbilden.

²⁹ 25% der Fleischrinder waren ja schon bei dem Monitoring auf Hintergrundarealen über dem Höchstgehalt (BVL 2012). Beim Monitoring von Rinderherden auf Risikoarealen ist noch mit einem höheren Anteil von Höchstgehaltüberschreitungen zu rechnen.

2.14.1 Instrumentelle Analytik von Surrogat-Verbindungen

Als mögliche Surrogatverbindung für den PCB-TEQ kommen nur PCB-Kongenerne in Frage, die eine sehr enge Korrelation mit PCB-126 aufweisen und in höherer Konzentration als PCB-126 vorliegen und damit kostengünstig z. B. mit niederauflösender GC/MS gemessen werden können.

Bei der Auswertung von schon vorhandenen und neu generierten Rinderdaten und anderen Nutztierdaten sollte hier die Korrelation zu den Indikator-PCB (vor allem PCB-138 und PCB-153) oder PCB-118 untersucht und dokumentiert werden. Für Rindfleisch (Landesbetrieb Hessisches Landeslabor 2010) und Fisch (Babut et al. 2009) wurde eine Korrelation zwischen den Indikator-PCB und den dl-PCB gezeigt. Diese Korrelation konnte auch für Sediment gezeigt werden (Babut et al. 2009).

2.14.2 Aufnahme von PCB-126 in die Dioxinanalytik

Das PCB-126 macht bei Verwendung der WHO(2005)-TEF mehr als 90% des PCB-TEQ aus. Von daher sollte geprüft werden, ob eine Integration des PCB-126 in die Dioxinanalytik und die Vernachlässigung der anderen dl-PCB, die in Nutztieren meist weniger als 10% ausmachen, eine Option für eine vereinfachte und billigere instrumentelle Gesamt-TEQ-Analytik darstellt.

2.14.3 Bioassay-Verfahren

Die oben erwähnten Bioassay-Verfahren messen die gesamte dioxinähnliche Aktivität. Bei der notwendigen Aufreinigung der Probe³⁰ kann in eine PCDD/F-, dl-PCB- und PCB-Fraktion aufgetrennt werden und so die PCDD/F- und die dl-PCB-Aktivität individuell bestimmt werden.

Insbesondere durch die EG-Verordnung Nr. 252/2012 (vom 21. März 2012) „zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Kontrolle der Gehalte an Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und nicht dioxinähnlichen PCB in bestimmten Lebensmitteln“ werden Bioassay-Methoden zur Lebensmittelüberwachung eine höhere Relevanz und Anwendung erfahren. In dieser Verordnung sind umfangreiche Angaben zu Anforderungen und zur Validierung von biologischen Testsystemen zum Nachweis von PCDD/F und dl-PCB enthalten.

Obwohl derzeit für die Validierung eines bioanalytischen Verfahrens gemäß VO Nr. 252/2012 eine große Notwendigkeit in der „§ 64 LFGB“-Arbeitsgruppe gesehen wird, sieht sich die Lebensmittelüberwachung damit konfrontiert, dass bisher nur wenige Organisationen der amtlichen Lebensmittelüberwachung biologische Testsysteme etabliert haben.

Da biologische Testsysteme trotz der neuen VO 252/2012 im Bereich der amtlichen Lebensmittelüberwachung bisher noch nicht weit verbreitet sind, hatte die „§ 64 LFGB“-Arbeitsgruppe bisher Probleme, genügend Labore (mindestens 8 für eine reguläre Auswertung) für den von Seiten der Regulatorik dringend nötigen Ringtest zu finden. Dieses wichtige Anliegen könnte sehr schnell umgesetzt werden, wenn eine entsprechende Projektförderung für entsprechende ISO-Ringtests vorhanden wäre.

³⁰ Die Aufreinigung der Probe für die instrumentelle Analytik und für den Bioassay ist ähnlich.

2.15 Forschungsbedarf für aquatische Systeme

2.15.1 Inventarisierung von PCDD/F- und PCB-Belastung aquatischer Systeme und Quellen

Die aktuelle PCDD/F- und PCB-Belastung von Fischen in limnischen und marinen Ökosystemen wurde nur zu einem geringen Teil Quellen zugeordnet (F&E-Bericht Kapitel 6.3.3).

Basler (2009) hat im UFOPLAN-Bericht „*Evaluierung des Forschungsbedarfs zur Ursachen- aufklärung der Kontamination bestimmter Lebensmittel mit Dioxinen und PCB*“ als Projekt die Forschungsvorschläge der Arbeitsgruppe „PCB-Messprogramm in Mosel und Saar“ der IKSMS gelistet. Diese sind auch für andere Flüsse/Flussabschnitte relevant.

Für die Inventarisierung von PCDD/F und PCB in Flüssen und Identifizierung relevanter Punktquellen oder kontaminierter Flussabschnitte wird folgender Forschungsbedarf gesehen:

- Verifizierung von gemessenen hohen Schadstoffkonzentrationen im Schwebstoff bei vergleichbarer Wasserführung im Rahmen von existierenden Messprogrammen (z. B. IKSMS-Messprogramm und vergleichbare Programme).
- Untersuchungen von Fischen und Sedimenten an den Punkten mit hoher Schwebstoffbelastung. Die Kosten eines Monitorings könnten durch die Kombination von bioanalytischem Screening (Bioassays) und, bei Überschreiten von kritischen Werten, nachfolgend durch instrumentelle Analytik (z. B. GC/MS) reduziert werden.
- Wiederholung von Fischuntersuchungen an Belastungsschwerpunkten.
- Abgleich der Belastungsdaten (von Fischen, Sedimenten) mit Abfallkatastern und Altlaststandorten.
- Begehung der ufernahen Areale zur Feststellung möglicher bisher nicht erkannter Ablagerungen von PCB und anderen Schadstoffen.
- Abschätzung von PCDD/F- und PCB-Inventaren von Sedimenten belasteter Flüsse und Modellierung der zukünftigen Verfrachtung und Belastungspotenziale für Flüsse und Flussauen.
- Weitere Untersuchungen an Aalen mit chemischer Analyse und bioanalytischen Endpunkten
- Untersuchung von Kongenerenprofilen und Korrelationen von unbeabsichtigt gebildeten POPs (PCDD/F, HCB, HCBd)
- Überprüfung der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen (UQN) für PCDD/F, PCB, HCB und HCBd; bei Überschreitung der UQN Untersuchung potenzieller Quellen.

Aufbauend auf Erfahrungen mit Passivsammlern der Schweizer Studie (Zennegg et al. 2010) und dem Einsatz von Schwebstofffallen bei der Umweltprobenbank (UPB) (Saar, Elbe, Mulde, Saale, Rhein, und Donau) wird für zukünftige Messprogramme folgendes empfohlen:

- Passivprobenahmen zur Ermittlung von aktuellen Einträgen, mit Priorität von Flussabschnitten mit Belastungsschwerpunkten zur Ermittlung von Punktquellen.
- Vergleich der Ergebnisse der bei der UPB verwendeten Schwebstofffallen und von Passivsammlern auf Schadstoffgruppen (PCDD/F, PCB, HCB, HCBd, PFAS).

2.15.2 Weiteres Monitoring von Sedimenten/Schwebstoffen und Belastungen von Flussauen sowie Zusammenführung der Daten

Die Sediment- und Schwebstoffdaten zu PCDD/F und PCB sollten mit den Daten zur Belastung von Flussauen verglichen werden, um zu sehen, ob mit Schwebstoffdaten und Sedimentdaten auch etwas über die Belastungssituation von Flussauen gesagt werden kann. Bisher gibt es nur in wenigen Bundesländern detaillierte Untersuchungen zur Belastung der Auen mit PCB und PCDD/F. Durch die bisher und zukünftig generierten Daten sollte sich die Datenlage verbessern. Durch Vergleiche der Daten könnte ein kompletteres Bild der PCB- und PCDD/F-Belastung der Flüsse (Sedimente und Flussauen) generiert werden.

2.15.3 Marine Ökosysteme

Fische aus Meeresgebieten, von denen bekannt ist, dass Gehalte von fettreichen Speisefischen über dem EU-Höchstgehalt liegen, sollten (weiterhin) von Behördenseite gemessen und kontrolliert werden. Gegebenenfalls sollten diese Messungen durch Forschungsprojekte unterstützt werden:

- Heringe, Makrelen und Dorschleber aus der Ostsee und dem Ärmelkanal
- Zusammenstellung von Informationen und Auffinden weiterer Küsten und Meeresgebiete mit kritischen PCDD/F- oder dl-PCB-Belastungen. Hier könnten im Rahmen der Stockholm Konvention in Entwicklungsländern Monitoringprogramme unterstützt oder initiiert werden.

2.15.4 Untersuchung des quantitativen Zusammenhangs von Sedimentbelastungen und Fischbelastungen

Nach bisherigem Wissensstand gibt es noch keine belastbaren Korrelationen zwischen Dioxin/dl-PCB-Sedimentkontamination und -Fischkontamination. In der Literatur finden sich Hinweise (Chang et al. 2010), jedoch wird auf die Komplexität unterschiedlicher Einflussfaktoren hingewiesen. Dies kann die Inhomogenität der Kontamination von Sedimenten sein, die unterschiedliche Bioverfügbarkeit abhängig von der Quelle, aber auch die nur bedingte Standorttreue von Fischen in Flüssen. Nach der Beendigung und Auswertung des DioRAMA-Projekts (siehe F&E-Bericht 6.3.4), das sich unter anderem mit dem Thema Bioverfügbarkeit beschäftigt, sollte darauf aufbauend ein weiterführendes Forschungsprojekt zur Untersuchung dieser Fragestellung ausgearbeitet werden. Insbesondere die im Projekt entwickelten Modellierungsansätze eignen sich dazu, eine belastbare Einschätzung des Bioakkumulationspotenzials von PCDD/F und PCB in Sediment zu ermöglichen. Folgender Forschungsbedarf ergibt sich über die bisherigen Erkenntnisse hinaus:

- Parametrisierung des Physiologie-basierten toxikokinetischen (PBTK) Modells für weitere, für deutsche Fließgewässer relevante Fischarten. Die Modellparameter müssen dabei experimentell erhoben werden.
- Erweiterung um toxikodynamische (TD) Submodelle, um neben der Schadstoffaufnahme (und einfachen Rezeptor-vermittelten Effekten) auch adverse Effekte (Überleben, Wachstum, Reproduktion) oder z. B. Immuntoxizität, Kanzerogenität etc. in Fischen abschätzen zu können. Zur quantitativen Beschreibung der Toxikodynamik von PCDD/F und PCB in den Fischarten sind neben einer Literaturstudie auch umfangreiche Laborexperimente erforderlich.

Klärungsbedarf und Forschungsbedarf in Bezug auf PCDD/F- und PCB-Kontamination von Chinesischen Wollhandkrabben in Deutschland:

- Es sollte geklärt werden in welchem Umfang Chinesische Wollhandkrabben in Deutschland kommerziell gefangen werden.
- Die Dioxin- und PCB-Gehalte in Chinesischen Wollhandkrabben sollten in betroffenen deutschen Flüssen analog der niederländischen Studie (Hoogenboom et al. 2013) untersucht werden. Für das Bundesland Niedersachsen wurde ein Probebörsenprojekt für Wollhandkrabben ausgeschrieben, das auch PCDD/F und PCB umfasst (Vossler 2013b).

2.16 Forschungsbedarf zu PCDD/F-, PCB- und PBT-Stoff-Reservoirien und Hochwasserereignissen

Wegen der Aktualität der Hochwasserereignisse der letzten Jahre und der erwarteten weiteren Änderung des Klimas (UBA 2013b) soll hier ein erster Forschungsbedarf zu dieser Thematik in Bezug auf PCDD/F-, PCB- und andere POP/PBT-Stoff-Reservoirien formuliert werden. Dies kann an dieser Stelle nur in Stichpunkten erfolgen, und sollte gegebenenfalls bei anderen Forschungsvorhaben integriert werden, die im Rahmen der Untersuchungen zu Hochwasserereignissen geplant oder formuliert werden (analog dem BMBF-Projekt nach dem Elbe-Hochwasser in 2002 (UFZ 2003)).

Hierbei sollten bereits bei der Formulierung der Forschungsfragen eines geplanten Projektes andere thematisch verwandte Projekte berücksichtigt werden (z. B. BfG-Vorhaben DioRAMA zur Erfassung dioxinähnlicher Wirkung in Sediment und Biota zur Sedimentbewertung (Bundesanstalt für Gewässerkunde 2014)) und es sollte gegebenenfalls eine Kooperation angestrebt werden.

Folgender Forschungsbedarf wird im Hinblick auf PCDD/F, PCB und andere kritische persistente Chemikalien (POPs, PBT- und vPvB-Stoffe) in Bezug auf Hochwasserereignisse gesehen:

2.16.1 Untersuchung von Arealen, die von aktuellen Überschwemmungen betroffen sind

Große Gebiete in Sachsen, Sachsen-Anhalt, Bayern und anderen Bundesländern wurden bei Hochwasserereignissen der letzten Jahre zum Teil mehrfach überschwemmt. Es traten Flüsse über die Ufer, die in ihren Sedimenten große Kontaminationsreservoirien einschließlich PCB und PCDD/F bergen, wie Elbe und Mulde. An diesen Flüssen sollten Untersuchungen erfolgen, die instrumentelle Analytik und Bioassays kombinieren (wie z. B. bei der Untersuchung von Rheinauen durch Schulze et al. 2014), und die Ergebnisse der breiten Untersuchung nach der Überflutung 2002 berücksichtigen (UFZ 2003) und daran anknüpfen. Besonders die dl-PCB müssen aufgrund ihres inzwischen erkannten Gefahrenpotenzials für die Beweidung (siehe F&E-Bericht 5.2) in kommenden Untersuchungen besser berücksichtigt werden. Die Untersuchung sollte mit den Bodenmessungen von Überschwemmungsgebieten, die im Rahmen eines UBA-Projektes (FKZ 371171214 Schadstoffbelastung von Böden in Überschwemmungsgebieten) zurzeit durchgeführt werden, koordiniert oder integriert werden.

2.16.2 Inventarisierung von PCB, PCDD/F und andere POP/PBT-Stoffe enthaltenden Deponien und Abschätzung des Überflutungs- und Mobilisierungsrisikos

Deponien und Altlasten, in denen in den letzten 100 Jahren chlororganische Abfälle abgelagert wurden, haben zum Teil

- PCDD/F-Reservoire im kg- und bis zu mehreren 100 kg-TEQ-Bereich (Forter 2006, Götz et al. 2013, Otto et al. 2006, Weber & Varbelow 2013, Zennegg et al. 2010). Durch lösungsvermittelnde Substanzen in Deponien (Götz et al. 2013) oder durch von Hochwasser mitgeführtes Heizöl könnten schlecht wasserlösliche Substanzen wie PCDD/F bei Überschwemmungen teilweise aus Deponien mobilisiert werden.
- Deponien, in denen PCB-Abfälle in den 1960er/1970er Jahren deponiert wurden, können PCB-Reservoire von mehreren Tonnen enthalten und kontaminieren somit Oberflächengewässer und Grundwasser (Mayer 2012; Zennegg et al. 2010; Ketterer et al. 1993).

Deponien mit speziellen PCDD/F- und PCB-Reservoiren sollten inventarisiert und mit den in Hochwasser-Gefahrenkarten und Risikokarten (HQ_{10} , HQ_{100} und HQ_{extrem}) erfassten Gebieten abgeglichen werden. Bei einer solchen Inventarisierung sollten neben PCDD/F und PCB auch weitere POPs (zum Beispiel HCH oder PFOS/PFAS) sowie andere PBT-Stoffe mit berücksichtigt werden.

2.16.3 Potenzielle Auswirkung der Mobilisierung und Remobilisierung von PCB, PCDD/F und anderen POP/PBT-Stoffen auf die Belastung von Nutztieren

Bei der Untersuchung von überfluteten Gebieten sollte die Exposition von Nutztieren untersucht werden (Ungemach 2013, Gude 2008, Schulz et al. 2005). Das Inventar und das Remobilisierungspotenzial von Reservoiren sollten hier in Verbindung gebracht werden mit der Belastung von überfluteten Weidegebieten. Dabei sollte eines der Ziele sein, bei kritischen PCDD/F- und dl-PCB-Bodengehalten entsprechende Managementempfehlungen für Rinder/Schafe ableiten zu können.

Auch Futtermittel können durch Überschwemmungen mit PCDD/F, PCB und Schwermetallen belastet werden. Neben der Einhaltung von EU-Höchstgehalten sollte bei sensibler Nutztierhaltung wie der Mutterkuhhaltung schon eine geringere Belastung als kritisch betrachtet werden, vor allem wenn das Futtermittel über einen längeren Zeitraum verfüttert wird.

2.16.4 Potenzielle Auswirkung der Mobilisierung und Remobilisierung von PCDD/F, PCB und anderer POP/PBT-Stoffen auf die Belastung von Fischen

Durch (Extrem-)Hochwasser werden Kontaminanten wie PCB und PCDD/F durch Aufwirbelung von Sedimenten nicht nur remobilisiert, sie werden auch verstärkt in Flüsse eingetragen (Wölz et al. 2008, Zennegg et al. 2010). Für PCDD/F, PCB und andere PBT-Stoffe sollten die Auswirkungen der Remobilisierung und Neueinträge auf die Kontamination von Fischen untersucht werden.

Dies kann zum Teil durch Untersuchungen im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes durchgeführt werden und an frühere Studien anknüpfen (z. B. UBA 2005 und UBA 2006).

2.16.5 Inventarisierung von weiteren persistenten Chemikalien im industriellen und privaten Gebrauch

Für industrielle Anlagen, die nach der europäischen IVU-Richtlinie „Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung“ genehmigungspflichtig sind, werden im Rahmen von Hochwasserrisikomanagementplänen gemäß „Richtlinie über die Bewertung und das Management von Hochwasserrisiken“ die Hochwasserrisiken (einschließlich wassergefährdender Chemikalien) abgeschätzt und entsprechende Vorkehrungen getroffen.

Es sollte untersucht werden,

- ob die zu inventarisierenden wassergefährdenden Chemikalien auch die bis zu 1200 potenziellen POPs (Stempel et al. 2012; Scheringer et al. 2012) enthalten und ob die Liste in Bezug auf diese Chemikalien erweitert werden muss,
- ob neben IVU-Betrieben auch weitere Betriebe wassergefährdende und problematische Chemikalien verwenden, die in eine zukünftige Inventarisierung und ein Hochwasserrisikomanagement mit einbezogen werden müssen,
- ob für eine adäquate Risikoabschätzung nicht auch Chemikalien im Privatgebrauch und in Artikeln und Produkten in die Abschätzung mit einbezogen werden müssen.

2.17 Untersuchung von Recyclingkreisläufen und potenzieller Exposition von Nutztieren

Verschiedene Materialien und Abfälle, die zum Teil recycelt werden, können PCB (siehe 2.1.3), PCDD/F und andere POPs enthalten (z. B. Altholz, Aschen, Abbruchmaterial, Papierschlämme, Altöle, Altfette, Kabelummantelungen, Polymere). Recyclingmaterialien kommen zum Teil in der Tierhaltung in Verwendung und können zu einer Exposition von Nutztieren führen (Einstreu/Auflage im Stall; Deposition im Gelände; Futterzusatz). Das Vorkommen von PCB, PCDD/F und anderen POPs/PBT-Stoffen in Recyclingkreisläufen und die potenziellen Expositionspfade für Nutztiere wurden in Deutschland bisher noch nicht systematisch untersucht.³¹

2.18 Verwendung von PCB-Alternativstoffen und Exposition

Die Evaluierung von Alternativstoffen zu POPs im Rahmen der Implementierung der Stockholm Konvention hat gezeigt, dass zum Teil potenzielle POPs als Alternativen verwendet werden (Basel and Stockholm Convention Regional Coordination Center China 2015). Für PCB werden bzw. wurden zum Teil persistente chlorierte Alternativstoffe eingesetzt, wie zum Beispiel Chlorparaffine (Produktionsvolumen ca. 1 Mio t/Jahr) oder das nicht mehr verwendete UGILEC. Von den Chlorparaffinen werden zurzeit die kurzkettigen Chlorparaffine im POPs Reviewing Committee der Stockholm Konvention auf ihre POP-Charakteristik und eine mögliche Listung als POP untersucht. Neben der Persistenz haben Chlorparaffine auch das Potenzial zur Bioakkumulation. So werden kurzkettige und mittelkettige Chlorparaffine inzwischen in hoher Konzentration in Humanmilch detektiert, vergleichbar mit der Konzentration der PCB (Malisch et al. 2013, Reth et al. 2005). Somit können manche dieser historisch und aktuell verwendeten PCB-Alternativstoffe in Zukunft zu ähnlichen Problemen führen wie es für PCB der Fall ist.

³¹ Zurzeit laufen Forschungsprojekte in England, die das Recycling von Materialienströmen (z. B. Aschen, Schlamm) im Hinblick auf das Kontaminationspotenzial für Nutztiere untersuchen.

Forschungsbedarf und Klärungsbedarf:

Es sollte geklärt werden

- welche Alternativstoffe verwendet wurden und verwendet werden
- welche dieser Stoffe ein PBT-Potenzial haben und genauer evaluiert werden sollten.

Wegen des hohen Produktionsvolumens von Chlorparaffinen (ca. 1 Mio. Tonnen/Jahr) und der breiten Verwendung vor allem in ehemaligen offenen Anwendungen von PCB (z. B. Schneidöl, Fugendichtungen, Farben, Lacken, Flammschutzmitteln) sollte das Ausmaß dieser Verwendung und das damit zusammenhängende Risiko der Kontamination der Nahrung/Nutztiere, der Umwelt und des Menschen untersucht werden. Dabei sollten im Prinzip dieselben Materialflüsse und Expositionspfade untersucht werden, wie die für PCB.

Eine aktuelle Untersuchung in diesem Rahmen belegt die Innenraumkontamination mit chlorierten Paraffinen. Forschungsergebnisse in Deutschland zeigten die Kontamination von Fetten in Dunstabzugshauben in Privathaushalten und Restaurants mit Chlorparaffinen im µg/g-Bereich (Bendig et al. 2013). Ursache dieser Kontamination könnten nach den Autoren dieser Studie Kücheneinrichtungen oder Elektrogeräte in den Küchen sein. Nach unserer Einschätzung spiegelt dies die allgemeine Innenraumkontamination der Wohnung wieder und die Dunstabzugshaube filtert wie ein Aktivsammler die Kontaminanten der Innenraumluft in den Fettablagerungen. Ein Nachfolgeprojekt könnte auch die Quellen dieser Küchen- bzw. Innenraumbelastung untersuchen.

Analog zu der PCB-Emission in/aus Gebäuden führt diese Innenraumbelastung und die Verwendung in anderen offenen Anwendungen (z. B. Schneidöle) zu einer Humanbelastung und langfristig zu einer Belastung der Umwelt und von Recyclingströmen. Dies sollte untersucht und das Langzeitrisiko und Expositionsrisiko für den Menschen abgeschätzt werden.

2.19 Bromierte und bromiert-chlorierte Dioxine und polybromierte Biphenyle (PBB)

Polybromierte Dibenzo-p-dioxine (PBDD) und Dibenzofurane (PBDF) haben eine den chlorierten PCDD/F vergleichbare Toxizität (Birnbaum et al. 2003; Van den Berg et al. 2013). PBDD/F entstehen schon bei der Produktion bromierter Flammschutzmittel (WHO 1998). Bei den polybromierten Diphenylethern (PBDE) liegen die PBDF-Gehalte dabei im mg/kg-Bereich (Hanari et al. 2006, Ren et al. 2011). PBDD/F werden aber auch in Kunststoffen detektiert, die mit anderen bromierten Flammschutzmitteln ausgerüstet sind. Zusätzlich bilden sich PBDD/F im Lebenszyklus bromierter Flammschutzmittel (Shaw et al. 2010). In der Produktphase werden aus PBDE durch Sonneneinstrahlung auf entsprechend ausgerüstete Plastikprodukte oder auf Textilien PBDD/F gebildet (Kajiwara et al. 2008, 2013) und in Plastikteilen von gebrauchten Elektrogeräten wurden PBDD/F im Bereich von 1000 mg/kg gefunden (Sindikü et al. 2015). Eine große Menge an PBDD/F entsteht bei der Entsorgung von flammgeschütztem Plastik (Shaw et al. 2010), das in Entwicklungs- und Schwellenländern zum Teil durch offene Verbrennung oder andere nicht-BAT-Technologie entsorgt wird (Yu et al. 2008, Shaw et al. 2010). Aber auch Metallschmelzen und Verbrennungsanlagen emittieren PBDD/F und gemischt-bromiert-chlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PXDD/F).

Mittelfristig ist damit zu rechnen, dass PBDD/F in der Anthroposphäre zunehmen werden, denn in den letzten 40 Jahren wurden etwa 1,4 Millionen Tonnen direkte Vorläuferverbindungen (PBDE) (Stockholm Convention 2012) sowie eine unbekannte Menge von weiteren Bromaromaten (Bromphenolen, Brombenzolen, Bromphthalaten etc.) produziert und diese Verbindungen wurden und werden als Flammschutzmittel in die Technosphäre (Artikel, Produkte und Recyclingprozesse) eingebracht.

Eine auf der Dioxin-Konferenz 2013 von der englischen Lebensmittelbehörde (Food Standards Agency) vorgestellte relativ umfassende Studie zu PBDD/F, PCDD/F und PXDD/F in Lebensmitteln zeigt einen hohen TEQ-Beitrag der bromierten und bromiert-chlorierten dioxinartigen Substanzen (Mortimer et al. 2013). Die Autoren schätzen, dass die bromierten dioxinartigen Substanzen im Schnitt etwa 30% zur Gesamt-Dioxinaufnahme beitragen. Für die gemischt-halogenierten PXDD/PXDF/PXB schätzen die Autoren in einzelnen Lebensmittelgruppen einen Beitrag von 20 bis 50% zum Gesamt-TEQ. Die TEQ-Beiträge der bromierten und gemischt-halogenierten Verbindungen lägen damit ähnlich hoch wie die der chlorierten.

Humanproben in Schweden enthielten PBDD/F bis zu einem Anteil von 15% am Dioxin-TEQ (Ericson Jogsten et al. 2010). Eine erste Blutuntersuchung bei Feuerwehrmännern in der USA fand eine ca. 20-mal höhere PBDD/F-Belastung im Blut (104 pg TEQ/g Fett) im Vergleich zu den PCDD/F-Gehalten (5 pg TEQ/g Fett) (Shaw et al. 2013).

Die Informationen zu PBDD/F und PXDD/F in Deutschland sind gering – vor allem auch im Vergleich zu den chlorierten PCDD/F. Die aktuellen Ergebnissen aus anderen Ländern zu der Relevanz von PBDD/F oder PXDD/F in Lebensmitteln in England (Mortimer et al. 2013), Klärschlamm (Venkatesan & Halden 2014) und Hausstaub (Tue et al. 2013) zeigen (siehe F&E-Bericht Kapitel 8), dass hier in verschiedenen Bereichen Forschungsbedarf besteht.

Für eine belastbare Untersuchung der Präsenz und der Gehalte an bromierten und bromiert-chlorierten dioxinartigen Verbindungen muss jedoch zunächst eine verlässliche Analytik dieser Substanzen (weiter)entwickelt werden (siehe unten, Abschnitt 2.19.3).

2.19.1 Humanbelastung mit bromierten und bromiert-chlorierten Dioxinen und polybromierten Biphenylen (PBB)

In Deutschland sollte eine Studie zur Humanbelastung mit bromierten und bromiert-chlorierten Dioxinen durchgeführt werden. Dabei sollten besonders exponierte Gruppen untersucht werden (z. B. Feuerwehrmänner, Arbeiter in Anlagen, die flammgeschütztes Plastikmaterialien thermisch behandeln). Falls erhöhte Humanbelastungen gefunden werden sollten die Expositionspfade geklärt und reduziert werden.

2.19.2 Belastung von Lebensmitteln mit PBDD/F und PXDD/F und mögliche Umwelteinflüsse

Da das WHO-Expertengremium seit 2013 die PBDD/F als potenziell relevant für die menschliche Exposition betrachtet (Van den Berg et al. 2013) und die oben beschriebene und kurz diskutierte einzige detaillierte Lebensmittelstudie von Mortimer et al. (2013) zu diesen Dioxinen bzw. dioxinartigen Verbindungsklassen zu dem Schluss kommt, dass sowohl PBDD/PBDF/PBB als auch PXDD/PXDF/PXB einen relevanten Beitrag zur Exposition des Menschen liefern (zumindest für England), ist zu erwarten, dass das Thema in den nächsten Jahren intensiver diskutiert wird. Von daher wäre es für das UBA/BMUB in Kooperation mit BfR, BVL/BMELV relevant, sich einen Überblick über das Thema zu verschaffen und gegebenenfalls eine eigene Position zu entwickeln und gegebenenfalls Forschung zu initiieren.

Es sollte geklärt werden, ob auch in Deutschland relevante TEQ-Werte in Lebensmitteln von bromierten und bromiert-chlorierten Dioxinen und Biphenylen stammen und welchen Anteil diese im Vergleich zum TEQ der PCDD/F und dl-PCB haben.

- Untersuchungen der PBDD/F- (und PXDD/F-) Gehalte in Lebensmitteln in Deutschland (und in anderen Ländern).
- Falls Belastungen gefunden werden sollten die Pfade einschließlich Umweltbelastungen geklärt werden.
- Weitere Klärung der dioxinartigen Toxizität von 2,3,7,8-substituierten PBDD/F und nicht-2,3,7,8-substituierten PBDD/F.

2.19.3 Analytik der PBDD/F und PXDD/F

Die Analytik der PBDD/F ist nicht ausgereift. Es ist zur Zeit nicht bekannt, welche nicht-2,3,7,8-substituierten PBDD/F-Kongeneren mit den 2,3,7,8-substituierten Kongeneren co-eluieren. Von daher können hier die Gehalte an 2,3,7,8-PBDD/F (weit) überschätzt werden, vor allem bei Matrices einschließlich Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs, in denen keine Metabolisierung der nicht-2,3,7,8-substituierten Kongeneren stattfindet.

In Bezug auf die gemischt-halogenierten PXDD/F ist die Abschätzung eines TEQ noch problematischer. Es gibt fast keine Standards für die mehreren hundert 2,3,7,8-substituierten Kongeneren. Die getrennte Analytik dieser 2,3,7,8-substituierten Kongeneren innerhalb der insgesamt etwa 5000 bromiert-chlorierten Kongeneren ist (zur Zeit) nicht möglich und vielleicht auch zukünftig eine analytisch nicht zu lösende Aufgabe. Dasselbe gilt für die Bestimmung der TEF-Werte für diese Kongeneren.

Es besteht somit Forschungsbedarf:

- bei der Entwicklung einer robusten kongenerenspezifischen und validierten Analytik für PBDD/F, die z. B. eine sichere Umsetzung der Chemikalien-Verbotsverordnung (1993) erst ermöglicht. Dies sollte im Rahmen einer CEN- oder ISO-Arbeitsgruppe erfolgen.
- für die Entwicklung eines Konzepts einer Analytik, die die PXDD/F messen oder zumindest erfassen kann. Neben der schwierigen Aufgabe der Entwicklung einer instrumentellen Analytik sollte hier auch untersucht werden, wie hier Bioassay und instrumentelle Analytik sinnvoll kombiniert werden können.

2.19.4 Berechnung der dioxinartigen Toxizität

Für die TEQ-Berechnung der bromierten Substanzen werden nach Empfehlung der WHO-Arbeitsgruppe übergangsweise die WHO(2005)TEF-Werte der PCDD/F und PCB verwendet (Van den Berg et al. 2013). Untersuchungen mit verschiedenen Bioassay-Systemen haben gezeigt, dass die TEF der bromierten Substanzen zum Teil stark von denen der chlorierten Substanzen abweichen (Behnisch et al. 2003; Matsuda et al. 2010, Olsman et al. 2007, Samara et al. 2009). Dabei sind sie zum Teil niedriger und zum Teil höher. Von daher ist die TEQ-Berechnung mit den TEF der PCDD/F für eine Abschätzung der Exposition durch die entsprechenden bromierten Verbindungen nur bedingt geeignet.

Es ist Forschung für ein adäquates TEF-Konzept für PBDD/F (und PXDD/F) notwendig.

2.19.5 Belastungssituation von Lebensmitteln und Menschen in Deutschland

Eine wichtige Frage ist, ob die PBDD/F-Gehalte in englischen Lebensmitteln vergleichbar mit den Gehalten in Lebensmitteln anderer europäischer Länder sind: Die bei weitem wichtigste Quelle der PBDD/F sind polybromierte Diphenylether (PBDE) und andere bromierte Flamm- schutzmittel (Ebert & Bahadir 2003, Weber & Kuch 2003; World Health Organisation 1998). In

England werden aufgrund anderer Brandschutzanforderungen (zum Beispiel für Möbel) größere Mengen Flammenschutzmittel als in anderen europäischen Ländern verwendet³². Von daher könnte in England die allgemeine PBDD/F-Belastung (einschließlich Lebensmittel) gegenüber anderen europäischen Ländern höher sein.

Deshalb sollten die PBDD/F-Gehalte und die dioxinähnliche Gesamttoxizität von ausgewählten Lebensmitteln in Deutschland im Rahmen des Lebensmittelmonitorings überprüft werden. Durch geeignete Bioassays, mit denen verlässlich der bio-TEQ bestimmt werden kann, kann bei gleichzeitiger Bestimmung der PCDD/F und dl-PCB abgeschätzt werden, ob es Lebensmittel gibt, die eine hohe Diskrepanz des instrumentellen und des Bio-TEQ aufweisen. In diesen Lebensmitteln können dann PBDD/F, PXDD/F und gegebenenfalls andere dioxinartige Verbindungen bestimmt werden. Damit könnte die Relevanz der jeweiligen dioxin-ähnlichen Verbindungen abgeschätzt werden. Dies ist eine mögliche Strategie, sowohl die analytischen Schwierigkeiten (siehe oben 2.19.3) als auch die Unsicherheit bei der toxikologischen Bewertung (siehe oben 2.19.4) zu umgehen bzw. zu diesen Fragestellungen einen Beitrag zu leisten.

Für das Human-Biomonitoring in Deutschland könnten Proben der Umweltprobenbank des Bundes retrospektiv auf diese Stoffgruppen untersucht werden. Dadurch wäre eine erste Abschätzung des Gesamt-TEQ-Gehalts und des prozentualen Beitrags der bekannten dioxinartigen Substanzgruppen möglich.

2.19.6 Belastung der Umwelt und Technosphäre mit PBDD/F und PXDD/F

Es wurde bisher nicht untersucht, wie bromierte PBDD/F und bromiert-chlorierte PXDD/F in die (englischen) Lebensmittel gelangen (Mortimer et al. 2013) und welche Rolle dabei die Kontamination der Umwelt und welche Rolle die Belastung der Technosphäre (flammgeschützte Polymere und recycelte Plastikprodukte) spielen.

2.19.6.1 Flammgeschützte Polymere und recycelte Plastikprodukte

Bromierte Flammenschutzmittel werden seit den 1970er Jahren in großen Mengen und in einer breiten Palette von Anwendungen eingesetzt. Die wichtigsten Vorläuferverbindungen von PBDD/F sind dabei die PBDE und, mit weniger Relevanz, bromierte Biphenyle, bromierte Phenole und andere bromierte aromatische Flammenschutzmittel (z. B. Brombenzole und Derivate, Tetrabrombisphenol A, Bis(tribromphenoxy)ethan) (Ebert & Bahadir 2003; Weber & Kuch 2003).

Der Großteil der bromierten Flammenschutzmittel befindet sich in Artikeln und Produkten wie flammgeschütztem Plastikteilen in Elektro- und Elektronikgeräten, in Polymeren in Fahr- und Flugzeugen des Personen- und Güterverkehrs, in Dämmstoffen und anderen Polymeren im Bausektor und in Textilien. Die Reservoirs von PBDD/F in Polymeren sind beträchtlich. Die Gesamtmenge an PBDD/F in flammgeschützten Polymeren allein von Fernsehern und Computern in Nigeria wird auf 1,5 bis 8 t geschätzt (Sindikü et al. 2013, 2015). Bei einer durchschnittlichen Belastung von 1000 mg/kg in PBDE-haltigen Polymeren³³ von gebrauchten Elektrogeräten wurde die Gesamtmenge an PBDF, die aus den ca. 1,4 Millionen Tonnen eingesetzter PBDE (primär DeKaBDE) gebildet wurde, in der Dimension von 1000 Tonnen abgeschätzt (Sindikü et al. 2015). Diese Abschätzung sollte durch weitere Studien abgesichert

³² Guidance zur Inventarisierung von PBDE im Rahmen der Stockholm Konvention (Stockholm Konvention 2012)

³³ PBDE werden bei Produktionsprozessen (z. B. Extrusion von Plastik) und im Gebrauch (Sonnenlichteinstrahlung) zum Teil zu PBDF abgebaut (Kajiwara et al. 2008, 2013; Sindikü et al. 2015).

werden und die Relevanz von Recycling dieser Polymere bewertet werden. Recycelte Polymere mit PBDE wurden z. B. in Kinderspielzeug und Kaffeebechern gefunden (Chen et al. 2009; Samsonik & Puype 2013).

2.19.6.2 Bromierte und bromiert-chlorierte Aromaten in anderen Verwendungen

Bromierte und bromiert-chlorierte Aromaten werden in verschiedenen anderen Bereichen verwendet, z. B. als Farbstoff (z. B. Phthalocyaninfarbstoffe) und auch in Pharmazeutika. Diese Verbindungen haben das Potenzial bromierte oder bromiert-chlorierte PXDD/F zu enthalten oder zu bilden. Während für Flammenschutzmittel erste Untersuchungen zur Belastung mit PBDD/F erfolgt sind (Hanari et al 2006, Ren et al. 2011), gibt es für diese anderen Verwendungen bisher keine publizierten Daten zu PBDD/F- und PXDD/F-Belastungen. Diese Stoffe haben aber sowohl ein Potenzial für eine Humanexposition (Pharmazeutika; Farbstoffe in Konsumartikeln) wie auch für die Kontamination der Umwelt.

Somit besteht sowohl ein Forschungsbedarf für

- Die Zusammenstellung der Verwendung von bromierten und bromiert-chlorierten Aromaten in technischen Anwendungen
- Die Untersuchung der Belastung dieser Chemikalien mit PBDD/F und PXDD/F
- Die Erstellung eines Substanzflusses dieser Chemikalien mit der Fragestellung der potenziellen Humanexposition und Umweltkontamination.

2.19.6.3 Untersuchung von Klärschlamm und Klärschlammauftrag auf PBDD/F

Die PBDD/F-TEQ-Gehalte im Klärschlamm lagen in den USA im Median über dem Höchstgehalt der deutschen Klärschlammverordnung für PCDD/F (100 ng TEQ/kg TM) und waren bedeutend höher als der Beitrag der PCDD/F (Venkatesan & Halden 2014).

In einer ersten Untersuchung von PBDD/F in deutschen Klärschlämmen Anfang der 1990er Jahre wurden MonoBDD/F bis PentaBDD/F detektiert jedoch keine bromiert-chlorierten PXDD/F (Hagenmaier et al. 1992). Dabei war kein TEQ bestimmt worden. PBDE und andere Flammenschutzmittel einschließlich Pentabromphenol und Hexabrombenzol können in Europa auch in einer relevanten Menge (bis in den niederen mg/kg Bereich) in Klärschlamm enthalten sein³⁴ (Kuch et al. 2005, Suominen und Marttinen 2013). Eine aktuelle finnische Studie erachtet die PBDE und Hexabromcyclododecan (HBCDD) als die kritischsten persistenten organischen Schadstoffe in Schlämmen der Biogas-Produktion in Finnland, während PCDD/F und PCB als nicht relevant eingestuft werden (Suominen et al. 2014). PBDE werden durch Sonnen-/UV-Strahlung zum Teil in PBDF umgewandelt (Watanabe & Tatsukawa 1987; Weber & Kuch 2003). Somit können mit der Ausbringung von PBDE-haltigen Klärschlämmen auf landwirtschaftliche Flächen über die letzten 40 Jahre auch PBDD/F ausgebracht worden sein bzw. über PBDE und andere bromierte Vorläuferverbindungen aus Klärschlämmen dort gebildet worden sein.

Bei der Untersuchung von Klärschlämmen auf PBDD//F sollten auch die PBDE und, bei Auffälligkeiten, auch andere bromierte Vorläuferverbindungen wie Bromphenole oder Hexabrombenzol gemessen werden (siehe Kuch et al. 2005). Die Belastung der Klärschlämme mit den PBDD/F-Vorläuferverbindungen PBDE hat in den letzten 20 Jahren um ein Mehrfaches zugenommen (Zennegg et al. 2013), wobei der bei weitem höchste Anteil (> 90%) aus DekabDE besteht.

³⁴ In 33 Klärschlämmen in Bayern von 2008/09 wurden nur Spuren von HBB detektiert.

Bei der Untersuchung sollte auch geklärt werden, inwieweit aus dem über Klärschlamm ausgebrachten DekabDE durch photolytische und biologische Debromierung die toxischeren mittelbromierten PBDE (Weber & Watson 2010) und PBDF (Watanabe & Tatsukawa 1987) gebildet werden. Hierzu könnten in einem ersten Schritt die Böden der Dauerbeobachtungsfläche bei Bonn (Umlauf et al. 2004) auf PBDE und PBDD/F untersucht werden. Darüber hinaus sollte geprüft werden, inwieweit die Bodenuntersuchungsprogramme der Länder derartige Substanzgruppen untersuchen bzw. Planungen dazu vorliegen.

2.19.6.4 PBDD/F-Emissionen und Umweltbelastungen aus thermischen Prozessen

PBDD/F und bromiert-chlorierte PXDD/F wurden/werden auch in thermischen Prozessen wie Sekundärmetallindustrien, Müllverbrennungsanlagen oder bei der Verbrennung von verbleitem Benzin gebildet (Dawidowsky 1993, WHO 1998, Weber & Kuch 2003). Von daher besteht in Deutschland am ehesten um (ehemalige) Anlagen zur Kabelverschmelzung oder Sekundärkupferschmelzen und möglicherweise Straßen eine mögliche Kontamination mit thermisch gebildeten PBDD/F oder bromiert-chlorierten PXDD/F. Auch Recyclinganlagen, die Elektronikschrott recyceln, haben ein Potenzial PBDD/F und PXDD/F zu emittieren. In Bayern wurden bei der Untersuchung von PBDD/F im Boden eines direkt an eine Elektronikschrottaufbereitungsanlage angrenzenden Areals 26 ng TEQ/kg TM und auf einem Ackergrundstück in der Nähe 2 ng TEQ/kg TM gemessen (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2012).

Ein PCDD/F- und PCB-Monitoring um diese Punktquellen (innerhalb der Untersuchung PCDD/F belasteter Areale siehe 2.4.3) einschließlich ausgewählter Straßen sollte auch die PBDD/F und bromiert-chlorierten PXDD/F beinhalten.

2.19.6.5 Untersuchung von Hausstaub auf PBDD/F und dioxinähnliche Toxizität

Eine Studie, die die dioxinähnliche Toxizität in Hausstaub in den Vereinigten Staaten, Japan und Vietnam untersuchte, fand heraus, dass die PCDD/F und dl-PCB nur einen geringen Teil (weniger als 25%) des TEQ erklären konnten (Tue et al. 2013). Somit scheinen heute auch andere dioxin-ähnliche Substanzen eine Relevanz zu besitzen. Dabei können die den chlorierten PCDD/F analogen bromierten PBDD und PBDF einen Teil dieser dioxinartigen Toxizität verursachen (Tue et al. 2013). Der TEQ-Beitrag der PBDF in Hausstaubproben in den USA und Japan war hierbei größer als der TEQ-Beitrag der PCDD/F und dl-PCB (Tue et al. 2013, Suzuki et al. 2010).

In Deutschland wurde Hausstaub bisher nicht detailliert auf PBDD/F oder PXDD/F untersucht. Diese Wissenslücke sollte geschlossen werden. Da Tue et al. (2013) in ihren Hausstaubuntersuchungen einen großen Teil der dioxinartigen Toxizität nicht klären konnten, sollten Hausstaub-Untersuchungen von PCDD/F, dl-PCB, PBDD/F und PXDD/F auch die gesamte dioxinartige Toxizität untersuchen und weitere dioxinähnliche Substanzen durch Effect-Directed-Analysis (Brack et al. 2003) aufspüren.

3 Handlungsbedarf B: Regulatorischer Handlungsbedarf

3.1 PCB in Gebäuden und Bauwerken: Inventarisierung, Reduktion der Emission und Management

Offene PCB-Anwendungen bilden ein großes PCB-Reservoir und emittieren kontinuierlich PCB in den Innenraum und in die Umwelt. Die höchsten PCB-Emissionen stammen aus Fugenmassen und anderen offenen Anwendungen. Bei einer Emissionsrate von etwa 0,06% pro Jahr (Sundahl et al. 1999; Anhang 1) und einem heutigen Verbleib von 50 bis 80% der offenen Anwendungen in Deutschland kann die Emission auf etwa 7 bis 12 Tonnen pro Jahr abgeschätzt werden (F&E-Bericht Kapitel 4.4.2.2). Diese Emission ist etwa 30- bis 60-mal höher als die im aktuellen PCB-Emissionsinventar Deutschlands abgeschätzten 220 kg. Damit stellen die offenen PCB-Anwendungen die mit Abstand größte PCB-Emissionsquelle in Deutschland dar (F&E Bericht Kapitel 4.4 und Anhang 1) und sind ausschlaggebend für die Belastung von Aufwuchs und Futtermitteln durch PCB. Zusätzlich führen offene PCB-Anwendungen zu direkter Exposition und Belastung von Nutztieren (siehe z. B. F&E-Bericht Kapitel 5.2.7 und 5.4.4).

Anhang 1 dokumentiert die Problematik der offenen Anwendungen in Gebäuden und Bauwerken in Deutschland einschließlich des Umgangs mit PCB-Fugenmassen. Diese Studie zeigt, dass PCB aus offenen Anwendungen durch folgende Mechanismen in die Umwelt und zur Exposition von Nutztieren gelangen:

- durch kontinuierliche Freisetzung von PCB durch Ausdünstung aus belasteten Baustoffen (Fugendichtungen und Farbanstrichen),
- durch Freisetzung großer PCB-Mengen während Sanierungsarbeiten und Rückbau (Eintrag in Luft, Boden, Abwasser³⁵),
- durch ungeeignete Abfall-Entsorgung,
- durch Eintrag von PCB in Recyclingkreisläufe.

Diese Emission beinhaltet auch die PCB-Emission und Exposition über Recyclingstoffe aus Bauschutt. Bauschutt wurde in Deutschland und in den Niederlanden als Kontaminationspfad für Nutztiere (Rind und Huhn) erkannt (siehe F&E-Bericht 5.4.4).

Ein Problem für das adäquate Management dieses für die Umwelt und die Nutztierhaltung relevanten PCB-Reservoirs ist, dass es in Deutschland keine Inventarisierungs- und Beseitigungspflicht für PCB in offenen Anwendungen (Fugenmassen, Anstriche, Wilhelmi-Platten etc.) gibt. Es gibt auch keine Handlungsanweisung für die systematische Untersuchung von Gebäuden auf PCB. Zurzeit wird an einer Mantelverordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen oder das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzstoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material gearbeitet (BMU 2012), in der auch die PCB in den Baustoffen einen zu berücksichtigenden Teilstrom darstellen.

Folgender Handlungsbedarf für die Kontrolle und Reduktion dieser größten aktuellen PCB-Primärquelle wird gesehen:

- Überarbeitung des deutschen PCB-Emissionsinventars, das bisher nur die unbeabsichtigt gebildeten PCB-Emissionen berücksichtigt (z. B. Verbrennungsanlagen, Kleinf Feuerungen)

³⁵ Mehrere der hier dokumentierten Gebäude mit PCB-haltigen Fugen wurden abgestrahlt.

und Metallindustrien) und diese mit ca. 220 kg³⁶ beziffert, ohne die Emissionen von industriell hergestellten PCB zu berücksichtigen (Karl et al. 2010). Für die Überarbeitung sollten die verbliebenen Mengen von PCB in offenen Anwendungen und deren aktuellen Emission abgeschätzt werden.³⁷ Zusätzlich zu der PCB-Emission durch Desorption sollte auch die wahrscheinlich größere PCB-Menge untersucht und abgeschätzt werden, die bei Sanierungen und Abbrucharbeiten in die Umwelt gelangt.

- Evaluierung wie die offenen PCB-Anwendungen als PCB-Emissionsquelle in das PRTR/Thru als diffuse Quelle³⁸ integriert werden können.
- Inventarisierung von Gebäuden (1950er bis 1970er Jahre): Aus Gebäuden und Bauwerken mit nicht identifizierten PCB-Quellen können bei Instandhaltungsarbeiten, Sanierungen und Abbruch PCB z. T. in großen Mengen in Luft, Boden und Wasser freigesetzt werden (Anhang 1 Kapitel 1.5). Zudem können PCB in Recyclingbaustoffe gelangen (Anhang 1 Kapitel 1.6). Es ist zu beachten, dass auch alle Gebäude, die bei Anwendung der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) als unbelastet, gering belastet oder PCB-saniert eingestuft wurden, (noch) PCB enthalten können und in die Inventarisierung einbezogen werden müssen (Anhang 1 Kapitel 6.3.1).
- Kennzeichnung und Registrierung PCB-haltiger Baumaterialien.
- Information der Öffentlichkeit über das Vorkommen und die konkreten PCB-Verwendungen im Baubereich (Anhang 1 Kapitel 6.1).
- Schulung und Ausbildung für betroffene Berufsgruppen (Anhang 1 Kapitel 6.2)
- Weiterentwicklung von Arbeitsverfahren und -geräten, um die PCB-Freisetzung während Arbeiten an PCB-haltiger Bausubstanz zu minimieren. Festlegung von Mindeststandards und Kontrolle ihrer Einhaltung.
- Entwicklung einer Handlungsanweisung und Messvorschrift für die Untersuchung von PCB in Gebäuden. Neben der systematischen Untersuchung von Primärquellen sollte die Messvorschrift auch die Untersuchung von Sekundärquellen beinhalten, da diese auch im Bereich von mehreren hundert mg/kg mit PCB belastet sein können (Zöltzer 1999).

Die Überprüfung folgender Gesetze und Verordnungen wird vorgeschlagen.

3.1.1 Überprüfung von Gesetzen und Verordnungen, die den Umgang mit PCB regeln und Vorschläge zur Verbesserung

3.1.1.1 PCB-Inventarisierung, Schadstoff-Kataster für Gebäude, Verbot der Verwendung von PCB

Das Ausmaß des PCB-Eintrages aus offenen Anwendungen in die Umwelt ist vorwiegend aus Fachartikeln bekannt, die in den letzten 10 Jahren veröffentlicht wurden.

Zahlreiche Gesetze regeln den Umgang mit PCB. Diese sind zum größten Teil vor mehr als 10 Jahren entstanden. Unter anderem wurden die Beschränkungen der Weiterverwendung von PCB, die Verwendungsverbote und die Pflicht zur Inventarisierung mit Blick auf die geschlosse-

³⁶ Bis 2010 war das PCB-Emissionsinventar auf etwa 20 kg PCB-Emission pro Jahr geschätzt worden (Karl et al. 2010).

³⁷ Eine erste Abschätzung beziffert die PCB-Emission aus offenen Anwendungen durch Ausdünstung auf 7 bis 12 Tonnen pro Jahr (Berechnung im Anhang 1 des F&E-Vorhabens).

³⁸ <http://www.thru.de/thrude/wissen/diffuse-quellen/>

nen PCB-Anwendungen formuliert, da diese wohl damals als die wesentlichen Quellen angesehen wurden.

Die folgenden Gesetze, die heute gelten oder die, wie die PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung, früher galten, erwähnen oft nur geschlossene PCB-Anwendungen explizit. Sie müssen analog für offene PCB-Anwendungen ergänzt bzw. neu formuliert werden. Denn es wird eine PCB-Verbotsverordnung gebraucht, die die offenen PCB-Anwendungen mindestens ebenso streng reglementiert, wie es für geschlossene Anwendungen durch die frühere Gesetzgebung der Fall war. Denn die offenen PCB-Anwendungen sind heute in Deutschland die wichtigsten PCB-Quellen und sie waren dies sehr wahrscheinlich auch in der Vergangenheit für die Belastung von Umwelt und Menschen.

- Die bundesdeutsche PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung (1989)

Es wurde verboten, PCB herzustellen, in Verkehr zu bringen oder zu verwenden. Bereits in Verkehr gebrachte Erzeugnisse durften bis zur Außerbetriebnahme verwendet werden, längstens bis zum 31.12.1999. Die Verordnung galt für Stoffe und Zubereitungen und deren Erzeugnisse, die mehr als 50 mg PCB/kg enthielten. Erzeugnisse mit einem Inhalt von mehr als 5 Litern PCB-haltiger Flüssigkeit waren zu kennzeichnen. Waren PCB-haltige Erzeugnisse in einem besonderen Betriebsraum untergebracht, war auch dieser an den Zugängen zu kennzeichnen.

- Die EU-Richtlinie 96/59/EG (1996): Die Richtlinie verlangte von den Mitgliedstaaten eine Bestandsaufnahme für alle Geräte, die mehr als 5 Liter PCB-haltige Stoffe oder Zubereitungen (mit einer Konzentration von mehr 50 mg PCB/kg) enthalten und einen Plan zur Dekontamination und/oder Beseitigung dieser Geräte. Diese EU-Richtlinie verlangte zusätzlich von den Mitgliedstaaten eine Regelung für das Einsammeln und Beseitigen der Geräte, die nicht der Bestandsaufnahmepflicht unterlagen, weil sie weniger als 5 Liter PCB enthielten.

Da die offenen PCB-Anwendungen für die Umweltkontamination (Priha et al. 2005, Herrick et al. 2007, Astebro et al. 2000, Johansson 2009, Sundahl et al. 1999) und Humanexposition (Meyer et al. 2013, Lehmann et al. 2015, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2002) eine höhere Relevanz besitzen als die geschlossenen Anwendungen, sollten zumindest die Gesetze für geschlossene Anwendungen im Analogieschluss auch für offene PCB-Anwendungen gelten:

- Verbot der Weiterverwendung: PCB-haltige Baumaterialien sollten bis zu einem festzulegenden Zeitpunkt ausgebaut und entsorgt werden³⁹.
- Pflicht zur Kennzeichnung: Ist in einem Gebäude mehr als 5 dm³ (5 Liter) PCB-haltiges Material vorhanden, so sind sowohl das Material als auch das Gebäude zu kennzeichnen. PCB verfügte Gebäude enthalten PCB im 100 kg bis in den Tonnen-Bereich und liegen meist um Größenordnungen über dem 5 Liter Grenzwert. Dazu sind sie „offen“ mit direkter Exposition und emittieren kontinuierlich PCB und sind damit als noch gefährlicher einzustufen als PCB in geschlossenen Anwendungen (siehe Anhang 1). Das Material gilt als PCB-haltig, wenn es mehr als 50 mg PCB/kg enthält oder wenn es aus Teilen besteht, von denen eines mehr als 50 mg PCB/kg enthält (z. B. ist bei Wilhelmi-Deckenplatten die Konzentration im Farbanstich maßgeblich).

³⁹ Es erscheint sinnvoll hier einen neuen Zielzeitraum einzuführen und nicht die alten schon verstrichenen Stichtage zu belassen.

- Pflicht zur Inventarisierung: Enthalten Gebäude mehr als 5 dm³ (5 Liter) PCB-haltiges Material, so ist eine Bestandsaufnahme zu machen und der zuständigen Behörde zu melden. Um den Inventarisierungsaufwand zu optimieren, sollten PCB- und Asbest-Inventarisierungen kombiniert werden. Sollte die Weiterverwendung von PCB verboten und ein Stichtag festgelegt werden, so ist ein Plan über Ausbau und Entsorgung vorzulegen. Es muss sichergestellt werden, dass die PCB sicher entsorgt werden. Auch für andere PCB-haltige Materialien mit einem Volumen von weniger als 5 Litern oder (sekundär-kontaminierte) Materialien, muss eine Regelung für Ausbau und Entsorgung getroffen werden. Für offene PCB-Anwendungen wäre es notwendig, die Inventarisierungs- und Entsorgungspflichten noch strenger zu handhaben und den Volumen-Grenzwert niedriger anzusetzen. Z. B. müssen PCB-haltige Farbanstriche kein großes Volumen haben, um durch Verwitterung/Alterung und insbesondere bei nicht-fachgerechten Sanierungen zur Kontamination von Boden, Wasser und Luft zu führen. Ebenso können Anstriche großflächiger Fassaden zum PCB-Eintrag in Boden, Luft und Wasser führen.

Weitere Regelungen, die zum Umgang mit PCB in Gebäuden getroffen werden sollten:

- Es ist notwendig, eine systematische Vorgehensweise für die Untersuchung von Gebäuden auf PCB festzulegen. PCB-haltige Baumaterialien und auch die Materialien mit Sekundärkontaminationen über 50 mg PCB/kg müssen zuverlässig identifiziert werden.
- Für Gebäude, die PCB oder andere Gefahrstoffe enthalten, sollte das Führen eines „Baubuches“ vorgeschrieben sein. Alternativ könnten die Information im Gebäudepass mit aufgenommen werden. Im Baubuch bzw. Gebäudepass müssen alle im Gebäude identifizierten schadstoffhaltigen Baumaterialien verzeichnet werden. Handwerkern muss die Möglichkeit gegeben werden, vor evtl. anstehenden Bauarbeiten Einsicht zu nehmen. Es erscheint sinnvoll, hier alle relevanten Schadstoffe gemeinsam zu inventarisieren bzw. die Inventarisierung von PCB oder Asbest zum Anlass zu nehmen, weitere evtl. vorhandene Schadstoffe zu inventarisieren.

Da die offenen PCB-Anwendungen für Umweltkontamination und Humanexposition eine höhere Relevanz besitzen als die geschlossenen Anwendungen (siehe Anhang 1 Kapitel 1 bis 3) müssen im Analogieschluss die oftmals für die geschlossenen Anwendungen formulierten Gesetze analog für offene PCB-Anwendungen gelten. Dies sollte bei der Änderung der Gesetzestexte berücksichtigt und der Wortlaut entsprechend angepasst werden.

Bereits heute gilt nach EG-POPs-Verordnung (EU 2004), dass alle Bestände mit mehr als 50 kg PCB⁴⁰ zu melden sind (Artikel 5). Ein großer Teil von Gebäuden mit PCB-Fugenmasse wird dieses Kriterium erfüllen. Auf jeden Fall sollten allein schon aufgrund dieses Paragraphen alle Häuser in Betonbauweise und ggf. andere Häuser von 1950 bis 1975⁴¹ überprüft und inventarisiert werden.

Mit der Stockholm Konvention hat sich Deutschland verpflichtet, geeignete Strategien zu entwickeln, um Lagerbestände und in Gebrauch befindliche PCB-haltige Produkte festzustellen

⁴⁰ Als PCB gelten hier Stoffe/Materialien mit Konzentrationen > 50 mg PCB/kg.

⁴¹ Der Ratgeber des Landes Nordrhein-Westfalen zu „PCB in Gebäuden - Nutzerleitfaden“ nennt einen Zeitraum von 1950 bis 1980 (Landesinstitut für Bauwesen des Landes Nordrhein-Westfalen 2003).

(Artikel 6). Während dies für geschlossene Anwendungen umgesetzt wurde, gibt es bei offenen Anwendungen noch Handlungsbedarf.

3.1.1.2 Überprüfung der Grenzwerte für Raumluf, Abwasser und Recyclingmaterialien

Grenzwerte für Raumluf

Für den Schutz der Nutzer von Gebäuden und insbesondere für den Schutz von Kindern in Schulen und Kindergärten sollte die Aufnahme von PCB über die Atemluft nicht zu einer Gesundheitsgefährdung führen. Deshalb sollte der Grenzwert oder zumindest Zielwert für die Raumlufbelastung den neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen angepasst und deutlich abgesenkt werden (siehe 3.3 unten). Auch die Aufnahme über die Haut und das Verschlucken von belastetem Staub wurden, insbesondere für Kinder, als wichtiger Expositionspfad erkannt (Ertl 2006, Harrad et al. 2006) und sollten in die Risikoabschätzung einfließen.

Grenzwerte für Abwasser

Insgesamt sollten abwasserfreie Sanierungen und Sanierungstechnologien verwendet werden.

Für den Anfall von Abwasser sollten Grenzwerte für den Eintrag von PCB ins Abwasser festgelegt werden. Nicht nur beim Abstrahlen von PCB-haltigen Fugenmassen mit Hochdruck-Wasserstrahl werden PCB freigesetzt und gelangen ins Abwasser, sondern bereits beim Abstrahlen von sekundär belasteten Oberflächen. Auch beim Abstrahlen von PCB-Lacken von Stahlträgern etc. (Sanierungsmethode) mit Hochdruckreiniger können PCB ins Wasser gelangen, aber auch bereits bei Teilsanierungen. Jartun et al. (2009) zeigten, dass Regenwasser, das von versiegelten und sekundär belasteten Oberflächen in die Kanalisation und von dort in Meer floss, zur PCB-Belastung der Sedimente und Lebewesen einer norwegischen Bucht führte oder zumindest beitrug. Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU (1994) sieht bisher noch vor, dass Wasser, das bei der Reinigung nach einer PCB-Sanierung anfällt, „wie häusliches Abwasser beseitigt“ wird (PCB-Richtlinie ARGEBAU 4.4.5). In den USA darf Wasser mit mehr als 3.000 ng PCB/Liter⁴² nicht ins Abwassersystem eingeleitet werden (US EPA 2005).

Grenzwerte beim Recycling und deren Überprüfung

Die Einhaltung von Grenzwerten in Recyclingmaterialien (mineralische Abfälle, Holzhackschnitzel, Kunststoffschredder von Elektrokabeln) sollte durch Kontrollen besser gewährleistet werden. Produkte aus Recycling-Kunststoff finden zunehmend Verwendung im häuslichen Bereich. Auch für das Recyceln von Kunststoff sollte deshalb ein Grenzwert festgelegt werden der niedriger liegt als 50 mg/kg. Der PCB-Grenzwert von 5 mg/kg für Holzhackschnitzel (ChemVerbotsV 1993) ist für die Verwendung als Einstreu bei Nutztieren um den Faktor von mindestens ca. 100 zu hoch, wenn man die problematischen Bodengehalte bei Hühnern zugrunde legt, und sollte überprüft werden. Dies sollte im größeren Rahmen von POPs, PBT-Stoffen und endokrinen Substanzen in Polymeren (z. B. PBDE, HBCDD, Chlorparaffinen, regulierte Phthalate) und Belastung von Recyclingkreisläufen untersucht werden.

3.1.1.3 Entwicklung einer Richtlinie/Verordnung für die Untersuchung von PCB in Gebäuden

In Deutschland wird die Untersuchung von PCB-Einträgen in die Umwelt aus Gebäuden über den Bauschutt durch die PCB/PCT-Abfallverordnung (2000) geregelt. Es fehlt hier jedoch eine

⁴² Ein angemessener Höchstgehalt sollte festgelegt werden mit der Empfehlung, dass dieser niedriger liegen sollte als der jetzige U.S. Standard.

Richtlinie für eine standardisierte Untersuchung von PCB in und an Gebäuden und Bauten. Ohne eine solche Vorschrift (einschließlich dem Vorgehen für die Untersuchung) werden PCB-Fugen und Farbanstriche oft nicht erkannt. Der Umgang mit PCB in Gebäuden in Deutschland mit (zum Teil) nicht adäquater Entsorgung wurde für dieses F&E-Projekt am Beispiel eines Stadtteils von Tübingen und Gebäuden der Universität Tübingen dokumentiert, die in den 1960er und Anfang der 1970er Jahre mit PCB-haltigen Fugen und zum Teil mit PCB-haltigen Farbanstrichen erbaut wurden (Anhang 1). Diese Fallstudie zeigt, dass die breite Verwendung von PCB und der sachgerechte Umgang mit PCB-haltigen Materialien selbst Fachleuten der Bauwirtschaft oft nicht bekannt sind und zu unsachgemäßer Behandlung und Entsorgung führen.

Das Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) hat 2003 eine Richtlinie für PCB-haltige Fugendichtungsmassen herausgegeben, die eine standardisierte Untersuchung von PCB in Gebäuden beinhaltet (BUWAL 2003).

Handlungsbedarf:

- Eine (am besten bundeseinheitliche) Richtlinie zur Untersuchung von offenen PCB-Anwendungen, ähnlich der Schweizer Richtlinie, wäre für den deutschen Vollzug auch notwendig. Eine deutsche Richtlinie, die die Inventarisierung von und den Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz regelt, sollte jedoch alle PCB-haltigen Materialien berücksichtigen, z. B. auch Farbanstriche und Bodenbeschichtungen. Bisher gibt es dafür in Deutschland nur vereinzelt Materialien wie zum Beispiel die Arbeitshilfe zum kontrollierten Rückbau von kontaminierter Bausubstanz in Bayern (Bayerisches Landesamt für Umweltschutz 2003).
- Für ein erstes Screening auf PCB in Baumaterialien sollte ein zuverlässiges und zugleich kostengünstiges Verfahren entwickelt werden. Es sollte geprüft werden, ob Staubproben oder der Einsatz von Passivsammlern geeignet sind. Als sehr schwierig kann es sich gestalten, alle PCB-haltigen Materialien zu identifizieren. Es wäre sehr hilfreich PCB-Schnelltests (ähnlich aber spezifischer als die Tests für Transformatorenöle (US EPA 1995)) auch für PCB-haltige Materialien (weiter) zu entwickeln und hier zum Beispiel die Optionen und Limitierungen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zu evaluieren.

Da PCB ausdünsten, scheint es auch möglich zu sein, PCB am Geruch zu erkennen. In einem Bericht der norwegischen Umweltbehörde wird ein Hund gezeigt, der darauf trainiert wurde, PCB aufzuspüren (Norwegisches Ministerium für Klima und Umwelt 2006). Die Erfahrungen Norwegens mit Spürhunden sollten abgefragt werden.

3.1.1.4 Veröffentlichung von Daten über das Vorkommen von PCB

PCB in offenen Anwendungen werden kontinuierlich emittiert und während Bauarbeiten freigesetzt. Dies kann zur Belastung der Bewohner des Gebäudes, der Nachbarn oder Passanten führen. Eine deutlich größere Zahl von Menschen kann indirekt über die Kontamination der Lebensmittelkette betroffen sein. Das Vorkommen von PCB in Gebäuden/Bauwerken darf deshalb nicht als Privatangelegenheit des Eigentümers behandelt werden. Daten sollten erhoben und veröffentlicht werden. Die EG-POPs-Verordnung (Europäische Kommission 2004) weist in Artikel 10 (3) darauf hin, dass Informationen über Gesundheit und Sicherheit des Menschen und über die Umwelt nicht als vertraulich betrachtet werden. Dies sollte in Bezug auf PCB in Deutschland besser umgesetzt werden.

3.1.1.5 Überprüfung des Anwendungsbereichs und der Risikoabschätzung der PCB-Richtlinie (ARGEBAU)

Die Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCB-Richtlinie der ARGEBAU, 1994) wird häufig als die allein geltende Vorschrift beim Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz angesehen. Die PCB-Richtlinie der Arbeitsgemeinschaft der für das Bau-, Wohnungs- und Siedlungswesen zuständigen Minister der Länder (ARGEBAU) gilt für die Bewertung und Sanierung von Gebäuden, in denen Bauprodukte oder Bauteile enthalten sind, die PCB in offener Anwendung enthalten (Primärquellen) oder damit kontaminiert sind (Sekundärquellen). Sie soll Hinweise geben „für Gebäudeeigentümer und -nutzer sowie Baufachleute, wie Bauprodukte, die polychlorierte Biphenyle (PCB) enthalten, gesundheitlich zu bewerten sind, wie Sanierungen durchgeführt werden können, welche Schutzmaßnahmen dabei beachtet werden müssen, wie die Abfälle und das Abwasser zu entsorgen sind und wie sich der Erfolg der Sanierung kontrollieren lässt“ (PCB-Richtlinie, Einleitung).

Die PCB-Richtlinie der ARGEBAU entstammt dem Baurecht. Das Bauordnungsrecht stellt Anforderungen an die Beschaffenheit baulicher Anlagen, um Gefahren, insbesondere für Leben und Gesundheit, zu vermeiden. Die Sanierungsdringlichkeit von Gebäuden, die PCB-haltige Baumaterialien enthalten, wurde unter toxikologischen Gesichtspunkten durch das frühere Bundesgesundheitsamt (BGA) und die Arbeitsgemeinschaft der Leitenden Medizinalbeamten der Länder (AGLMB) bewertet. Ausgehend von einem TDI für PCB von 1 µg PCB pro kg Körpergewicht und Tag (festgelegt vom ehem. Bundesgesundheitsamt 1983) wurden 1993 Empfehlungen abgeleitet und 1994 als PCB-Richtlinie der ARGEBAU als technische Baubestimmung vorgeschlagen.

Das Baurecht liegt im Zuständigkeitsbereich der Bundesländer. Nicht alle Abschnitte der PCB-Richtlinie der ARGEBAU wurden von allen Bundesländern übernommen. Die PCB-Richtlinien der Bundesländer unterscheiden sich z. T. in Formulierungen und geforderten Maßnahmen.

2011 wurde die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) vom Deutschen Institut für Bautechnik ergänzt.

Viele öffentliche Gebäude wurden auf PCB in der Raumluft untersucht. Doch die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) verpflichtet nicht zu Raumluftmessungen in Verdachtsfällen. Die meisten der Gebäude, in denen der Gefahrenwert der jeweiligen landeseigenen PCB-Richtlinie überschritten war, wurden saniert. Dies führte dazu, dass in Fachkreisen die Meinung vorherrscht, dass ein Großteil der Belastungsfälle bekannt und abgearbeitet wurden (Architektenkammer Nordrhein-Westfalen 2013; Städte- und Gemeindebund Nordrhein-Westfalen 2013).

- Wie in Anhang 1 (Abschnitt 4.2.2) gezeigt wurde, gelten viele Gebäude, die PCB-haltige Baumaterialien enthalten, nach PCB-Richtlinie als PCB-frei, weil sie den Vorsorgewert von 300 ng PCB/m³ unterschreiten (Gesundheitsamt Bremen 2003). In einigen der deutschen Bundesländer galt jedoch noch bis 2010 ein Vorsorgewert von 900 ng PCB/m³ (Anhang 1 Kapitel 4.2.2). Aus Messungen in der Schweiz (Kohler et al. 2005) wurde abgeschätzt, dass bei etwa 70% der Gebäude, die PCB enthalten, die Raumluftkonzentration unter 900 ng PCB/m³ liegt. Somit muss damit gerechnet werden, dass in den entsprechenden Bundesländern viele der als PCB-frei eingestuftten Gebäude tatsächlich PCB enthalten.
- Nur 5% der von Kohler et al. (2005) in der Schweiz untersuchten Gebäude, die PCB-haltige Fugenmassen enthielten, hatten Raumluftkonzentrationen von mehr als 3.000 ng PCB/m³. Geht man davon aus, dass die Art der PCB-Verwendung in Fugenmassen in Deutschland ähnlich war, wie bei den von Kohler et al. (2005) untersuchten Gebäuden in der Schweiz, so muss/musste nur ein geringer Teil der Gebäude in Deutschland (5%

oder weniger, Anhang 1 Kapitel 4.2.2) wegen Überschreitung des Gefahrenwertes von 3.000 ng PCB/m³ nach PCB-Richtlinie saniert werden. Diese Gebäude enthalten meist auch nach der „PCB-Sanierung“ noch PCB, z. B. in Außenfugen und unter Abschottungen oder Beschichtungen.

- In Gebäuden mit PCB-haltiger Bausubstanz, die den Vorsorgewert (300 ng PCB/m³) überschreiten, aber den Gefahrenwert (3.000 ng PCB/m³) unterschreiten, ist gemäß PCB-Richtlinie „die Quelle der Raumluftverunreinigung aufzuspüren und nach Möglichkeit unter Beachtung der Verhältnismäßigkeit zu beseitigen⁴³“ oder es ist zumindest regelmäßig zu lüften. Bei diesen Gebäuden gerät die PCB-Belastung leicht in Vergessenheit. So enthielt die Ausschreibung der Sanierung eines Universitätsgebäudes in Baden-Württemberg keinen Hinweis auf die PCB-Belastung, die einige Jahre zuvor festgestellt worden war (Anhang 1 Kapitel 3.2.4), obwohl solche Belastungen in einer Ausschreibung aufgeführt werden müssen. Der Grund hierfür wurde beim Gespräch des Auftragnehmers mit dem Amt Vermögen und Bau Baden-Württemberg deutlich: Für die landeseigenen Gebäude in Baden-Württemberg wird kein Verzeichnis über festgestellte Schadstoffbelastungen geführt (Schukraft 2014). Falls PCB-saniert wird, dann müssen PCB-haltige Materialien nicht vollständig entfernt werden.

Tatsächlich werden also die wenigsten Gebäude, in denen PCB-haltige Materialien vorhanden sind, als PCB-belastet erkannt bzw. eingestuft. Der überwiegende Anteil der Gebäude, die PCB enthalten, wurde nicht saniert. Die Beurteilung der Bausubstanz mittels PCB-Richtlinie (ARGEBAU) führt zu einem nicht adäquaten Umgang mit dem Gefährdungspotenzial: Es ist der Eindruck entstanden, Gebäude mit Raumluftkonzentrationen unterhalb des Vorsorgewerts (300 ng/m³) seien PCB-frei und von Gebäuden mit Raumluftkonzentrationen unterhalb des Gefahrenwertes (3.000 ng/m³) gehe keine Gefährdung aus. Auch bei Gebäuden, die PCB-saniert wurden, wurde meist nur ein Teil der PCB entfernt oder gar nur durch andere Farben oder Tapeten abgedeckt. Diese Gebäude gelten als auf PCB untersucht und saniert, obwohl in den meisten Fällen noch PCB in der Bausubstanz vorhanden sind.

Die Grenzwerte der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) wurden aus inzwischen veralteten toxikologischen Studien abgeleitet und hatten das Ziel, die Gebäudenutzer vor kritischen PCB-Konzentrationen in der Atemluft zu schützen. Die Grenzwerte der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) berücksichtigen jedoch weder den seit 2003 geltenden TDI der WHO noch den kontinuierlichen Eintrag von PCB aus Baumaterialien in die Umwelt durch Evaporation und Verwitterung. Auch wird die PCB-Freisetzung während Reparatur- und Instandhaltungsarbeiten oder Umbaumaßnahmen von der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) nicht reguliert. Zudem werden PCB-haltige Materialien, die sich z. B. an Brücken oder Unterführungen befinden oder in Räumen/Gebäuden in denen sich Menschen nicht regelmäßig aufhalten (z. B. Technikräume, Kraftwerke), von der PCB-Richtlinie nicht erfasst.

Die PCB-Richtlinie (ARGEBAU) verlor durch neue toxikologische Erkenntnisse und der daraus abgeleiteten neuen Bewertungen und Grenzwerte sowie durch neue Gesetze ihre fachliche Grundlage. Dies wird in Anhang 1 Kapitel 4.2.3 näher ausgeführt und wird hier nur teilweise aufgelistet:

- Der TDI (tolerierbare tägliche Aufnahme) für PCB, aus dem 1994 die Raumluft-Grenzwerte der PCB-Richtlinie (ARGEBAU) abgeleitet wurden, wurde 2003 um den Faktor 50 reduziert (WHO 2003, BfR 2010). Wenn die gesamte Ausschöpfung des (neuen) TDI für

⁴³ Nach PCB-Richtlinie NRW sind die Quellen in diesem Fall „mittelfristig“ zu beseitigen. Der Begriff „mittelfristig“ wird jedoch nicht konkretisiert.

PCB (20 ng/kg KG/Tag) über die Raumluft zugestanden würde, läge die maximal tolerierbare Raumluftkonzentration bei 60 ng PCB/m³ (anstelle der veralteten 3.000 ng PCB/m³). Zu praktisch demselben Grenzwert (70 ng PCB/m³ bei >7 h Aufenthalt) kommt das LANUV bei der toxikologischen Ableitung der Raumluft (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2002). In einem Gebäude mit einer Raumluftkonzentration von 300 ng PCB/m³, das in Deutschland als PCB-frei gilt, liegt die tägliche PCB-Aufnahme über die Atemluft bei einem 24-stündigen Aufenthalt um einen Faktor 5 über dem WHO-TDI. Um die Konzentration von 60 ng PCB/m³ zu unterschreiten, bei der der WHO-TDI bereits über die Atemluft ausgeschöpft ist, ist nicht nur die Entfernung aller Primärquellen nötig, sondern sehr wahrscheinlich auch die Entfernung von Sekundärquellen.

- Die Sanierungsempfehlungen sind überholt und stehen in Widerspruch zu geltenden Gesetzen, wie der PCB/PCT-Abfallverordnung oder den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (z. B. TRGS 524 und TRGS 557)

Die aktuellen Erkenntnisse, Übereinkommen und Verordnungen sollten in eine neue Richtlinie/Verordnung einfließen. Für die Erstellung der Richtlinie sollten die aktuelle toxikologische Beurteilung der PCB durch die WHO (WHO 2003) sowie die Einstufung von PCB als karzinogen durch die Internationale Agentur für Krebsforschung (IARC 2013) berücksichtigt werden.

Immissionsschutz, Boden- und Gewässerschutz und Abfallrecht werden durch Bundesgesetze geregelt. Auch für den Umgang mit PCB-haltiger Bausubstanz sollten durch ein Bundesgesetz einheitliche Regelungen gelten. Dies betrifft einerseits das methodische Vorgehen z. B. für die Probenahme und Analytik, aber auch für die sach- und fachgerechte Entsorgung belasteter Materialien. Eine bundeseinheitliche Verordnung ist vor allem auch im Hinblick auf die Emissionen PCB-belasteter Gebäude notwendig: Die PCB-Emission eines einzelnen PCB-belasteten Gebäudes kann den Grenzwert (0,1 kg PCB/Jahr) des PRTR-Registers/Thru für meldepflichtige PCB-Emissionen von Industrieanlagen um ein Mehrfaches überschreiten (siehe Anhang 1). Analog der Gründe der PCB-Listung in der Stockholm Konvention und des damit bescheinigten Ferntransports (Wania & Mackay 1996); PCB machen an den Grenzen des einzelnen Bundeslandes nicht halt.

Auch könnte durch bundeseinheitliche Regelungen die Umsetzung der Stockholm Konvention und Basel Konvention besser koordiniert werden was zum Beispiel die Importe und Exporte von PCB-haltigen Abfällen betrifft (siehe auch Kapitel 3.6 unten).

3.2 Weitere Reduktion von aktueller PCDD/F- und PCB-Emission

Neben der Inventarisierung und Reduktion der PCB-Emissionen aus offenen Anwendungen (Abschnitt 3.1 oben) gibt es auch noch Handlungsbedarf bei der Inventarisierung und Reduktion von PCDD/F und unbeabsichtigt gebildeter PCB.

3.2.1 Erweiterung des deutschen Dioxininventars

Das deutsche Dioxininventar quantifiziert nur die PCDD/F-Emission in die Luft. Im Rahmen der Stockholm Konvention erstellen die meisten Länder (einschließlich Entwicklungsländer) Inventare für die Emissionsvektoren Wasser, Abfall und Produkte meist unter Verwendung des UNEP Dioxin Toolkit (UNEP 2013). Es sollte geprüft werden in welchem Umfang eine Erweiterung des deutschen Dioxininventars notwendig und sinnvoll ist:

Da PCDD/F und dl-PCB in die Liste der prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen wurden, ist die Untersuchung des Vektors Abwasser und der Biota in Oberflächengewässern von aktueller Relevanz. Auch für Feststoffe wie Aschen, die in die Umwelt einge-

bracht werden (z. B. Aschen aus der Holzverbrennung) oder wiederverwertet werden (Aschen aus der Sekundärstahlproduktion), ist eine Inventarisierung sinnvoll.

Die Stockholm Konvention fordert in Artikel 6 auch die Inventarisierung von kontaminierten Gebieten⁴⁴. Aufgrund der Relevanz von Altlasten für die Exposition von extensiv gehaltenen Nutztieren (siehe F&E-Bericht Kapitel 5 und Forschungsbedarf 2.4.3) sollte eine solche Inventarisierung auch im Hinblick auf die Nutztierhaltung erfolgen unter Berücksichtigung der kritischen Bodengehalte für sensitive Nutztierhaltung.

Die Notwendigkeit der Verbesserung des PCB-Inventars und der Handlungsbedarf auf Seiten der Behörden ist oben in 3.1.1 beschrieben und der dazugehörige Forschungsbedarf in 2.1.1.

3.2.2 Verbot von Kupfer-Salzen zur Reinigung von Kleinf Feuerungsanlagen

Die Verwendung eines inzwischen in Deutschland kommerziell erhältlichen „Kupfer-Katalysators“⁴⁵ für die „Reinigung“ von Kleinf Feuerungsanlagen (insbesondere Holzöfen) führt zu extrem hohen PCDD/F-Emissionen in die Atmosphäre und zu hoch mit PCDD/F belasteten Aschen (Grochowalski 2009, 2010). Untersuchungen der Emission nach Zusatz des „Katalysators“ in polnischen Holzfeuerungen zeigten Abgasemissionen von 350 ng TEQ/Nm³ und Aschengehalte über dem hohen Wert der Basel Konvention „low POPs Limit“ von 15 µg TEQ/kg (Grochowalski 2010). Dies entspricht einer Steigerung der Dioxinmission um einen Faktor von 1000 bis 10.000 im Vergleich zur Verbrennung von unbehandeltem Holz. Sollte das Kupfersalz durch gutes Marketing⁴⁶ und Vertrieb⁴⁷ in nur 1% der Kleinf Feuerungen Verwendung finden, könnte dadurch eine Zunahme der Gesamtdioxinmission Deutschlands von 68 Gramm auf ca. 2800 Gramm TEQ resultieren.

Handlungsbedarf

Kupfersalze als Ofenreiniger sollten verboten und vom Markt genommen werden. Die hohe Steigerung der PCDD/F-Bildung durch Kupfer ist seit Jahrzehnten bekannt. Dieses Wissen und die Studie von Professor Grochowalski reichen unseres Erachtens als wissenschaftliche Beweisgrundlage aus um Kupfersalze für diese Anwendung zu verbieten (Grochowalski 2010). Ansonsten könnte hier eine Forschungsstudie (siehe 2.1.6.1) in kurzer Zeit Daten und genauere Informationen liefern.

3.2.3 Unbeabsichtigt gebildete PCB in Farbpigmenten

Farbpigmente auf der Basis von chlorierten Aromaten können hohe Gehalte unbeabsichtigt gebildeter PCB und HCB enthalten (UNEP 2013; Japanese Ministry of Economy, Trade and Industry (METI) 2013). Dabei können die Gehalte der PCB den POP-Grenzwert von 50 mg/kg übersteigen. Das japanische Handelsministerium hat die letzten 3 Jahre Farbstoffe mit Gehalten

⁴⁴ Die Sanierung der Gebiete wird nicht gefordert.

⁴⁵ Beschreibung des Rußverbrennungskatalysators <http://www.skwat.com.pl/SADPAL-de.pdf>; Marketing in Deutschland z. B. <http://www.heimbaucenter.de/markt/SADPAL-Katalysator-zur-Russverbrennung-5-kg>. In Polen werden die Katalysatoren auch für Kohlekraftwerke vertrieben, was in Testmessungen zu einer 200-fachen Dioxinmissionszunahme führte (Grochowalski 2010).

⁴⁶ Der Katalysator wird mit dem Versprechen beworben, dass außer dem Ofenreinigungseffekt weniger PAH (Benzo(a)pyren) emittiert werden und der Holzverbrauch um 12 bis 20% gesenkt würde.

⁴⁷ Der Katalysator wird inzwischen auf mehreren Internetseiten für Ofen/Ofenzubehör, Heimbedarf oder alternative Energie beworben und vertrieben.

über 50 mg Gesamt-PCB/kg aus dem Verkehr gezogen (Japanese Ministry of Economy, Trade and Industry (METI) 2013).

Folgender Handlungsbedarf wird hier gesehen:

- a) Es sollte geprüft werden, ob in Deutschland auch Farbpigmente importiert oder verwendet werden, deren PCB-Gehalte über der Chemikalien-Verbotsverordnung (1993) liegen, einschließlich deren Eliminierung aus der Verwendung.
- b) In der japanischen Beurteilung werden alle PCB (Mono- bis DecaCB) analysiert und für die Beurteilung herangezogen. In der deutschen Chemikalien-Verbotsverordnung werden nur trichlorierte und höher chlorierte PCB berücksichtigt. Doch auch das niederchlorierte PCB-11 weist eine Toxizität auf (Zhu et al. 2013) und wird zum Teil in hohen Konzentrationen in Pigmenten und in der Umwelt gefunden (Hu & Hornbuckle 2010, Anezaki & Nakano 2014a, Anezaki et al. 2014b). Es sollte überprüft werden, ob auch die Dichlorbiphenyle von der Chemikalien-Verbotsverordnung mit reguliert und bei der Berechnung der Gesamt-PCB-Konzentration berücksichtigt werden sollten.

3.2.4 Unbeabsichtigt gebildete PCB in Chlorparaffinen

Auch Chlorparaffine aus China hatten unbeabsichtigt gebildete PCB-Gehalte im 100 mg/kg Bereich (Takasuga et al. 2012a,b) und lagen damit über dem Grenzwert der Chemikalien-Verbotsverordnung. Chlorparaffine sind global/in Deutschland in breiter Verwendung (globale Produktion 1 Mio t/Jahr). Es sollte überprüft werden, ob auch die nach Deutschland importierten Chlorparaffine zum Teil PCB über dem Grenzwert der Chemikalien-Verbotsverordnung (50 mg PCB/kg) enthalten. Diese sollten aus dem Verkehr genommen werden.

3.3 Überprüfung weiterer Gesetze/Richtlinien unter Berücksichtigung der Neukategorisierung von PCB

Die Einstufung der dl-PCB zusammen mit den PCDD/F und die Festlegung des TDI für dioxin-ähnliche Substanzen auf 2 pg TEQ/kg Körpergewicht/Tag und die Reduzierung des TDI für PCB (von 1000) auf 20 ng/kg KG/Tag (WHO 2003) sowie die Neueinstufung von PCB als Karzinogen der Kategorie 1 (Lauby-Secretan et al. 2013; IARC 2013) sollte Anlass sein, die bisherigen Gefährdungsabschätzungen und Grenzwerte für PCB zu überprüfen (siehe auch Anhang 1 Abschnitt 4.2.3 zur PCB-Richtlinie der ARGEBAU).

3.3.1 PCB-Höchstgehalte in Abfällen

Bei der Prüfung von Grenzwerten und Verordnungen/Richtlinien sollten auch die in der PCB-Verbotsverordnung und Versatzverordnung festgelegten Höchstgehalte von 50 mg Gesamt-PCB/kg bzw. 1 mg/kg TM (\sum 6 PCB) kritisch geprüft und ggf. herabgesetzt werden. Gegebenenfalls sollten auch Höchstgehalte für dl-PCB abgeleitet werden.

3.4 Höchstgehalte und Auslösewerte für Futtermittel

Der derzeitige EU-Aktionsgrenzwert für dl-PCB in Futtermitteln pflanzlichen Ursprungs (0,35 ng TEQ/kg 88% TM) und der EU-Höchstgehalt für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB in Futtermitteln pflanzlichen Ursprungs (1,25 ng PCDD/F-PCB-TEQ/kg 88% TM) sind für die Mutterkuh-

haltung zu hoch. So überschreitet schon bei Futtermittelgehalten von ca. 0,2 ng PCB-TEQ/kg 88% TM⁴⁸ - und damit bei Konzentrationen, die ca. 40% **unterhalb** des Aktionsgrenzwerts liegen - das Fleisch von Nachkommen aus Mutterkuhhaltung den EU-Höchstgehalt (siehe F&E-Bericht Kapitel 5.2.5). Die EU-Höchstgehalte in Futtermitteln pflanzlichen Ursprungs liegen somit für dl-PCB um etwa das 6-fache über dem für Mutterkuhhaltung kritischen Gehalt.

Es sollte geprüft werden, welche Aktivitäten auf EU-Ebene notwendig sind und was auf nationaler Ebene getan werden kann, um die EU-Futtermittelhöchstgehalte zu senken.

3.5 Mögliche zukünftige Änderung der TEF-Werte für PCB aufgrund der EU-Studie zu systemischen TEQ (SYSTEQ)

3.5.1 Mögliche zukünftige Änderung des TEF-Wertes von PCB-126

Der von der WHO festgelegte TEF von 0,1 für PCB-126 wurde aus 20 in vivo Studien abgeleitet (Van den Berg et al. 2006).

Die Ergebnisse von Humanzell-Systemen eines kürzlich abgeschlossenen EU-Projektes (EU-SYSTEQ) indizieren aber eine Re-evaluierung des WHO-TEF von PCB-126. Hier waren in Humanzellen um den Faktor 10 bis 100 geringere dioxinartige Aktivitäten festgestellt worden als nach dem aktuellen WHO-TEF-Wert zu erwarten war (van Duursen et al. 2013; European Commission 2014). Die Schlussfolgerung der Studie ist, dass für PCB-126 und andere PCB-Kongenere der TEF-Wert mit Humanzellsystemen überprüft werden muss (Van Duursen et al. 2013).

PCB-126 macht aufgrund seines hohen TEF von 0,1 in den meisten Lebensmittelproben 80 bis 97% des TEQ der dl-PCB aus. Da der TEQ-Beitrag von PCB-126 in Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung meist mehr als 70% des TEQ ausmacht, würde eine Reduktion des WHO-TEF von PCB-126 um einen Faktor von z. B. 10 zu einer Reduktion des Gesamt-PCDD/F-PCB-TEQ um ca. 50% führen. Der Großteil der Rinder mit EU-Höchstgehaltsüberschreitungen in der BÜp-Studie, nämlich ca. 80%, lag nur knapp (<50%) über dem EU-Höchstgehalt. Da davon auszugehen ist, dass die BÜp-Studie eine gewisse Repräsentativität besitzt, hätte eine Änderung des TEF von PCB-126 um einen Faktor 10 zur Folge, dass deutsches Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung deutlich weniger häufig den EU-Höchstgehalt überschreitet.

Es sollte geklärt werden, ob die Ergebnisse des EU-SYSTEQ Projekts zu einer Neubewertung des TEF von PCB-126 führen könnten.

3.6 Verbesserung der Entsorgung von PCB in Deutschland und ihrer Überwachung

Die aktuelle Aufarbeitung des ENVIO PCB-Falles zeigt, dass beim Management von PCB-Ölen und deren Entsorgung in Deutschland Handlungsbedarf besteht. Im Rahmen der Stockholm Konvention wurden/werden weltweit PCB-Lagerbestände inventarisiert und entsorgt. ENVIO ist eine der Firmen, die hier weltweit PCB-Management-Projekte generierte und PCB-Transformatoren nach Deutschland zur Entsorgung importierte. Der Fall ENVIO zeigt auch, dass die in Deutschland unter Tage deponierten PCB-Transformatoren wieder aus den Deponien geholt werden, um die Metalle (vor allem Kupfer) zu recyceln. Im Falle von ENVIO haben die Importe

⁴⁸ Dabei bedarf es einer kontinuierlichen/Langzeit Aufnahme von Futtermittel mit diesem Gehalt um den EU-Höchstgehalte im Fleisch von Nachkommen zu erreichen. Das bedeutet, dass nur im Mittel der dl-PCB-Gehalt im Futtermittel für die Mutterkuhhaltung unter diesem Gehalt sein muss.

und das Recycling der zuvor eingelagerten Transformatoren zur Umweltkontamination und zur Kontamination von Menschen (vor allem im Betrieb beschäftigte Personen) mit PCB geführt.

Der Fall ENVIO zeigt weiter, dass auf dem Gebiet der PCB-Entsorgung bzw. der damit zusammenhängenden Sondermüllentsorgung eine bessere Kontrolle von Seiten der Behörden notwendig ist und aktueller Handlungsbedarf besteht. Im Fall von ENVIO gab es Defizite bei der Aufsicht durch die Behörden wie auch bei den Zertifizierungen der Firma durch die DQS (<https://de.dqs-ul.com/>). Die Weitergabe von zum Teil ungenügend von PCB gereinigtem Schrott an Metallschmelzen gibt einen Hinweis darauf, dass es auch in der Sekundärmetallindustrie aktuell noch Handlungsbedarf geben könnte (was durch einen Schweizer Fall der Gewässerverunreinigung zumindest für die Schweiz bestätigt wurde (F&E-Bericht 6.3.3.3)).

Der offensichtlich verantwortungslose Umgang mit PCB bei ENVIO wurde bei der zuständigen Behörde zu spät erkannt (Prognos AG 2011 a,b). Dafür sind im Wesentlichen drei Gründe erkannt worden:

- Das zuständige Personal hat den Betrieb nicht effizient und ausreichend überwacht und auf Verstöße und Hinweise nicht adäquat reagiert; dies gilt für die unmittelbar zuständigen Sachbearbeiter als auch für das Führungspersonal.
- Die zuständige Behörde war überlastet.
- Die zuständige Behörde hat das im Bundesimmissionsschutzgesetz vorgesehene Anzeigeverfahren zu großzügig gehandhabt, sie hätte in mehreren Fällen ein Änderungs-genehmigungsverfahren durchführen müssen.

3.6.1 Situation und Schwachstellen der Genehmigungs- und Überwachungspraxis von PCB-Entsorgung bzw. umweltgefährdenden Betrieben in den Ländern

In vielen Bundesländern hat sich die Konzentrierung der Zuständigkeiten für den Umwelt- und Arbeitsschutz für Gewerbe- und Industriebetriebe durchgesetzt, d.h. eine Behörde ist für alle Belange eines Betriebes zuständig (Zaunprinzip). Das Prinzip, dass ein Gewerbe- oder Industriebetrieb bei der zuständigen Behörde einen Ansprechpartner hat, der alle Vorgänge koordiniert, hat sich bewährt. Sollte aber diese Person damit überfordert sein, entsteht ein personen-gebundenes, nicht ein strukturelles Problem. Dies wurde im Fall ENVIO deutlich.

Welche Schwachstellen in der Verwaltung waren hierfür verantwortlich?

- **Kommunalisierung**
 - Durch Verwaltungsstrukturreformen sind in vielen Bundesländern bestimmte Bereiche des betrieblichen Umwelt- und Arbeitsschutzes auf die Kreise und kreisfreien Städte verlagert worden (sog. Kommunalisierung). Dies gilt auch für Anlagen, die unter die Industrieemissionsrichtlinie fallen. Dies hat mitunter zu einer erheblichen Reduzierung des Umweltschutzniveaus geführt, da die Kommunen zum einen oft fachlich überfordert sind und zum anderen vor allem die lokale Verflechtung von Wirtschaft, Politik und Industrie eine ausschließlich sachorientierte Genehmigungs- und Vollzugspraxis behindern kann und mitunter nicht zulässt.
 - Durch die Reform wurde Personal reduziert. Dies führte zu breiteren Aufgabebereichen für das Personal mit geringerer spezifischer Qualifizierung.
- **Überwachung des Betriebs durch die Behörden**
 - Das Personal war im Fall ENVIO offenbar überlastet und überfordert.

- Die genaue Kenntnis der betrieblichen Prozesse in einem PCB- Entsorgungsunternehmen, der ein- und ausfließenden Massenströme sowie der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Materialströme ist für eine kompetente Überwachung, die vor Ort stattfinden und entsprechend dokumentiert werden muss, unerlässlich. Für einen wirksamen Schutz der Umwelt und der Arbeiter ist das eine Voraussetzung.
 - Das Überwachungs- und Vollzugspersonal muss für die Überwachung vor Ort kompetent und geschult sein, sowie den Rückhalt der Vorgesetzten und der Behördenleitung haben.
 - Beschwerden bei der Behörde über ENVIO wurden im konkreten Fall nicht nachgegangen. Beschwerden, ob anonym oder namentlich, müssen ernst genommen, technisch überprüft und gewissenhaft dokumentiert werden.
 - Bei Betrieben, die mit besonders gefährlichen Stoffen wie PCB umgehen, sollte die behördliche Sensibilität besonders hoch sein. Zudem sollte das Führungspersonal dafür Sorge tragen, für Betriebe, die als besonders kritisch und potenziell umweltgefährdend erachtet werden, besonders kompetentes und qualifiziertes Personal einzusetzen.
- **Vereinfachtes Genehmigungsverfahren**
 - Bei Änderungen von Betriebsanlagen der PCB- oder Sonderabfallentsorgung kommen nach dem Bundesimmissionsschutzgesetz das Anzeigeverfahren (§ 15) oder eine Änderungsgenehmigung (§ 16) in Betracht. Es gibt einen gewissen Ermessensspielraum, der im Fall ENVIO stark überzogen worden ist. Hier hat man in Nordrhein-Westfalen inzwischen energisch gegengesteuert; im Zweifelsfall wird dort eher eine Änderungsgenehmigung als ein Anzeigeverfahren durchgeführt. Bei Anzeigen muss in Nordrhein-Westfalen als Folge des ENVIO-Falles nun eine breitere Beteiligung zuständiger Stellen erfolgen.
 - Eine fachliche und arbeitsmengenmäßige Überforderung der zuständigen Behörde durch die relativ schnelle Abfolge von Änderungsanzeigen (wie im Fall ENVIO) kann auftreten; in diesem Fall muss das Führungspersonal gegensteuern und mehr Personal zuweisen.
 - Die Überwachung und Überprüfung vor Ort ist nicht durch Aktenstudium und Prüfung von Unterlagen zu ersetzen. In vielen Fällen sind Missstände auch bei angekündigten Inspektionen feststellbar. Gleichwohl sind auch nicht angekündigte Überwachungen sinnvoll, besonders, wenn gezielt bestimmte Verhältnisse in Augenschein genommen und dokumentiert werden sollen.
 - **Erleichterungen durch Zertifizierung**
 - In vielen Bundesländern werden Betriebe, die nach EMAS oder ISO 14001 zertifiziert sind, weniger häufig überwacht. Dies darf aber nur unter Beachtung der Umweltrelevanz eines Betriebes erfolgen. Für besonders umweltrelevante Betriebe wie PCB-/Sondermüll-Entsorger darf die Überwachungstätigkeit nicht gelockert werden. Dies ist in Nordrhein-Westfalen durch den Fall ENVIO erkannt worden, weshalb mittlerweile "Vollzugserleichterungen" nur in bestimmten Fällen möglich sind.
 - **Zaunprinzip auf kommunaler Ebene**

- Das Zaunprinzip, nach dem eine Behörde für alle Belange des Umwelt- und Arbeitsschutzes eines betrieblichen Standorts zuständig ist und ein Behördenmitarbeiter als Ansprechpartner fungiert, hat sich bewährt. Bei besonders komplexen und umweltrelevanten Betrieben muss aber auch besonders qualifiziertes Personal eingesetzt bzw. durch die Landesfachbehörde zur Unterstützung bereitgestellt werden.
- Gerade auf der kommunalen Ebene kann dieses Prinzip zur fachlichen Überforderung führen. Zudem ist dort der Einfluss von Wirtschaft, Politik und Industrie und damit der Einfluss auf die Sachbearbeitung besonders groß. Deshalb sollte die Zuständigkeit für besonders umweltrelevante Betriebe möglichst auf der Ebene der Mittelbehörde angesiedelt sein.

3.6.2 Regulatorische Handlungsempfehlungen zur Verbesserung der Kontrolle von PCB-/Sonderabfall (bzw. gefährlichen Anlagen) durch den Staat

Für die Verbesserung bei der Kontrolle von PCB-Abfällen und anderen Sonderabfällen (bzw. bei gefährlichen Anlagen generell) sollten insbesondere Überwachung und Sanktionen verstärkt werden:

- Optimierung des **Anzeigeverfahrens** nach BImSchG, unter anderem durch Einbezug des Arbeitsschutzes. Die verstärkte Nutzung des Anzeigeverfahrens muss die Ausweitung der behördlichen Überwachung zur Folge haben – nicht umgekehrt. Im Zweifelsfall sollte ein Änderungs genehmigungsverfahren durchgeführt werden. In Nordrhein-Westfalen sind die zuständigen Behörden mittlerweile entsprechend angewiesen.
- Die Kommunalisierung der Genehmigung und Überwachung von besonders umweltrelevanten Betrieben sollte vermieden werden. Für diese Fälle sollte die **Zuständigkeit** ausschließlich **bei der Mittelbehörde** angesiedelt sein.
- Für besonders umweltrelevante Betriebe sollte hier entsprechend besonders **kompetentes und motiviertes Personal** eingesetzt werden bzw. zur Unterstützung der Überwachung vor Ort entsprechendes Fachpersonal durch die Landesfachbehörde bereitgestellt werden. Die Bildung von Task Force-Einheiten für den Bereich (Sonder)Abfallentsorgung auf Länderebene wäre wahrscheinlich ein adäquater Weg.
- Überwachung und Überprüfung vor Ort ist nicht durch Aktenstudium und Prüfung von Unterlagen zu ersetzen. Die genaue Kenntnis der betrieblichen Prozesse, der ein- und ausfließenden Massenströme sowie der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Materialströme ist für eine kompetente Überwachung, die vor Ort stattfinden und entsprechend dokumentiert werden muss, unerlässlich.
- **Sanktionen:** Illegales Verhalten und Betriebspraxis oder Rechtsverstöße müssen spürbare Konsequenzen haben.
- Eine **Zertifizierung** des Umweltmanagements darf nicht automatisch zu einer Lockerung von Überwachung oder "Vollzugserleichterungen" führen.
- Die Umwelt- und Arbeitsschutzbehörden sind **angemessen personell auszustatten**. Dies ist in Nordrhein-Westfalen unter anderem durch den Fall ENVIO erkannt worden mit der Folge, dass dort in den vergangenen zwei Jahren ca. 300 neue Stellen geschaffen wurden. Die Situation in anderen Bundesländern ist zu prüfen.

3.7 Unterstützung der Reduktion der Belastung von Nutztieren von staatlicher Seite

3.7.1 Etablierung eines Forschungsprojektes oder von Forschungsprojekten

In diesem Anhang wird in Kapitel 2 Forschungsbedarf beschrieben, der Wissen um Quellen und Eintragspfade in tierische Lebensmittel erweitert, Managementmaßnahmen optimiert und so eine schnelle Reduktion von PCB und PCDD/F in Lebensmitteln ermöglichen kann.

Ein größeres staatlich finanziertes Forschungsprojekt könnte hier gleichzeitig wissenschaftliche Erkenntnisse generieren und innerhalb der Studien auch eine Reihe betroffener Betriebe mit der Durchführung bzw. Entwicklung von Herdenmanagementmaßnahmen unterstützen. Die daraus entwickelten Erkenntnisse können dann dokumentiert und kommuniziert werden bzw. für die Beratung der Halter weiterer betroffener Herden verwendet werden.

Von staatlicher Seite sollte dafür ein geeignetes Forschungsprojekt (zum Beispiel BMBF) initiiert werden.

3.7.2 Nationale Handlungsempfehlungen zum Weide- und Fütterungsmanagement

Zusätzlich zur BMUB-Broschüre (BMU 2013) sind Handlungsempfehlungen spezifisch für Rinder entwickelt worden, einschließlich Grünlandbewirtschaftung (z. B. LANUV Nordrhein-Westfalen 2012d; Landwirtschaftskammer Niedersachsen 2010, 2011 und 2014) und für Geflügel/Legebetriebe (Landwirtschaftskammer Niedersachsen 2013). Es sollte geprüft/geklärt werden, ob Nutztier-spezifische (speziell Rind und Huhn) Handlungsempfehlungen ausgearbeitet werden sollten und ob dabei die Fragebögen zur BMUB-Broschüre (BMU 2013) ergänzt werden sollten. Insgesamt erscheint es sinnvoll, die in den Bundesländern vorliegenden Handlungsempfehlungen für Landwirte, Verbände, Verbraucher und Behörden zusammenzuführen, mit dem Ziel alle Informationen und Handlungsempfehlungen zu bündeln und einen bundeseinheitlichen Ratgeber zu erstellen. Dabei ist auch zu prüfen, ob diese Materialien alle notwendigen Informationen für eine Risikokommunikation für die verschiedenen Akteure und Betroffenen abdecken.

3.7.3 Verbesserung und Vereinheitlichung des behördlichen Umgangs mit betroffenen Betrieben

Der Umgang mit betroffenen Betrieben von Seiten der Behörden ist sehr uneinheitlich. Zum Teil gibt es breite Unterstützung für Betriebe (wie im Falle der niedersächsischen Arbeitsgruppe), während andere Behörden besorgten privaten Hühnerhaltern, deren Eier die EU-Höchstgehalte überschritten, nur die Empfehlung gaben, ihre Eier als Sondermüll zu entsorgen. Dies hängt sehr stark von der Wissenskompetenz und Vorbereitung der jeweiligen Behörde ab. Eine Schlussfolgerung des Fachgesprächs beim Bund für Ökologische Landwirtschaft (BÖLW) war, dass die unteren Aufsichtsbehörden mit dem Thema „PCB in Nutztieren“ zum Teil fachlich überfordert sind. Diese Erfahrung haben die Autoren dieses Berichts auch gemacht. Es besteht somit der Handlungsbedarf, Wissen zur Thematik von PCB und PCDD/F gut aufgearbeitet an die jeweiligen Behörden zu bringen. Der Ansatz von Niedersachsen eines Kompetenzteams, das in Fällen von Dioxin- und PCB-Belastung von Nutztieren den jeweiligen Betrieb berät und dadurch auch die unteren Aufsichtsbehörde unterstützt, wird als sinnvoller Ansatz empfohlen. Denn die zuständigen Behörden sollten auch Ansprechpartner für die betroffenen Betriebe sein, sie sollten konkrete Handlungsanweisungen geben können und die Betriebe bei Untersuchungen und im Umgang mit der Belastung unterstützen. Die Arbeit in Niedersachsen

könnte hier ein Modell für andere Bundesländer sein. Solche Ansätze und Kompetenz in den Bundesländern weiter zu etablieren, sollte von nationaler Seite Unterstützung erfahren.

Zurzeit werden Herden/Höfe bei EU-Höchstgehaltsüberschreitungen (z. B. Meldepflicht der Labore) sofort gesperrt und die betroffenen Höfe öffentlich bekannt gemacht (z. B. die EWG-Nummer bei Eiern). Dies ist einer der wichtigsten Hinderungsgründe, dass Herden oder Höfe nicht umfassender auf Länderebene oder von Verbänden beprobt werden. Es sollte von Behördenseite geklärt werden, ob für ein Monitoring ein geändertes Verfahren angewandt werden könnte, das den betroffenen Höfen eine gewisse „Karenzzeit“ gewährt, in der durch geeignete Managementmaßnahmen die Herden unter die EU-Höchstgehalte gebracht werden können, ohne dass in der Zeit betroffene Nutztiere oder Lebensmittel vermarktet werden dürfen.

3.7.4 Verbesserung der Kooperation zwischen Behörden zum Schutz von Lebensmitteln durch Umweltbelastungen

Das F&E-Projekt hat auch gezeigt, dass die Zusammenarbeit zwischen Behörden verbessert werden sollte. Besonders der Informationsaustausch zwischen Umweltbehörden und Behörden, die für Lebensmittelsicherheit zuständig sind. Zum Beispiel zeigt der Fall eines PCB-belasteten Vorfluters einer Kondensatorenfabrik, dass erst Jahrzehnte nach Bekanntwerden der PCB-Altlast Fische im Vorfluter untersucht wurden, die von der Bevölkerung geangelt und verzehrt wurden. Die Gehalte in Aal lagen bei 10.080 ng PCB/g FG und 259 pg PCB-TEQ/g FG und überstiegen damit die Grenzwerte bis zum 33- bzw. 26-Fachen. Mit einer Portion Aal (200 g) schöpft ein Erwachsener (70 kg) den TDI für ein Jahr aus; ein Kind (16 kg) mit einer Portion (100 g) für 2,2 Jahre!

Es sollte sichergestellt werden, dass die Umweltbehörden und Lebensmittelbehörden für PCB- und Dioxin-Altlasten eine adäquate Risikoabschätzung für die Exposition der Bevölkerung über den Pfad Nutztiere durchführen und entsprechende Verzehrempfehlungen geben.

3.7.5 Unterstützung von betroffenen Betrieben durch staatliche Institutionen

Die Besitzer betroffener Herden wissen (meist) nicht, wie sie mit den Herden weiter umgehen sollen. Hier sollte umfassende Unterstützung von staatlicher Seite erfolgen. Folgende Verbesserungen sollten hier geprüft und gegebenenfalls realisiert werden.

3.7.5.1 Beratung von belasteten Nutztierhaltungen durch die Behörden

Niedersachsen, Hessen und Baden-Württemberg haben interdisziplinäre Expertenteams zu der Thematik der Nutztierkontamination durch PCB und PCDD/F etabliert. In Niedersachsen wird dieses Team zur fachlichen Ersteinschätzung einer Belastungssituation hinzugezogen und unterstützt so die betroffenen Betriebe von Anfang an bei einer gefundenen Belastung. Im Sinne einer schnelleren Ursachenermittlung kann dies auch mit einer konkreten Hilfestellung für die betroffenen Landwirte verbunden werden. Das Expertenteam setzt sich aus Vertretern der zuständigen kommunalen Lebensmittelüberwachungsbehörde, der unteren Bodenschutzbehörde, ggf. der unteren Naturschutzbehörde, der für die Futtermittelüberwachung zuständigen Behörde, des zuständigen Untersuchungsinstitutes sowie der Spezialberatung der Landwirtschaftskammer Niedersachsen zusammen (Vossler 2013a).

Der Ansatz von Niedersachsen und die Erfahrungen, die hier gemacht wurden, sollten dokumentiert und bei positiven Erfahrungen als ein „Best Practice“ Ansatz vorgestellt werden.

Es sollte überlegt werden, ob ein nationales Kompetenzteam diejenigen betroffenen Betriebe unterstützen könnte, in deren Bundesland kein spezifisches Kompetenzteam für diese Problematik vorhanden ist. Es sollte geprüft werden, ob ein solches Expertenteam an einem Bundesinstitut angesiedelt werden könnte, um weniger erfahrene Bundesländer zu unterstützen.

Insgesamt behandeln die Behörden in den einzelnen Bundesländern die Problematik mit unterschiedlicher Intensität und haben unterschiedliche Vorgehensweisen. Es sollte geklärt werden, welches Vorgehen sich als effektiv und hilfreich bei der Zusammenarbeit mit Betrieben und Aufklärung von Quellen betroffener Herden erwiesen hat und welche Managementmaßnahmen zum Erfolg führten.

3.7.5.2 Unterstützung bei Monitoring-Kosten von belasteten Betrieben

Die Kosten einer Messung auf PCDD/F und dl-PCB sind hoch (ca. 450 Euro) im Vergleich zum Wert eines Rindes (um 1000 Euro) und vor allem im Vergleich zum Gewinn für die Aufzucht eines Rindes. Von daher wäre eine Unterstützung betroffener Betriebe, die gegebenenfalls eine Reihe von Messungen durchführen müssen, durch kostenlose Untersuchungen (Rinder/Nutztiere und Betrieb) eine wichtige Unterstützung. Dabei muss der rechtliche Rahmen für die Möglichkeit und Limitierung solch einer Unterstützung geklärt werden. Eine Option könnte hier ein Forschungsprogramm sein, das Betriebe auf Belastungen untersucht und Managementmaßnahmen entwickelt (siehe Forschungsbedarf oben Abschnitt 2.4 und 2.6).

3.7.5.3 Entschädigung von Landwirten

Oftmals hat der Landwirt keinerlei Schuld an der Belastung der Nutztiere und/oder des Futters.

Durch die Abklärung der Ursache der Kontamination kann gegebenenfalls geklärt werden, inwieweit ein Verursacher der Kontamination ausgemacht werden kann und ob der Verursacher hier zu einer Entschädigung herangezogen werden kann.

Betroffene landwirtschaftliche Betriebe sollten entschädigt und unterstützt werden, wenn Umweltfaktoren, die sie nicht zu verantworten haben, zu hohen finanziellen Belastungen führen oder gar ihre Existenz gefährden. Hier sollten Optionen geprüft werden (einschließlich Versicherung von solchen Risiken).

3.7.6 Regulatorischer Handlungsbedarf bei Fischen

Der überwiegende Teil der Speisefische auf dem deutschen Markt liegt weit unter den PCDD/F- und PCB-Höchstgehalten (BMELV 2009). Kritisch sind hingegen fette und mittelfette Fische aus der Ostsee und (bestimmten) Binnengewässern. Auch chinesische Wollhandkrabben sind in europäischen Binnengewässern stark mit PCB und PCDD/F belastet. Für diese Lebensmittel besteht noch folgender regulatorischer Handlungsbedarf:

- Sicherstellung, dass der Fang, Verkauf und Verzehr von Aalen und anderen als kritisch identifizierten Fischarten in Binnengewässern bundesweit kontrolliert wird und dass die Bevölkerung (vor allem Angler, Vertreiber und Verbraucher), z. B. nach dem Vorbild von Nordrhein-Westfalen, informiert wird (LANUV Nordrhein-Westfalen 2012 a,b,c).

- Gleiches sollte für den Fang aus marinen Gewässern gelten und für Verkauf und Verzehr von als kritisch identifizierter Fischarten aus der Ostsee⁴⁹ und anderen relevanten Fanggründen (vgl. LALLF Mecklenburg-Vorpommern 2013).
- Regulierung des Fangs und der Vermarktung von Wollhandkrabben.

3.8 Grenzwerte und Messvorschriften für Böden

3.8.1 Prüfwerte/Maßnahmewerte für Böden

Generell werden in Deutschland zur Beurteilung von Schadstoffgehalten in Böden die Vorsorge, Prüf- und Maßnahmenwerte der Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV 1999) herangezogen⁵⁰. Für dl-PCB sind in bodenschutzrechtlichen Regelungen derzeit keinerlei Werte enthalten. Im Rahmen der geplanten Novellierung der BBodSchV wird aber für den Wirkungspfad Boden – Pflanze ein gemeinsamer Prüfwert für die Summe PCDD/F + dl-PCB für Grünland vorgeschlagen. Im aktuellen Entwurf der sogenannten Mantelverordnung beträgt dieser Wert 30 ng WHO(1998)-TEQ/kg TM (BMU 2012)⁵¹.

Dieser vorgeschlagene Prüfwert wäre für dl-PCB für die Mutterkuhhaltung etwa um den Faktor 10 zu hoch (siehe F&E-Projekt 5.2.5). Auch für die extensive Milchkuhhaltung wurde eine Ableitung von kritischen Gehalten für den Boden erstellt (siehe F&E-Bericht 5.2.5.2). Der EU-Höchstgehalt in Milch wird für PCDD/F bereits bei PCDD/F-Gehalten im Boden von 17 bzw. 5,25 ng PCDD/F-TEQ/kg erreicht, wenn angenommen wird, dass der Verschmutzungsgrad des Grünfutters durch Bodenpartikel 3 bzw. 10% beträgt. Milch und Milchprodukte tragen 40% zur durchschnittlichen Dioxinaufnahme der Bevölkerung bei (BMU 2013). Die mittlere Dioxinaufnahme eines Erwachsenen liegt etwa in Höhe des TDI von 2 pg TEQ pro kg Körpergewicht und Tag. Daraus ergibt sich eine mittlere tägliche Dioxinaufnahme über Milch und Milchprodukte von 0,8 pg TEQ/kg Körpergewicht/Tag. Der aktuelle durchschnittliche Gehalt von Milchprodukten schöpft den Höchstgehalt jedoch nur zu etwa 13% aus (BMELV 2009). Bei Ausschöpfung des EU-Höchstgehalts in Milchprodukten wäre die mit Milchprodukten aufgenommene Dioxinmenge 7,5-mal höher und läge bei 6 pg TEQ/kg KG/Tag und damit beim 3-Fachen des TDI⁵². Dies sollte bei der Festlegung von Zielwerten, Prüfwerten und ggf. Maßnahmewerten für Böden beachtet werden.

Der vorgeschlagene Boden-Prüfwert von 30 ng WHO(1998)-TEQ/kg TM ist auch für Eier aus artgerechter Hühnerhaltung zu hoch. Dies gilt insbesondere für Hennen, die in kleineren Betrieben, Gärten von Kleintierhaltern oder in mobilen Hühnerställen Zugang zu naturnahen Freilaufflächen haben. Die kritischen dl-PCB- und PCDD/F-Konzentrationen liegen hier jeweils bei 2 bis 4 ng TEQ/kg TM (siehe F&E-Bericht 5.4.3). Diese Bodengehalte sind gerade auch für

⁴⁹ In der Auswertung der Kontrolle der Food and Veterinary Office der EU Kommission (FVO) vom 4.-8. Juni 2012 zu Dioxinen in Ostseefisch wurde im Ergebnisprotokoll der Kommission festgestellt: "Die Behörden sollten dafür sorgen, dass weder Fisch noch Fischereierzeugnisse, insbesondere Dorschleber, Lachs und Fischöl, aus der Ostsee mit Dioxin- und/oder PCB-Werten über den festgelegten Höchstgehalten in Verkehr gebracht werden."

⁵⁰ Weiterhin können Hintergrundwerte bei der Bewertung von Bodenbelastungen hilfreich sein.

⁵¹ Die 30 ng WHO-TEQ/kg TM werden inzwischen vom UBA nicht mehr als geeigneter Prüfwert angesehen.

⁵² Beim Verzehr von 25 g Milchfett/Tag wäre beim Ausschöpfen des seit 2012 geltenden EU-Höchstgehalts für PCDD/F ein Kind (16 kg) für die PCDD/F 2-fach über dem TDI und beim Ausschöpfen des PCDD/F+PCB EU-Höchstgehalts (2012) bei mehr als dem 4-fachen des TDI allein durch Milchprodukte.

Selbstversorger im Hinblick auf die Überschreitung des TDI von hoher Relevanz. Denn die Einhaltung der heute geltenden Höchstgehalte garantiert nicht die Einhaltung des TDI, insbesondere nicht bei Selbstversorgern, von denen anzunehmen ist, dass sie eigene Produkte in größeren Mengen verzehren.

Somit müssen Prüfwerte und Maßnahmewerte mit Bezug auf Nutztierhaltung abgeleitet werden. Dies ist auch bei Betrachtung der Expositionspfade des Menschen ein sinnvoller Ansatz. 90% der PCDD/F- und PCB-Exposition des Menschen kommt über Nutztierprodukte (Milch, Milchprodukte, Ei, Fleischprodukte). Somit müssen Prüf- und Grenzwerte für Böden über diese eigentlich relevante Exposition abgeleitet werden. Die Ableitung von Bodengehalten über den Transfer Boden-Pflanze oder die direkte Exposition Boden-Mensch hat eine bedeutend geringere individuelle und epidemiologische Relevanz. Dabei wird die Relevanz der Exposition über tierische Nahrungsmittel sowohl für die individuelle Exposition als auch unter epidemiologischer Sicht mit dem Ausbau der extensiven naturnahen Nutztierhaltung⁵³ weiter zunehmen. Grenzwerte müssen hier so gewählt werden, dass Menschen, die naturnah erzeugte Produkte (Ei, Milch und Fleisch aus extensiver Haltung) verzehren, durch diese Grenzwerte geschützt sind. Somit besteht regulatorischer Handlungsbedarf darin, Prüf- bzw. Maßnahmewerte für Böden von Grünland entsprechend festzulegen. Für die Festlegung der Prüf-/Maßnahmewerte für Boden sollten Ergebnisse des F&E-Projektes berücksichtigt und durch weitere Studien überprüft werden. Nach den Ergebnissen dieses F&E-Projektes sollte der Prüf-/Maßnahmewert für dl-PCB für Grünland sowohl zur Einhaltung des Höchstgehalts bei Fleisch aus Mutterkuhhaltung als auch zur Einhaltung des Höchstgehalts für Eier aus naturnaher Hühnerhaltung und zur Reduktion der Exposition durch Eierkonsum unter 5 ng TEQ/kg TM liegen (siehe F&E-Projekt 5.2.5 und 5.4.3). Auch der Prüf-/Maßnahmewert für PCDD/F sollte wegen der starken Akkumulation im Ei unter 5 ng TEQ/kg TM liegen (5.4.3). Ein Boden-Grenzwert um 5 ng TEQ/kg TM ist auch zum Schutz der extensiven Milchwirtschaft gerechtfertigt (5.2.5.2), denn aufgrund des hohen Verzehrs von Milch und Milchprodukten ist es wichtig, die Dioxinaufnahme über diesen Expositionspfad besonders zu regulieren (siehe oben).

Wegen der sehr unterschiedlichen Anreicherung von PCB und PCDD/F in z. B. Rindfleisch (siehe F&E-Bericht Kapitel 3.2.5) sollte für Böden kein TEQ-Summenwert aus PCDD/F und PCB gebildet werden, sondern es sollten getrennte Prüf-/Grenzwerte für PCDD/F und dl-PCB erarbeitet werden. Dabei sollte aber dennoch der additive dioxinähnliche Effekt von PCDD/F und dl-PCB beachtet werden.

Neben den Grenzwerten für Grünland muss auch der Maßnahmewerte der BBodSchV (1999) für Wohngebiete überprüft und geändert werden. Der aktuelle Maßnahmewert liegt bei 1000 ng I-TEQ/kg TM. In vielen Wohngebieten werden heute Hühner gehalten und diese Form der Hühnerhaltung wird in Deutschland zunehmen (zunehmende Armut, Trend zu „Urban Farming“ und zu ökologischer und regionaler Ernährung). Schon bei 2 bis 4 ng PCDD/F-TEQ/kg TM können Eier über den EU-Höchstgehalten liegen (siehe F&E-Bericht 5.4.3). Bei Eigenversorgern wird allein durch den Eierverzehr der TDI zu einem großen Teil ausgeschöpft. So wird beim Verzehr eines Eis pro Tag und einem Bodenwert von 5 ng TEQ/kg TM der TDI bei einem Kind (16 kg) voll ausgeschöpft. Bei einem Bodengehalt von 1000 ng TEQ/kg TM würde der Verzehr von einem Ei bei einem Kind den TDI für 200 Tage abdecken. Dies zeigt die Notwendigkeit den geltenden Maßnahmewert zu überprüfen und zu senken.

⁵³ Der Ausbau der naturnahen Nutztierhaltung und besonders der ökologischen Landwirtschaft ist unter (fast) allen Aspekten einschließlich einer nachhaltigen Entwicklung sinnvoll und wichtig.

Bisher orientieren sich die Grenzwerte für das Recycling von Bauschutt und anderen mineralischen Reststoffen am Schutzgut Grundwasser. Es müsste hier das Schutzgut Mensch (einschließlich der Exposition über Nutztier⁵⁴/Pflanze) berücksichtigt werden bzw. dies ist die toxikologisch adäquate Ableitung von Grenzwerten für bioakkumulative Stoffen wie PCB und PCDD/F.

3.8.2 Kommunikation der PCDD/F- und PCB-Problematik an private Hühnerhalter und Reduktion der Exposition

In vielen Städten vor allem mit industrieller Prägung liegen die Eier bei einem Großteil der privaten Hühnerhaltungen und auch kleineren kommerziellen Hühnerhaltungen über den EU-Höchstgehalt für PCDD/F und/oder den Höchstgehalten für PCDD+PCB (siehe F&E-Bericht 5.4.2). Dies bedeutet eine relevante PCDD/F- (und PCB-) Exposition für die Konsumenten der Eier. Durch geeignete Managementmaßnahmen (siehe F&E-Bericht 5.4.2) sollte es möglich sein, die Gehalte zu reduzieren. Es sollte von staatlicher Seite ein Konzept erarbeitet werden, wie man diese Problematik angeht und löst. Dabei sollte sowohl eine adäquate Aufklärung/ Risikokommunikation entwickelt werden einschließlich erprobter Managementmaßnahmen.

3.8.3 Messvorschriften für Böden

Bei der Aufnahme der dl-PCB in die BBodSchV oder andere Gesetzesregelungen sollte eine validierte Analytik zur Verfügung stehen. Deshalb sollte parallel zur Aufnahme von dl-PCB in Gesetzesregelungen ein standardisiertes analytisches Messverfahren (DIN, CEN oder ISO) für dl-PCB in Böden entwickelt werden. Beim Fachgespräch „Dioxine und PCB: Bessere Daten – Schnellere Aufklärung“ (28. Oktober 2013, Bonn) wurde deutlich, dass es zwar detaillierte Vorschriften für die Messung von dl-PCB in Lebensmitteln und Futtermitteln gibt (Malisch et al. 2013), dass jedoch die heute verwendeten Messverfahren für dl-PCB in Böden oft nicht empfindlich genug sind, Bodenkontaminationen von dl-PCB festzustellen, die zu Höchstgehaltsüberschreitungen bei sensiblen Lebensmitteln (Mutterkuhhaltung und Huhn/Ei) führen können. Der Beitrag von Bussian et al. 2013 im Fachgespräch „Dioxine und PCB: Bessere Daten-Schnellere Aufklärung“ hat gezeigt, dass genügend tiefe Bestimmungsgrenzen für dl-PCB in Boden erreicht werden können (für die dl-PCB wurden in dem UBA-Projekt Bestimmungsgrenzen von 0,5 ng/kg für die Einzelkongenere erreicht) (Bussian et al. 2013).

Somit besteht ein normativer bzw. politischer Handlungsbedarf für die Festlegung von Messverfahren für dl-PCB in Böden, die in Bezug auf die Exposition von Nutztieren ausreichend niedrige Bestimmungsgrenzen liefern. Dabei sollte die Vorschrift analoge Anforderungen an die Laboratorien stellen, wie sie für die Bestimmung von PCDD/F in Böden vorgeschrieben sind (DIN 38414-24).

Bei den Messverfahren sollten bei den gemessenen Gehalten die Werte zwischen oberer (upper-bound) und unterer (lower-bound) Grenze weniger als 20% betragen analog der Vorschriften für Lebensmitteluntersuchungen (Europäische Kommission 2002; Kotz et al. 2012).

⁵⁴ Die Ableitung von Gehalten und von Bodengrenzwerten sollte über die Exposition von Kindern durch Hühnereier erfolgen. Dies ist vielleicht das sensibelste Expositionsszenario, das aber gleichzeitig eine sehr relevante Exposition für alle Selbstversorger darstellt.

3.9 Änderungen in der Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV 1993)

Die ChemVerbotsV enthält Höchstgehalte für PCDD/F und PBDD/F.

Dabei sind die Höchstgehalte noch nicht in TEQ angegeben, sondern durch Kongenerengruppen und Konzentrationen der Summen von Kongeneren definiert. Dabei werden jedoch zum Beispiel das 2,3,7,8-TCDD und das 2,3,7,8-TCDF gleichberechtigt in derselben Gruppe gelistet, obwohl sich die dioxinartige Toxizität um einen Faktor von 10 unterscheidet. Hier sollte eine Angleichung an internationale Standards nach dem aktuellen TEF-Konzept erfolgen. Durch vergleichbare Messeinheiten und eine adäquate Begrenzung durch TEQ-Höchstgehalte können Expositionsszenarien von Nutztieren (z. B. in Einstreu oder andere Kontaktmaterialien) adäquat abgeschätzt und reguliert werden.

In der ChemVerbotsV sind Pflanzenschutzmittel, die nach § 11 des Pflanzenschutzgesetzes zulassungsbedürftig sind, vom Verbot ausgenommen. Diese Stoffgruppe wäre aber eine der wichtigsten Produktgruppen für die Kontrolle von PCDD/F auch im Hinblick auf Boden und (Futter)Pflanze. So hat zum Beispiel Japan eigens für die Pestizide eine Regelung für PCDD/F-Höchstgehalte eingeführt (Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries (MAFF) of Japan 2002). Der japanische Standard, der die Höchstgehalte durch WHO-TEQ-Vorgaben regelt, könnte hier für Chemikalien als mögliche Vorlage dienen.

Die ChemVerbotsV reguliert auch Höchstgehalte wichtiger bromierter PBDD/PBDF. Wie im F&E-Projekt ausgeführt (Kapitel 8.1) kommt den bromierten PBDD/PBDF heute eine wichtigere Rolle zu.

Bei den PBDD/PBDF gibt es auch Verbesserungsbedarf:

- Auch bei den PBDD/PBDF wird in der ChemVerbotsV nicht das TEF-Konzept für die Definition von Höchstgehalten verwendet sondern auch eigens definierte Summenwerte ausgewählter 2,3,7,8-substituierter PBDD/PBDF.
- Die hepta- und oktabromierten Kongenere werden in der ChemVerbotsV zurzeit nicht berücksichtigt. Jedoch haben die hochbromierten Kongeneren inzwischen eine hohe Relevanz, da sie in mit Abstand höchsten Konzentrationen in Materialien vorkommen und durch Debromierung auch zu den Kongeneren mit hoher Toxizität führen können. Der Grund dafür ist die Verwendung von ca. 1,2 Millionen Tonnen DecaBDE in Polymeren durch die Industrie in den letzten 30 Jahren. Somit sollte evaluiert werden, ob auch die hochbromierten PBDD/F in die ChemVerbotsV aufgenommen werden sollten.

Eine weitere Problematik bei den PBDD/PBDF ist die fehlende Standardanalytik. Um eine Gesetzesregelung wie die ChemVerbotsV umzusetzen, bedarf es eines validierten Messverfahrens. Während dies für die PCDD/F für viele Matrices entwickelt wurde, fehlt für die PBDD/PBDF ein validiertes analytisches Verfahren nach DIN, CEN oder ISO. Dazu kommt, dass eine verlässliche kongenerenspezifische Separierung für bromierte Kongenere nicht entwickelt ist. Während alle 2,3,7,8-substituierten Kongenere zwar inzwischen kommerziell erhältlich sind, ist die Abtrennung der 2,3,7,8-PBDD/F Kongenere von den nicht-2,3,7,8-PBDD/F Kongeneren nur unzureichend entwickelt. Da die PBDD/PBDF in der Chemikalienverbotsverordnung reguliert sind, besteht hier eine Rechtsunsicherheit. Es sollte hier eine robuste kongenerenspezifische Analytik im Rahmen der DIN/CEN-Arbeit entwickelt werden. Dies ist vor allem auch vor dem Hintergrund zu sehen, dass die PBDD/F inzwischen auch in Lebensmitteln und Hausstaub gefunden wurden und damit eine Expositionsrelevanz besitzen (Mortimer et al. 2013, Tue et al 2013, Suzuki et al 2010).

3.10 Daten und Datenmanagement für die POP-Dioxin-Datenbank

Im Rahmen dieses F&E-Projektes wurden über 800 Datensätze von PCDD/F und/oder PCB, vor allem zu Quellenmustern, für die POP-Dioxindatenbank des Bundes und der Länder recherchiert, aufbereitet und dem Umweltbundesamt zur Verfügung gestellt (Anhang 5). Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass die Datenlage zu Produkten der Technosphäre inhomogen und aus Qualitätsaspekten (Probenahme, Analytik) nur mit entsprechenden Einschränkungen zu bewerten ist. Die oft erforderlichen Metadaten für einen Vergleich der Kongenerenprofile zur Quellensuche der Kontamination stehen nicht immer ausreichend dokumentiert zur Verfügung.

3.10.1 Datenmanagement für die POP-Dioxin-Datenbank

Es ist sicherzustellen, dass alle relevanten Daten mit der nötigen Qualität und den erforderlichen Meta-Informationen zum jeweiligen Messprogramm in die POP-Dioxindatenbank des Bundes und der Länder eingestellt werden.

Insgesamt ist die Verwaltungsvereinbarung zum Datenaustausch zwischen Bund und Ländern als regulatorisches Instrumentarium für das Datenmanagement zu nutzen.

3.10.2 Geburtsurkunde einer Lebensmittelprobe

Nach Diskussion mit Sachverständigen wurden die notwendigen Parameter identifiziert, die für die Charakterisierung, Interpretation und Bewertung von PCDD/F und PCB in der Lebensmittelkette (Lebensmittel, Futtermittel), z. B. bei Überwachungs- und Monitoring-programmen oder bei speziellen Untersuchungsprogrammen, wie z. B. Stuserhebungen, unerlässlich sind. Diese Parameter sollten bei der Probenahme erhoben und bei der Übermittlung der Daten unbedingt mit angegeben werden.“ (Lahrssen-Wiederholt et al. 2012; Heinemeyer & Schümann 2013).

Parameter, die sich im Laufe dieses Forschungsprojektes für die PCB-Belastung als wichtig erwiesen haben, sind die Länge der Sägezeit des Kalbes und der Zeitraum vom Absetzen bis zur Schlachtung. Es sollte überprüft werden, ob diese Parameter beim Rind in die Geburtsurkunde aufgenommen werden sollten.

3.10.3 Kontinuierliche Erweiterung der POP-Dioxin-Datenbank

Es wird empfohlen die Datenbank für Quellenmuster kontinuierlich zu erweitern.

So könnten alle Ergebnisse von Industrieanlagen von behördlich vorgeschriebener Eigenüberwachung (z. B. die Ergebnisse der ein- bis dreijährig wiederkehrenden Emissionsmessungen) in die Dioxin-Datenbank eingestellt werden.

International werden inzwischen z. B. in China und Japan vermehrt Chemikalien auf PCDD/F untersucht und für die belastbarsten Daten derartiger Untersuchungen fand eine Aufbereitung für dieses F&E-Projekt statt. Sollten F&E-Projekte und andere Untersuchungen zu Produkten der Technosphäre derartige Datensets generieren, dann sind diese Ergebnisse kongenerenspezifisch in die POP-Dioxin-Datenbank einzustellen. Zusätzlich sollten die bei weitem umfanglicheren Daten, die in der internationalen Forschung generiert werden, überprüft und die relevanten Datensätze in die Datenbank eingestellt werden.

3.10.4 Internationaler Zugang zu der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes

Es gibt weltweit keine umfassende Zusammenstellung von PCDD/F- und PCB-Quellenmustern. Im Rahmen dieses F&E-Projektes wurden wichtige Quellenmuster in die Datenbank eingestellt (siehe Anhang 5 und F&E-Bericht Kapitel 9). Gelingt es in einem weiteren Schritt die Daten weiter zu vervollständigen und die Nutzerfreundlichkeit der Kongenerenprofil-Anwendung zu verbessern, sollte untersucht werden, ob die POP-Dioxin-Datenbank als ein Beitrag Deutschlands in die Stockholm Konvention eingebracht werden könnte. Dies könnte im Rahmen des Artikel 12 „Technical Assistance“ für Entwicklungsländer interessant sein.

3.11 Einbringung von Ergebnissen des F&E-Projektes in den internationalen Prozess

Deutschland ist unter anderem durch dieses F&E-Projekt ein Vorreiter⁵⁵ im Hinblick auf die systematische Zusammenstellung und detaillierte Untersuchung der PCB- und PCDD/F-Exposition und -Kontamination von Nutztieren über die relevanten Quellen/Pfade einschließlich der Erarbeitung von Managementmaßnahmen geworden.

Einige der Ergebnisse, Erfahrungen und Informationen sind interessant für die Stockholm Konvention. Dazu zählen zum Beispiel die kritischen Gehalte im Boden und Futter für die extensive Haltung - die in Entwicklungsländern ausgeprägter ist - und die daraus resultierenden Belastungen in Nutztieren und deren Produkten (Fleisch, Ei und Milchprodukte). Das Thema der Belastung von Nutztieren und auch der Belastung von Böden und Futtermitteln wird (bisher) in der Stockholm Konvention zu wenig beachtet. Ein Grund dafür ist unter anderem, dass sich das globale POP-Monitoring vor allem auf die Matrices der „Effectiveness Evaluation“ - Luft und Humanmilch - konzentriert. Genau zwischen diesen beiden Matrices fehlen die „Bindeglieder“ Boden, Futter und Nutztiere für ein Verständnis der detaillierten Akkumulation von POPs und der Exposition des Menschen.

Es sollte überlegt werden, inwieweit Ergebnisse des Projekts in die Stockholm Konvention eingebracht werden sollten. Möglicherweise könnte auch ein Folgeprojekt oder verwandtes Projekt zu spezifischem in diesem Anhang benanntem Forschungsbedarf oder regulatorischem Handlungsbedarf auch als internationales Projekt bearbeitet werden.

Es gibt noch weitere Aspekte aus diesem Projekt, die von internationalem Interesse sind:

Erkenntnisse zu PCB aus offenen Anwendungen

Auch die Relevanz der offenen PCB-Anwendung wurde in der Stockholm Konvention bis vor etwa 3 Jahren nicht thematisiert, da im Stockholm Konventionstext (wie in der EU- und der deutschen Gesetzgebung) der Schwerpunkt der PCB-Regulierung auf geschlossenen Anwendungen lag, die als Hauptverursacher gegenwärtiger und potenzieller zukünftiger PCB-Einträge in die Umwelt angesehen wurden. Erst durch das PCB Elimination Network (PEN), in dem auch PCB-Experten aus der Schweiz und England mit Erfahrungen zu offenen Anwendungen vertreten sind, wird das Thema der offenen PCB-Anwendungen auch in diesem Gremium als wichtig erachtet und soll in die Konventionsarbeit eingebracht werden.

Erfahrungen zu Behördenarbeit

Das F&E-Projekt hat gezeigt, dass die Zusammenarbeit und der Informationsaustausch zwischen Umweltbehörden und Lebensmittelbehörden wichtig sind. Die Kooperation zwischen den

⁵⁵ Auch Institute in Holland (RIKILT) und der Schweiz (EMPA, ETH) arbeiten die letzten Jahre zu diesem Thema.

Behörden in Fachgesprächen oder bei der Entwicklung von Merkblättern zeigt, dass Kooperation und Kommunikation zu positiven Ergebnissen führen. Einen wesentlichen Stellenwert derartiger interdisziplinärer Projekte nimmt die Einbindung von Experten aus verschiedenen Bereichen des Lebensmittel- und Umweltschutzes sowie auch der Baubranche und weiterer technischer Bereiche ein. Diese fachlichen Herausforderungen bei einem derartigen auch politisch geprägten Projekt konnte/kann nur durch die aktive Kommunikation und Kooperation mit den Bundesbehörden wie BVL, BfR und den Ministerien BMUB und BMELV sowie Ländervertretern der verschiedenen Fachgebiete gemanagt werden.

Die Schwierigkeiten PCB in Deutschland zu managen, zeigen aber auch, dass die offenen Anwendungen von PBT-Stoffen und deren Folgen selbst in Industrieländern nicht unter Kontrolle sind. Die Liste für Forschungsbedarf und Handlungsbedarf in diesem Anhang zeigt, dass dies auch nicht so schnell der Fall sein wird, insbesondere wenn man z. B. reflektiert, was an Inventararbeit, Gesetzesarbeit einschließlich Grenzwertsetzung, Screening von Böden und Nutztieren, Etablierung von analytischen Verfahren, Capacity Building von Behörden und Bürgern noch zu tun ist/wäre. Auch diese Erfahrungen könnten, positiv aufgearbeitet, eine wichtige Information für Behörden in Deutschland und anderen Ländern bzw. für die Stockholm Konvention sein. Der Fall PCB kann auch für die Umsetzung von REACH und der Evaluierung, wann eine Chemikalie in einer Anwendung kontrollierbar ist, wertvolle Informationen liefern. Das Management von PCB zeigt hier, dass kritische Chemikalien in offenen Anwendungen praktisch nicht kontrollierbar sind und auch in geschlossenen Anwendungen schlecht kontrolliert werden können, wenn Recyclingkreisläufe mit betrachtet werden. Die Erstellung einer „Fallstudie PCB Deutschland“ könnte dies dokumentieren und als Lehrbeispiel dienen.

Internationale Forschungskooperation

Es könnte auch interessant sein, hier angeregten Forschungsbedarf in internationalen Forschungsprojekten zu bearbeiten. Bereits in der ersten Phase dieses F&E-Projekts wurde mit RIKILT (Niederlande) diskutiert, ob ein Kooperationsprojekt entwickelt werden könnte. Es wäre sinnvoll, Aktivitäten in den Ländern, die sich mit diesen Themen befassen (oder befassen sollten) zu bündeln oder zu koordinieren. Zumindest sollte sichergestellt sein, dass teure Studien nicht doppelt gemacht werden, wenn dieselben oder ähnliche Aspekte untersucht werden.

POP-Dioxin-Datenbank

Wie in 3.10.4 erwähnt, könnte die POP-Dioxin-Datenbank mit den Quellenmustern nach weiteren Verbesserungen ggf. in die Stockholm Konvention eingebracht werden. Hier sollte evaluiert werden, ob man ggf. in einem Forschungsprojekt die POP-Dioxin-Datenbank international gemeinsam weiter entwickeln könnte.

Nationaler Durchführungsplan für die Stockholm Konvention

Der Nationale Durchführungsplan für die Stockholm Konvention einschließlich des deutschen PCB- und Dioxininventars (Bundesrepublik Deutschland 2006; UBA 2008) vermittelt den Eindruck, dass die Arbeit zu PCB und PCDD/F mehr oder weniger abgeschlossen ist. Die Belastung der extensiv gehalten Nutztiere in Deutschland und die Themen, die in diesem Handlungsbedarf beschrieben werden, zeigen jedoch, dass es auch bei diesen „legacy POPs“ in Deutschland noch weitere Anstrengungen braucht. Es sollte geprüft werden, welche dieser Themen auch im nationalen Durchführungsplan mit aufgenommen werden sollten.

4 Literatur

- Agentur für Erneuerbare Energie (2014) Holzenergie in Deutschland Status Quo und Potenziale. Renew's Spezial. Sonderausgabe Februar 2014.
- Anezaki K, Nakano T (2014a) Concentration levels and congener profiles of polychlorinated biphenyls, pentachlorobenzene, and hexachlorobenzene in commercial pigments. Environ Sci Pollut Res Int. 21, 998-1009.
- Anezaki K, Kannan N, Nakano T. (2014b) Polychlorinated biphenyl contamination of paints containing polycyclic- and Naphthol AS-type pigments. Environ Sci Pollut Res Int. DOI 10.1007/s11356-014-2985-2986.
- Architektenkammer Nordrhein-Westfalen (2013) Stellungnahme der Architektenkammer Nordrhein-Westfalen (AKNW) zum Antrag „PCB-Belastung in öffentlichen Gebäuden wie Schulen, Kitas und Sporthallen“ – Drucksache 16/1257
http://www.aknw.de/fileadmin/user_upload/Stellungnahmen-Positionen/aknw_stellungnahme_pcb_belastung.pdf (abgerufen am 07.10.2014)
- Astebro A, Jansson B, Bergström U (2000) Emissions During Replacement of PCB Containing Sealants- a Case Study, Organohalogen Compounds 46,
<http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2000/00-21.pdf>
- Babut M, Miega C, Villeneuve B, Abarnou A, Duchemin J, Marchand P, Narbonne JF. (2009) Correlations between dioxin-like and indicators PCBs: potential consequences for environmental studies involving fish or sediment. Environmental Pollution. 157, 3451–3456.
- Basel and Stockholm Convention Regional Center China (2015) POPs in Articles and Phasing-Out Opportunities. <http://poppub.bcrc.cn/>
- Basler A (2009) Evaluierung des Forschungsbedarfs zur Ursachenaufklärung der Kontamination bestimmter Lebensmittel mit Dioxinen und PCB. Förderkennzeichen (UFOPLAN) 370963224.
- Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2003) Arbeitshilfe Kontrollierter Rückbau: Kontaminierte Bausubstanz Erkundung, Bewertung, Entsorgung.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2006) Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2011) Untersuchungen möglicher Boden- und Pflanzenbelastungen im Umfeld von Strommasten. Stand November 2011.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2012) Fa. Loacker Recycling GmbH; Ergebnisse der Messungen zu polybromierten Dibenz(o,p)dioxinen und -furanen (PBDD/F). Bericht vom 06.09.2012.
- Bayerisches Staatsministerium für Gesundheit, Ernährung und Verbraucherschutz (2002), PCB-Blutuntersuchung: Keine Gesundheitsgefahr für Schüler der Georg-Ledebour-Schule in Nürnberg. Bayernweite PCB-Umfrage: Keine weiteren Hinweise auf Überschreitung des Gefahrenwertes in Schulen und Kindergärten, Presseerklärung des Bayerischen Staatsministeriums für Gesundheit, Ernährung und Verbraucherschutz vom 26. September 2002, <http://www.gesundheitsamt.de/alle/umwelt/chemie/pcb/pm/02.htm>.
- BBodSchV (1999) Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999; BGBl I 1999: S.1554, Bonn.

- Behnisch PA, Hosoe K, Sakai S (2003) Brominated dioxin-like compounds: in vitro assessment in comparison to classical dioxin-like compounds and other polyaromatic compounds. *Environ Int.* 29, 861-877.
- Bendig P, Hägele F, Vetter W (2013) Widespread occurrence of polyhalogenated compounds in fat from kitchen hoods. *Anal Bioanal Chem.* 405(23), 7485-7496.
- BfR (2010) Aufnahme von Umweltkontaminanten über Lebensmittel, Bundesinstitut für Risikobewertung, 2010
http://www.bfr.bund.de/cm/350/aufnahme_von_umweltkontaminanten_ueber_lebensmittel.pdf, S.48
- BfR Bundesanstalt für Risikobewertung (2011) Dioxin- und PCB-Gehalte in Wild stellen keine Gesundheitsgefahr dar. Stellungnahme Nr. 048/2011 des BfR vom 16. Mai 2011.
10. BImSchV vom 26. Juli 1978, BGBl. I S. 1138, (*Beschränkung des Einsatzes von PCB auf geschlossene Anwendungen, wobei die Verwendung PCB-haltiger Hydrauliköle untertage erlaubt bleibt.*)
- Birnbaum LS, Staskal DF, Diliberto JJ (2003) Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs) *Environ Int.* 29, 855-860.
- BMELV (2009) Stuserhebung zu Dioxinen und PCB in Futter- und vom Tier stammenden Lebensmitteln. Schriftenreihe des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Reihe A: Angewandte Wissenschaft Heft 522. Verlagsgesellschaft W.E. Weinmann e.K.
- BMU (2012) Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen oder das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzstoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material. Entwurf Stand 31.10.2012.
- BMU (2013) Umweltschutz - Standbein der Lebensmittelsicherheit – Dioxin- und PCB-Einträge vermeiden. 5. aktualisierte Auflage, Januar 2013.
- Brack W, Kind T, Hollert H, Schrader S, Möder M (2003) Sequential fractionation procedure for the identification of potentially cytochrome P4501A-inducing compounds. *J Chromatogr A.* 986, 55-66.
- Bundesanstalt für Gewässerkunde (2014) Forschungs- und Entwicklungsprojekte der BfG der Ressortforschung des BMVI. Projektübersicht 2014.
- Bundesrepublik Deutschland (2006) National Implementation Plan Federal Republic of Germany. Berlin, 03 April 2006.
- Bussian B, Schmidt S, Utermann J (2013) Typische Gehalte von Dioxinen und dl-PCB in Böden. Vortrag Fachgespräch „Dioxine und PCB: Bessere Daten – Schnellere Aufklärung“ BMU, Bonn, 28. Oktober 2013.
- BUWAL, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald, Landschaft (2000) Praxishilfe PCB-Emissionen beim Korrosionsschutz.
- BUWAL (2002) Dioxin- und PAK-Emissionen der privaten Abfallverbrennung. UMWELT-MATERIALIEN NR. 172 Luft.
- BUWAL, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald, Landschaft (2003) Richtlinie PCB-haltige Fugendichtungsmassen,
<http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00579/index.html?lang=de>

- BVL (2012) Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2011. Bundesweiter Überwachungsplan 2011. Gemeinsamer Bericht des Bundes und der Länder.
- Chai Y1, Currie RJ, Davis JW, Wilken M, Martin GD, Fishman VN, Ghosh U (2012) Effectiveness of activated carbon and biochar in reducing the availability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in soils. *Environ Sci Technol.* 46, 1035-1043.
- Chang HJ, Wang S, Li HW, Lin KH, Chao CC, Lai YC (2010) Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran contents in fish and sediment near a pentachlorophenol contaminated site. (2010) *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 45, 923-931.
- Chemikalien-Verbotsverordnung (1993) Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung - ChemVerbotsV), Chemikalien-Verbotsverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 13. Juni 2003 (BGBl. I S. 867), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 40 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist.
- Chen SJ, Ma YJ, Wang J, Chen D, Luo XJ, Mai BX (2009) Brominated Flame Retardants in Children's Toys: Concentration, Composition, and Children's Exposure and Risk Assessment. *Environ Sci Tech* 43:4200- 4206.
- Csiszar SA (2012) Estimating Urban Scale Semi-Volatile Organic Compound Emissions and Fate Using a Coupled Multimedia and Atmospheric Transport Model. PhD Thesis. University of Toronto
- Csiszar SA, Daggupaty SM, Verkoeyen S, Giang A, Diamond ML (2013) SO-MUM: a coupled atmospheric transport and multimedia model used to predict intraurban-scale PCB and PBDE emissions and fate. *Environ Sci Technol.* 47, 436-445.
- CVUA Freiburg (2006) Statusbericht zu Dioxinen in Eiern, Stand 03. April 2006, Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg, http://www.cvua-freiburg.de/pdf/dioxine/dioxine_in_Eiern_cvuafr_030406.pdf.
- Dawidowsky N (1993) Herkunft und Vorkommen polyhalogener Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt: Untersuchungen von Automobilabgasen, Müll- und Humanproben. Dissertation, Universität Tübingen.
- Detzel A, Patyk A, Fehrenbach H, Franke 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.
- Deutscher Bundestag (2013) Kleine Anfrage der Abgeordneten Eva Bulling-Schröter, Caren Lay, Dr. Dietmar Bartsch, Herbert Behrens, Karin Binder, Heidrun Bluhm, Kerstin Kassner, Ralph Lenkert, Dr. Kirsten Tackmann, Harald Weinberg, Hubertus Zebel, Sabine Zimmermann (Zwickau) und der Fraktion DIE LINKE. Drucksache 18/178 18. Wahlperiode 13.12.2013
- Deutscher Bundestag (2014) Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Eva Bulling-Schröter, Caren Lay, Dr. Dietmar Bartsch, weiterer Abgeordneter und der Fraktion DIE LINKE (Drucksache 18/178). Drucksache 18/293, 18. Wahlperiode 15.01.2014.
- Diamond ML, Melymuk L, Csiszar SA, Robson M (2010) Estimation of PCB stocks, emissions, and urban fate: will our policies reduce concentrations and exposure? *Environ Sci Technol* 44, 2777-2783.

- Ebert J, Bahadir M (2003) Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress, *Environment International* 29, 711-716.
- Ericson Jogsten I, Hagberg J, Lindstöm G, van Bavel B (2010) Analysis of POPs in human samples reveal a contribution of brominated dioxin of up to 15% of the total dioxin TEQ, *Chemosphere* 78, 113-120
- Ertl H (2006) In vitro-Resorptionsverfügbarkeit von Bioziden und PCB aus Hausstaub bei Aufnahme über den Magen-Darm-Trakt bzw. durch die Haut, Dissertation, Universität Oldenburg, <http://oops.uni-oldenburg.de/18/1/ertinv06.pdf>
- EU-Richtlinie 96/59 1996, Richtlinie 96/59/EG DES RATES vom 16. September 1996 über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT).
- European Commission (2014) Final Report Summary - SYSTEQ (The development, validation and implementation of human systemic Toxic Equivalencies (TEQs) as biomarkers for dioxin-like compounds). Project reference: 226694. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1996L0059:20090807:DE:PDF>
- Europäische Kommission (2002) Richtlinie 2002/69/EG der Kommission vom 26. Juli 2002 zur Festlegung der Probenahme- und Untersuchungsverfahren für die amtliche Kontrolle von Dioxinen sowie zur Bestimmung von dioxinähnlichen PCB in Lebensmitteln.
- Europäische Kommission (2004) Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG vom 29. April 2004. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2004R0850:20070416:DE:PDF>
- Europäische Kommission (2013) Verordnung (EU) Nr. 1067/2013 Der Kommission vom 30. Oktober 2013 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Leber von an Land lebenden Tieren.
- Fiani E, Le Louër P, Auduberteau J-C, Bordebeure S, Autret E (2008) An assessment of POP releases from biomass combustion in French utility boilers. *Organohalogen Compounds*, 70, 70-73.
- Forster M (2006) Dioxin and dioxin-like compounds in chemical landfills of the Basel chemical industry. *Organohalogen Compd* 68, 886 – 889.
- Gasic B, Moeckel C, MacLeod M, Brunner J, Scheringer M, Jones KC Hungerbühler K (2009) Measuring and Modeling Short-Term Variability of PCBs in Air and Characterization of Urban Source Strength in Zurich, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (3), 769-776.
- Gesundheitsamt Bremen 2003, Fachgespräch PCB-Sanierungen. Konzepte –Erfahrung – Standards. Dokumentation der Veranstaltung im Gesundheitsamt Bremen, 20. Mai 2003 <http://www.gesundheitsamt.bremen.de/sixcms/media.php/13/PCB.pdf>.
- Götz R, Sokollek V, Weber R (2013). The Dioxin/POPs legacy of pesticide production in Hamburg: Part 2: Waste deposits and remediation of Georgswerder landfill. *Env Sci Pollut Res*. 20, 1925-1936.
- Goßler K, Höhle T (1991) Schlussbericht zum Forschungsvorhaben „Recherche über das Vorkommen von polychlorierten Biphenylen in Baumaterialien, T 2372, Landesgewerbeanstalt Bayern, Nürnberg, 1991.
- Grochowalski A (2009) Report for the 4th UNEP Dioxin Toolkit Expert Meeting, 1-3 December 2009, Geneva Switzerland.

- Grochowalski A (2010) Catalytic Dioxin Formation in Coal Power Plants and Fireplaces in Poland. Vortrag International Conference on Pure and Applied Chemistry, July 2010, Mauritius.
- Gude K (2008) Untersuchungen zur Minimierung von Risiken für die Lebensmittelsicherheit bei Nutzung dioxinbelasteter Grünlandflächen für die Rind- und Schaffleischproduktion; Dissertation, Tierärztliche Hochschule Hannover.
- Guo Z, Liu X, Krebs KA, Stinson RA, Nardin JA, Pope RH, Roache NF (2011) Laboratory Study of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Contamination and Mitigation in Buildings, Part 1. Emissions from Selected Primary Sources, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-11/156 October 2011, <http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/pcb/PCB-lab-studies-1.pdf>.
- Hagenmaier H, She J, Benz T, Dawidowsky N, Düsterhöft L, Lindig C (1992) Analysis of sewage sludge for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and diphenylethers. *Chemosphere* 25, 1457–1462.
- Hanari NKK, Miyake Y, Okazawa T, Kodavanti PRS, Aldous KM, Yamashita N (2006) Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-p-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures. *Environ Sci Tech* 40, 4400–4405.
- Harrad S, Hazrati S, Ibarra C (2006) Concentrations of Polychlorinated Biphenyls in Indoor Air and Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor Air and Dust in Birmingham, United Kingdom: Implications for Human Exposure, *Environ. Sci. Technol.* 40, 4633–4638.
- Heinemeyer G, Schumann M (2013) Ableitung von „Hintergrundwerten“ Aktuelle Diskussion der Kommission „Expositionsschätzung und – Standardisierung des BfR“ Vortrag Fachgespräch „Dioxine und PCB: Bessere Daten – Schnellere Aufklärung“ BMU, Bonn, 28. Oktober 2013.
- Herrick RF, Lefkowitz DJ, Weymouth GA, Soil Contamination from PCB-containing buildings, *Environ Health Perspect.* 115(2), 2007
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1817698/>
- Herrick RF (2010) PCBs in schools – Persistent chemicals persistent problems, *New Solutions* Vol. 20(1) 115–126, 2010
- Hoogenboom LA, Kan CA, Zeilmaker MJ, Van Eijkeren J, Traag WA. (2006) Carry-over of dioxins and PCBs from feed and soil to eggs at low contamination levels - influence of mycotoxin binders on the carry-over from feed to eggs. *Food Addit Contam.* 23, 518–527.
- Hoogenboom R (2013a) Animal feed contamination by dioxins, polychlorinated biphenyls (PCBs) and brominated flame retardants. *Animal feed contamination* Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition No. 215 ISBN 978 1 84569 725 9
- Hoogenboom R (2013b) Carry-over of PCBs to cows and chickens - knowns and unknowns. Vortrag UBA Fachgespräch „Belastung von Rindfleisch mit PCB aus extensiver Haltung“ 5. Februar 2013, BMU, Bonn.
- Hoogenboom LAP, Kotterman MJJ, Hoek-van Nieuwenhuizen M, Lee MK van, Leeuwen SPJ van (2013) Dioxins and PCBs in Chinese Mitten Cabs from Dutch rivers and lakes. 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 25–30 August 2013, Daegu, Korea.

- Hoogenboom RL, Ten van Dam G, van Bruggen M, Zeilmaker MJ, Jeurissen, Traag WA, van Leeuwen S (2014) Dioxines en PCB's in eieren van particuliere kippenhouders. RIKILT-rapport 2014.012 Wageningen November 2014.
- Hoogenboom R, Stark ML, Spolders M, Zeilmaker MJ, Traag WA, Ten Dam G, Schafft HA (2015) Accumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in livers of young sheep. *Chemosphere*. 122, 137-144.
- Hu D, Hornbuckle KC (2010) Inadvertent Polychlorinated Biphenyls in Commercial Paint Pigments. *Environ Sci Technol*. 4(8), 2822–2827.
- IARC (2013) IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, volume 107. Polychlorinated and polybrominated biphenyls. Lyon: International Agency for Research on Cancer (in press).
- Jamshidi A, Hunter S, Hazrati S, Harrad S (2007) Concentrations and chiral signatures of polychlorinated biphenyls in outdoor and indoor air and soil in a major U.K. conurbation. *Environ Sci Technol*. 2007 41, 2153-2158.
- Japanese Ministry of Economy, Trade and Industry (METI) (2013) Organic pigments with measured by-product PCB content above 50 ppm (in Japanese).
- Jartun M, Ottesen RT, Steinnes E, Volden T (2009) Painted surfaces – Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment. *Environmental Pollution* 157, 295–302.
- Johansson N (2009), EPA Schweden, Plenarvortrag, 3rd Network Conference on Persistent Organic Pollutants, Birmingham 22. -23. April 2009, <http://www.birmingham.ac.uk/Documents/colleges/gees/Miscellaneous/POPsConference3Johansson.pdf>.
- Jud M (2014) Persönliche Kommunikation mit Weber R (02.01.2014).
- Kajiwara, N., Noma, Y. and Takigami, H. (2008). Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight. *Environmental Science Technology* 42, 4404–4409
- Kajiwara N, Desborough J, Harrad S, Takigami H (2013) Photolysis of brominated flame retardants in textiles exposed to natural sunlight. *Environ Sci Processes Impacts* 15, 653-660.
- Karl U, Haase M, Van der Kamp J (2010) Nationaler Durchführungsplan unter dem Stockholmer Abkommen zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs) – Aktualisierung 2010. FuE-Vorhaben 360 01053, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau-Roßlau, November 2010.
- Ketterer S, J Michel, W Holzwarth (1993) Verhalten von polychlorierten Biphenylen (PCB) in der wasserungesättigten und wassergesättigten Bodenzone eines kontaminierten Standorts. *Ecoinforma* 2, 237-249.
- Kijlstra A, Traag WA, Hoogenboom LA. (2007) Effect of flock size on dioxin levels in eggs from chickens kept outside. *Poult Sci*. 2007 86(9):2042-2048.
- Knechtenhofer L (2009), Schweiz, Ein Fünftel der Bäder ist mit PCB belastet, *Kommunalmagazin, Bauen und Bauten*, Nr. 2 2009, www.friedlipartner.ch/file/download/456/0902_KM_PCB.pdf.
- Kocher B, Brose S, Siebertz I (2008) Schadstoffgehalte von Bankettmaterial. Bundesweite Datenauswertung. *Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen. Verkehrstechnik Heft V 167*.

- Kohler M, Tremp J, Zennegg M, Seiler C, Minder-Kohler S, Beck M, Lienemann P, Wegmann M, Schmid p (2005) Joint Sealants: An Overlooked Diffuse Source of Polychlorinated Biphenyls in Buildings, Environ. Sci. Technol. 39, 1967-1973
- Kotz A, Malisch R et al. (2012) Analytical Criteria for use of MS/MS as confirmatory method for determination of PCDD/Fs and DL-PCBs in Feed and Food. Organohalogen Compounds 74, 156-159.
- Kuch B, Schneider C, Metzger JW, Weber R (2005) Hexabromobenzene and Pentabromophenol in German sewage sludge – Indication of significant commercial use. Organohalogen Compd. 67, 434-437.
- Lahrssen-Wiederholt, M., Lange, N., Heinemeyer, G. (2012): Die Geburtsurkunde der Probe – Unerlässliche Informationen zur Bewertung von Daten. DLR Okt 12: 502-506.
- Lake IR, Foxall CD, Fernandes A, Lewis M, White O, Mortimer D, Dowding A, Rose M (2014) The effects of river flooding on dioxin and PCBs in beef. Sci Total Environ. 491-492, 184-191.
- LALLF (Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei) Mecklenburg-Vorpommern (2013) Dorschleberuntersuchungen LALLF – Prüfung Verkehrsverbot für Dorschleber aus der Ostsee. Ergänzende Informationen vom 06.02.2013.
- Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (2010) PCB und Dioxine in Rindern aus Hessen 2008 / 2009. Stand: Januar 2010.
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (2002) Toxikologische Bewertung Polychlorierter Biphenyle (PCB) bei inhalativer Aufnahme, Materialien Nr. 62, <http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/materialien/mat62/mat62.pdf>.
- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2010) Grünlandbewirtschaftung von Überschwemmungsflächen im Bereich der Elbtalniederung der Bundesländer Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Sachsen-Anhalt, Schleswig-Holstein. Oldenburg, Stand: Februar 2010.
- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2011) Bewirtschaftung von schadstoffbelasteten Standorten in Niedersachsen. Information: Spezialberatung schadstoffbelastete Flächen Oldenburg, August 2011.
- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2013) PCB und Dioxine in Eiern – Haltungsempfehlungen für Legehennenhalter Merkblatt und Anhänge 1 und 2, Stand: Januar 2013.
- Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2014) PCB und Dioxine in Rindfleisch – Haltungsempfehlungen für Rinderhalter. Stand 22.01.2014
- LANUV Nordrhein-Westfalen (2011) Dioxine und dl-PCB in Fleisch von Rindern aus extensiver Haltung und in Böden der Weideflächen im Rahmen des Bundesweiten Überwachungsplans BÜp 2011 (1.9). 12.07.2012
- LANUV Nordrhein-Westfalen (2012a) Dioxine/Furane (PCDD/F) und polychlorierte Biphenyle (PCB) in Wilddaalen aus nordrhein-westfälischen Gewässern. http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/verzehrsempfehlungen/Datenauszug_Aale.pdf.
- LANUV Nordrhein-Westfalen (2012b) Umweltmedizinische Bewertung von Dioxinen/Furanen (PCDD/F) und polychlorierten Biphenylen (PCB) in Aalen aus verschiedenen Gewässern Nordrhein-Westfalens. <http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/verzehrsempfehlungen/Umweltmedizinische%20Bewertung%20von%20Dioxinen%20in%20Aalen.pdf>

- LANUV Nordrhein-Westfalen (2012c) Verzehrempfehlung Aale.
<http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/warnungen/verzehr.htm>.
- LANUV Nordrhein-Westfalen (2012d) Handlungsempfehlungen zur Minimierung der Dioxin- und PCB-Anreicherung in der Lebensmittelkette.
- Lauby-Secretan B, Loomis D, Grosse Y, El Ghissassi F, Bouvard V, Benbrahim-Tallaa L, Guha L, Baan R, Mattock H, Straif K (2013) Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. *Lancet Oncol.* 14(4), 287-278. doi: 10.1016/S1470-2045(13)70104-9
- Launhardt T (2002) Umweltrelevante Einflüsse bei der thermischen Nutzung fester Biomasse in Kleinanlagen. Dissertation, Technischen Universität München.
- Lehmann GM, Christensen K, Maddaloni M, Phillips LJ (2015) Evaluating Health Risks from Inhaled Polychlorinated Biphenyls: Research Needs from Addressing Uncertainty, *Environ Health Perspect* 123, 109-113
- LGASH (2004) PCB in öffentlichen Gebäuden, Bericht über das landesweite Untersuchungsprogramm zum Vorkommen der Schadstoffe polychlorierte Biphenyle (PCB) in öffentlichen Gebäuden in Schleswig-Holstein, Landesamt für Gesundheit und Arbeitssicherheit des Landes Schleswig-Holstein (LGASH), http://www.schleswig-holstein.de/LASD/DE/Gesundheitsschutz/MSGFGesundheitsschutz/Schadstoffbelastung/oeffentlGebaueudePCB__blob=publicationFile.pdf.
- Liberti L (2014) Dioxin and PCB contamination around a heavy industrial area: A case history. *International Journal of Innovation and Scientific Research*, 9, 175-189.
- Lovett AA, Foxall CD, Ball DJ, Creaser CS (1998) The Panteg monitoring project: comparing PCB and dioxin concentrations in the vicinity of industrial facilities. *Journal of Hazardous Materials* 61, 175–185.
- Malisch R, Schmid P, Frommberger R, First P (1996) Results of a quality control study of different analytical methods for determination of PCDD/PCDF in egg samples. *Chemosphere* 32, 31-44
- Malisch R, Kotz A, Hädrich J, Wahl K (2013) Anforderung an Analyseverfahren: Harmonisierung im Bereich von Lebensmittel und Futtermittel. Vortrag Fachgespräch „Dioxine und PCB: Bessere Daten – Schnellere Aufklärung“ BMU, Bonn, 28. Oktober 2013.
- Matsuda M, Okimoto M, Takechi Y, Nakamura M, Handa H, Kawano M, Nose K, Ebihara K, Morita M (2010) Estimation of PBDD/DF Toxicity Equivalency Factors from Ah receptor binding affinity and clearance rate in rat. 5th Int. Symposium on Brominated Flame Retardants, 7-9 April Kyoto, Japan.
- Mayer A (2012) Altlast & Gift im Grundwasser Köndringen: Die FRAKO-Sünden der Vergangenheit, <http://www.mitwelt.org/altlast-grundwasser-koendringen-frako.html>.
- Meyer HW, Frederiksen M, Göen T, Ebbehoj NE, Gunnarsen L, Brauer C, Kolarik B, Müller J, Jacobsen P (2013), Plasma polychlorinated biphenyls in residents of 91 PCB-contaminated and 108 non-contaminated dwellings—An exposure study, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 216, 755– 762.
- Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries Japan (MAFF) (2002) Results from the survey on the dioxins in pesticides. Department of Production, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries (MAFF) of Japan.

- Mortimer D, Acheampong R, Fernandes A, Rose M (2013) Consumer Exposure to chlorinated and brominated dioxins and biphenyls and polybrominated diphenyl ethers: new UK total diet study. *Organohalogen Compounds* 75, 1138-1141.
- Norwegisches Ministerium für Klima und Umwelt (2006) Working together towards a non-toxic environment and a safer future, Report No. 14 (2006-2007) to the Shorting, Norway's chemicals policy,
http://www.regjeringen.no/pages/2039888/PDFS/STM200620070014000EN_PDFS.pdf.
- Olsman H, Engwall M, Kammann U, Klempt M, Otte J, Bavel Bv, Hollert H (2007) Relative differences in aryl hydrocarbon receptor-mediated response for 18 polybrominated and mixed halogenated dibenzo-p-dioxins and -furans in cell lines from four different species. *Environ Toxicol Chem.* 26, 2448-2454.
- Otto W, Schönberger H, Burger D, Weber R (2006) Case study on remediation of a German city contaminated by a chloralkali plant and PCP production. *Organohalogen Compd.* 68, 880-885.
- PCB/PCT-Abfallverordnung (2000) PCBAfallV, Verordnung über die Entsorgung polychlorierter Biphenyle, polychlorierter Terphenyle und halogenerter Monomethyldiphenylmethane PCB/PCT-Abfallverordnung vom 26. Juni 2000 (BGBl. I S. 932), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 21 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist,
<http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/pcbafallv/gesamt.pdf>
- PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung (1989) Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid, Bundesgesetzblatt Nr. 38 28.07.1989, 1993 in die Chemikalienverbotsverordnung übergeführt
[http://www.bgbl.de/Xaver/text.xav?bk=Bundesanzeiger_BGBI&start=%2F%2F*\[%40attr_id%3D%27bgbl189s1482.pdf%27\]&wc=1&skin=WC#_Bundesanzeiger_BGBI_%2F%2F*\[%40attr_id%3D%27bgbl189s1482.pdf%27\]_1380118520763](http://www.bgbl.de/Xaver/text.xav?bk=Bundesanzeiger_BGBI&start=%2F%2F*[%40attr_id%3D%27bgbl189s1482.pdf%27]&wc=1&skin=WC#_Bundesanzeiger_BGBI_%2F%2F*[%40attr_id%3D%27bgbl189s1482.pdf%27]_1380118520763).
- PCB-Richtlinie ARGEBAU (1994), Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCB-Richtlinie) – Fassung September 1994 ; Projektgruppe „Schadstoffe“ der Fachkommission Baunormung der Arbeitsgemeinschaft der für das Bau-, Wohnungs- und Siedlungswesen zuständigen Minister der Länder (ARGEBAU) 1994
http://www.bgbau-medien.de/html/bau/pcb_rl.pdf.
- Priha E, Hellman S, Sorvari J (2005) PCB contamination from polysulfide sealants in residential areas – exposure and risk assessment, *Chemosphere* 59, 537-543
- Prognos (2011a) Schwachstellen in der Behördenstruktur und -organisation der Arbeitsschutz-, Gesundheits-, und Umweltverwaltung im Fall ENVIO/Dortmunder Hafen.
- Prognos (2011b) Der Fall ENVIO/Dortmunder Hafen – Klärung weiterer Fragestellungen mit immissionsschutzrechtlichem Hintergrund. Abschlussbericht.
- Ren M, Peng P, Cai Y, Chen D, Zhou L, Chen P, Hu J (2011) PBDD/F impurities in some commercial deca-BDE. *Environ Pollut* 159, 1375-1380.
- Reth M, Kypke K, Schächtele J, Oehme M (2005) Chlorinated paraffins in human milk from Germany analyzed by HRGC-EL-MS/MS. *Organohalogen Compounds* 67, 1671-1673.
- Samara F, Gullett BK, Harrison RO, Chu A, Clark GC (2009) Determination of relative assay response factors for toxic chlorinated and brominated dioxins/furans using an enzyme immunoassay (EIA) and a chemically-activated luciferase gene expression cell bioassay (CALUX). *Environ Int.* 35, 588-593.

- Samsonek J, Puype F (2013) Occurrence of brominated flame retardants in black thermo cups and selected kitchen utensils purchased on the European market. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment.* 30, 1976-1986.
- Scheringer M, Stempel S, Hukari S, Ng CA, Blepp M, Hungerbuehler K (2012) How many persistent organic pollutants should we expect? *Atmospheric Pollution Research* 3, 383-391.
- Schröter-Kermani C, Rappolder M, Neugebauer F, Pöpke O (2011) PCDD, PCDF, and dl-PCB in terrestrial ecosystems: are there correlations of levels or patterns in soil and roe deer liver. *Organohalogen Compounds* 73, 1325-1328.
- Schukraft P (2014) Amt für Vermögen und Bau Baden-Württemberg, Gespräch mit den Autoren dieser Studie am 1.4.2014
- 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, 72-78.
- Schulze T, Ulrich M, Maier D, Maier M, Terytze K, Braunbeck T, Hollert H (2014) Evaluation of the hazard potentials of river suspended particulate matter and floodplain soils in the Rhine basin using chemical analysis and in vitro bioassays. *Environ Sci Pollut Res.* DOI 10.1007/s11356-014-3707-9.
- Schweizer Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (2014a) Dioxine und PCB in Rindfleisch aus naturnaher Produktion.
- Schweizer Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (2014b) PCB-Rückstände in Rindfleisch: Bericht zu den Folgeuntersuchungen.
- Shaw SD, Blum A, Weber R, Kannan K, Rich D, Lucas D, Koshland CP, Dobraca D, Hanson S, Birnbaum LS. (2010) Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks? *Reviews on Environmental Health* 25(4) 261-305.
- Shaw SD, Berger ML, Harris JH, Yun SH, Wu Q, Liao C, Blum A, Stefani A, Kannan K, Sindiku O, (2013) Persistent organic pollutants including polychlorinated and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in firefighters from Northern California. *Chemosphere* 91, 1386-1394.
- Sindik O, Tysklind M, Osibanjo O, Babayemi JO, Schlummer M, Weber R, Lundstedt S (2013) Polybrominated dioxins and furans (PBDD/PBDF) in e-waste plastic in Nigeria. Vortrag, 33rd Int. Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 25-30 August 2013, Daegu, Korea.
- Sindik O, Babayemi JO, Tysklind M, Osibanjo O, Weber R, Schlummer M, Lundstedt S (2015) Polybrominated Dioxins and Furans (PBDD/Fs) in e-waste plastics in Nigeria. *Env Sci Pollut Res* (submitted).
- Stadt Hannover (2013) Altlastenprogramm der Landeshauptstadt Hannover 2012 – 2016 - Sachstand –, Anlage 1 zur Drucksache Nr. /2013, [https://e-government.hannover-stadt.de/lhsSIMwebdd.nsf/1C8F33C27C118122C1257B470043B86A/\\$FILE/0978-2013_Anlage1.pdf](https://e-government.hannover-stadt.de/lhsSIMwebdd.nsf/1C8F33C27C118122C1257B470043B86A/$FILE/0978-2013_Anlage1.pdf).
- Städte- und Gemeindebund Nordrhein-Westfalen (2013) PCB in öffentlichen Gebäuden, StGB NRW-Mitteilung 628/2013 vom 03.07.2013.

- Stockholm Convention (2001) Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-management/stockholm-konvention>.
- Stockholm Convention (2012) Guidance for the Inventory of commercial Pentabromodiphenyl ether (c-PentaBDE), commercial Octabromodiphenyl ether (c-OctaBDE) and Hexabromobiphenyls (HBB) under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants; Draft.
- Stempel S, Scheringer M, Ng CA, Hungerbühler K (2012) Screening for PBT Chemicals among the “Existing” and “New” Chemicals of the EU. *Environmental Science & Technology* 46, 5680-5687.
- Sundahl M, Sikander E, Ek-Olausson B, Hjorthage A, Rosell L, Tornevall M (1999) Determinations of PCB within a project to develop cleanup methods for PCB-containing elastic sealant used in outdoor joints between concrete blocks in buildings. *J. Environ. Monit.*, 1999, 1, 383–387.
- Suominen K, Marttinen S (2013) Organic pollutants in biogas plant digestates – environmental burden and risk to food safety. 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 25-30 August 2013, Daegu, Korea.
- Suominen K, Verta M, Marttinen S (2014) Hazardous organic compounds in biogas plant end products–soil burden and risk to food safety. *Sci. Total Environ.* 491-492, 192-199.
- Suzuki G, Someya M, Takahashi S, Tanabe S, Sakai S, Takigami H (2010) Dioxin-like activity in Japanese indoor dusts evaluated by means of in vitro bioassay and instrumental analysis: brominated dibenzofurans are an important contributor. *Environ Sci Technol* 44(21):8330-8336
- Takasuga T, Nakano T, Shibata Y (2012a) Unintentional POPs (PCBs, PCBz, PCNs) contamination in articles containing chlorinated paraffins and related impacted chlorinated paraffin products, *Organohalogen Compounds* 74, 1437-1440.
- Takasuga T, Nakano T, Shibata Y (2012b) Unintentional POPs (PCBs, PCBz, PCNs) contamination in articles containing chlorinated paraffins and related impacted chlorinated paraffin products. Vortrag, Dioxin 2012, 26-31. August, Cairns/Australien.
- TRGS 557, Technische Regeln für Gefahrstoffe 557, Dioxine
<http://www.baua.de/cae/servlet/contentblob/665806/publicationFile/47892/TRGS-557.pdf>.
- TRGS524, Technische Regeln für Gefahrstoffe 524, Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen.
- Tue NM, Suzuki G, Takahashi S, Kannan K, Takigami H, Tanabe S (2013) Dioxin-related compounds in house dust from New York State: Occurrence, in vitro toxic evaluation and implications for indoor exposure. *Environ Pollut.* 181, 75-80.
- UBA (2005) Stark erhöhte Hexachlorcyclohexan (HCH)-Werte in Fischen aus Mulde und Elbe. August 2005.
- UBA (2006) Mulde-Fische weiter mit Hexachlorcyclohexan (HCH) belastet. Oktober 2006
- UBA (2008) Nationaler Durchführungsplan unter dem Stockholmer Abkommen zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs). UBA Text 01-08 ISSN 1862-4804.
- UBA (2013a) Nationale Trendtabelle für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen (POP) 1990-2011. URL <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/emissionen-von-luftschadstoffen>.

- UBA (2013b) Und sie erwärmt sich doch. Was steckt hinter der Debatte um den Klimawandel? April 2013.
- UFZ (2003) Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002 Endbericht des Ad-hoc Projekts. BMBF-Förderkennzeichen PTJ 0330492.
- Umlauf G, Christoph EH, Savolainen R, Skejo H, Clemens J, Goldbach H, Scherer H, Lanzini L (2004) PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs in Soil after 42 Years of Bio Waste Application. *Organohalogen Compounds* 66, 1340-1345.
- UNEP (2013) Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs. <http://toolkit.pops.int/>.
- Ungemach LC (2013) Die Dioxinbelastung von Schlachtrindern aus einer Färsenvornutzung auf exponiertem Grünland nach einer Ausmast mit unbelastetem Futter. Dissertation, Tierärztliche Hochschule Hannover.
- US EPA (1995) Innovative Technology Verification Report. Clor-N-Soil PCB Test Kit Dexsil Corp. EPA/600-R-95/518.
- US EPA (2005) PCB site revitalization guidance under the Toxic Substance Control Act (TSCA), United States Environmental Protection Agency <http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/pcbs/pubs/pcb-guid3-06.pdf>.
- Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Rose M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE (2006) The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Review, Toxicol. Sci.* 93 (2): 223-241
- Van den Berg M, Denison MS, Birnbaum LS, DeVito MJ, Fiedler H, Falandysz J, Rose M, Schrenk D, Safe S, Tohyama C, Tritscher A, Tysklind M, Peterson RE (2013) Review Polybrominated Dibenzop-Dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls: Inclusion in the Toxicity Equivalency Factor Concept for Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* 133, 197-208.
- Van Duursen MBM, Van Ede KI, Andersson PL, Machala M, Poellinger L, Schrenk D, Vondráček J, Van Den Berg M (2013) EU-SYSTEQ: AhR-mediated toxicity of PCB126 is over-estimated. 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 25-30 August 2013,
- Vatter J (1996) Umweltbelastung mit polychlorierten Dibenzop-dioxinen und mit polychlorierten Dibenzofuranen und verwandten Verbindungen – Emissionsmessungen an Feuerungsanlagen. Dissertation, Universität Tübingen.
- Venkatesan AK, Halden RU (2014). Contribution of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) to the toxic equivalency of dioxin-like compounds in archived biosolids from the U.S. EPA's 2001 national sewage sludge survey. *Environ Sci Technol.* 48, 10843-10843.
- von Waldow H, MacLeod M, Jones K, Scherlinger M, Hungerbühler K (2010) Remoteness from emission sources explains the fractionation pattern of polychlorinated biphenyls in the northern hemisphere. *Environ Sci Technol.* 44, 6183-6188.

- Vossler C (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz) (2013a) Schreiben an BMU (23.08.2013) zum 1. Fachgespräch „Eintragungspfade von PCB in Rindfleisch“ im Rahmen eines vom UBA an POPs Environmental Consulting (Dr. Roland Weber) vergebenen Forschungsvorhabens; hier: Anregung von Forschungsbedarf und weiteren Themen.
- Vossler C (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Verbraucherschutz und Landesentwicklung) (2013b), persönliche Kommunikation mit R. Weber 21.10.2013.
- Wania F, Mackay D (1996) Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol.* 30, 390A-396A.
- Watanabe I, Tatsukawa R (1987) Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 953-959.
- Weber R, Sakurai T, Ueno S, Nishino J (2002) Correlation of PCDD/F and CO values in MSW Incinerator – indication of memory effects in the high temperature/cooling section. *Chemosphere* 49, 127-134.
- Weber R, Kuch B (2003) Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International* 29, 699-710.
- Weber R, Watson A (2010) Report for Stockholm Convention POP Reviewing Committee. Debromination of brominated flame retardants. 6th POP Reviewing Committee meeting Geneva 11-15. October 2010 (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/20).
- Weber R, Varbelow G (2013) The Dioxin/POPs legacy of pesticide production in Hamburg: Part 1 Securing of the production area. *Env Sci Pollut Res.* 20, 1918-1924.
- WHO (World Health Organization) (1998) Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ Health Criteria* 1998; 205.
- WHO (World Health Organization) (2003) Concise International Chemical Assessment Document 55, Polychlorinated Biphenyls: Human Health Aspects, World Health Organization 2003, 1. Executive Summary
<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad55.htm#1.0>
- Wingfors H., Seldén A.I., Nilsson C., Haglund P., Identification of markers for PCB exposure in plasma from Swedish construction workers removing old elastic sealants, *Ann. Occup. Hyg.* 50(1), 2006 <http://annhyg.oxfordjournals.org/content/50/1/65.full.pdf>
- Wolf M (2005) Der Flugzeugabsturz in Remscheid 8. Dezember 1988. Jahresarbeit, November 2005
- Wölz J, Engwall M, Maletz S, Olsmann H, van Bavel B, Kammann U, Klempt M, Weber R, Braunbeck T, Hollert H (2008) Changes in toxicity and dioxin-like activity of suspended particulate matter during flood events at the rivers Neckar and Rhine. *Environ Sci Pollut Res.* 15, 536-553.
- Yu X, Zennegg M, Engwall M, Rotander A, Larsson M, Wong MH, Weber R (2008) E-waste recycling heavily contaminates a Chinese city with chlorinated, brominated and mixed-halogenated dioxins. *Organohalogen Compounds* 70, 813-817.
<http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2008/08-367.pdf>
- Zennegg M, Schmid P, Tremp J (2010) PCB fish contamination in Swiss rivers – tracing of point sources. *Organohalogen Compounds* 72, 362-365.

Zennegg M, Munoz M, Schmid P, Gerecke AC. (2013) Temporal trends of persistent organic pollutants in digested sewage sludge (1993-2012). *Environ Int.* 60, 202-208.

Zennegg M, Schmid P, Kuchen A, Beer M, Tamborini L, Beckmann M, Arpagaus S, Caduff A, Lanfranchi M (2014) High PCB contamination detected in cattle from extensive farming in Switzerland. Abstract 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 31. August to 5. September 2014, Madrid, Spain

Zhu Y, Mapuskar KA, Marek RF, Xu W, Lehmler HJ, Robertson LW, Hornbuckle KC, Spitz DR, Aykin-Burns N (2013) A new player in environmentally induced oxidative stress: polychlorinated biphenyl congener, 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB11), *Toxicol Sci.* 136(1), 39-50.

Zöltzer D (1999) Sanierung einer PCB-belasteten Schule, Forschungs- und Materialprüfungsanstalt Baden-Württemberg, Stuttgart. <http://129.69.59.201/bibliothek/festschr/zoeltzer.pdf>.

Umweltforschungsplan
des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Stoffliche Sicherheit

Forschungskennzahl (UFOPLAN) 3712 65 407 1

**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**

Anhang 3:

**Fallauswertungen von Dioxin- und PCB-Belastungen in Eiern aus
Freilaufhaltungen**

von

Dr. Roland Weber

Christine Herold

POPs Environmental Consulting, Lindenfirststraße 23, 73527 Schwäbisch Gmünd

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

02/2015

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	4
Abkürzungen	5
1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	6
1.1 Aufgabenstellung	6
1.2 Probenahmen und Wahl des WHO-TEF-Standards für die Auswertung.....	6
1.3 PCB- und PCDD/F-Expositionspfade für das Huhn/Ei	6
1.4 PCB- und PCDD/F-Gesamtaufnahmebetrachtung und Kongenerenprofiluntersuchung	7
1.5 Qualität der Analytik.....	8
1.5.1 Geforderte QA/QS Kriterien.....	8
1.5.2 Laborblindwertproblematik bei PCB.....	8
2 Betrieb 1	9
2.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier und Qualität der Messungen	9
2.2 PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade.....	10
2.3 Carry-Over Betrachtungen und Gesamtexpositionsabschätzung	11
2.4 PCB- und PCDD/F-Kongenerenprofile	11
3 Betrieb 2.....	16
3.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier/Hofmilch und Qualität der Messungen.....	16
3.2 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade	16
3.3 Carry-Over Betrachtungen und Gesamtexpositionsabschätzung	17
3.4 dl-PCB- und PCDD/F-Kongenerenprofile	17
4 Betrieb 3.....	20
4.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Futtermittel und Qualität der Messungen	20
5 Betrieb 4.....	22
5.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier und Qualität der Messungen	22
5.2 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade	22
6 Literatur	23

Abbildungsverzeichnis

Abbildung A3 - 1: PCB- und PCDD/F-Expositionspfade und Quellen für das Lebensmittel Huhn/Ei (eigene Darstellung)	7
Abbildung A3 - 2: Zeitlicher Verlauf der dl-PCB-Eierbelastungen in Betrieb 1 (eigene Darstellung)	10
Abbildung A3 - 3: PCDD/F-Kongenerenprofile von drei Eiern im Vergleich mit Boden von Betrieb 1 (eigene Darstellung).....	12
Abbildung A3 - 4: PCDD und PCDF Kongenerenprofil von Böden und Eiern der Betriebe 1 und 2 im Vergleich zu Pentachlorphenol (PCP) (Eigene Darstellung).....	13
Abbildung A3 - 5: Indikator PCB in Eiern und Boden aus Betrieb 1 (eigene Darstellung)	13
Abbildung A3 - 6: dl-PCB Kongenerenprofile von Eierproben (Betrieb 1) im Vergleich zu Boden (eigene Darstellung)	14
Abbildung A3 - 7: dl-PCB Kongenerenprofile der Proben aus Betrieb 1 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen (Eigene Darstellung)	15
Abbildung A3 - 8: dl-PCB Kongenerenprofile von Eierproben aus Betrieb 2 im Vergleich zu Boden, Einstreu und Styropor (eigene Darstellung).....	18
Abbildung A3 - 9: dl-PCB Kongenerenprofile der Proben aus Betrieb 2 im Vergleich zu technischen PCB-Mischungen (eigene Darstellung).....	19
Abbildung A3 - 10: dl-PCB Kongenerenprofile der Futtermittelproben aus Betrieb 3 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen (eigene Darstellung).....	21
Abbildung A3 - 11: dl-PCB Kongenerenprofile der Eierproben aus Betrieb 4 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen (Takasuga et al. 2006).....	23

Abkürzungen

Abk.	Ausgeschriebene Bezeichnung der Abkürzung
COR	Carry-Over Raten
dl-PCB	Dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle
EPS	Expandiertes Polystyrol
HBCDD	Hexabromcyclododecan
HpCDD	Heptachlordibenzo-p-dioxin
HpCDF	Heptachlordibenzofuran
HpCB	Heptachlorbiphenyl
HxCB	Hexachlobiphenyl
HxCDD	Hexachlordibenzo-p-dioxin
HxCDF	Hexachlordibenzofuran
kg	Kilogramm
ng	Nanogramm
OCDD	Oktachlordibenzo-p-dioxin
OCDF	Oktachlordibenzofuran
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCP	Pentachlorphenol
PeCDD	Pentachlordibenzo-p-dioxin
PeCDF	Pentachlordibenzofuran
pg	Picogramm
TCDD	Tetrachlordibenzo-p-dioxin
TCDF	Tetrachlordibenzofuran
TEF	Toxizitätsäquivalentfaktor
TEQ	Toxizitätsequivalent
TM	Trockenmasse
WHO	Weltgesundheitsorganisation
XPS	Extrudiertes Polystyrol

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des F&E-Projekts wurden Daten von vier Legebetrieben zur Verfügung gestellt, um die gemessenen PCB- und PCDD/F-Daten zu interpretieren und Quellen zu diskutieren. In drei der Betriebe mit Freilaufhaltung waren Überschreitungen des EU-Höchstgehaltes für WHO-PCDD/F-PCB-TEQ in den Eiern festgestellt worden.

In diesem Dokument werden die vom UBA bereitgestellten PCB- und PCDD/F-Daten aufgearbeitet und interpretiert. In den Betrieben, in denen Eier über dem Höchstgehalt lagen und in denen mögliche Quellen beprobt wurden, wird die Expositionsrelevanz dieser Quellen anhand der jeweiligen PCDD/F- und PCB-Gehalte, der möglichen Aufnahmemengen und der Gehalte in den Eiern diskutiert.

Auch werden PCB- und PCDD/F-Kongenerenmuster von Eiern mit möglichen Quellen wie Boden oder anderem pickbaren Material verglichen. Des Weiteren werden die Kongenerenprofile der potenziellen Quellen mit den Kongenerenprofilen von technischen PCB-Mischungen und mit bekannten PCDD/F-Quellen verglichen.

1.2 Probenahmen und Wahl des WHO-TEF-Standards für die Auswertung

Eier werden als Mischproben genommen (meist 20 Stück; seltener 10 Stück) und im Labor als Poolprobe analysiert.

Je nach Betrieb werden potenzielle Expositionsquellen beprobt (Futtermittel, Boden, Einstreu, Picksteine oder andere potenzielle Punktquellen).

Für die Datenauswertung wurden die WHO-TEF Werte von 2005 berücksichtigt.

Die PCB- und PCDD/F-Gehalte der Lebensmittel wurden mit den Höchstgehalten der Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 (Europäische Kommission 2011) verglichen.

Die PCB- und PCDD/F-Gehalte von Futtermitteln wurden mit der Verordnung (EU) Nr. 277/2012 der Europäischen Kommission (2012) verglichen.

1.3 PCB- und PCDD/F-Expositionspfade für das Huhn/Ei

Die PCB/PCDD/F Expositionspfade von Huhn/Ei sind Futter, Boden, Einstreu und für die PCB zusätzlich noch spezifische Punktquellen. Dabei gibt es für die einzelnen Expositionspfade jeweils eine Reihe von Kontaminationsquellen (Abbildung A3 - 1; F&E-Bericht Kapitel 5.4.4).

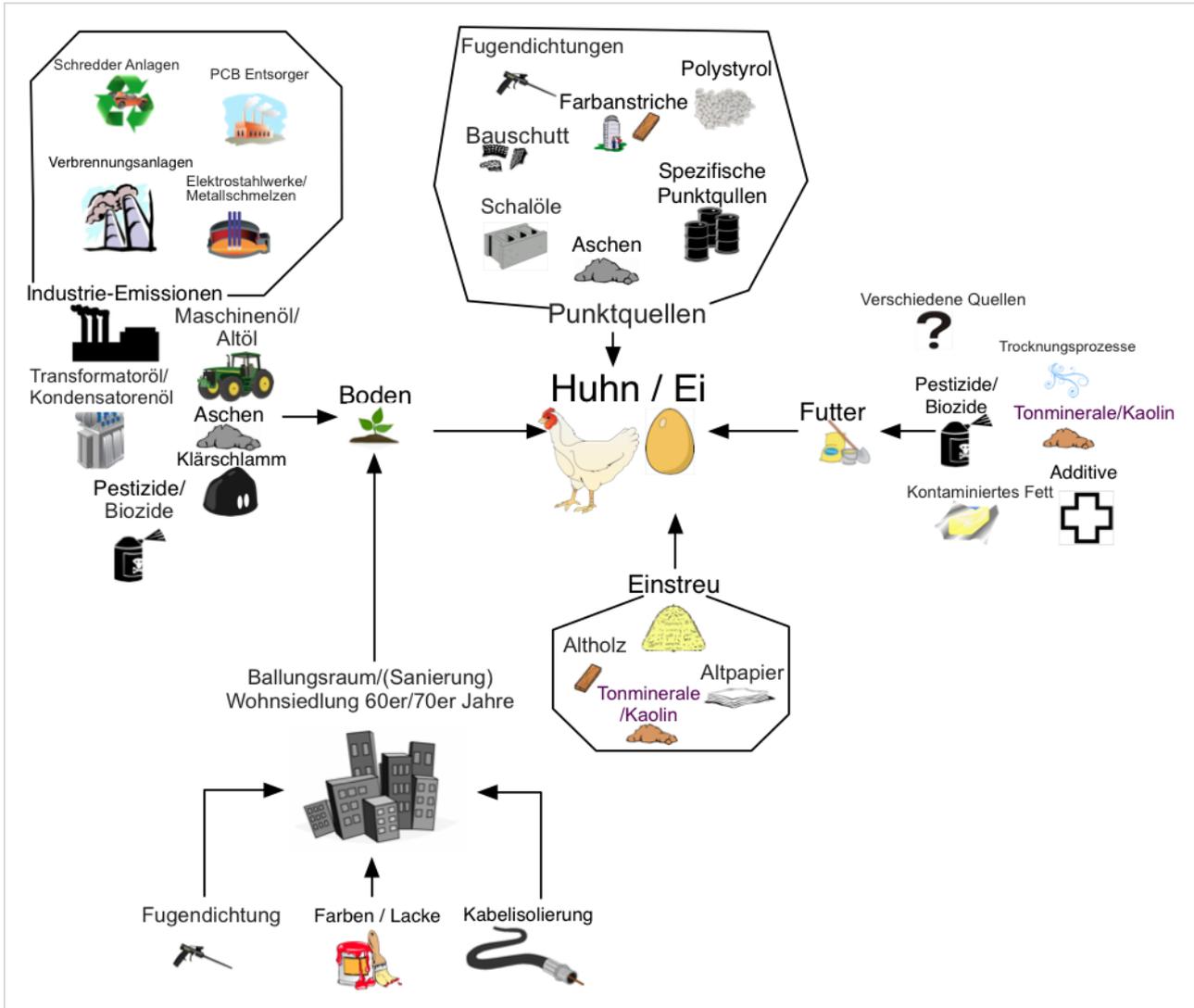


Abbildung A3 - 1: PCB- und PCDD/F-Expositionspfade und Quellen für das Lebensmittel Huhn/Ei (eigene Darstellung)

1.4 PCB- und PCDD/F-Gesamtaufnahmebetrachtung und Kongenerenprofiluntersuchung

Für die Bewertung der Relevanz einer potenziellen Kontaminationsquelle sollte eine Plausibilitätsabschätzung gemacht werden. Dabei ist zu prüfen, ob die Kontamination der potenziellen Expositionsquelle für die gefundene Belastung im Lebensmittel (Ei, Fleisch, Milch etc.) ausreicht und ob die Kongenerenprofile der Kontamination im Lebensmittel und der untersuchten Quellen übereinstimmen.

Das Huhn zeichnet sich durch eine gute Aufnahme (Carry-Over) und geringe Metabolisierung von TEQ-relevanten PCB und PCDD/F aus. Dadurch können Kongenerenprofile im Huhn/Ei im Vergleich zu Rind oder Schwein relativ gut mit Quellenmustern verglichen werden.

Die Carry-Over Raten (COR) von PCB und PCDD/F vom Huhn in das Ei sind relativ hoch: Für die TEQ-relevanten PCB-Kongeneren (PCB-126, PCB-156, PCB-118) hat Hoogenboom in Fütterungsversuchen Carry-Over Raten von kontaminiertem Boden ins Ei von etwa 50% gefunden. Durchschnittliche Carry-Over Raten für die TEQ-relevanten PCDD/F-Kongeneren 2,3,7,8-TCDD (COR 44%), 1,2,3,7,8-PeCDD (43%) und 2,3,4,7,8-PeCDF (41%) aus dem Boden waren in diesen Versuchen etwas geringer (Hoogenboom et al. 2006). Die aufgenommenen TEQ-relevanten

PCDD/F und dl-PCB werden durch das Huhn praktisch nicht metabolisiert, sondern in das Ei und das Fleisch transferiert. Von den Indikator-PCB werden PCB-52 und PCB-101 vom Huhn gut metabolisiert. (Hoogenboom et al. 2006).

Bedingt durch die hohen Carry-Over Raten der TEQ-relevanten dl-PCB und PCDD/F (etwa 50%) und den relativ geringen Gesamtfett-Output im Ei (etwa 5 g/Ei) reichen etwa 50 pg TEQ Gesamtaufnahme pro Tag über alle Pfade (Futter und/oder Boden und andere gepickte Materialien) um den aktuellen EU Höchstgehalt von 5 pg TEQ/g Fett im Ei für die Summe von PCDD/F und dl-PCB zu erreichen. Somit reicht die Aufnahme einer relativ geringen Menge PCDD/F und/oder dl-PCB durch das Huhn, um die TEQ-Höchstgehalte zu überschreiten. Legehennen nehmen, bezogen auf die Trockenmasse der aufgenommenen Nahrung, etwa 10% (Giese 2012) bis maximal 30% (Jurjanz 2012) Bodenpartikel mit der Futteraufnahme, beim Scharren nach Würmern und/oder absichtlich gepickten Steinen/Bodenpartikeln auf. Bei einer mittleren Futteraufnahme von etwa 120 g pro Tag¹ entspricht dies 12 bis 36 g Bodenaufnahme für Hennen in Freilaufhaltung. Diese Nutztiere nehmen somit, bezogen auf das Fettgewicht des produzierten Nahrungsmittels (Ei), eine relativ große Menge Boden auf.

1.5 Qualität der Analytik

1.5.1 Geforderte QA/QS Kriterien

Die Kriterien für Analysen von Lebens- und Futtermitteln in Europa sind festgelegt (Europäische Kommission 2009; Kotz et al. 2012). Ein wichtiges Kriterium sind adäquate Quantifizierungslimits für die TEQ relevanten Kongenere. Diese kann durch den Vergleich des lower- und upper-bound Gehaltes überprüft werden. Die Details sind in den Messprotokollen dokumentiert, die dem UBA zur Verfügung stehen.

1.5.2 Laborblindwertproblematik bei PCB

PCB-Daten müssen immer auch vor dem Hintergrund betrachtet werden, dass PCB einen gewissen Laborblindwert haben. Proben, die nahe am Quantifizierungslimit liegen, sind hiervon besonders betroffen. Hier können Materialien, die keine PCB oder keine relevanten PCB-Mengen enthalten, fälschlicherweise als PCB-belastet eingestuft werden. Ob eine Blindwertproblematik vorliegt ist dabei schwierig zu beurteilen. Dies hängt von den Blindwerten des Labors und den jeweiligen QA/QS des Labors ab².

¹ http://www.huehner-info.de/infos/futter_bestandteile3.htm

² Die Laborblindwerte werden bei korrekter QA/QS in das Detektionslimit integriert und sollten hier für Blindwert relevante dl-PCB Kongenere wie PCB-118 oder PCB-105 sichtbar sein.

2 Betrieb 1

Im Betrieb 1 wurden Eier im Zeitraum 12.05.2011 bis 16.04.2012 untersucht. Als potenzielle PCB- und PCDD/F-Kontaminationsquellen wurden Boden, Einstreumaterial und Gasbetonsteine untersucht. Es lagen keine Futtermittelproben vor.

2.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier und Qualität der Messungen

Die Qualität der Messungen der Eier war gut: lower-bound und upper-bound Konzentrationen waren bei den Eiern mit kritischen PCB/PCDD/F-Werten identisch. Dies zeigt, dass alle TEQ-relevanten Kongenere quantifiziert werden konnten. Bei Eierproben mit sehr niedrigen TEQ-Werten waren die lower-bound Konzentrationen (0,22 pg Gesamt-TEQ/g Fett) etwa 25% unter den upper-bound Konzentrationen (0,28 pg Gesamt-TEQ/g Fett).

Eierproben vom 05.09.2011 (8,0 pg WHO-PCDDF-PCB-TEQ/g Fett) und vom 19.09.2011 (4,1 und 5,8 pg WHO-PCDDF-PCB-TEQ/g Fett) lagen in zwei von drei Messungen über dem Höchstgehalt von 5,0 pg WHO-PCDDF-PCB-TEQ/g Fett. Die dl-PCB hatten hierbei einen TEQ-Anteil von 87 bis 92%.

Die Eierproben vom 21.11.2011 lagen mit 0,2 pg Gesamt-TEQ/g Fett sehr niedrig und lassen auf eine neue Bestallung schließen (Abbildung A3 - 2). Die Gehalte steigen dann über die folgenden Monate an: am 09.01.2012 lagen die Werte noch bei 0,4 pg Gesamt-TEQ/g Fett, während am 13.03.2012 mit 4,3 pg Gesamt-TEQ/g Fett der EU-Höchstgehalt schon fast wieder erreicht war. Die Eierproben vom 05.04.2012 lagen mit 9,9 WHO-PCDDF-PCB-TEQ/g Fett wieder fast 100% über dem EU-Höchstgehalt von 5,0 pg WHO-PCDDF-PCB-TEQ/g Fett (Abbildung A3 - 2). Diese Messreihe zeigt, dass für diesen Betrieb frisch eingestellte unkontaminierte Hühner bis zu 5 Monate benötigten, bis der „Steady-State“³ erreicht war. Da Hühner relativ schnell in den „Steady State“ kommen (nach Hoogenboom 2013 etwa 8 bis 10 Wochen) sind die niedrigen Werte der Eierprobe im Januar 2012 vermutlich dadurch zu erklären, dass sich die Kontaminationsquelle im Auslauf befindet und die Hühner von November bis Januar weniger im Auslauf waren. Neben der Witterung (Temperatur, Schneedecke) kann ein Grund die Eingewöhnungszeit sein, bis die Hühner sich weiter vom Stall entfernen (Hoogenboom 2013).

Zusätzlich zu dem in Abbildung A3 - 2 dargestellten zeitlichen Verlauf der Belastungssituation der Eier von Betrieb 1 liegen weitere vier Eierproben vom 16.04.2012 mit niedrigen Gehalten von 0,3 pg Gesamt-TEQ/g Fett (zwei Eiprobe) und 0,5 bzw. 1,7 pg Gesamt-TEQ/g Fett vor. Da diese Eier ein etwas abweichendes Kongenerenprofil aufweisen und nahezu unbelastet sind, könnten diese Eier von neu eingestellten Hennen sein oder die Eier wurden von einem anderen Hof zum Vergleich genommen. An dieser Stelle zeigt sich deutlich, wie wichtig die Erhebung von Metadaten ist. Eine Pfadbetrachtung erfordert die exakte Identifizierung der Begleitumstände, wie z.B. Angaben zur Probenahme oder zu Einflussgrößen auf mögliche

³ Von „Steady State“ spricht man, wenn ein Huhn gleich viel Dioxin/PCB über die Eier ausscheidet wie es über das Futter/Boden/anderes Gepicktes (minus Ausscheidung über Kot) aufnimmt. Dies ist insbesondere bei frischen Bestallungen nicht gegeben und es benötigt eine Zeit bis die Körperkonzentration im Huhn (Körperfett) aufgebaut ist. Dies benötigt nach Laborstudien von Hoogenboom etwa 8 bis 10 Wochen (Hoogenboom 2013). Danach entspricht die Menge an Dioxin/PCB, die über das Ei abgegeben wird der Dioxin/PCB-Menge, die über das Futter/Boden/anderes Gepicktes aufgenommen wird.

Kontaminationspfade z.B. Alt-Anstriche in Stallungen, für eine belastbare Interpretation der Ursachen auftretender Belastungssituationen.

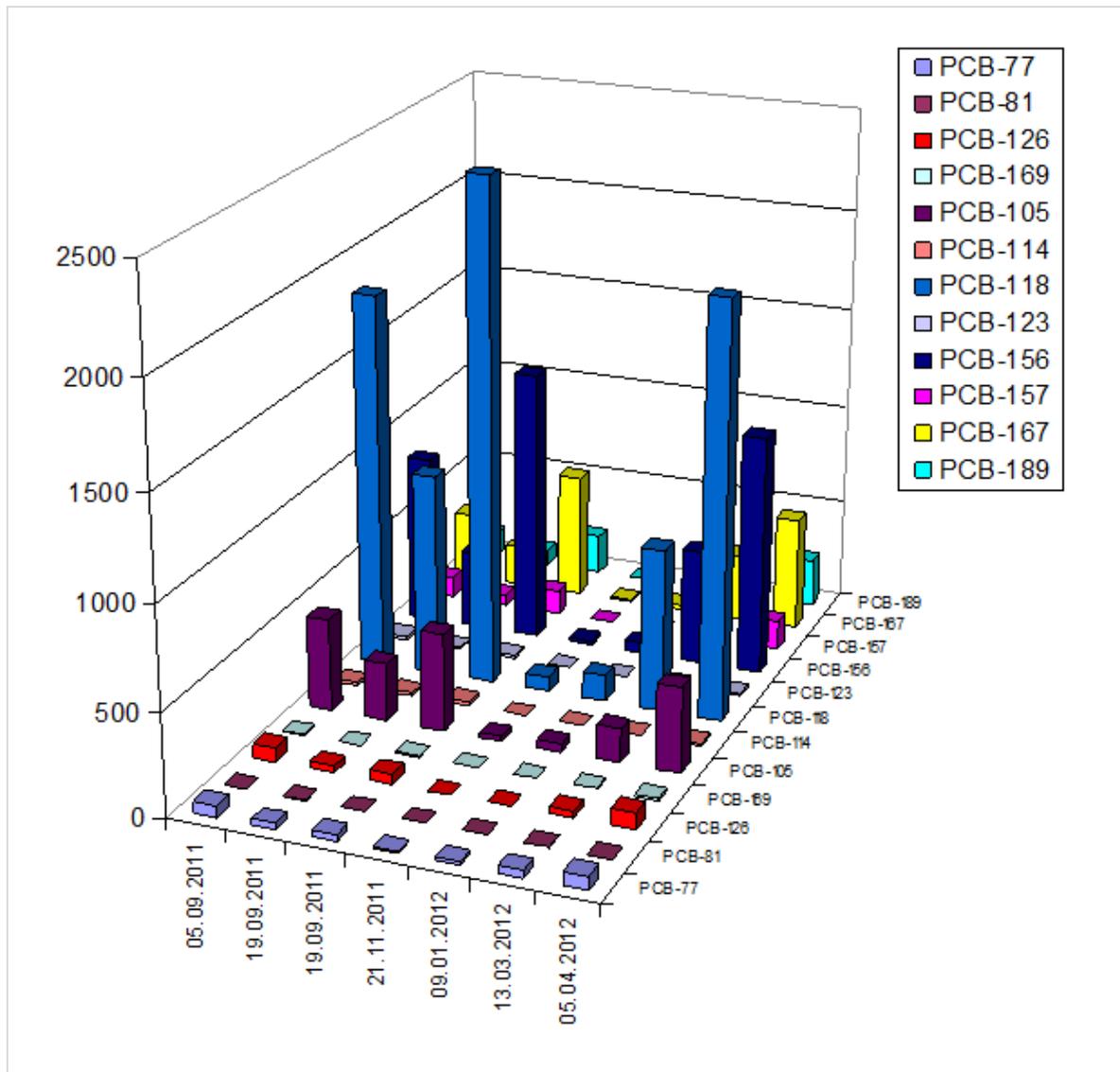


Abbildung A3 - 2: Zeitlicher Verlauf der dl-PCB-Eierbelastungen in Betrieb 1 (eigene Darstellung)

2.2 PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade

Als potenzielle Quellen wurde am 13.04.2012 im Betrieb 1 Boden, Einstreu und Gasbetonsteine beprobt.

Die einzig vorliegende Bodenprobe weist einen dl-PCB-Gehalt von 4,8 ng TEQ/kg TM und einen PCDD/F-Gehalt von 0,5 ng TEQ/kg TM auf.

Der Gasbetonstein hatte einen lower-bound dl-PCB-Gehalt von 0,003 ng TEQ/kg und upper-bound dl-PCB-Gehalt von 0,138 ng TEQ/kg. Die dl-PCB-Gehalte sind somit als niedrig einzustufen. Der Unterschied zwischen lower- und upper-bound Gehalten resultiert daraus, dass die analytischen Ergebnisse der dl-PCB (einschließlich PCB-126) unter dem Detektionslimit liegen. Die gemessenen niedrigen Gehalte an PCB-118 (68,0 ng/kg) und PCB-156 (14,8 ng/kg) bewegen sich im Bereich von Laborblindwerten. Auch der PCDD/F-Gehalt war mit einem lower-bound

Gehalt von 0,03 ng TEQ/kg und upper-bound Gehalt von 0,16 ng TEQ/kg für die meisten TEQ-relevanten Kongenere unter dem Detektionslimit.

Die Einstreu hatte einen lower-bound dl-PCB-Gehalt von 0,01 ng TEQ/kg und upper-bound dl-PCB-Gehalt von 0,14 ng TEQ/kg und somit niedrige PCB-Gehalte. Auch hier lagen die Gehalte der meisten dl-PCB (einschließlich PCB-126) unter dem Detektionslimit. Die Gehalte der PCDD/F für alle 2,3,7,8-PCDD/F-Kongenere, mit Ausnahme des 1,2,3,7,8-PCDD, lagen unter der Bestimmungsgrenze. Dies führt dazu, dass der upper-bound Gehalt (0,26 ng TEQ/kg) um einen Faktor von mehr als 2 über dem lower-bound Gehalt (0,11 ng TEQ/kg) liegt.

2.3 Carry-Over Betrachtungen und Gesamtexpositionsabschätzung

Die wichtige Frage ist, ob die im Boden und anderen Materialien gemessenen Gehalte ausreichen, um die in den Eiern gemessenen Gehalte zu erklären.

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, genügt im Steady State³ eine Gesamtaufnahme von etwa 50 pg TEQ/Tag um den Höchstgehalt von 5 pg TEQ/g Fett im Ei zu erreichen. Bei Hühnerhaltung auf Böden mit etwa 5 ng I-TEQ/kg TM⁴ ist der Höchstgehalt im Ei schon überschritten, wenn das Huhn etwa 10% Boden aufnimmt. Bei einer Futteraufnahme von 120 g entspricht dies 12 g Boden. Dabei würde rechnerisch eine TEQ-Konzentration im Ei von 6 pg TEQ/g Fett erreicht. Bei dem von Jurjanz genannten Maximalwert von 30% Bodenaufnahme (Jurjanz 2012) entsprächen 5 ng TEQ/kg TM im Boden einer Anreicherung von 18 pg TEQ/g Fett im Ei.⁵

Diese berechneten Werte aus dem dl-PCB-Gehalt im Boden können die real in den Eiern gefundenen Werte von 5,8 pg TEQ/g Fett (19.9.2011), 8,0 pg TEQ/g Fett (5.9.2011), und 9,9 pg TEQ/g Fett (5.4.2012) erklären.

Die im Gasbeton und in der Einstreu gemessenen Gehalte sind nicht für eine Exposition relevant. Selbst bei der Rechnung mit upper-bound Gehalten müsste ein Huhn etwa 200 g⁶ Gasbetonsteine oder Einstreu am Tag verzehren, um über diese Materialien 50 pg TEQ/Tag aufzunehmen.

2.4 PCB- und PCDD/F-Kongenerenprofile

Das dl-PCB-Kongenerenprofil des Bodens und das der kontaminierten Eier sind unter Berücksichtigung, dass es geringe Verschiebungen durch Carry-Over Effekte gibt⁷, identisch.

⁴ Die Bund-Länder-Arbeitsgruppe Dioxine hat 1993 Richtwerte und Handlungsempfehlungen zur Bodennutzung vorgeschlagen. Bei PCDD/F-Bodenwerten von < 5ng I-TEQ/kg TM ist jegliche Nutzung ungeprüft möglich (BMU, 1993). Der Bericht der Länder-Arbeitsgemeinschaft Boden (LABO) weist für mehrere Bundesländer (Baden-Württemberg, Hessen und Nordrhein-Westfalen) diesen Hintergrundwert für landwirtschaftlich genutzte Böden aus (LABO 2003).

⁵ Eine alternative Option zu der hohen Aufnahme von 36 g Boden ist eine höhere dl-PCB Konzentration in der oberen Bodenschicht, von der das Huhn primär Boden aufnimmt im Vergleich zu den 10 cm Bodenschicht, die bei der Probenahme genommen wird (dadurch wird möglicherweise eine höhere PCB-Konzentration der obersten Schicht „verdünnt“). Hier besteht Klärungs-/Forschungsbedarf.

⁶ Da die upper-bound Gehalte weit über dem realen Gehalt des Gasbetonsteins liegt, müsste die reale Aufnahme im Kilogramm Bereich sein.

⁷ Diese werden zum Beispiel durch die unterschiedliche Löslichkeit der PCB und des damit unterschiedlichen Übergangs von der Expositionsmatrix zum Huhn im Magen/Darmtrakt beeinflusst.

Auch die PCDD/F-Kongenerenprofile von Boden und kontaminierten Eiern sind unter Berücksichtigung von Verschiebungen durch Carry-Over Effekte identisch. Dabei sind insbesondere die Carry-Over Raten der hochchlorierten Kongenere (OCDD/F) aufgrund deren geringeren Löslichkeit und höheren Adsorption an die Matrix⁸ geringer. Nach Studien von Hoogenboom et al. (2006) liegen die Carry-Over Raten von OCDD und OCDF bei ca. 10% während sie für TCDD/F bis HxCDD/F um die 40% liegen. Dies führt zu einer relativen Verschiebung hin zu einem höheren Anteil von TCDD/F bis HxCDD/F im Ei im Vergleich zum Boden (Abbildung A3 - 3).

Das PCDD-Kongenerenprofil im Boden stammt primär von Pentachlorphenol (PCP) (Abbildung A3 - 4): Stark ansteigende Gehalte zum OCDD und etwa mehrfach höherem Gehalte des 1,2,3,6,7,8-HxCDD im Vergleich zu 1,2,3,4,7,8-HxCDD (Abbildung A3 - 3; Hagenmaier et al. 1987)⁹. Auch das PCDF-Kongenerenprofil im Boden stammt primär von PCP. Zusätzlich sind noch eine geringe Menge niederchlorierter PCDD/F (primär PCDF) im Boden, die aus atmosphärischer Deposition oder einem thermischen Prozess stammen können. Das Kongenerenprofil im Boden korreliert mit dem Kongenerenprofil im Ei (mit der Verschiebung durch geringeren Carry-Over der OCDD/F und HpCDD/F).

PCP wurde in Deutschland bis in die 1980er Jahre vor allem als Holzschutzmittel eingesetzt einschließlich Hausaußenanstrichen (Holzverkleidungen oder Fensterrahmen) oder in Ställen. Die PCDD-Exposition kann durch behandeltes Holz oder von dort zum Teil über die Jahre in die Böden diffundierte oder Sägemehl eingetragene (Brambilla et al. 2009) PCDD/F stammen. In Betrieb 1 stammen sowohl im Boden wie Ei ungefähr 10% des TEQ von den PCDD/F. Somit scheint in diesem Betrieb der Großteil der PCDD/F im Ei aus dem Boden zu stammen.

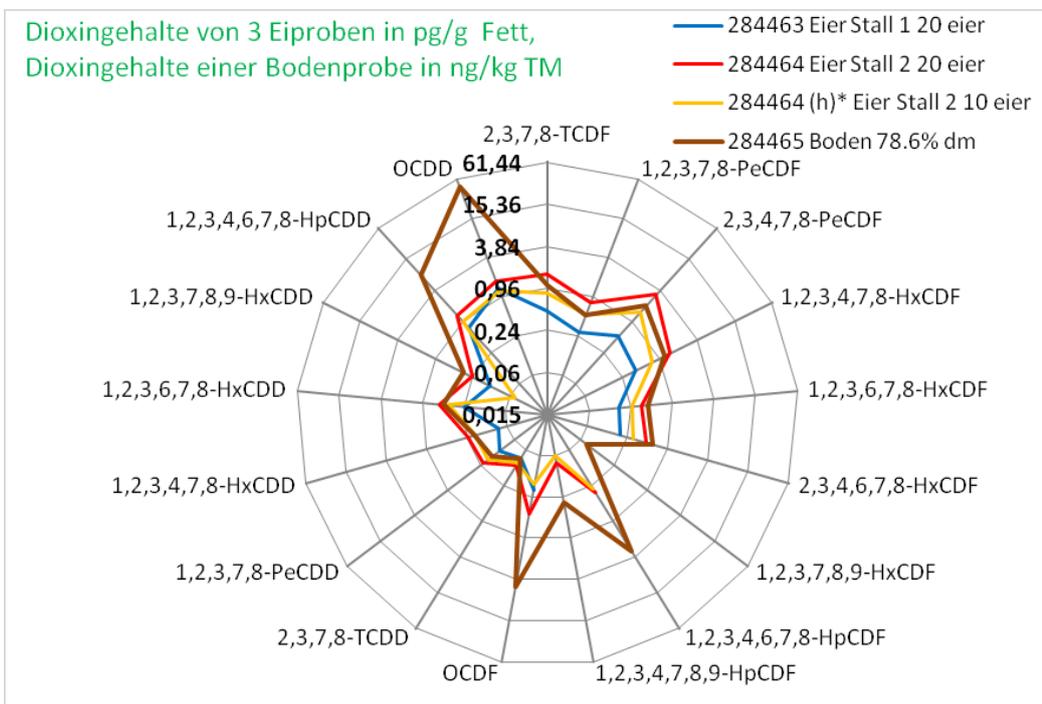


Abbildung A3 - 3: PCDD/F-Kongenerenprofile von drei Eiern im Vergleich mit Boden von Betrieb 1 (eigene Darstellung)

⁸ Das OCDD/F und HpCDD/F wird im Magen/Darmtrakt wegen ihrer geringeren Löslichkeit schlechter von der Matrix (z.B. Boden oder Einstreu) in das Huhn transferiert als die TCDD/F bis HxCDD/F.

⁹ Bei PCDD Profilen aus thermischen Prozessen liegt dieser Faktor zwischen 1 und 2.

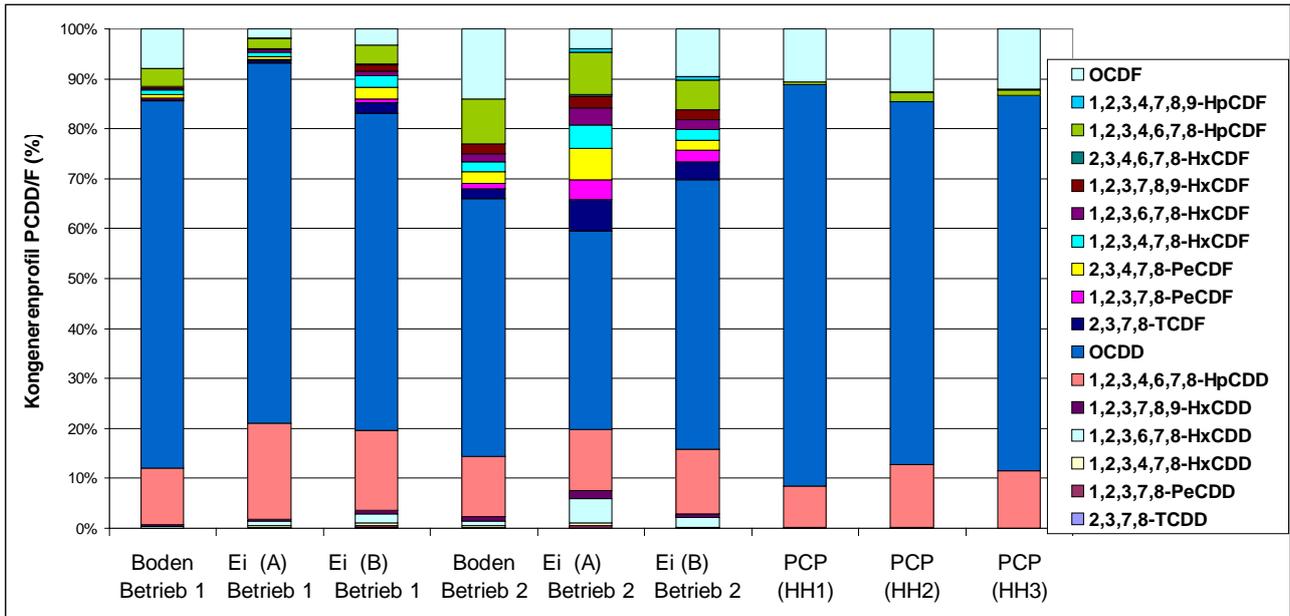


Abbildung A3 - 4: PCDD und PCDF Kongenerenprofil von Böden und Eiern der Betriebe 1 und 2 im Vergleich zu Penta-chlorphenol (PCP) (Eigene Darstellung)

Der Vergleich der 6 Indikator-PCB in Ei und Boden ist nicht besonders aussagekräftig, da zwei der PCB (PCB-52 und PCB-101) vom Huhn metabolisiert werden (Hoogenboom et al. 2006). Abbildung A3 - 5 spiegelt die im Ei in geringem Anteil niedrig detektierten PCB 52 und PCB 101 im Verhältnis zu den zum Anteil dieser zwei Kongenere im Boden wider.

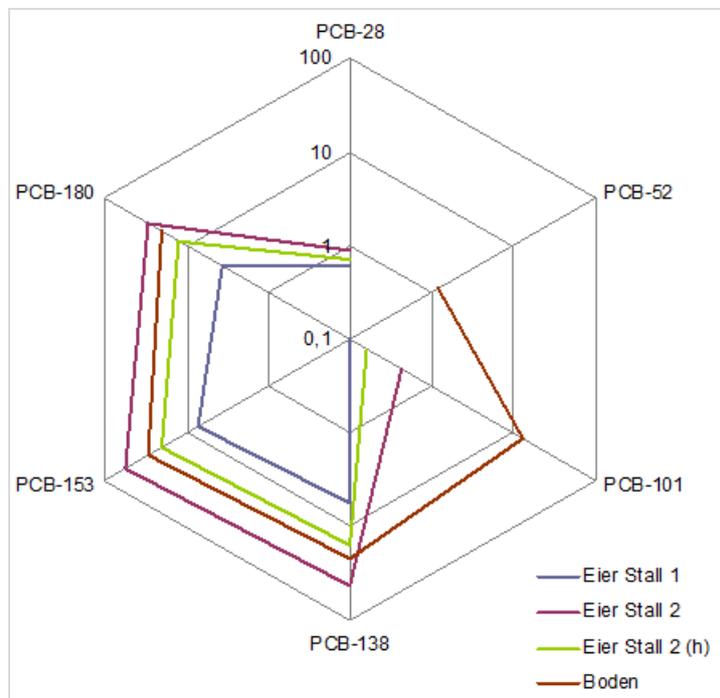


Abbildung A3 - 5: Indikator PCB in Eiern und Boden aus Betrieb 1 (eigene Darstellung)

Insgesamt bestätigt auch der Vergleich der Kongenerenprofile von PCDD/F (Abbildung A3 - 3 und Abbildung A3 - 4) und dl-PCB (Abbildung A3 - 6) in Eiern und Boden den aus der Gesamt-

expositions betrachtung gezogenen Schluss, dass der Boden die Hauptkontaminationsquelle für PCB und zum überwiegenden Teil auch für die PCDD/F in den belasteten Eiern ist.

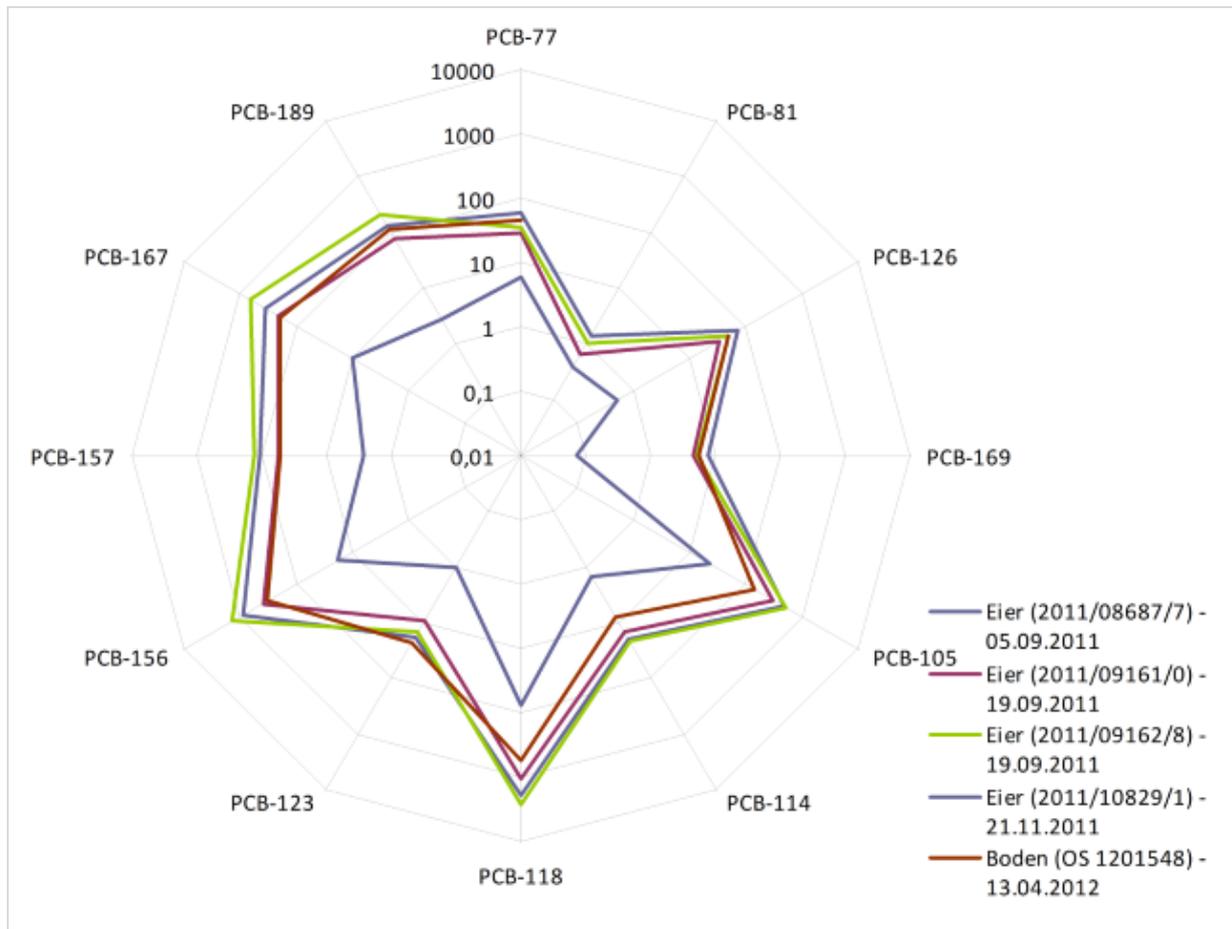


Abbildung A3 - 6: dl-PCB Kongenerenprofile von Eierproben (Betrieb 1) im Vergleich zu Boden (eigene Darstellung)

Der Vergleich des PCB-Kongenerenprofils des Bodens mit technischen Clophen-Mischungen (Abbildung A3-7) zeigt eine Übereinstimmung mit dem Profil zwischen dem des Clophen A50 und Clophen A60. Da die leichter flüchtigen PCB-Kongeneren im Boden über die Zeit abgereichert werden, kann das Muster als ein gealtertes Clophen A50 Profil beschrieben werden. Diese Clophen Mischungen wurden breit sowohl in offenen Anwendungen (z. B. Fugendichtung) wie auch geschlossenen Anwendungen (Transformatoröl; Hydrauliköl) verwendet.

Das PCB-126 hat jedoch im Boden eine höhere Konzentration als in den technischen Mischungen (Abbildung A3 - 4). Dies wird meist bei Umweltmatrices beobachtet und resultiert unseres Erachtens nach aus einer leichten Dechlorierung der technischen Mischung in der Umwelt und hier aus einer teilweisen Bildung von PCB-126 (3,3',4,4',5-PeCB) aus den in höheren Gehalten in technischen Mischungen vorliegenden möglichen Vorläuferverbindungen (PCB-156 2,3,3',4,4',5-HxCB, PCB-157 2,3,3',4,4',5'-HxCB, PCB-167 2,3',4,4',5,5'-HxCB, PCB-180 2,2',3,4,4',5,5'-HpCB).

Bei der Einstreu war bei den PCDD/F nur das 1,2,3,7,8-PeCDD über dem Detektionslimit und machte bei der upper-bound Berechnung mehr als 40% des PCDD/F-TEQ aus. Da in den Eiern das 1,2,3,7,8-PeCDD keinen Einfluss auf den TEQ hat, ist dies ein weiterer Beweis, dass die Einstreu keinen Einfluss auf die PCDD/F-Gehalte in den Eiern hatte.

Dioxin/PCB Umwelt-Lebensmittel, Anhang 3: Fallauswertungen von Dioxin- und PCB-Belastungen in Eiern aus Freilaufhaltungen

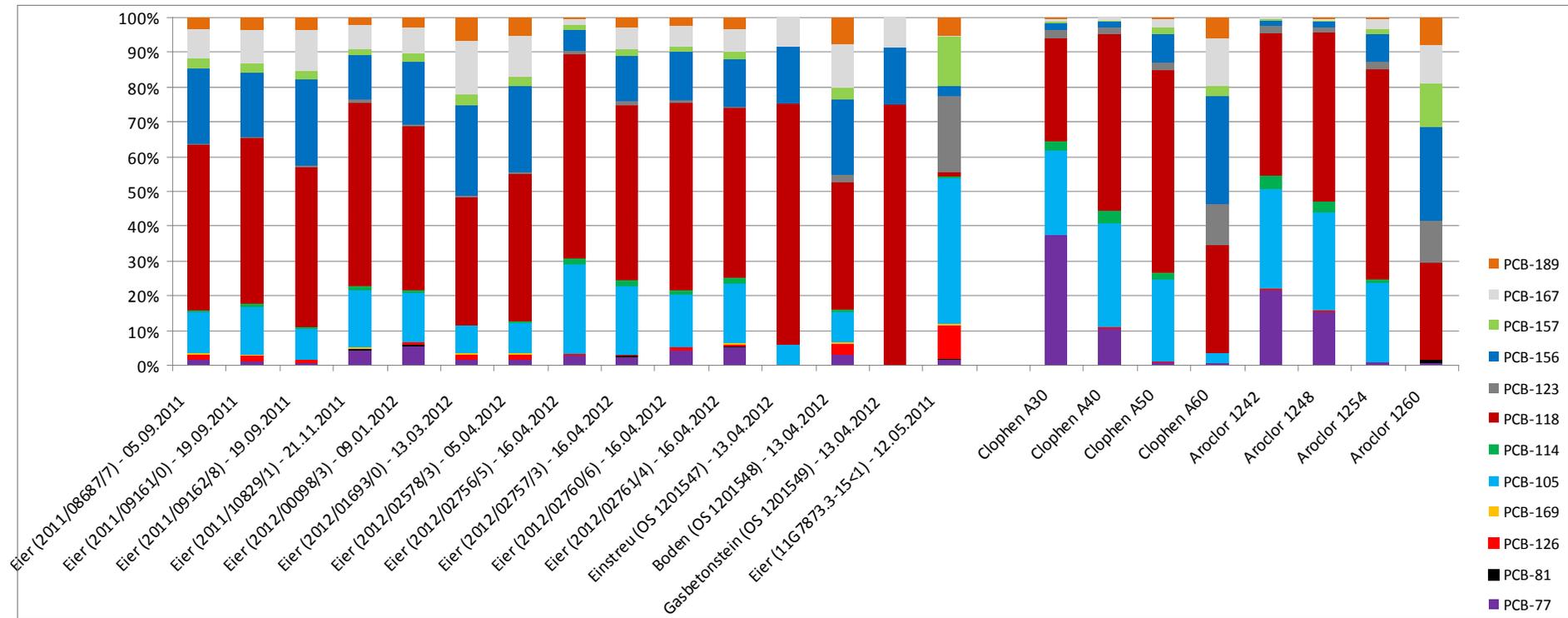


Abbildung A3 - 7: dl-PCB Kongenerenprofile der Proben aus Betrieb 1 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen¹⁰ (Eigene Darstellung)

¹⁰ Die Daten der Kongenerenmuster der PCB Muster stammen aus der Studie von Takasuga et al (2006).

3 Betrieb 2

Im Betrieb 2 wurden Eier und Hofmilch im Zeitraum von 12.4.2012 bis 19.4.2012 untersucht. Als potenzielle PCB und PCDD/F-Kontaminationsquellen wurden Boden, Futtermittel, Einstreu, Branntkalk und Styropor untersucht. Die Beprobungen fanden ebenfalls im April 2012 statt.

3.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier/Hofmilch und Qualität der Messungen

Die Qualität der Messungen der Proben war gut: lower-bound und upper-bound Gehalte waren bei den Eiern, Milch und Boden identisch, was zeigt, dass alle TEQ-relevanten Kongenere quantifiziert werden konnten. Für das Styropor hatten die PCDD/F für TEQ-relevante Kongenere relativ hohe Bestimmungsgrenzen (0,2 ng TEQ/kg). Dies führte zu größeren Unterschieden (Faktor 35) zwischen upper-bound TEQ (0,7 ng TEQ/kg) und lower-bound TEQ (0,02 ng TEQ/kg) des PCDD/F-Gehalts.

Die Eierprobe vom 12.04.2012 hatte einen PCB-Gehalt von 15,6 pg TEQ/g Fett, einen PCDD/F-Gehalt von 1,6 pg TEQ/g Fett und einen Gesamt-TEQ-Gehalt von 17,2 pg TEQ/g Fett. Somit lag die Eierprobe mehr als das Dreifache über den erlaubten 5,0 pg Gesamt-TEQ/g Fett. Die dl-PCB hatten hierbei einen TEQ-Anteil von 91%.

Die drei Hofmilchproben vom 19.04.2012 weisen Gesamt-TEQ-Gehalte von 1,0 bis 1,6 pg TEQ/g Fett auf und lagen damit deutlich unter dem Höchstgehalt von 5,5 pg Gesamt-TEQ/g Fett. dl-PCB hatten dabei einen TEQ-Anteil von 58% bis 71%.

3.2 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade

Als potenzielle Kontaminationsquellen wurden am 13.04.2012 Boden, Futtermittel, Einstreu Styropor und Branntkalk beprobt.

Die dl-PCB- und PCDD/F-Konzentrationen in den Futtermitteln waren unter den Bestimmungsgrenzen. Die lower-bound Konzentration lag bei 0,001 ng TEQ/kg TM und upper-bound Konzentration zwischen 0,17 und 0,27 ng TEQ/kg TM.

Der Boden (eine Messung) war mit einem dl-PCB-Gehalt von 4,85 ng TEQ/kg TM und einem PCDD/F-Gehalt von 1,85 ng TEQ/kg TM belastet.

Die Einstreu wies einen Gehalt von 2,2 ng TEQ/kg TM auf.

Die Styroporprobe hatte einen dl-PCB-Gehalt von 2,7 ng TEQ/kg und war als Kontaminationsquelle im Verdacht. Der Dämmstoff war zum Teil von den Hühnern bepickt worden (Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit 2012).

Branntkalk hatte einen lower-bound PCB-Gehalt von 0,003 ng TEQ/kg und upper-bound PCB-Gehalt von 0,137 ng TEQ/kg und damit sehr niedrige PCB-Gehalte. Die Konzentrationen der meisten dl-PCB (einschließlich PCB-126) lagen unter dem Detektionslimit, was zu einem Unterschied zwischen lower- und upper-bound Konzentration führte. Die gemessenen niedrigen Gehalte an PCB-118 (63,0 ng/kg) und PCB-156 (14 ng/kg) liegen im Bereich von Laborblindwerten. Die Werte sind praktisch identisch mit der Einstreu aus Betrieb 1, was die These eines Laborblindwerts in diesem niedrigen Konzentrationsbereich weiter erhärtet. Der PCDD/F-Gehalt lag zwischen 0,11 ng TEQ/kg (lower-bound) und 0,27 ng TEQ/kg (upper-bound).

3.3 Carry-Over Betrachtungen und Gesamtexpositionsabschätzung

Die wichtige Frage ist, ob die im Boden und anderen Materialien gemessenen Dioxin und dl-PCB Gehalte ausreichen, um die im Ei gemessenen Gehalte zu erklären.

Der von Jurjanz genannten Maximalwert von 30% Bodenaufnahme (Jurjanz 2012) (36 g/Tag) kann bei dem PCB-Gehalt im Boden von 4,85 ng TEQ (COR von 50% und 5 g Fett/Ei) den real gefundenen hohen Gehalt im Ei von 15,6 pg PCB-TEQ/g Fett erklären. Dazu müssten die Hühner diesen Maximalgehalt in dieser Haltung aufnehmen. Dies würde bedeuten, dass bei einem umgerechneten Gehalt von 1,5 ng PCB-TEQ/kg TM im Boden der EU-Höchstgehalt von 5 ng TEQ/kg Fett erreicht würde. Da PCB-Kontaminationen in Auslaufarealen sehr heterogen sein können mit hohen Gehalten bei der jeweiligen PCB-Quelle auf dem Gelände wie Farbanstriche, lackiertes Asbestdach oder Bauschutt (Hoogenboom et al. 2012, 2014), kann nicht ausgeschlossen werden, dass es hier Bodenareale mit bedeutend höheren PCB-Gehalten als die der gemessenen Bodenmischprobe gibt. Hier wäre eine weitere Untersuchung auf dem Areal notwendig.

Die Einstreu enthielt mit 2,2 ng TEQ/kg etwas weniger als die Hälfte der Kontamination des Bodens. Das dl-PCB-Kongenerenprofil der Einstreu war identisch mit dem Boden (Abbildung A3 - 8) und ist entweder auf eine Kontamination durch Boden zurückzuführen oder durch den Transfer der PCB aus dem Boden in die Einstreu (PCB Gesamtgehalte in Bodenmasse >> PCB-Gesamtgehalte in Einstreu). Insgesamt scheint die Relevanz der PCB-Exposition über die Einstreu wegen der geringeren Gehalte und Massenaufnahme sekundär zu sein. Die geringere Aufnahme über diesen Pfad (Einstreu) führt hier zu einer geringeren Exposition als über den Pfad Boden.

Vom Styropor¹¹, mit einem dl-PCB-Gehalt von 2,7 ng TEQ/kg, hätten die Hühner etwa 60 g Styropor/Tag aufnehmen müssen, um die dl-PCB-Gehalte im Ei zu erreichen. Bei einer Dichte von 0,03 g/cm wäre dies ein Volumen von etwa 2000 cm³ Styropor/Tag, das die Hühner hätten zu sich nehmen müssen. Insgesamt ist hier die PCB-Kontamination über Styropor im Vergleich zum Boden vernachlässigbar.

Die PCB- und PCDD/F-Konzentrationen im Brandkalk waren vernachlässigbar gering. Die PCB-Konzentrationen lagen im Bereich der Laborblindwerte, während bei den PCDD/F geringe Mengen niederchlorierte PCDF detektiert wurden (lower-bound 0,11 ng TEQ/kg und upper-bound 0,27 ng TEQ/kg).

3.4 dl-PCB- und PCDD/F-Kongenerenprofile

Das dl-PCB-Kongenerenprofil des Bodens und das der kontaminierten Eier sind unter Berücksichtigung, dass es geringe Verschiebungen durch Carry-Over Effekte gibt, vergleichbar (Abbildung A3 - 8 und Abbildung A3 - 9).

Auch das PCDD/F-Kongenerenprofil des Bodens und das der kontaminierten Eier sind unter Berücksichtigung von Verschiebungen durch Carry-Over Effekte (vor allem geringere Aufnahme der höher chlorierten Kongenere) vergleichbar (Abbildung A3 - 4).

¹¹ Anmerkung: Da Dämmschäume (EPS und XPS) im Prozentbereich das für die POPs Konvention vorgeschlagene Flammenschutzmittel Hexabromcyclododecan (HBCDD) enthalten (EPS etwa 0,7% und XPS etwa 2,5%) stellt sich die Frage, inwieweit diese Eier auch mit HBCDD kontaminiert waren. Dies wurde im aktuellen Fall nicht untersucht. Jedoch wurde in einer Untersuchung der bayerischen Lebensmittelüberwachung in Hühnereiern (3 von 78) hohe HBCDD-Konzentrationen gefunden (bis 2 mg/kg Fett) (Hiebl und Vetter 2007), die stark auf den Verzehr von Polystyrol-Dämmschäumen hindeuten.

Das PCDD-Kongenerenprofil stammt für die hochchlorierten PCDD von Pentachlorphenol (PCP) (Abbildung A3 - 4): Stark ansteigende Konzentrationen zum OCDD hin und mehrfach höhere Konzentration des 1,2,3,6,7,8-HxCDD im Vergleich zu 1,2,3,4,7,8-HxCDD. Die höherchlorierten PCDD/F in den Böden stammen vermutlich ursprünglich von der Verwendung von Holzschutzanstrichen (in den Gebäuden und Umgebung). Zusätzlich sind noch niederchlorierte PCDD/F (primär PCDF) im Boden, die den Grossteil (> 90%) des PCDD/F-TEQ im Boden und Ei ausmachen. Diese stammen wahrscheinlich aus einem Verbrennungsprozess möglicherweise von Altholz mit partieller Dechlorierung der hochchlorierten PCDD/F.

Somit bestätigt auch der Vergleich der Kongenerenprofile von Eiern und Boden, dass der Boden die Hauptkontaminationsquelle für dl-PCB und zum überwiegenden Teil auch für die PCDD/F ist.

Der Vergleich des dl-PCB-Kongenerenprofiles des Bodens mit technischen Clophen-Mischungen (Abbildung A3 - 7) zeigt eine starke Ähnlichkeit mit Clophen A60. Aber auch eine Belastung durch Clophen A50 und teilweiser Verflüchtigung der niedrig chlorierten Kongenere ist als Quellenprofil denkbar.

Auch die nicht relevanten potenziellen Quellen Styropor und Branntkalk hatten ein PCB-Profil einer Mischung aus A50 und A60 (Abbildung A3 - 9). Auch die Hofmilch hatte dieses Kongeneren-Profil. Diese Clophen-Mischungen wurden breit sowohl in offenen Anwendungen (z. B. Fugendichtung, Farben und Beschichtungen) wie auch geschlossenen Anwendungen (Transformatorenöle; Hydrauliköle) verwendet.

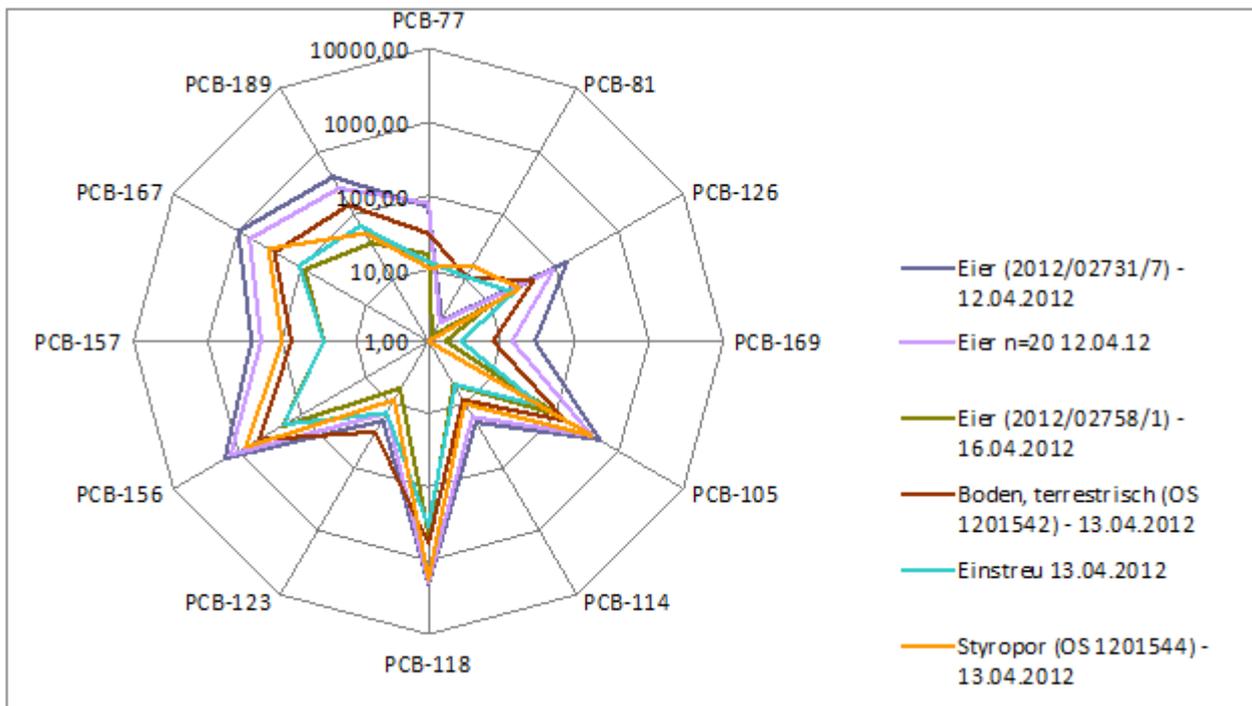


Abbildung A3 - 8: dl-PCB Kongenerenprofile von Eierproben aus Betrieb 2 im Vergleich zu Boden, Einstreu und Styropor (eigene Darstellung)

Dioxin/PCB Umwelt-Lebensmittel, Anhang 3: Fallauswertungen von Dioxin- und PCB-Belastungen in Eiern aus Freilaufhaltungen

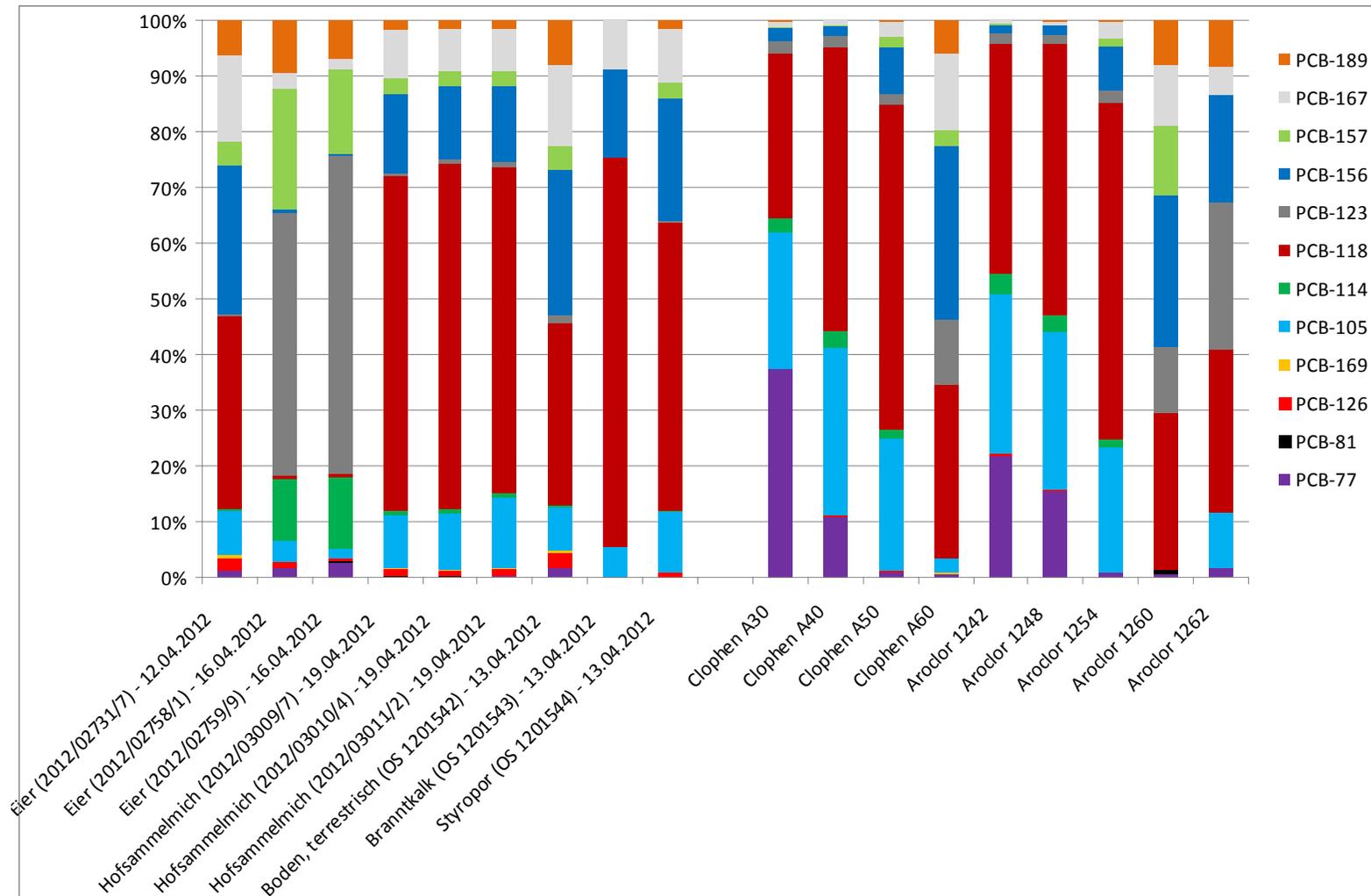


Abbildung A3 - 9: dl-PCB Kongenerenprofile der Proben aus Betrieb 2 im Vergleich zu technischen PCB-Mischungen¹² (eigene Darstellung)

¹² Die Daten der Kongenerenmuster der PCB Muster stammen aus der Studie von Takasuga et al (2006).

4 Betrieb 3

Für den Betrieb 3 lagen nur Daten zu 9 Futtermittelproben (4 Proben vom 2.9.2011 und 5 Proben vom 7.9.2011) vor.

4.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Futtermittel und Qualität der Messungen

Die Qualität der Messungen der Futtermittel war gut: die Detektionslimits für dl-PCB lagen unter 0,1 ng/kg TM. Die Detektionslimits für PCDD/F lagen unter 0,01 ng/kg TM. Die Proben zeigten bei den sehr niederen Konzentrationen alle ein sehr homogenes Kontaminationsprofil.

Die Gesamt-TEQ-Gehalt der Proben lagen zwischen 0,038 pg Gesamt-TEQ/g und 0,053 ng Gesamt-TEQ/kg TM. Dieser Wert liegt um den Faktor 20 unter dem Höchstgehalt für Futtermittel und etwa den Faktor 8 unter dem kritischen Futtermittelgehalt für Legehennen, der bei etwa 0,4 ng TEQ/kg TM liegt.

Die dl-PCB Kongenerenprofile der Futtermittelproben waren identisch mit Clophen A50 bzw. Arochlor 1254 (siehe Abbildung A3 - 10).

Die PCDD/F-Konzentrationen waren, bis auf eine Probe, unter den Nachweisgrenzen und für OCDD und HpCDD an der Bestimmungsgrenze. Von daher kann auf Grund der vielen nicht bestimmten Kongeneren die PCDD/F-Kongenerenprofile nicht sinnvoll diskutiert werden.

Nur in einer Probe (Futtermittel (2011/08765/1) vom 02.09.2011 wurden 37 ng OCDD detektiert, jedoch kein HpCDD (unter 0,02 ng) und wenig OCDF (0,04 ng). Dies ist ungewöhnlich für eine Lebens-/Futtermittelprobe oder Umweltprobe und sieht eher nach einem Laborblindwert aus (z.B. einer zuvor hoch mit OCDD kontaminierten Probe oder einem nativen OCDD Standard).

Dioxin/PCB Umwelt-Lebensmittel, Anhang 3: Fallauswertungen von Dioxin- und PCB-Belastungen in Eiern aus Freilaufhaltungen

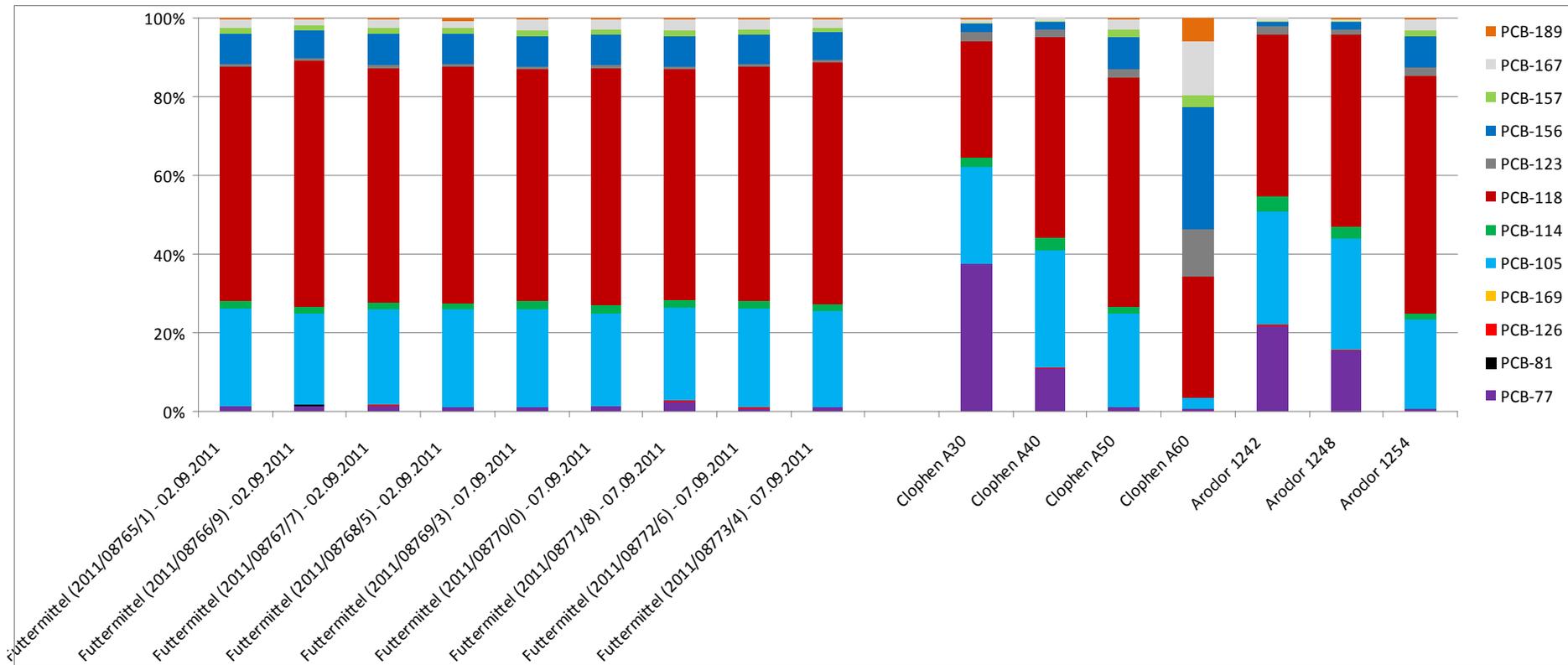


Abbildung A3 - 10: dl-PCB Kongenerenprofile der Futtermittelproben aus Betrieb 3 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen (eigene Darstellung)¹³

¹³ Die Daten der Kongenerenmuster der PCB Muster stammen aus der Studie von Takasuga et al (2006).

5 Betrieb 4

Im Betrieb 4 wurden nur Eier und Futtermittel untersucht.

5.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier und Qualität der Messungen

Die Eier-Proben hatten zum Teil hohe Bestimmungsgrenzen für einzelne dl-PCB Kongenere (vor allem PCB-105 und PCB-118). Dies deutet auf ein Blindwertproblem dieser Kongenere im Labor hin. Das TEQ-relevante PCB-126 war davon nicht betroffen, sodass die gemessenen Höchstgehaltüberschreitungen als korrekt angesehen werden können.

Die PCDD/F- und dl-PCB-Bestimmungsgrenzen für Futtermittel in dieser Messung resultierten in einem upper-bound Konzentration von 0,27 ng TEQ/kg TM während die PCB lower-bound Konzentration bei 0,000 ng TEQ/kg TM lag (alle Kongenere waren unter dem Detektionslimit). Damit entspricht die Messung der Proben nicht den Qualitätskriterien einer Futtermittelmessung (Kotz et al. 2012). Der upper-bound Wert liegt zwar deutlich unter dem Höchstgehalt (1,25 ng TEQ/kg TM), aber schon nah bei Futtermittelgehalten, die für das Huhn/Ei zu Höchstgehaltsüberschreitungen führen können (0,4 ng TEQ/kg TM).

Für zwei der drei am 12.04.2012 genommenen Eierproben aus Betrieb 4 waren die Höchstgehalte überschritten. Für eine Probe (Eier 967113) lag der dl-PCB-Gehalt mit 5,6 pg TEQ/g Fett über dem Höchstgehalt von 5 pg TEQ/g Fett. Für die zweite Probe (Eier 967113) lag der TEQ-Summenwert von dl-PCB (4,75 pg TEQ/g Fett) und PCDD/F (1,56 pg TEQ/g Fett) mit 6,3 pg TEQ/g Fett über dem Höchstgehalt von 5 pg TEQ/g Fett.

5.2 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade

Aus Betrieb 4 waren als weitere Proben nur Futtermitteldaten geliefert worden.

Auch bei konservativer Annahme der upper-bound Konzentrationen (0,27 ng TEQ/kg TM) als Realgehalte reicht dies nicht um die Kontamination der Eier zu erklären.

Die Eierproben vom 16.04.2012 entsprach einem Clophen A50 Muster (Abbildung A3 - 11). Die hohen Bestimmungsgrenzen für mehrere dl-PCB Kongenere bei den eigentlichen kontaminierten Eierproben vom 12.04.2012 hatten zur Folge, dass Kongenere nicht detektiert wurden und dies unvollständige Profil hier keine weitere Profilinterpretation erlaubt.

Insgesamt ist die Untersuchung dieses Betriebs nicht adäquat, was die Qualität der Analytik und die Probenahme von potenziellen Expositionsquellen angeht. Die Untersuchung sollte deshalb erweitert werden und die Analytik den geforderten Kriterien entsprechen.

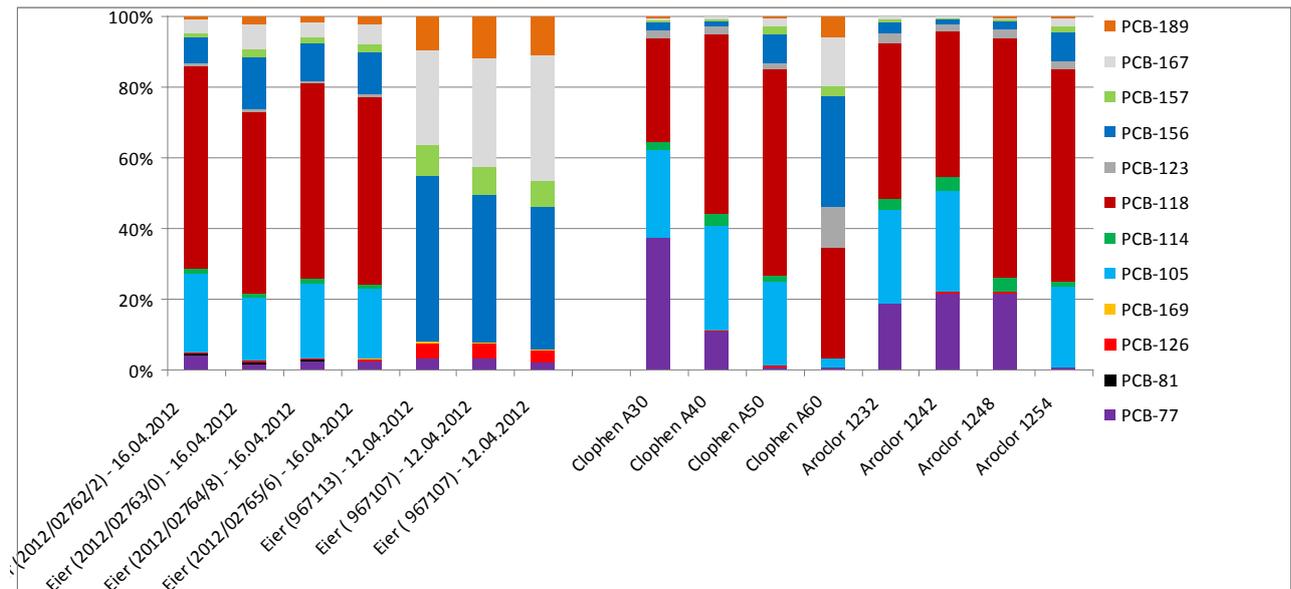


Abbildung A3 - 11: di-PCB Kongenerenprofile der Eierproben aus Betrieb 4 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen (Takasuga et al. 2006)

6 Literatur

Brambilla G, Fochi I, De Filippis SP, Iacovella N, di Domenico A. (2009):

Pentachlorophenol, polychlorodibenzodioxin and polychlorodibenzofuran in eggs from hens exposed to contaminated wood shavings. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 26, 258-264.

BMU (1993): 2. Bericht der AG DIOXINE.

BVL (2012): 4. Auswertung zu Dioxinen und PCB in Lebensmitteln.

Europäische Kommission (2009): Verordnung (EG) Nr. 152/2009 der Kommission vom 27. Januar 2009 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Untersuchung von Futtermitteln.

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

Europäische Kommission (2012): Verordnung (EU) Nr. 277/2012 der Kommission vom 28. März 2012 zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Höchstgehalte und Aktionsgrenzwerte für Dioxine und polychlorierte Biphenyle. *Amtsblatt der Europäischen Union L 91/1* vom 29.03.2012.

Giese (2012): Bodenwerte für Dioxine und dl-PCB im Pfad Boden-Pflanze. Fachgespräch „Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und dl-PCB“. 13./14. Oktober 2011.

Hagenmaier H, Brunner H (1987): Isomerspecific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels. *Chemosphere* 16, 1759–1764.

- Hiebl J, Vetter W (2007): Detection of Hexabromocyclododecane and Its Metabolite Pentabromocyclododecene in Chicken Egg and Fish from the Official Food Control. *J. Agric. Food Chem.* 55, 3319-3324.
- Hoogenboom LA, Kan CA, Zeilmaker MJ, Van Eijkeren J, Traag WA. (2006): Carry-over of dioxins and PCBs from feed and soil to eggs at low contamination levels - influence of mycotoxin binders on the carry-over from feed to eggs. *Food Addit Contam.* 23, 518-527.
- Hoogenboom L, Dam G van, Immerzeel J, Oegema G, Kraats C van der Traag W (2012): Probes with Dioxins and Dioxin-Like PCBs in free range eggs. *Dioxin 2012*, 26–31 August Cairnes, Australia.
- Hoogenboom L (2013): Persönliche Kommunikation 15. April 2013.
- Hoogenboom R, ten Dam G, Immerzeel J and Traag W (2014): Building related sources of PCBs in eggs from free range hens. 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 31. August to 5. September 2014, Madrid, Spain.
- Jurjanz (2012): Vortrag Fachgespräch „Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und dl-PCB“. 13./14. Oktober 2011.
- Kotz A, Malisch R, Focant J, Eppe G, Cederberg TL, Rantakokko P, Fürst P, Bernsmann T, Leondiadis L, Lovász C, Scortichini G, Diletti G, di Domenico A, Ingelido AM, Traag W, Smith F, Fernandes A (2012): Analytical Criteria for use of MS/MS as confirmatory method for determination of PCDD/Fs and DL-PCBs in Feed and Food. *Organohalogen Compounds* 74, 156-159.
- LABO (Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. 3. überarbeitete und ergänzte Auflage, 2003.
- Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2012) Datensammlung zur Erarbeitung von Beratungsempfehlungen für Hennenfreilandhaltung - Auswertung der von kommunalen Lebensmittelüberwachungsbehörden gemeldeten Ergebnisse. Oldenburg 04.10.2012.
- Statistisches Bundesamt (2013): Tiere und tierische Produkte.
- Takasuga T, Senthilkumar K, Matsumura T, Shiozaki K, Sakai S-I (2006): Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography – high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 62, 469–484.

PCB- und Dioxin-Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln

Weber R¹, Kamphues J², Hollert H³, Ballschmiter K⁴, Blepp M⁵

¹ POPs Environmental Consulting, Lindenfirststr. 3, 73527 Schwäbisch Gmünd

² Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover, Bischofsholer Damm 15, 30173 Hannover

³ RWTH Aachen, Institut für Umweltforschung (Biologie 5), Worringerweg 1, 52074 Aachen

⁴ ehemaliger Leiter des Instituts für Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm

⁵ Öko-Institut e.V., Merzhauser Straße 173, 79100 Freiburg

Vortragsgliederung

- Aktuelle Relevanz von PCB und Dioxinen in Lebensmitteln
- Quellen und Inventare von PCB und Dioxin
- Erhöhte Gehalte von dl-PCB in Rindfleisch – Umwelteinflüsse
- Erhöhte Gehalte von Dioxin/dl-PCB in Huhn/Ei – Umwelteinflüsse
- Überblick potentielle PCB-belasteter Areale – erste Informationen zu Belastungssituation einzelner Quellen
- Schlussfolgerungen

Aktuelle Relevanz von Lebensmittelkontamination durch Dioxin und dl-PCB

In den letzten Jahren hat sich in Deutschland gezeigt, dass verschiedene extensive Nutztierhaltungen von Dioxin/dl-PCB-Kontaminationen betroffen sind:

- 25% der im Bundesweiten Überwachungsplan (BÜp) untersuchten Nachkommen aus Mutterkuhhaltung lagen über dem EU-Höchstgehalt für Dioxine und dl-PCB für Rindfleisch (BVL 2012).
- Ähnliche Problematik bei Schafen. (BfR 2009: Gesundh. Bewertung Nr. 013/2009)
- Eier aus Freilandhaltung: die letzten Jahre waren vermehrt Höfe wegen Überschreitung des EU-Höchstgehalts gesperrt.
- Fische: besonders Aale und andere fettreiche Süßwasserfische liegen in vielen Flüssen über den EU-Höchstgehalten.

Ist bei extensiv gehaltenen Nutztieren der TEQ- Höchstgehalt überschritten, so tragen dl-PCB in der überwiegenden Zahl der Fälle Hauptanteil am Gesamt-TEQ.



Thomas Max Müller/pixelio.de



Lupo/pixelio.de

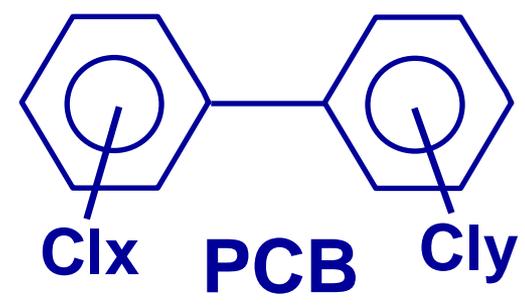
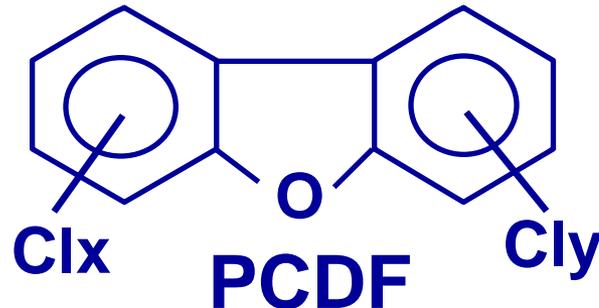
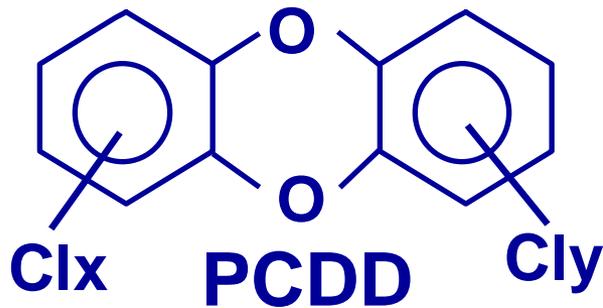


Rose Eckstein/pixelio.de



Floentine/pixelio.de

Unbeabsichtigt gebildete Dioxine und PCB



- **Thermisch unbeabsichtigt gebildete Dioxine und PCB (1):** bei der Bildung von Dioxinen in thermischen Prozessen (z.B. Müllverbrennung, Hausbrand) werden auch PCB gebildet. Die dl-PCB machen hier wegen der geringeren TEF aber nur etwa 3% des TEQ der Dioxine (D: 68 g TEQ/Jahr) aus und werden in thermischen Anlagen in der EU meist nicht gemessen.
- **Chemisch unbeabsichtigt gebildete Dioxine und PCB (2):** Dioxine, PCB und andere unbeabsichtigt gebildeten POPs entstehen bei der Herstellung von Chlororganika wie Pestizide (PCP, 2,4,5-T, PCNB), Farbpigmente, Chloranil oder Chlorparaffine. Über chinesisches Chloranil gelangt etwa 1 kg TEQ/Jahr in Produkte (Liu et al. Chemosphere 2012).

Industriell hergestellte PCB in der Umwelt

- **Industriell hergestellte PCB:** Historisch wurden zwischen 1930 und 1985 etwa **1,3 Millionen Tonnen** PCB hergestellt.
- Das PCB-Profil, das in der Umwelt (Boden, Sediment, Luft) gefunden wird, ist (meist) das der industriell hergestellten PCB. Unbeabsichtigt gebildete PCB-Profile werden in der Umwelt kaum gefunden (Ausnahme PCB-11).

Somit stammen fast alle heute in der Umwelt relevanten PCB-Belastungen aus historischen/aktuellen Emissionen der industriell hergestellten PCB.



Bilder: Michael Müller Enviro-Consultant



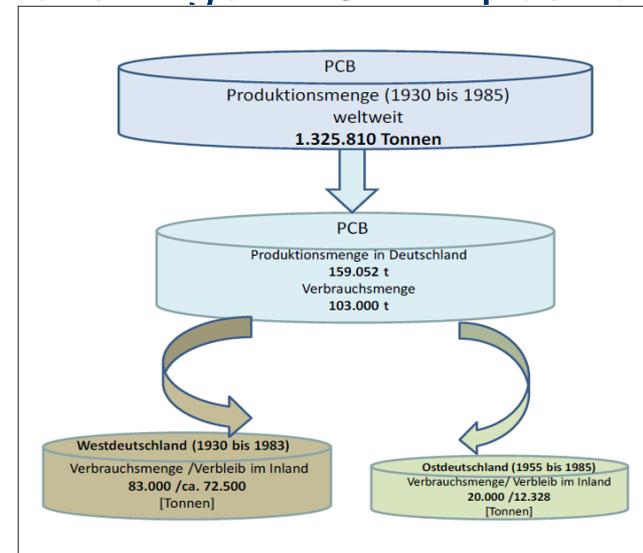
Jakob Ehrhard/pixelio.de



TEQ-Reservoir der historisch verwendeten technischen PCB-Menge

- Das PCB-TEQ-Inventar der historisch industriell produzierten 1,3 Mio. t PCB wird auf 11000 bis 16000 kg TEQ-WHO1998 abgeschätzt (Weber et al. 2008).
- Die historische PCB-TEQ-Potential der in Deutschland verwendeten ~85000 t PCB kann auf etwa 500 bis 1000 kg TEQ-WHO₁₉₉₈ abgeschätzt werden.
- Dies in der verwendeten PCB-Menge enthaltene TEQ-Inventar zeigt das Gefahrenpotential für Umwelt- und Lebensmittelkontamination.
- Die Kenntnis des Materialflusses der ehemaligen PCB-Anwendungen und ihr heutiger Verbleib und ihr zukünftiges Kontaminationspotential sind deshalb für das Verständnis der heutigen und potentiell zukünftigen PCB-Expositionen (einschließlich dl-PCB) wichtig.

Weber et al. (2008). Env Sci Pollut Res 15, 363-393



Ein relevanter Teil der verwendeten PCB gelangt(e) in die Umwelt und Deponien

PCB in geschlossenen Anwendungen

(Transformatoren, Kondensatoren, Hydrauliköle):

Der UBA F&E Bericht „*Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland*“ (Detzel et al 1998)* in dem Produktion, Verwendung und Verbleib von PCB beschrieben werden, gibt an, dass ein **relevanter Teil (ca. 30 - 50%) der PCB aus geschlossenen Anwendungen nicht ordnungsgemäß entsorgt wurde und in die Umwelt oder in Deponien gelangte.**

* Detzel et al. (1998), F&E- Bericht 360 12 008





Ein relevanter Teil der verwendeten PCB gelangt(e) in die Umwelt

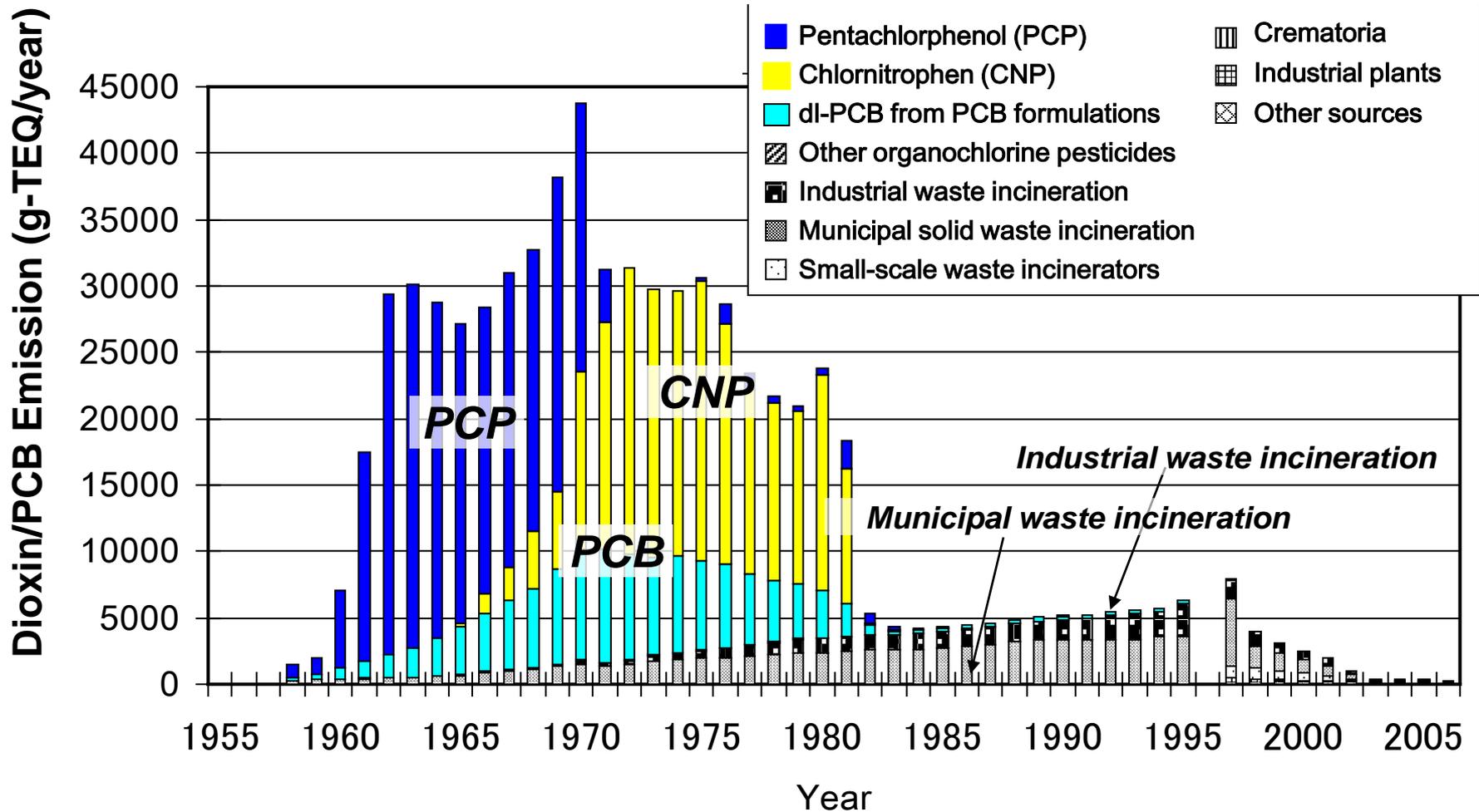
PCB in offenen Anwendungen:

Ungefähr 24.000 t PCB kamen in Deutschland in den 1960er bis Anfang 1970er in offenen Anwendungen zum Einsatz (Detzel et al. 1998)*:

- 20.000 Tonnen PCB wurde in Fugendichtungsmassen verbaut (meist in öffentlichen Gebäuden wie Schulen, Universitäten, Kindergärten, Verwaltung, auch in Industrie-/Wohngebäuden).
- Verwendung der restlichen 4000 Tonnen PCB in offenen Anwendungen wie Farben, Lacken, Kunststoffen oder Papier. PCB-haltige Farben/Lacke (z.B. Gebäude, Elektromasten, Brücken, Freibäder) haben aufgrund ihrer großen Oberfläche hohe Relevanz. *Detzel et al. (1998), F&E- Bericht 360 12 008



Historischer Eintrag von Dioxinen und dl-PCB in die Umwelt (Japan)

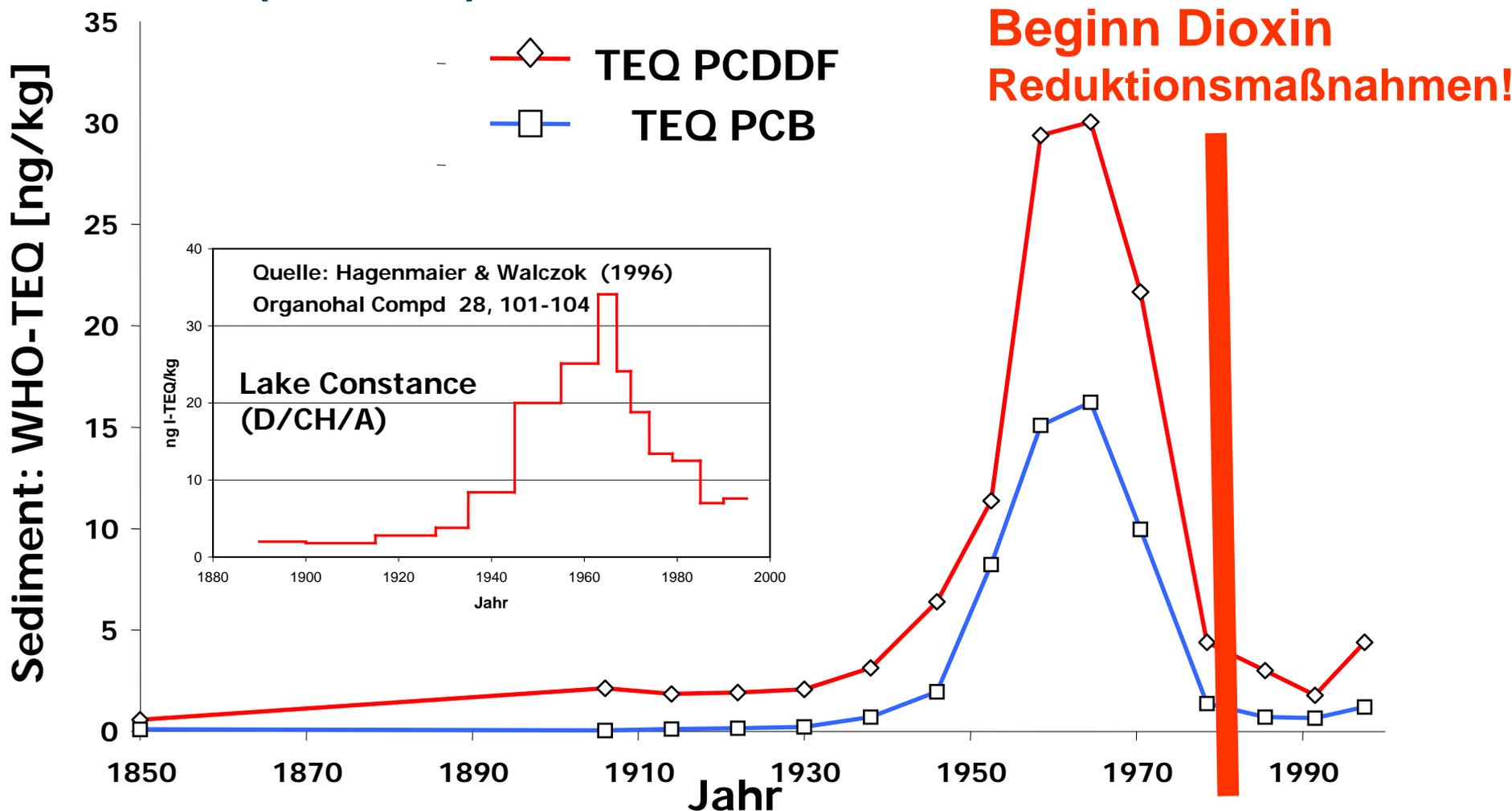


In Europa hat nur Schweden ein historisches Dioxininventar erstellt und abgeschätzt, dass in die Holzbehandlung ca. 250 kg TEQ gebracht wurden.



Historischer Eintrag von Dioxinen und PCB in die Umwelt in Mitteleuropa

Dioxin- und PCB-Gehalte in datierten Sediment-kernen aus dem Greifensee (Schweiz) und Bodensee.



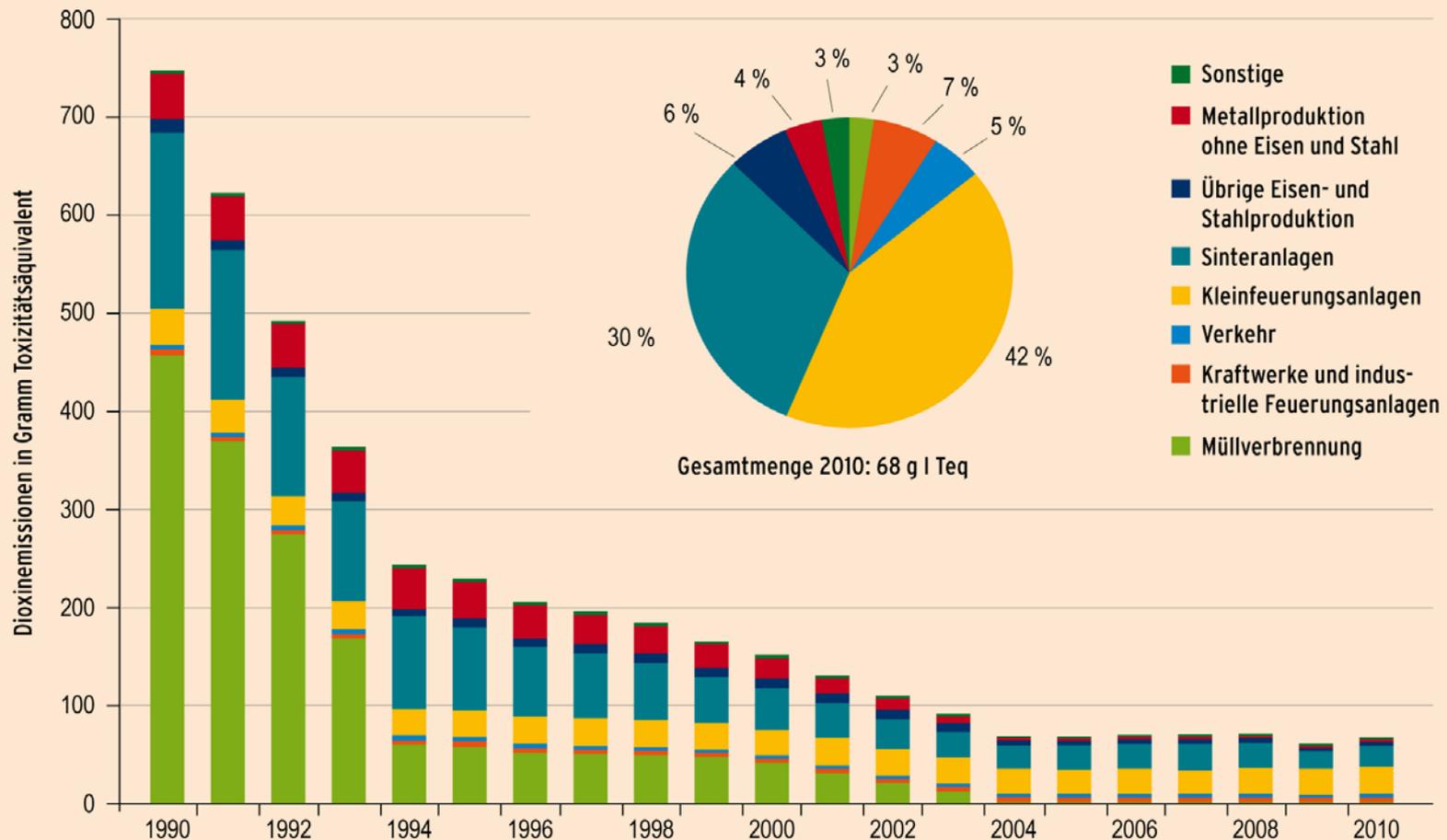
Beitrag der dl-PCB am TEQ-Eintrag in die Umwelt in der BRD in den 1980er Jahren

Quelle	g I-TEQ pro Jahr
polychlorierte Biphenyle	4.500 (entspricht ca. 500 t PCB)
Pentachlorphenol	1.350
Müllverbrennungsanlagen	400
Hausbrandfeuerstätten (Öl, Kohle, Holz)	20
Krematorien	4
Verkehr	> 50
industrielle thermische Prozesse	
• Metallgewinnung und –verarbeitung	740
• Kraftwerke	5
• Industrie- und Gewerbefeuern	20

Quelle: Basler (2009): Forschungsbedarf Ursachenaufklärung Kontamination Lebensmittel - Auswertung Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE. Förderkennzeichen (UFOPLAN) 370963224

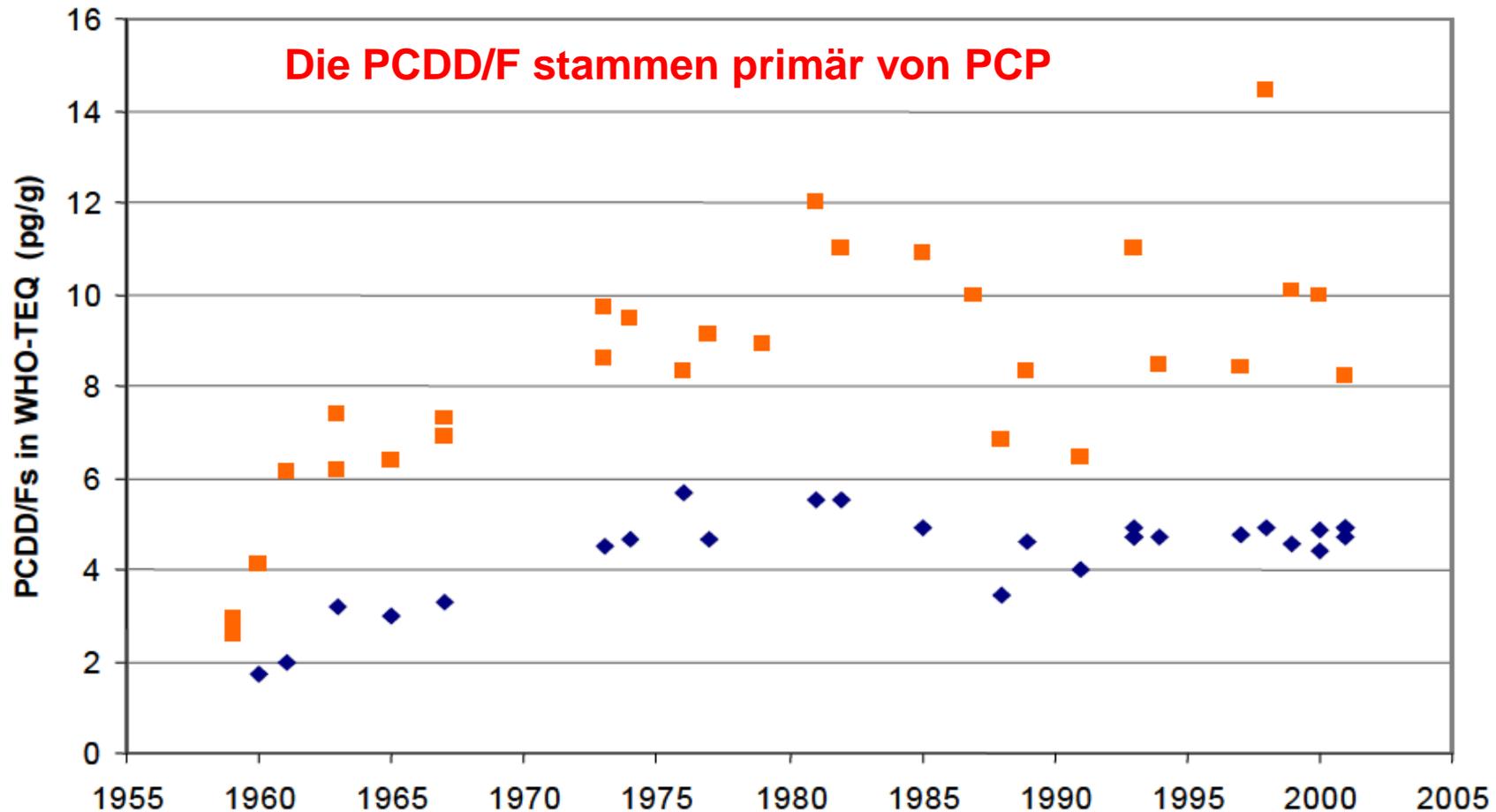
Dioxininventar Deutschland (Luftemission)

- Die Dioxin-Luftemission wurde seit 1990 um mehr als 90% auf heute etwa 68 g TEQ/Jahr gesenkt. Die aktuelle Emission ist im Vergleich zum Dioxin-Bodeninventar (100 kg TEQ-Bereich) gering.



Zunahme der Dioxin-Gehalte im Boden

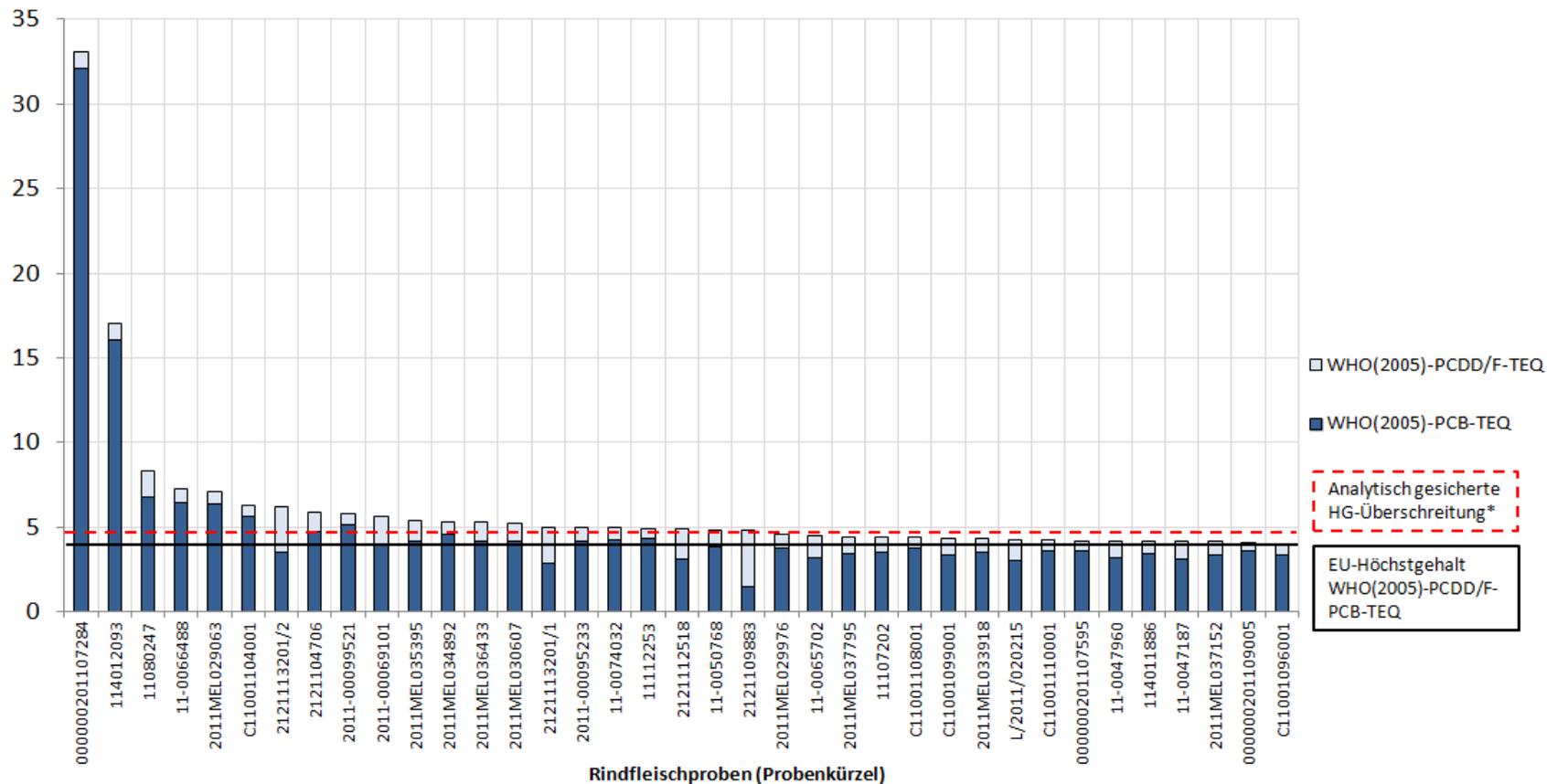
Zeitlicher Verlauf der Dioxin-Gehalte (WHO₁₉₉₈-TEQ) in einem deutschen Ackerboden (bei Bonn), der seit Anfang der 60er Jahre mit Klärschlamm beaufschlagt wurde (■) im Vergleich zu einem Boden, der über diesen Zeitraum mit Mineraldünger behandelt wurde (◆)



Ergebnis des Bundesweiten Überwachungsplan (BÜp 2011) Studie zu PCB in Mutterkuhhaltung

- 25% der Nachkommen aus Mutterkuhhaltungen über TEQ-Höchstgehalt.
- PCB ist für den Großteil des TEQ verantwortlich (> 80%).

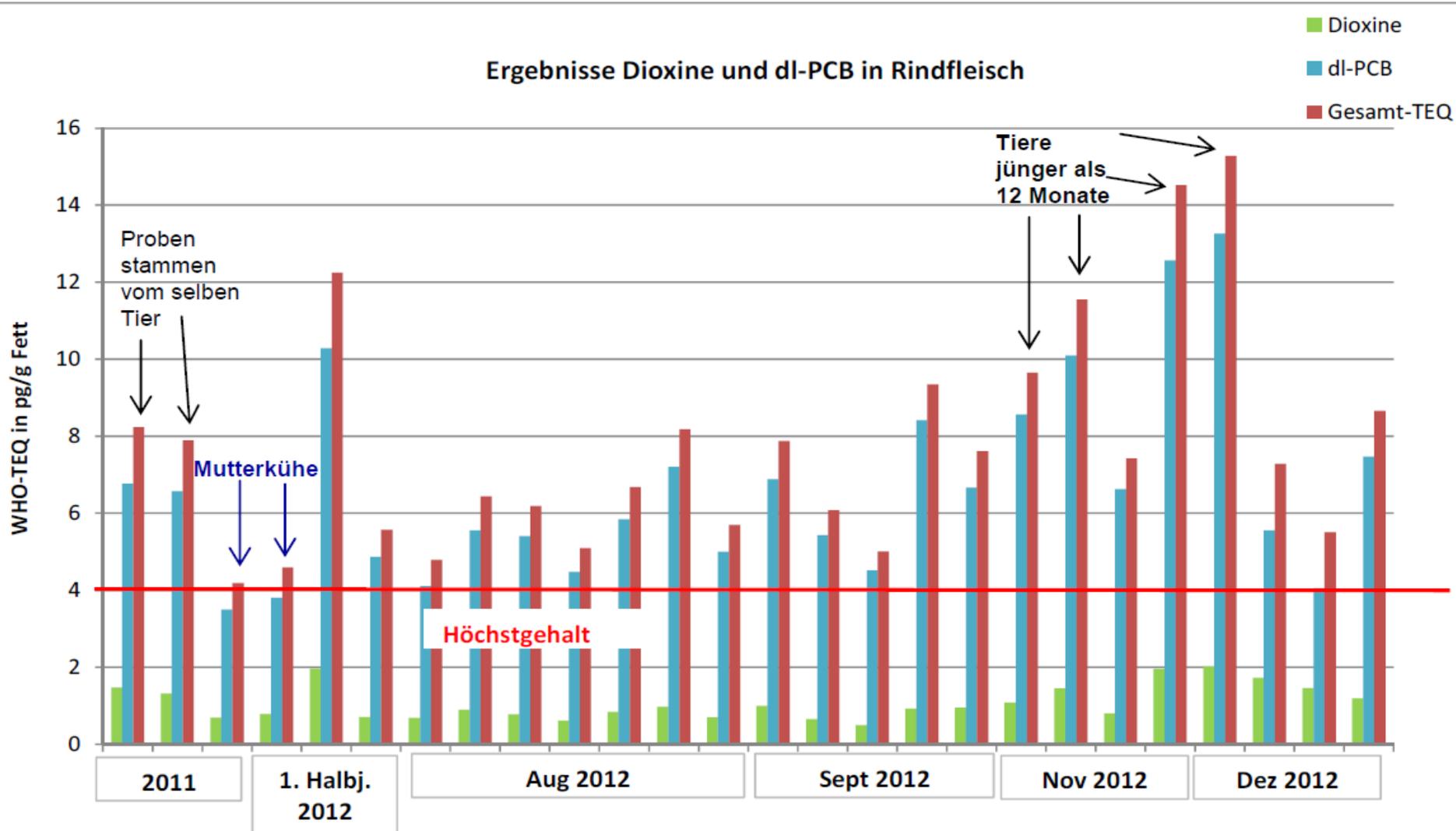
WHO(2005)-PCDD/F-PCB-TEQ
pg/g Fettgehalt



Quelle: (Gärtner Dioxindatenbank 2013; Daten BVL 2012).

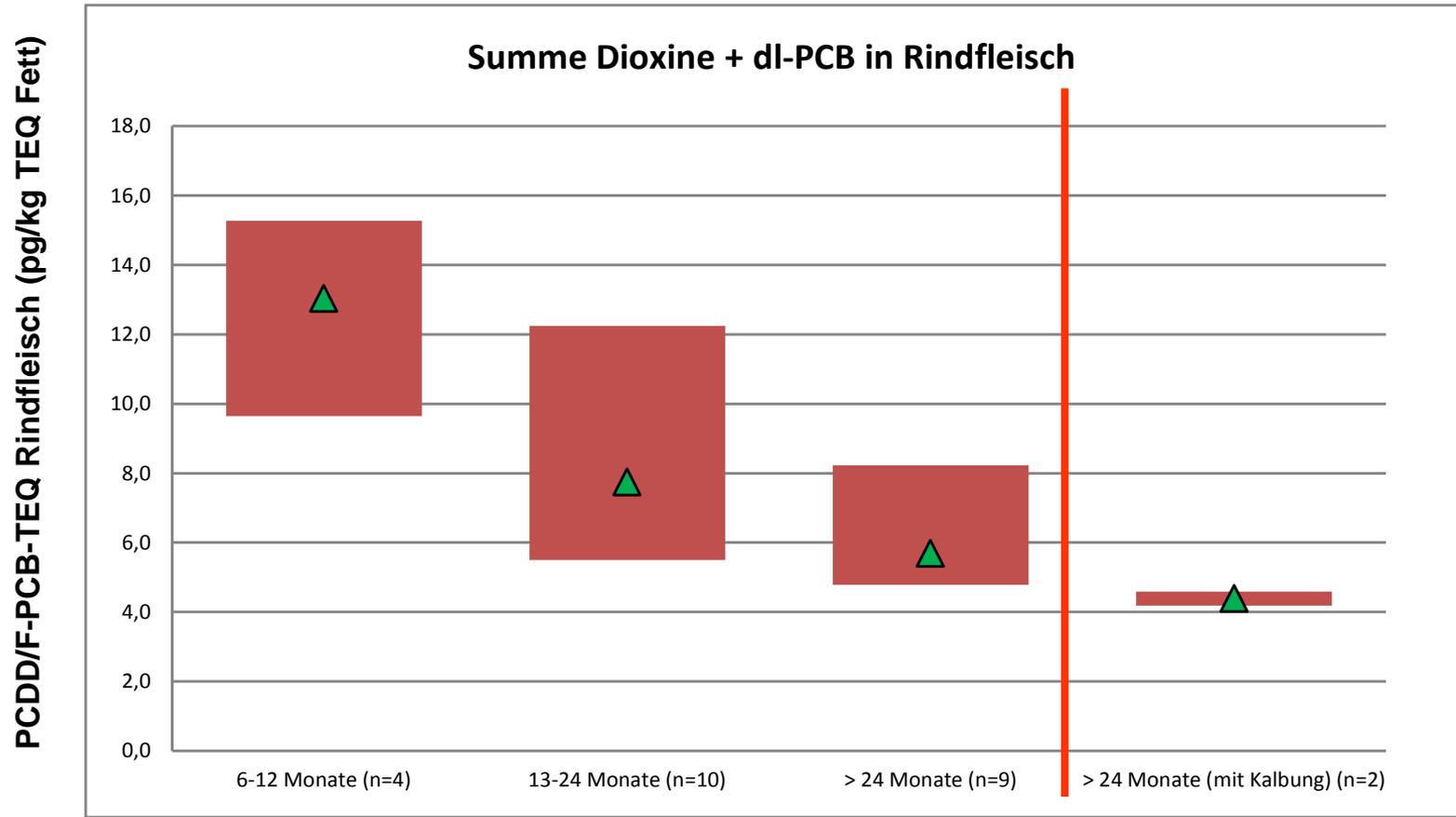
dl-PCB Belastungen innerhalb einer Herde

- Die dl-PCB- (und Dioxin-) Gehalte im Fleisch der Kälber/ Fleischrinder einer Herde unterscheiden sich um einen Faktor von ca. 3.



dl-PCB Belastungen innerhalb einer Herde - Abhängigkeit vom Zeitraum zwischen Absetzalter und Schlachtag

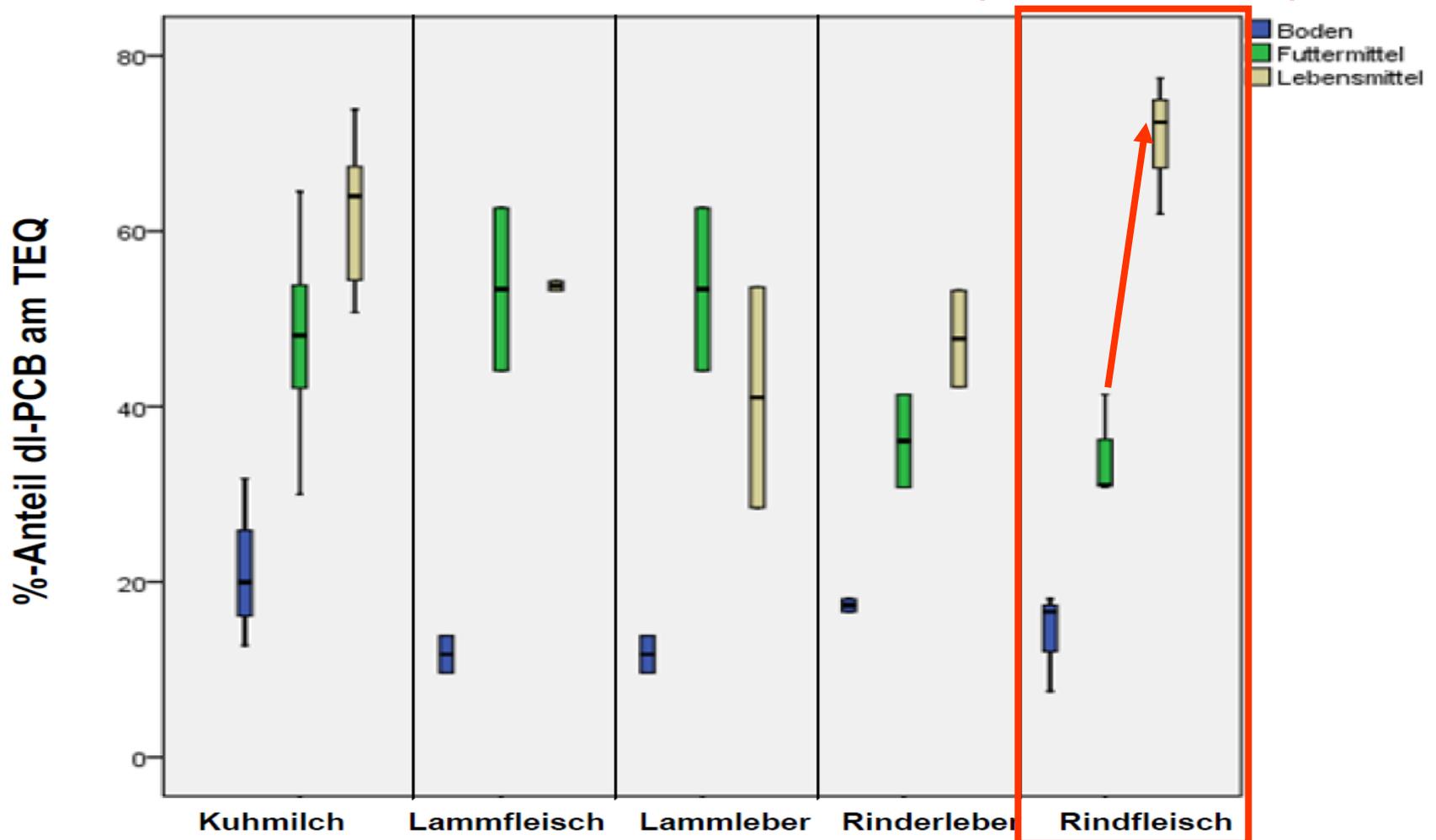
- Abhängigkeit der dl-PCB Gehalte vom Alter der Tiere und Mutterkuh.
- Die Akkumulation über die Muttermilch und die **Dauer zwischen Absetzen und Schlachten** spielt eine wichtige Rolle.



Grünes Dreieck: Median; rote Fläche: Bereich zwischen Minimum und Maximum

dl-PCB Anteile in Boden, Aufwuchs, Rindfleisch¹⁷

- Bei Rindern werden die dl-PCB aus Boden und Aufwuchs im Vergleich zu Dioxinen stark im Fleisch angereichert.
- Die PCB im Aufwuchs zeigen keine/sehr geringe Korrelation mit dem Boden. Sie stammen zum Großteil aus atmosphärischer Deposition.



Emissionsquellen, die über Luftpfad PCB in Aufwuchs/Boden eintragen



Bild: Michael Bühret/pixelio.de



Bild: Jakob Ehrhardt/pixelio.de



Bild: Petra Dirscherl/Pixelio

• Exposition über Futter

Punktquellen mit direkter Exposition¹⁸



Bild: Lunar Horse Media



Bild: Jochen Zellner /abfallbild.de

PCB-Exposition



Bild: Thomas Max Müller/pixelio.de



Bild: Susanne Schmich/Pixelio

• Exposition über Boden

Tägliche dl-PCB Aufnahme, die beim Rind zur Höchstgehaltsüberschreitung führt

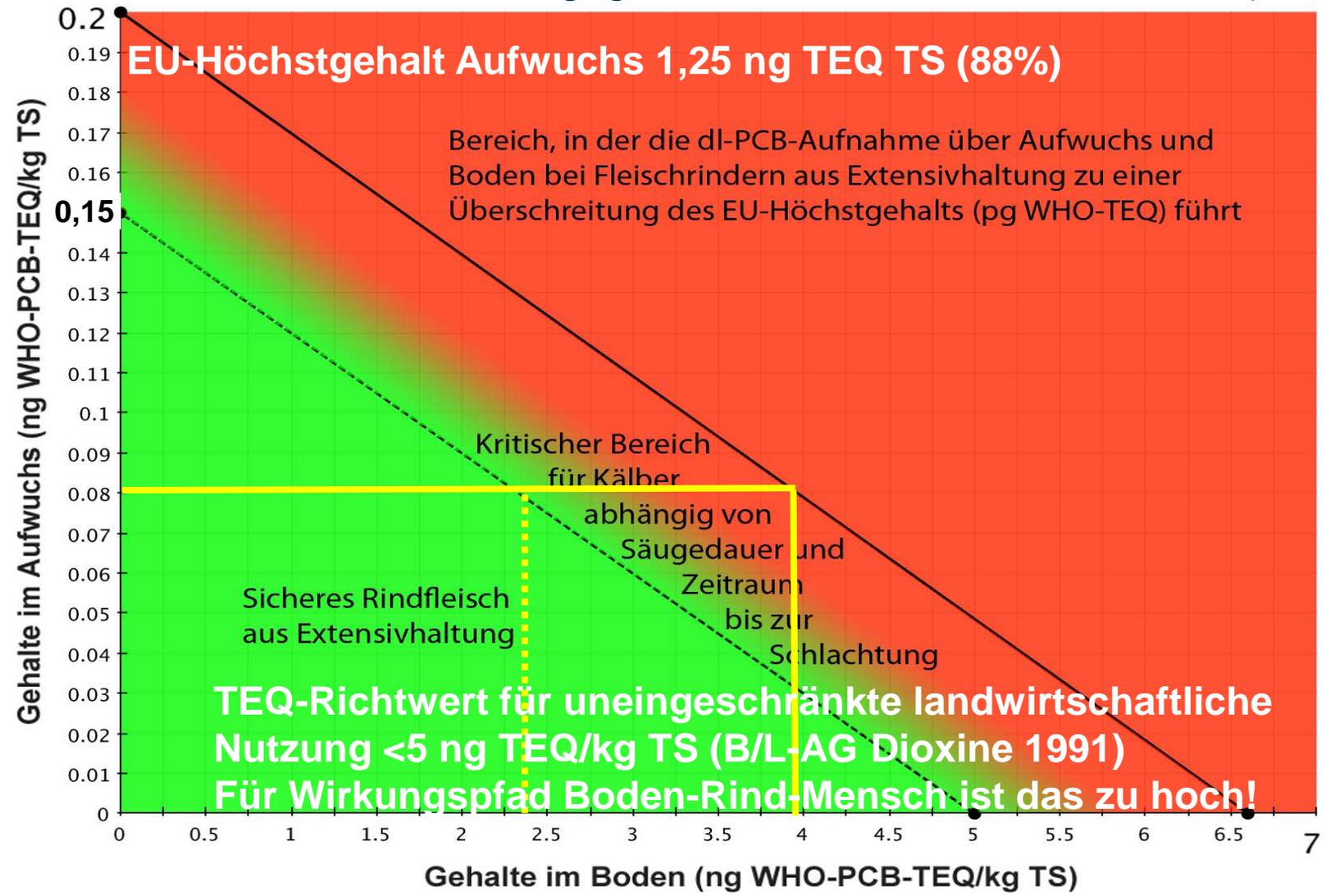
- Für die Abschätzung der Expositionsrelevanz einer Quelle ist es notwendig, die kritische dl-PCB Gesamtaufnahme zu bestimmen, bei der der WHO-PCDD/F-PCB-TEQ Höchstgehalt für das Rind ausschöpft wird („TDI Rind“).
- Eine Abschätzung von Hoogenboom (FG1) zeigt, dass bei Rindern die Aufnahme von ca. **2 ng PCB-TEQ/Tag** („TDI Rind“) zu einer Überschreitung des Höchstgehalts für Fleisch von 4 pg TEQ/g Fett führt (Hoogenboom 2013)*.
- Diese Aufnahme setzt sich aus dl-PCB Aufnahme über Boden und Aufwuchs/Futter zusammen (geringe Exposition über Atmung und Tränken).
- Bisher wurde in den untersuchten Fällen mit Überschreitung der EU-Höchstgehalte diese Abschätzung der **kritischen dl-PCB Gesamtaufnahme von 2 ng PCB-TEQ/Tag** bestätigt.

* Hoogenboom (2013) UBA Fachgespräch Eintragspfade von PCB in Rindfleisch, 05.02.2013.



DI-PCB-Exposition des Rindes über Aufwuchs & Boden²⁰

Kritische dl-PCB Gehalte im Aufwuchs (Aufnahme 10 kg/Tag) und Boden (bei unvermeidlichem Verschmutzungsgrad von 3% Boden im Aufwuchs).



Weitere experimentelle Verifizierung notwendig z.B. für Fütterung in Stallhaltung

Statistische Kenngrößen Böden Deutschland

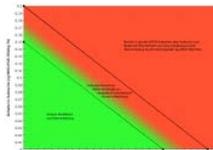
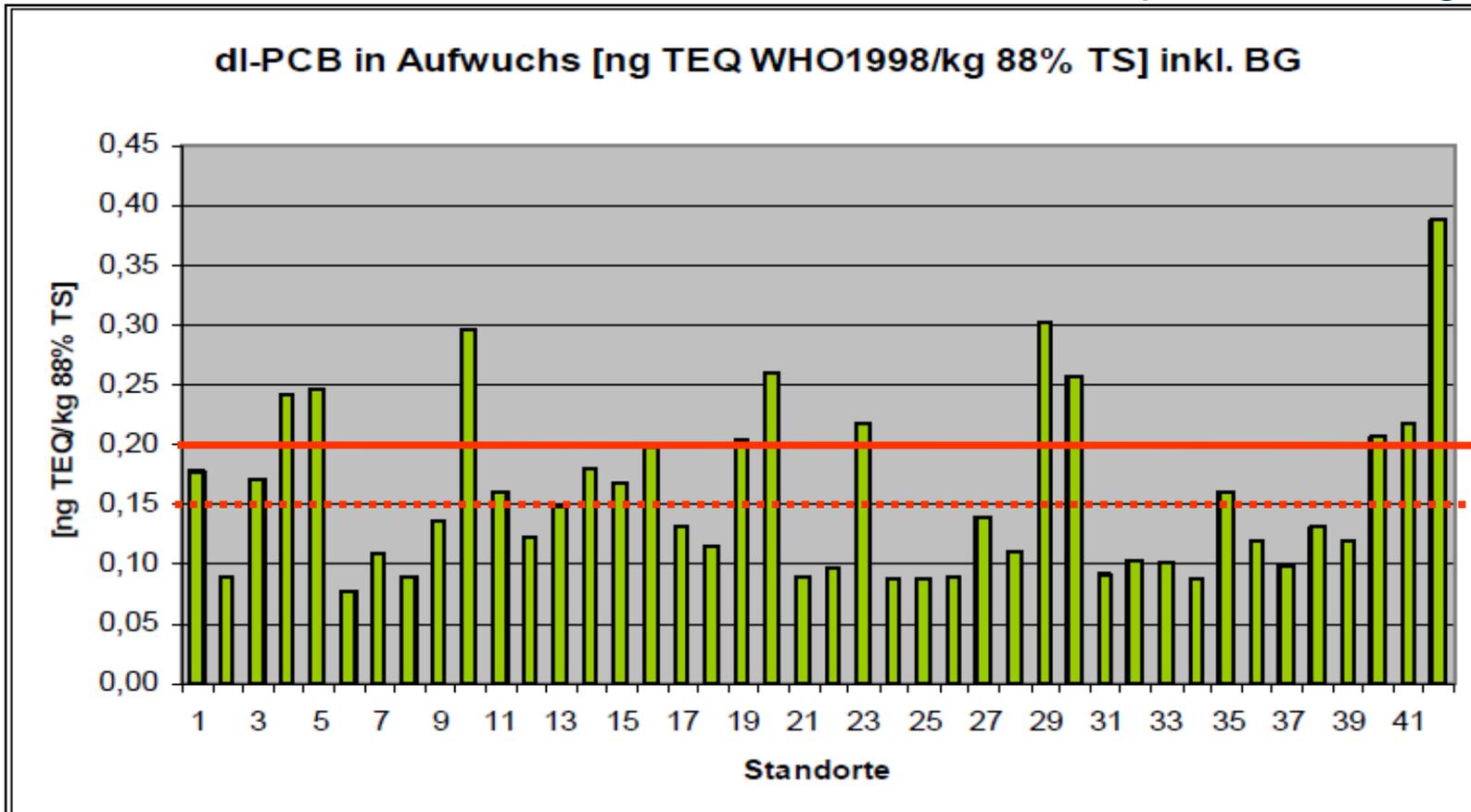
Vorläufige statistische Kenngrößen für Dioxine / Furane, dl-PCB und PCB 6 in Oberböden und Wald (Oberboden/Auflage)

Umwelt
Bundesamt

		Acker Oberboden				Grünland Oberboden					Wald		
		Humusgehalte [Ma-%] (jeweils von Klassengrenze der vorherigen Spalte bis < X)										OB (0-5cm)	Aufl.
		< 1	< 2	< 4	< 8	< 4	< 8	< 15	< 30	> 30			
Σ -	n	16	119	215	81	41	79	48	12	18	-	86	
PCDD_F	50. P.	0,5	0,6	0,9	1,1	0,6	1,1	1,3	2,3	3,6	---	16,9	
ng TE 05 / kg	90. P.	2,5	1,3	1,8	2,4	1,9	2,5	5,4	7,3	7,0	---	42,1	
Σ -	n	16	119	215	81	41	79	48	12	18	-	86	
dl-PCB	50. P.	0,10	0,12	0,17	0,23	0,17	0,25	0,37	0,47	0,74	---	8,5	
ng TE 05 / kg	90. P.	0,30	0,22	0,39	0,56	0,37	0,71	0,87	1,13	2,00	---	17,7	
Σ -	n	16	119	215	81	41	79	48	12	18	473	447	
PCB 6	50. P.	0,4	0,7	1,1	1,3	1,1	1,5	1,8	2,8	5,7	2,7	11,7	
μ g / kg	90. P.	1,3	2,8	3,6	6,0	7,5	4,4	13,1	13,5	12,6	9,0	36,8	

dl-PCB in Aufwuchsproben Nordrhein-Westfalens

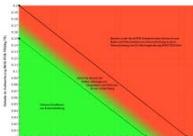
- In der Studie zu Belastung von Rind/Schaf in Überschwemmungsflächen von NRW hatte Aufwuchs im Mittel ca. 0,15 ng PCB-TEQ/kg TS und war **damit nicht wesentlich über den Gehalten der Referenzstandorte von NRW.**
- Für Kalbfleischproduktion in Mutterkuhhaltung wird hier der "TDI Rind" schon durch die PCB-TEQ Aufnahme mit dem Aufwuchs praktisch ausgeschöpft.



dl-PCB Gehalte in Aufwuchsproben von Beobachtungsstationen in Baden-Württemberg

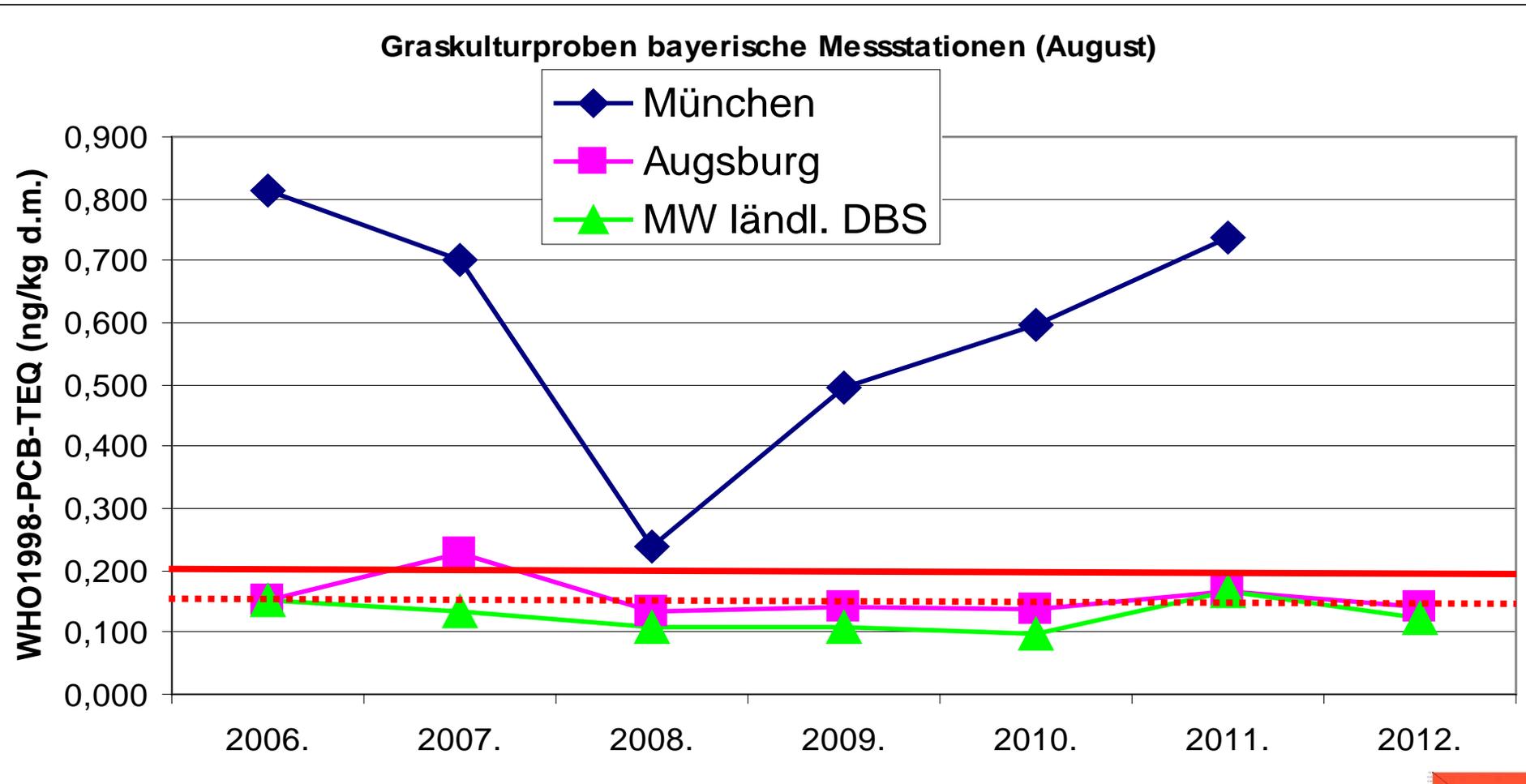
Aufwuchsproben	Dioxine (1996-2012)		dl-PCB (2005-2012)	
	Bereich	Median	Bereich	Median
	(ng WHO2005-PCDD/F-TEQ/kg 88 %TM)		(ng WHO2005-PCB-TEQ/kg 88 %TM)	
Ländliche Region 1	0,03 - 0,26	0,06	0,05 - 0,18	0,07
Ländliche Region 2	0,02 - 0,31	0,08	0,04 - 0,21	0,06
Verdichtungsansätze	0,03 - 0,33	0,09	0,05 - 0,18	0,10
große Verdichtungsräume	0,03 - 1,04	0,12	0,07 - 0,47	0,13
große Verdichtungsräume	0,02 - 0,42	0,11	0,07 - 0,37	0,13

- Die PCB-Gehalte an den einzelnen Standorten zeigen starke Schwankungen. Die jeweils höchsten Gehalte im Aufwuchs liegen über den für Fleischrind kritischen Gehalten.
- Bei den Aufwuchsproben aus ländlichen Regionen in BW liegen die Medianwerte der dl-PCB deutlich unter den für Rinder kritischen Futter-Gehalten.
- Die PCB-Gehalte im Aufwuchs nehmen mit der Besiedlungsdichte zu. **In großen Verdichtungsräumen ist für Kälber die kritische PCB-Aufnahme im Median schon allein durch den Aufwuchs fast ausgeschöpft (80%).**

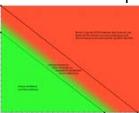


dl-PCB in Grasproben von Beobachtungsstationen Bayerns

- München: dl-PCB Gehalte in Weidelgras weit über kritischen Gehalten.
- Augsburg: Gehalt vergleichbar mit Mittelwert der "ländlichen" Gebiete*.
Station liegt am Stadtrand mit Hauptwindrichtung aus ländlichem Gebiet.

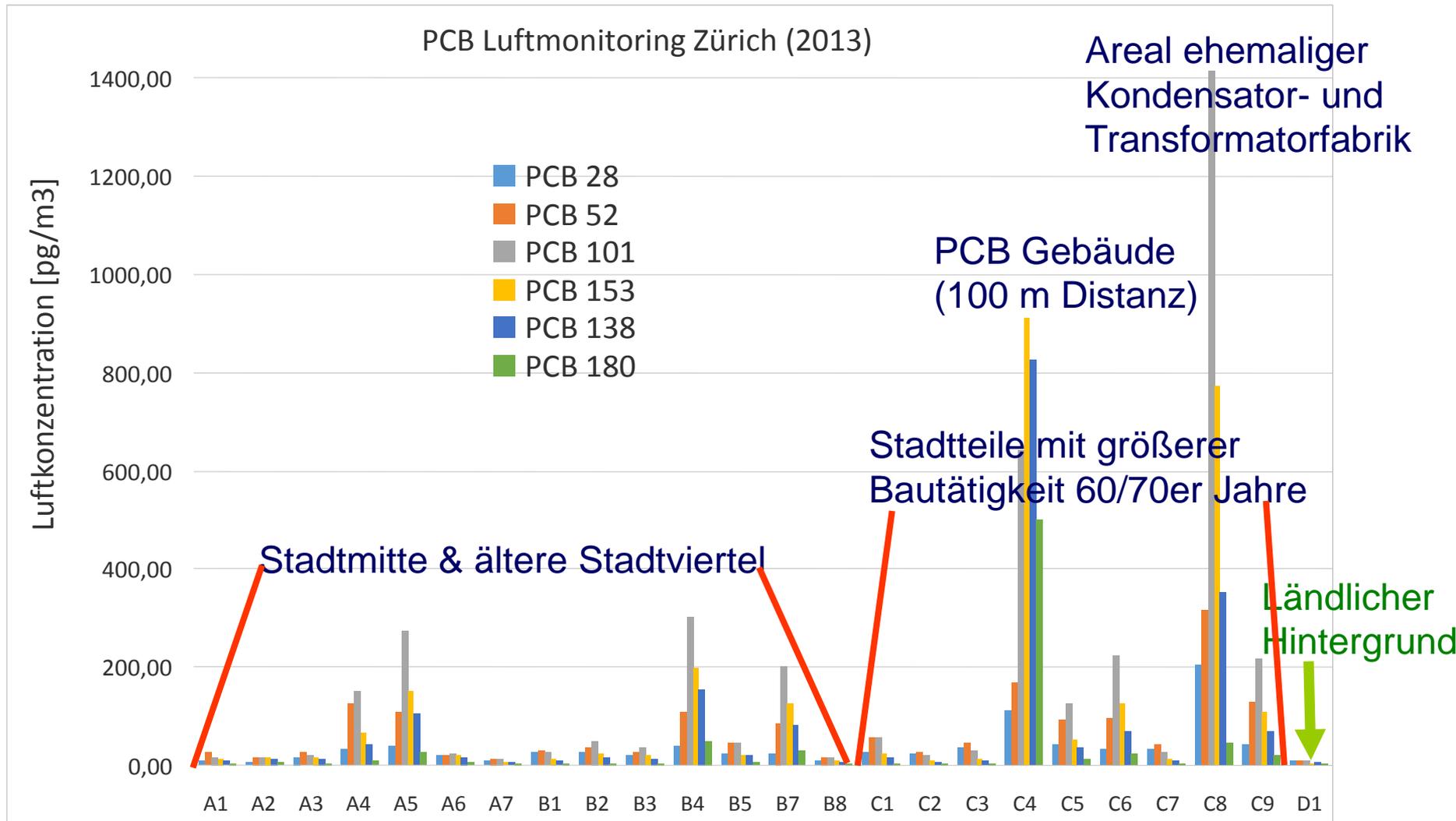


Anmerkung: *die „ländlichen“ Referenzstandorte sind stadtnah



PCB Luftmonitoringstationen in Zürich

- Die PCB-Konzentration der Luft innerhalb Zürichs sind sehr heterogen.
- Erste Quellenzuordnungen waren möglich (Bauten & Altlasten).





Emission aus Ballungsgebieten/Städten durch offene PCB-Anwendungen in Fugendichtungen/Farben 26

- Abschätzung: von den 24.000 t PCB in offenen Anwendungen sind heute noch 50 bis 80% im Gebrauch. Die Ausdünstung von PCB aus offenen Anwendungen liegen bei ca. 0,06%/Jahr^{1,2}. Was einer aktuellen Emission von ca. **7 bis 12 t PCB/Jahr** entspricht.
 - Aus der in Bayern gemessenen Deposition³ (0,2 µg PCB/(m²*d)) wäre für die Fläche Westdeutschlands die **Deposition ca. 50 t** und damit in der Größenordnung der abgeschätzten Emission aus offener Anwendung.
- ⇒ Die wichtigsten aktuellen Quellen für atmosphärische Deposition sind offene Anwendungen wie Fugendichtungen und Farbanstriche.**
- Diese **offene Anwendungen machen heute Städte zu Quellen**: für Toronto^{4,5} und Zürich⁶ liegen die **aktuellen PCB-Emissionen** im Bereich von 100 bis mehrere 100 kg/Jahr (Schweiz bei 1,5 t/Jahr).
 - In UK wurde durch die Messung chiraler PCB gezeigt, dass die PCB in der Atmosphäre zum größten Teil aus Primäremission stammen und nicht aus Re-Emission aus Böden und Vegetation⁷.
 - Die Studie für Toronto schätzt Emission aus Primärquellen etwa 10 mal höher als die der Re-Emission aus Böden/Vegetation^{4,5}.

¹ Sundahl et al. (1999), J. Environ. Monit., ² Abschätzung Weber für Uni Tübingen, ³ LfU Bayern (2006), ⁴ Csiszar (2012), PhD Thesis, ⁵ Csiszar et al. (2013), Environ. Sci. Technol., ⁶Gasic et al. (2008), Environ. Sci. Technol.,

⁷Jamshidi et al. (2007), Environ. Sci. Technol.,

Emission bei Sanierung und Abriss von PCB-belasteten Gebäuden und Bauwerken

- Nicht erkannte/nicht entfernte PCB-haltige Materialien werden bei Sanierung und Abbruch von Bauwerken zum Teil in die Umwelt emittiert.
- Sanierung und Abriss sind wahrscheinlich der wichtigster Grund für die Schwankungen der PCB-Gehalte in den Dauerbeobachtungsstationen.
- Für zwei Höfe in Rheinland-Pfalz waren jahrelange Abbrucharbeiten auf einem Areal in der Umgebung Ursache der PCB-Belastung.
- Ein Teil der PCB-haltigen Materialien gelangt als “Recyclingbaustoff“ in die Umwelt zur Verfüllung oder als Wegematerial. Fälle von PCB-belasteten Rindfleischproben in der BÜp Studie wurden auf (Recycling-) Materialien aus dem Baubereich zurückgeführt.



Offene PCB-Anwendung Fugendichtung/Farben - Quelle auch im ländlichen Raum

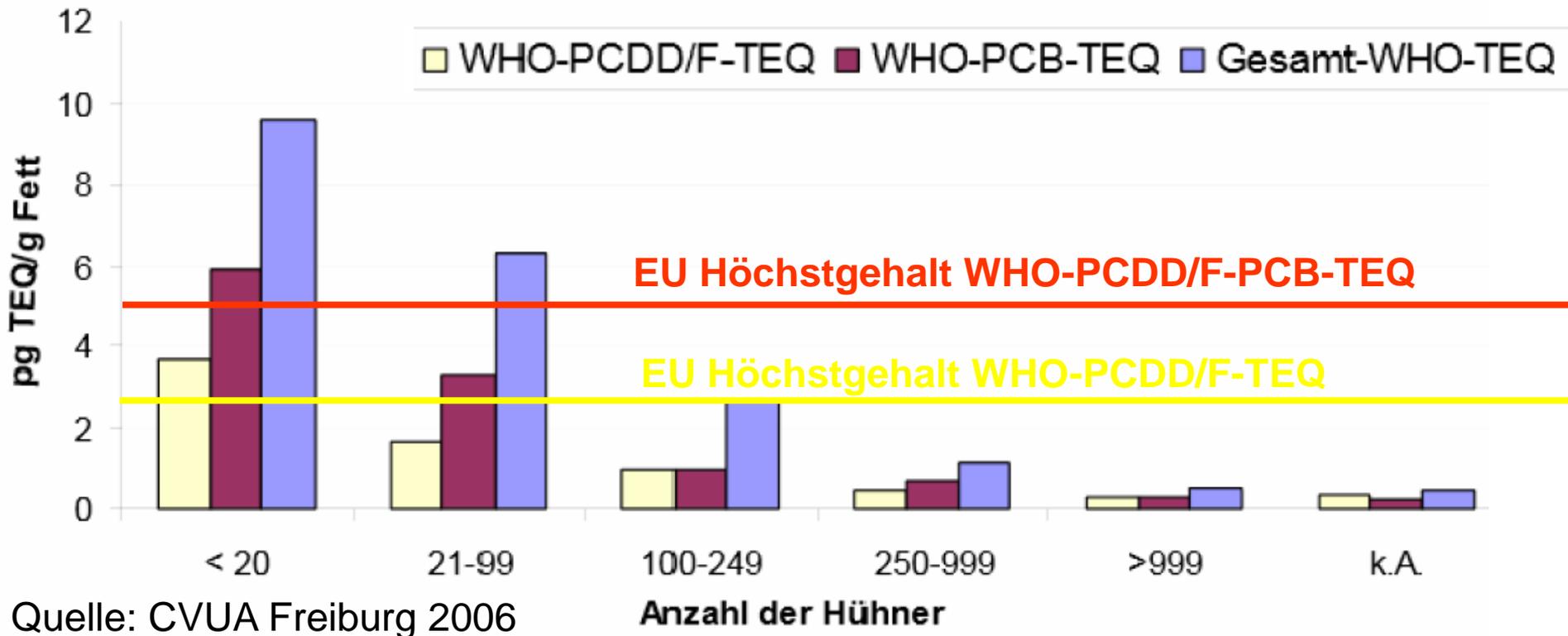
- Farbanstriche von Silos, Strommasten, Stahlträgern, Brücken gibt es auch im ländlichen Raum. Das Abstrahlen einer Brücke in Norwegen setzte ca. 1650 kg PCB frei (Jartun et al. 2009)*.
- Siloanstriche waren in den 1980er Jahren Hauptgrund für hohe PCB-Belastungen von Milch in Deutschland.
- PCB-Farben in Siloanstrichen, Gebäudefarben, Lacke, Bodenanstiche und Farbimprägnierung von Eternit-Dächern sind aktuelle Quellen für Exposition von Rind und Huhn (für Boden und im Stall).

* Jartun et al. (2009) *Environmental Pollution* 157, 295–302.



PCB/Dioxinexposition von Huhn/Ei in Freilandhaltung

- In baden-württembergischer und holländischer Studie wurde starke Abhängigkeit der PCB/Dioxin-Belastung von der Herdengröße festgestellt.
- Eier aus Freiland-Großbetrieben (>1000) so niedrig wie Stallhaltungen.



- Schlussfolgerung der holländischen Studie: Die **Aufenthaltsdauer der Hennen im Freilauf** hängt stark von der Herdengröße ab: **Kleinsthaltungen >50%** und bei **großen Betrieben unter 10% bzw. 5%** (Kijlstra et al. 2007).
⇒ Unterschied in der Menge der Bodenaufnahme.

Differenzierung PCB/Dioxingehalte bei Hühnern in Kleinstbetrieben

- Bei Untersuchungen von Eiern aus 16 Kleinstbetrieben (weniger als 150 Hennen) im Raum der Industriestadt Kehl lagen die Hälfte der Proben über dem EU-Höchstgehalt von 3 pg PCDD/F-TEQ/g Fett.
- In **ländlichen Gebieten mit niedriger Hintergrundbelastung hatten 7 von 9 Kleinstbetrieben auch niedrige PCB-PCDD/F-TEQ Gehalte.**
- Die 2 Betriebe mit Höchstgehaltsüberschreitung lagen um das Dreifache bzw. Sechsfache über dem Höchstgehalt. Ursache hierfür verm. Punktquellen auf dem Gelände dieser Betriebe (CVUA 2006).
- Wurde die Dauer des Freilaufs in belasteten Betrieben reduziert, dann nahm die Dioxin/PCB Belastung ab (Kijlstra et al. 2007).



Kritische Dioxin/PCB Gehalte im Boden bei Hühnerhaltung im Freiland

- Bei einer Gesamtaufnahme von 50 pg TEQ pro Tag erreicht das Huhn die aktuellen EU-Höchstgehalt von 5 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett im Ei.
- Legehennen nehmen, bezogen auf Trockenmasse der Nahrung, etwa 10 % (Giese 2012) bis maximal 30 % (Jurjanz 2012) Bodenpartikel auf (12 - 36 g).
- Bei einem Carry Over von 50% für die TEQ-relevanten Dioxine/PCB errechnet sich ein kritischer Bodengehalt von 4,2 bzw. 1,4 ng TEQ/kg TM für EU-Höchstgehalt von Eiern.
- Die Untersuchung von Kijlstra et al. (2007) zeigte, dass 50% der Hühnerfarmen unter 1000 Hühnern über dem EU-Höchstgehalt lagen und meist Dioxin-Bodengehalte um **2 bis 4 ng TEQ/kg TM** hatten (Kijlstra et al. 2007).
- Diese Gehalte liegen das 2- bis 4-fache über den Hintergrundgehalten von Dioxinen in unbelastetem Grünland in Deutschland (Bussian et al. 2013; MLR Baden-Württemberg 2006).
- **TEQ-Richtwert für uneingeschränkte landwirtschaftliche Nutzung von 5 ng TEQ/kg TS (B/L-AG Dioxine 1991) ist für den Wirkungspfad Boden-Huhn/Ei-Mensch für Dioxine und für PCB zu hoch!**

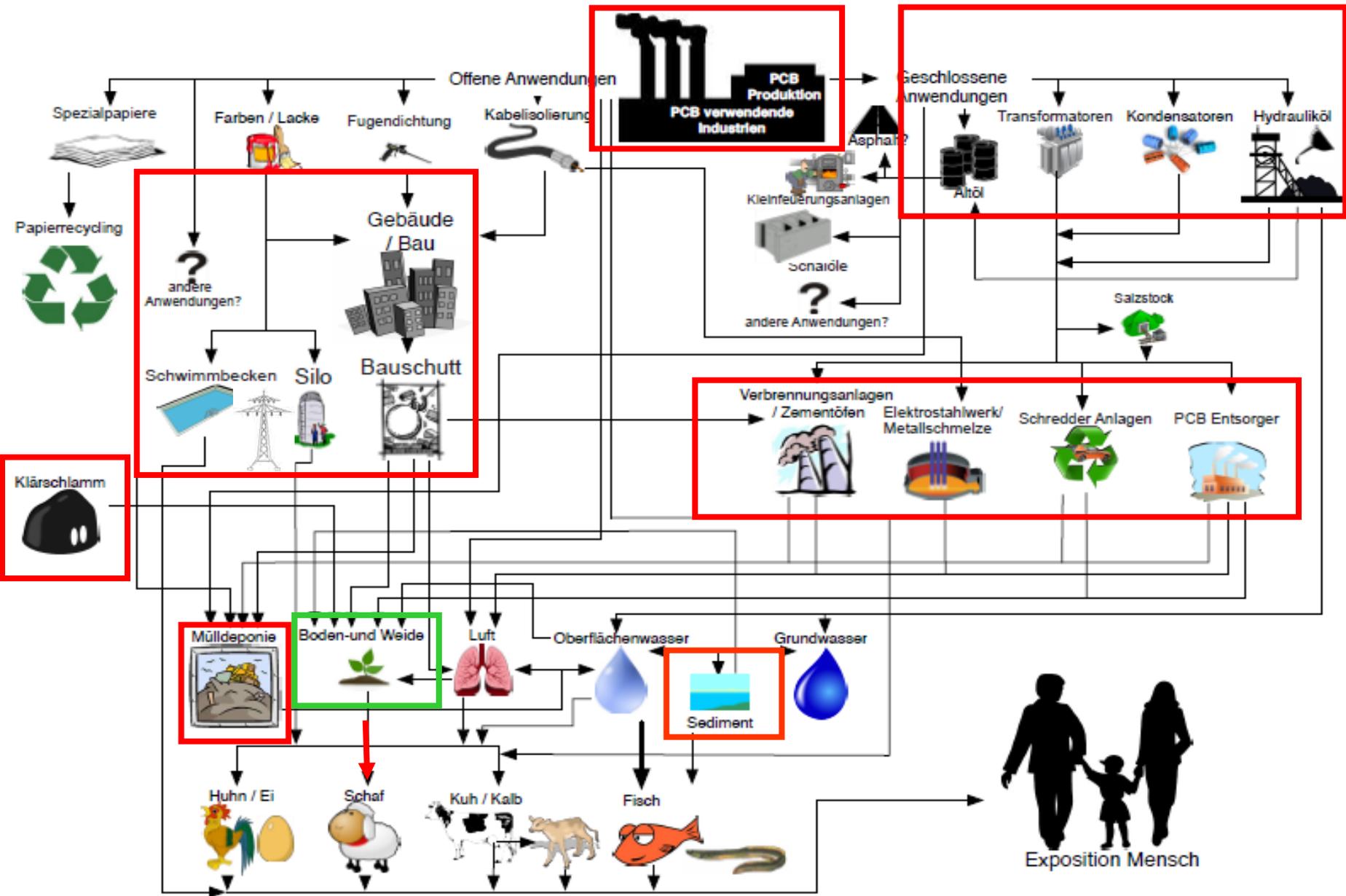


Kritische Dioxin/PCB Gehalte im Boden für Sensible Nutztiere – Betroffene Areale

- Bei artgerechter Freilandhaltung von Hühnern (lange Aufenthaltszeit im Auslauf) liegen kritische PCB-Gehalte im Boden bei 1,5 bis 3 ng TEQ/kg. Für Dioxine liegen kritische Gehalte bei 2 bis 4 ng TEQ/kg (jedoch gibt es bei Dioxinkontaminationen unterschiedliche Bioverfügbarkeiten sodass kritische Gehalte je nach Quelle auch bedeutend höher liegen können).
- Auch für Fleischrinder aus extensiver Haltung liegt der kritische dl-PCB-Gehalt im Boden bei ca. 3 ng TEQ/kg, sofern der Gehalt im Aufwuchs niedrig ist (ca. 0,1 ng TEQ/kg).
- Welche Areale und welche prozentualen Anteile vom Grünland/Auslauf liegen in Deutschland über diesen kritischen Bodengehalten?
- Wie diese Areale systematisch untersuchen und kartieren?
- Wie können diese Areale durch geeignete Managementmaßnahmen für die Nutztierproduktion (Beispiel Elbauen) oder alternativ genutzt werden?



Materialfluss“ offener/geschlossener PCB-Anwendungen, Entsorgung und Recycling – potentiell belastete Areale ³³

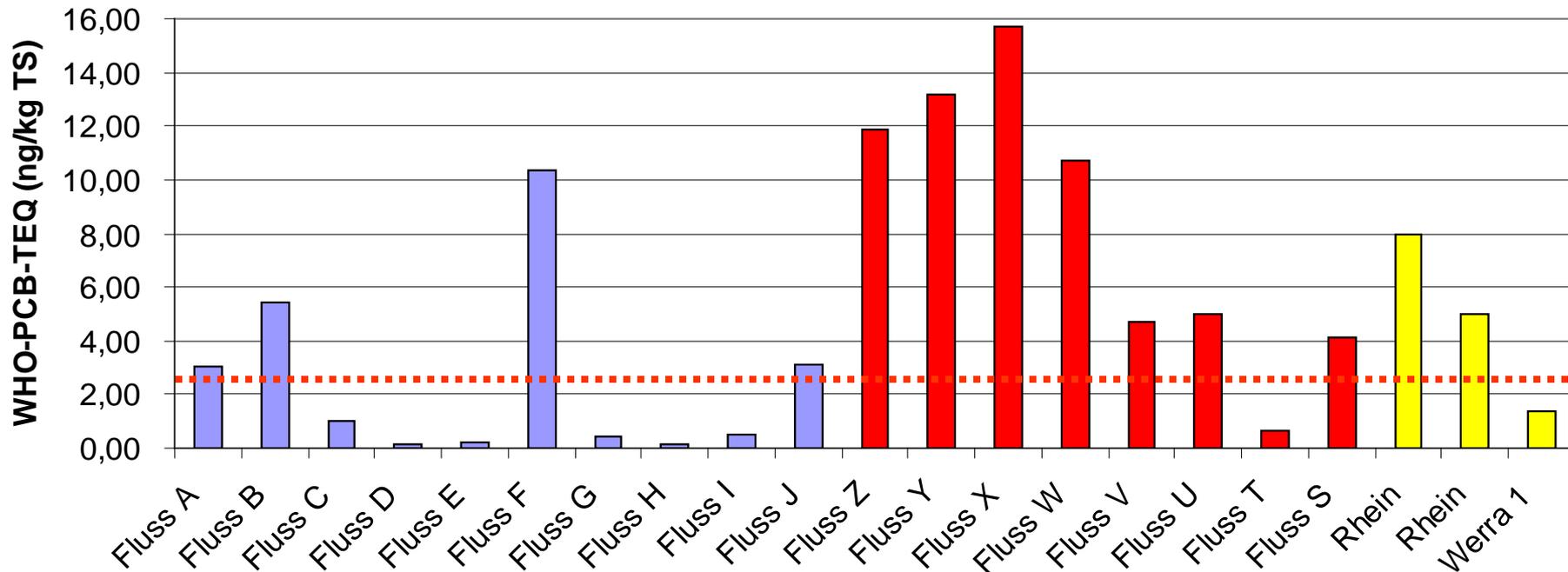


Systematische Untersuchung belasteter Gebiete: Flussauen/ Überschwemmungsgebiete von Flüssen

Von potentiell belasteten Böden wurden bisher nur Flussauen im Ansatz systematisch auf dl-PCB untersucht (in wenigen Bundesländern).

- Bundesland A: 6 von 10 häufig überschwemmten Gebieten von 10 Flüssen weisen keine erhöhten dl-PCB-Gehalte auf.
- Bundesland B: An fast allen untersuchten Flüssen hohe dl-PCB-Gehalte in Böden von Überschwemmungsgebieten.
- Bundesland C: Erhöhte dl-PCB am Rhein, leicht erhöht an Werra (HLUG 2014).

dl-PCB Gehalte in Überschwemmungsgebieten von Flüssen in Deutschland

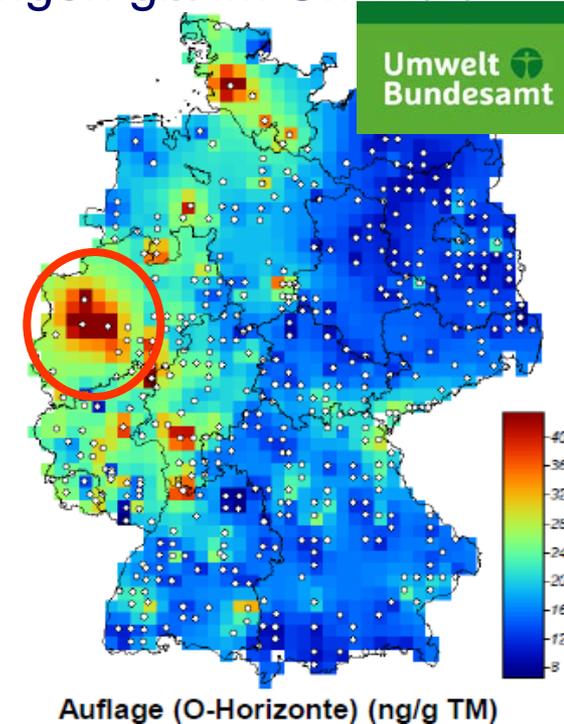
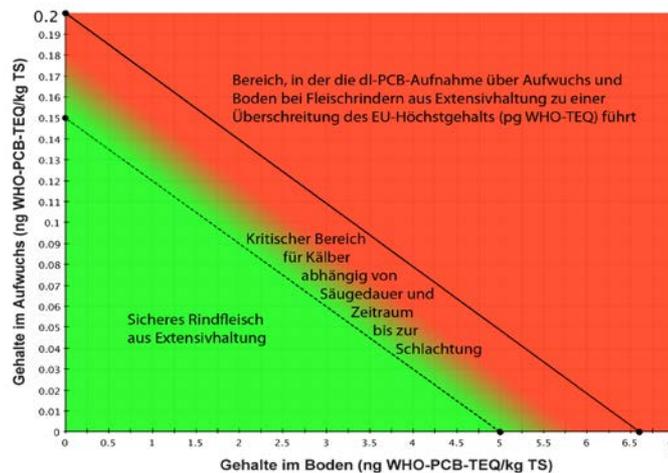


Welche Reichweite haben regionale Punktquellen?

Eine Schlüsselfrage ist die Reichweite der einzelnen Punktquellen (in Bezug auf 2,5 ng PCB-TEQ/kg Boden; bzw. 0.13-0,15 ng PCB-TEQ Aufwuchs). Dies ist vor allem auch eine wichtige Information um zu entscheiden wo Nutztierhaltung nicht beeinflusst ist.

Für wenige Quellen wurde die Ausdehnung der Kontamination quantifiziert z.B.:

- Die Emissionen der PCB-Produktion in der Slowakei führten bis in ca. 40 km Entfernung zu erhöhten PCB-Gehalten beim Menschen (Trnovec et al. 2014).
- Stahlwerk Taranto Italien: Wegen PCB/Dioxin-Belastungen gilt im Umkreis von 20 km ein Weideverbot (Esposito et al. 2014).
- Die Stadt Toronto/Kanada hat einen messbaren PCB-Einfluss von 20 - 30 km ins Umland (Cziszar 2012; 2013)





PCB-Gehalte in Gärten und Grünland in NRW

- PCB-Gehalte in Gärten in Ballungskern und Ballungsrandzonen in NRW liegen über 3 ng PCB-TEQ/kg TM.
- Hühnerhaltungen mit intensivem Auslauf hier problematisch (Zukunftsthema!).

PCB (ng TEQ/kg TM)*	Acker	Grünland	Gärten
Ballungskern 50. P			4,4
Ballungskern 90. P			8,2
Ballungsrandzone und Solitäre Verdichtungsgebiete 50. P	0,7	0,9	3,5
Ballungsrandzone und Solitäre Verdichtungsgebiete 90. P	2,8	5,0	18,1
Überwiegend ländliche Raumstruktur 50 P	0,5	0,5	1,1
Überwiegend ländl. Raumstruktur 90 P	2,4	1,3	6,4

*Berechnet aus den PCB₆-Gehalten

Quelle – Mülldeponie

PCB wurde vor allem in den 1960er bis 1980er Jahren in Deponien verbracht.

- Zwei Hühnerhaltungen um Eyller Berg Deponie über EU-Höchstgehalt 07/2014
- dl-PCB Gehalte in Böden um Deponie Eyller Berg (2- 6.6 ng TEQ/kg) auf der u.a. Bauschutt und Abraum aus Bergbau deponiert worden sind.
- Welche Deponien sind betroffen? Welche Reichweite?

	Entn.-tiefe	PCDD/F ng /kg TE WHO 2005	dl-PCB ng /kg TE WHO 2005	PCB ₆ µg/kg	PCB ₆₊₅ µg/kg
Fläche 1	0 - 2 cm	0,80	3,34	3,3	17
	0 - 10 cm	0,88	3,28	3,9	20
Fläche 11	0 - 2 cm	1,45	6,08	7,1	35
	0 - 10 cm	0,96	6,57	5,4	27
Fläche 12	0 - 2 cm	0,91	3,08	4,0	20
	0 - 10 cm	0,66	3,41	3,5	17
Fläche 16	0 - 2 cm	0,98	3,83	9,3	47
	0 - 10 cm	0,83	3,20	9,2	46
Fläche 24	0 - 2 cm	0,65	3,45	3,4	17
	0 - 10 cm	0,68	5,23	5,1	26
Fläche 30	0 - 2 cm	1,00	2,53	7,5	37
	0 - 10 cm	1,01	2,00	6,0	30

Quelle: LANUV (2012) Abschlussbericht Untersuchung Böden Umgebung Deponie Eyller Berg
www.lanuv.nrw.de/umwelt/schadensfaelle/andere/2012-05-08%20Bericht%20Boden%20KaLi_Eyller_Berg-2.pdf

Quelle: PCB-Produzenten, -Anwender & -Entsorger

Aktuelle Nutztierkontamination um ehemaligen Anwender:

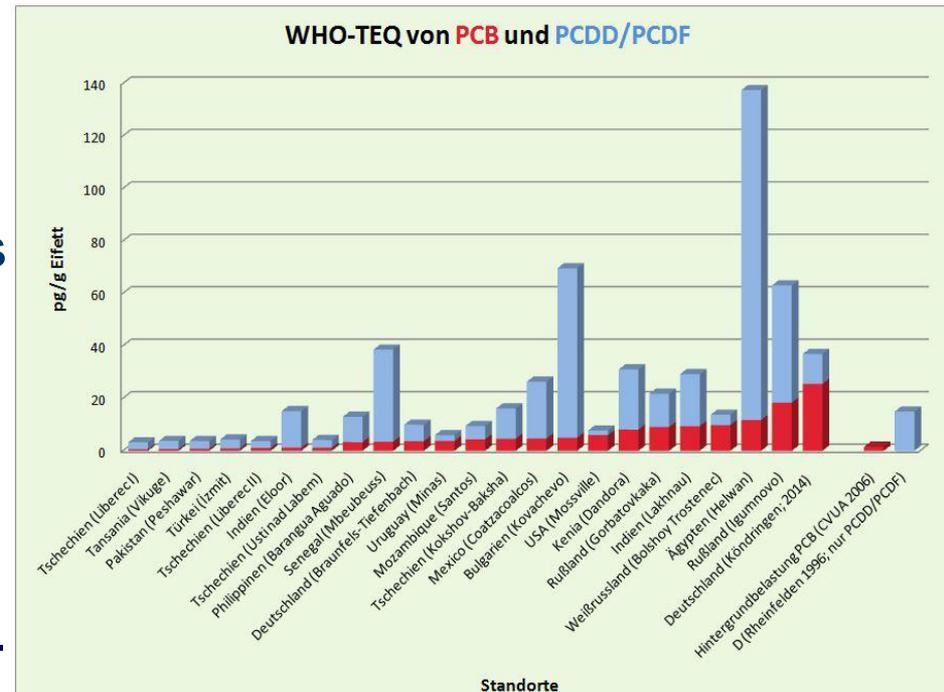
PCB-Anwender: Süddt. Kondensatorenfabrik (Sanierung 1980er).

- Hühnereier (2014) aus zwei privaten Hühnerhaltungen in der Umgebung des ehemaligen Fabrikstandorts hatten ca. 7-fache Überschreitung des EU-Höchstgehalts (25 ng PCB-TEQ und 11 ng PCDD/F-TEQ/g Fett).

*Bürgerinitiative „Sauberes Grundwasser“ (2014)

<http://www.sauberes-grundwasser.de/dokumente/>

- Zur Zeit Bodenmessungen in den Hühnerhaltungen und Umland geplant.

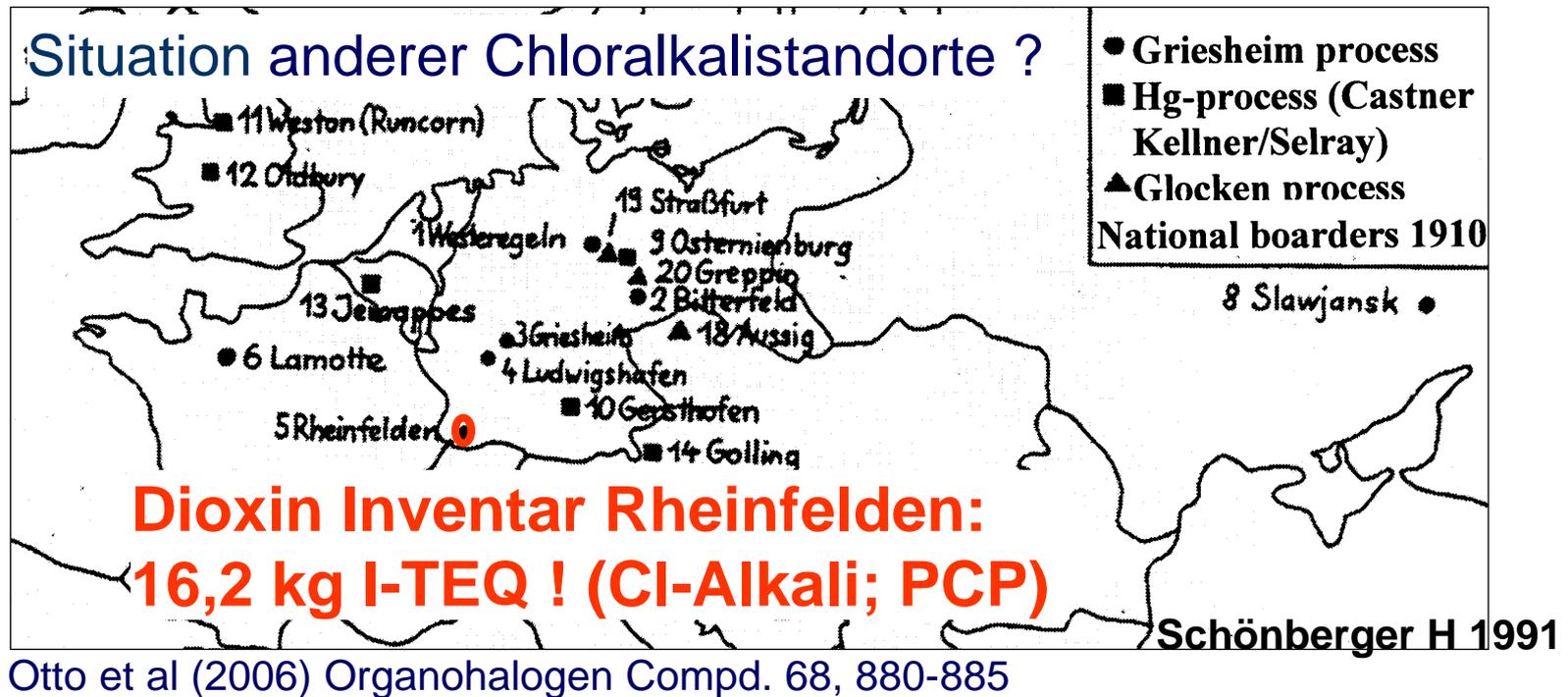


Erste Fischuntersuchung (2013) im Vorfluter (Angler) des Firmengeländes der ehem. Kondensatorfabrik; Aal hatte 40-fache Überschreitung des EU-Höchstgehalts (259 pg TEQ/g FG (257 pg PCB-TEQ/g) (Munding, LRA Emmendingen 2013).

Mit einer Portion Aal (200 g) schöpft ein Erwachsener (70 kg) den TDI für ein Jahr aus; ein Kind (16 kg) mit einer Portion (100 g) für 2,2 Jahre!

Quelle: Chloralkali Produktion

- Hühnereier in Rheinfeldern hatten Dioxingehalte bis 170-fachen des heutigen EU-Höchstgehaltes (Umweltministerium Baden Württemberg 1992). Der Verzehr von einem solchen Ei deckt für Kinder (16 kg) den Dioxin-TDI von 80 Tagen.
- Quelle war eine seit etwa 100 Jahren betriebene Chloralkalielektrolyse.
- Es wurde saniert (BBodSchV 1000 ng TEQ/kg TS). Für Wirkungspfad Boden-Huhn-Mensch ist dieser Maßnahmewert 100-500 mal zu hoch !



- Die Stockholm Konvention fordert die Inventarisierung von potentiell Dioxin-belasteten Gebieten. Ein nationales Dioxininventar sollte nicht nur die Luftemissionen (68 g TEQ) enthalten, sondern auch belastete Areale (Relevanz für Lebensmittel-Sicherheit !).

Historischer (Klär)schlammeintrag – Diffuse Bodenbelastung ohne Punktquelle

- Fall 1: Klärschlamm beaufschlagtes Feld bis **31 ng PCB-TEQ/kg** und **52,7 ng PCDDF-TEQ/kg TS** ursächlich für Nutztierbelastung (Körner UBA FG 2011).
- Fall 2: (Klär)Schlamm und Material Auftragung (**bis 26 ng PCB-TEQ/kg TS**): Bis in die neunziger Jahre mit Material aus kommunalen Klärgruben als auch „Steinschleifstaub“ beaufschlagt. (HLUG 2014)
- Fall 3: Sedimentauftragung aus Speicherkraftwerk auf Wiesen (Bodengehalten **3-6 ng PCB-TEQ/kg TS**).

Problematik (Klär)schlamm:

- In den 1960-80er Jahre wurden zum Teil hoch Dioxin/PCB-belastete (Klär)-Schlämme auf landwirtschaftliche Nutzflächen ausgebracht.
- Dadurch sind insgesamt viele Flächen betroffen. Unklar wie viele dieser Flächen kritische PCB- und Dioxin-Kontaminationen aufweisen.



Wichtige Schlussfolgerungen

- Die Untersuchungen haben gezeigt, bei welchen geringen Gehalten im Aufwuchs und im Boden Nutztiere EU-Höchstgehalte erreichen. **Kritische Bodengehalte für Huhn in Freilandhaltung und Nachkommen von MKH liegen unterhalb der bisher als unbedenklich angesehenen 5 ng TEQ/kg TM.**
- Welche Areale und welcher prozentuale Anteil vom Grünland liegen in Deutschland über/unter diesen kritischen PCB- und Dioxin-Gehalten? Potentiell belastete Areale sollten untersucht und inventarisiert werden (SC).
- Unterstützung für Landwirte und Behörden lokale und regionale Punktquellen zu erkennen und Managementmaßnahmen zu ergreifen. Neben BMU Leitfaden und Merkblättern gibt es Bedarf an fachlicher Unterstützung (Kompetenzteams). Gute Dokumentation der Managementmaßnahmen belasteter Areale für die Nutztierproduktion (z.B. Elbauenprojekt).
- Der Schutz der (ökol.) Landwirtschaft ist eine Aufgabe in Deutschland – aber auch weltweit (Jahr des Bodens!). Wissen sollte in internationale Prozesse eingebracht werden. Verständnis wann Areale für welche Nutzung belastet sind und welche Management Maßnahmen es hier gibt.

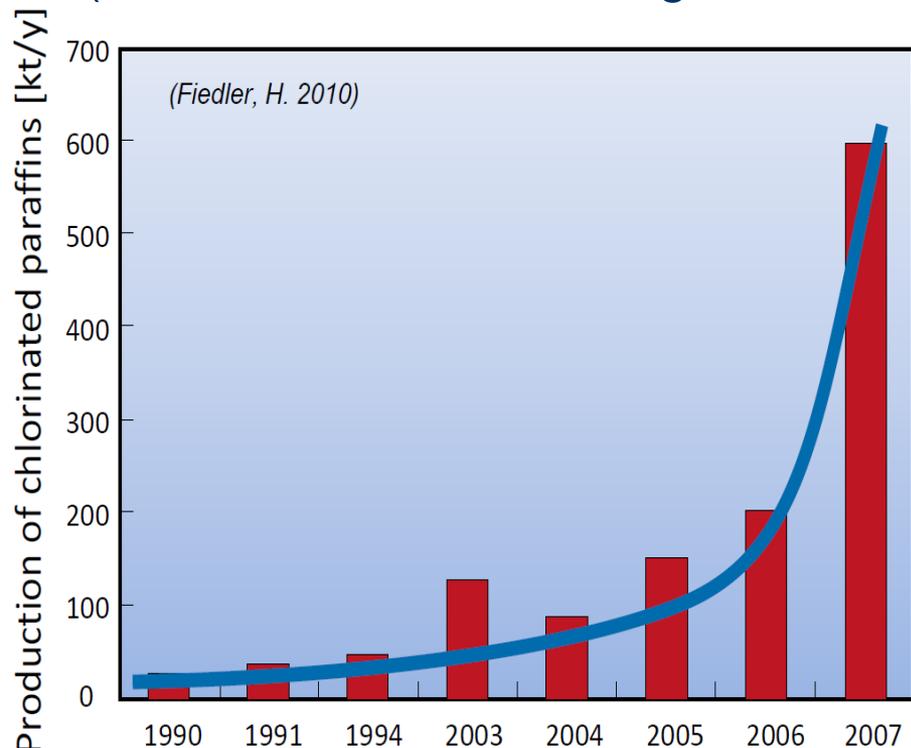
Wichtige Schlussfolgerungen

- Offene Anwendungen in Bauwerken emittieren kontinuierlich PCB. Städte aber auch PCB in Bauwerken in ländlichen Gebieten sind hier aktuelle Quellen für die Exposition von Nutztieren und Kontamination der Umwelt.
- Werden die PCB-Bodengehalte in/um Städte und Bauwerke zunehmen? Abhängig vom Management der PCB in offenen Anwendungen.
- Man braucht dafür **ein Inventar und gutes Management der offenen PCB Anwendungen** (Schweden)! Die Schweiz hat die Problematik erkannt und Richtlinien für Bauwerke erstellt. Bis 2017 soll Inventar der Schwimmbäder erstellt werden und es wird überlegt, wie man die PCB in offener Anwendung in Bauernhöfen erfassen kann. Hier ist die Schweiz Deutschland voraus. Auch was die Forschung der Emission in/aus Städten anbelangt.
- Der Fall PCB zeigt dass POPs/PBTs in offenen Anwendungen selbst von Länder wie Deutschland kaum zu kontrollieren sind (Fallstudie Baubereich F&E). Auch Probleme mit geschlossenen Anwendung („Entsorger“ ENVIO).
⇒ Keine PBT Stoffe in offene Anwendungen; besserer Nachweis und Kontrolle des Lebenszyklus von PBT Stoffen in “geschlossenen“ Anwendungen.

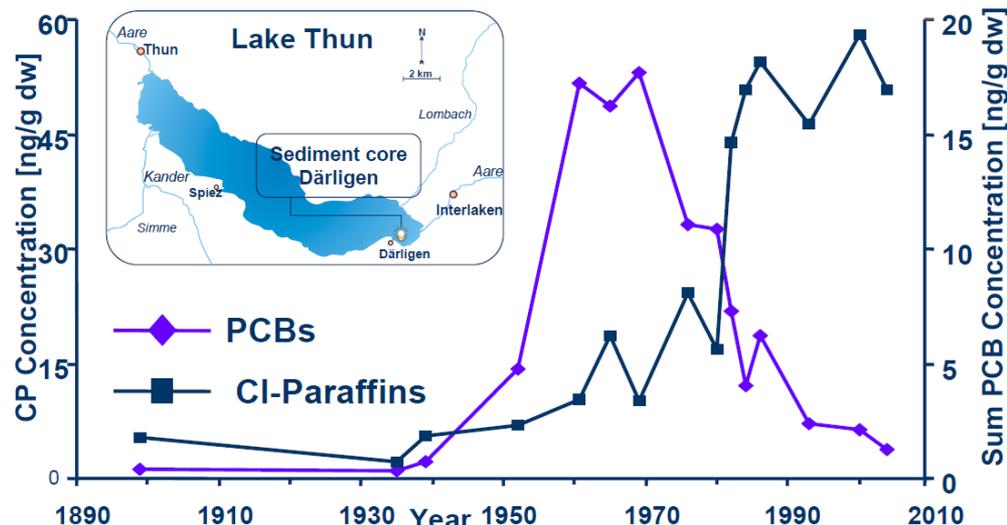


Last not least: Chlorparaffine – 40 Jahre PBT Ersatzstoffe für PCB in offenen Anwendungen

- Chlorierte Paraffine haben PCB in einer Reihe von Anwendungen substituiert (Farben, Schneidöle, Fugenmassen; Flammenschutz für Plastik etc.).



- Produktionssteigerung von 1000% in den letzten 10 Jahren. Heute > 1 mio t/a vor allem in China & Indien. Soviel wie PCB-Gesamtproduktion.



- Globale CP-Belastung in Humanmilch ! (Malisch CVUA; Dioxin 2013)
- Untersuchung/Verständnis analog zu den PCB dringend notwendig !
- Durch CPs gelangen ca. 100 t PCB/Jahr in Produkte (Takasuga et al. Dioxin 2012).



Danke für Ihre Aufmerksamkeit



Bild: Thomas Max Müller/pixelio.de



EU Gesetzgebung Dioxin/PCB in Futtermitteln ⁴⁵

Auszug aus der EU Gesetzgebung (EC 2012; Verordnung (EU) Nr. 277/2012)

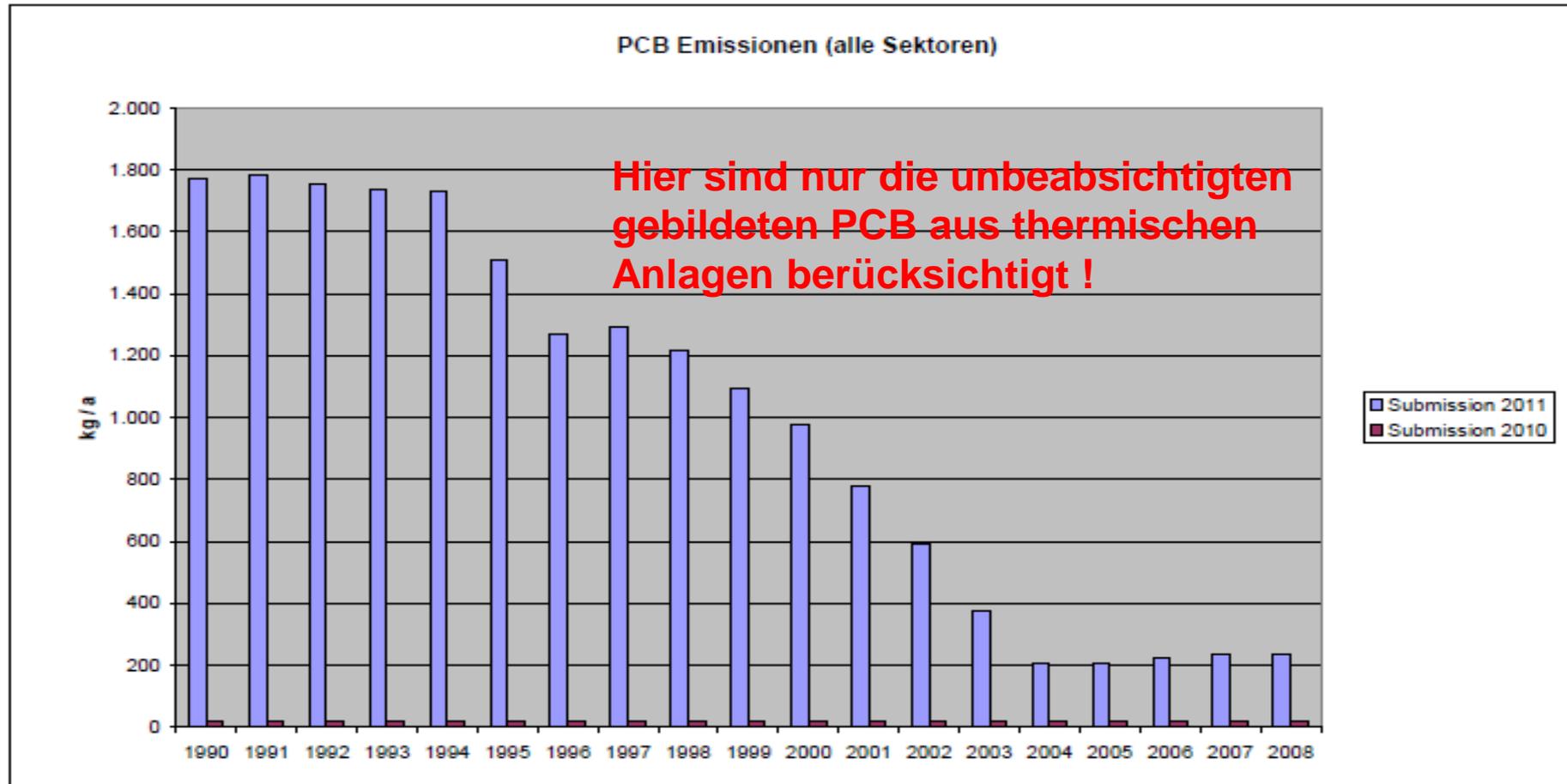
Unerwünschter Stoff	Zur Tierernährung bestimmte Erzeugnisse	Höchstgehalt in ng WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/kg (ppt) ⁽¹⁾ , bezogen auf ein Futtermittel mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 12 %
2. Summe der Dioxine und dioxinähnlichen PCB (Summe aus polychlorierten Dibenzo-para-dioxinen (PCDD), polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und polychlorierten Biphenylen (PCB), ausgedrückt in Toxizitätsäquivalenten der WHO unter Verwendung der WHO-TEF (Toxizitätsäquivalenzfaktoren), 2005) ⁽²⁾	Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs, ausgenommen:	1,25
	— Pflanzenöle und ihre Nebenerzeugnisse	1,5
	Futtermittel-Ausgangserzeugnisse mineralischen Ursprungs	1,0
	Futtermittel-Ausgangserzeugnisse tierischen Ursprungs:	
	— Tierisches Fett, einschließlich Milchfett und Eifett	2,0
— sonstige Erzeugnisse von Landtieren einschließlich Milch und Milcherzeugnisse sowie Eier und Eierzeugnisse	1,25	
— Fischöl	20,0	

Bei 0,1 ng TEQ/kg im Futter erreicht ein Erwachsener bei Aufnahme von 50 g Milchfett am Tag die tolerierbare tägliche PCB/Dioxin Dosis!

Referenz: Schwind & Jira (2012) Mitteilungsblatt Fleischforschung Kulmbach 51, Nr 196, 115-122.

PCB-Emissionsinventar für Deutschland

- Zeitlicher Verlauf des deutschen PCB-Emissionsinventars in die Umwelt. Aktuell wird die Emission auf ca. 220 kg abgeschätzt (Submission 2010 und 2011) (Karl et al. 2011).



- Aus PCB Luftkonzentrationen in/um Zürich wird die aktuelle PCB-Emission der Schweiz auf 1,5 t PCB/Jahr geschätzt (Bogdal et al. 2013).

Umweltforschungsplan
des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Stoffliche Sicherheit

Forschungskennzahl (UFOPLAN) 3712 65 407 1

**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**

Anhang 5:

**Erweiterung des Datenbestandes der Dioxin-Datenbank des Bundes
und der Länder insbesondere PCDD/F und PCB in der Technosphäre**

von

Dr. Roland Weber

Prof. Karlheinz Ballschmiter

Christine Herold

POPs Environmental Consulting, Lindenfirststraße 23, 73527 Schwäbisch Gmünd

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

02/2015

Arbeitspaket 2

Im Arbeitspaket 2 sollte anhand einer Recherche im bestehenden Datenbestand der POP-Dioxindatenbank des Bundes und der Länder eine Evaluierung der vorliegenden Datensätze mit den entsprechenden Metadaten zu technischen Produkten, Erzeugnissen und Zubereitungen vorgenommen werden. Ein wesentliches Ziel dieser Evaluation bestand darin, Datenlücken zu erkennen und den Datenbestand in der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder gezielt um kongeneren spezifische Messergebnisse aus Untersuchungen der Technosphäre zu erweitern.

Nach folgender Struktur wurde vorgegangen:

A) Arbeitsschritt 1

- a) Recherche und Evaluierung von Quellen für POPs (insbesondere PCDD/F und PCB) in der Technosphäre
- b) Dokumentation der aktuellen Untersuchungen zur Identifikation von POPs in der Technosphäre und deren Pfade in der Umwelt

Hierbei galt es zunächst Ergebnisse von Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes und anderer öffentlicher Einrichtungen sowie Projekte zur Identifizierung von POPs in der Technosphäre zu berücksichtigen.

Als Arbeitsgrundlage wurden folgende Publikationen herangezogen:

Palm, Wolf-Ulrich; Bolten, Mareike ; Lutzenberger, Alexa ; Stamer, Franziska ; Ruck, Wolfgang: Literaturstudie zur Ursachenanalyse der Kontamination von Grundfutter durch PCB unter besonderer Berücksichtigung dioxinähnlicher PCB / Leuphana Universität Lüneburg, Fakultät III, Institut für Ökologie und Umweltchemie. 2009. Forschungsbericht

Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, LFU Bayern; FKZ L5 „Durchführung von Brandversuchen zur Beurteilung thermischer Abfallbehandlungsanlagen im Vollzug der Störfallverordnung“

FKZ 370972228 „Expositionsbeurteilung und Beurteilung des Transfers dioxinähnlicher PCB“ – Literaturstudie

Bezirksamt Reinickendorf, Prof. Dr. Martin Kaupenjohann; „Transfer von PCB aus belasteten Böden in ausgewählten Früchten“

FKZ 3707423011; FKZ 20742301/01 „Bereitstellung einer qualitätsgesicherten Datengrundlage für die Emissionsberichterstattung zur Umsetzung von internationalen Luftreinhalte- und Klimaschutzvereinbarungen für ausgewählte Industriebranchen – Teilvorhaben 01: Eisen- / Stahlindustrie“

FKZ ENv4970587 „Minimization of dioxins in thermal industrial processes: mechanisms, monitoring, abatement“

FKZ 29935331 „Bestandsaufnahme PCB-enthaltender Geräte in Deutschland – Aktualisierung der Studien von 1990 und 1993“

Landwirtschaftskammer Niedersachsen, Ministerium für ländlichen Raum, Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Niedersachsen, Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover – Institut für Tierernährung; „Untersuchungen zur Risikominimierung bei Nutzung dioxinbelasteter Grünflächen durch verschiedene Formen der Rinder- und Schafhaltung“

B) Arbeitsschritt 2

In dem nächsten Arbeitsschritt ging es darum, eine Identifikation und Bereitstellung geeigneter Datenquellen zu POPs in den Kompartimenten der Technosphäre, deren Pfade für Futtermittel und Lebensmittel relevant sind, vorzunehmen (siehe auch Kapitel 9 F&E Bericht).

Die Evaluierung der Ergebnisse dieses Arbeitsschrittes sollte aufzeigen, welche Anforderungen zukünftig an Monitoringprogramme gestellt werden sollten, um eine belastbare Datenbasis zu generieren. Hierbei wurde in enger Abstimmung mit dem Parallelvorhaben des Luftprojektes (Forschungskennzahl (UFOPLAN) 371265407/02) eine Abfolge der Einzelkongenere festgelegt, die mögliche Kongenerenmuster Vergleiche erleichtern sollen.

Dieser Arbeitsschritt war geprägt von verschiedenen Datenaufbereitungsschritten, da die Untersuchungsergebnisse vorwiegend in Publikationen in einem nicht strukturierten Format vorlagen. Die Übertragung der Daten in eine mit dem UBA vorher abgestimmte Excel-Struktur zeigte sehr deutlich, dass die Harmonisierung und Standardisierung von heterogenen Daten eine wesentliche Voraussetzung für die Qualitätssicherung ist.

Hierbei galt es auch bereits vorliegende Ergebnisse von Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes und anderer öffentlicher Einrichtungen sowie Projekte zur Aufbereitung und Qualitätssicherung von Umweltdaten zu berücksichtigen. Dies betraf u.a. folgende Projekte des Umweltbundesamtes:

Joas, Anke; Müller, Elisabeth; Abschlussbericht: Qualitätssicherung und Erweiterung des Datenbestandes der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder zu Dioxinen, dioxinähnlichen und nicht dioxinähnlichen PCB einschließlich der Auswertung und Bewertung der Daten; BiPRO GmbH München im Auftrag des Umweltbundesamtes. 2006. Forschungsbericht

FKZ 20561435 „Evaluierung von Expositionsdaten – Auswahl, Harmonisierung und Qualitätssicherung von Daten zu POPs (zusätzlich zu Dioxinen und PCBs) sowie zu POP-Kandidaten“

FKZ 29891229/02 „Aktualisierung der Datenbank Dioxine anhand neuester Länderdaten (Erweiterung um das Kompartiment Lebensmittel)“

Die Qualitätsprüfung umfasste dabei unter anderem die Kontrolle der Messwerte auf Plausibilität, Einheitenfehler und Vollständigkeit sowohl der Einzeldaten, als auch der zugehörigen Metadaten.

Tabelle A 5-1 gibt einen Überblick zu den recherchierten Messprogrammen mit den entsprechenden Angaben zu dem Kompartiment mit weiterer Detailinformation, dem Namen des Messprogramms sowie der Probenart. Insgesamt konnten mehr als **800 Kongener-spezifische Proben recherchiert und in die POP-Dioxin-Datenbank übernommen werden.**

Tabelle A 5-1: Übersicht zu den recherchierten Daten

Dat.liefernde Stelle	Eingangsdatum	Kompartiment	Name Messprogramm	Probenart	Eingabe	Proben/Bemerkungen
POPs Environmental Consulting	21.11.2012	Abfall	PCDD/PCDF im Sickeröl aus der Deponie Georgswerder (Götz et al. 2013)	Einzelproben	2012	14
POPs Environmental Consulting	21.11.2012	Futtermittel	(Organo)Chlor-Industrieabfälle (PVC/EDC) als Quelle der Dioxin-Kontamination von Futtermitteln (Torres et al. 2013a)	Einzelproben	2012	323
POPs Environmental Consulting	14.04.2013	Lebensmittel	Analyse der Universität Liege	Kongenerenprofile	2013	1 (Tocopherol)
POPs Environmental Consulting	12.06.2013	Produkte	Holzschutzmittel – PCP (Hagenmaier et al. 1987; Masunaga et al. 2001) PCDD/F in der Chlorbenzolproduktion (Liu et al. 2004)	Kongenerenprofile	2013	8 (Holzschutzmittel - PCP) 3 (Rohchlorbenzol) 3 (CBz Produkte)
POPs Environmental Consulting	16.07.2013	Human	Humanmilch Tawara et al. 2006	Kongenerenprofile	2013	6 (Humanmilch)
POPs Environmental Consulting	04.10.2013	Produkte	Technische PCB-Mischungen (Aroclor, Clophen, Sovol, Chlorofen) (Takasuga et al. 2005, 2006)	Kongenerenprofile	2013	14 (Produkte)
POPs Environmental Consulting	04.10.2013	Produkte	Technische PCB-Mischungen (Aroclor, Clophen, Sovol, Chlorofen) (Huang et al. 2014; Rushneck et al. 2004; Takasuga et al. 2005, 2006)	Kongenerenprofile	2013	54 (Produkte)
POPs Environmental Consulting	13.01.2014	Technischer Prozess Boden	PCDDs and PCDFs with Chloralkali pattern in soil and sludge samples (She & Hagenmaier 1994)	Kongenerenprofile	2014	4 (Boden)
POPs Environmental Consulting	13.01.2014	Technischer Prozess Produkte	Levels, profile and pattern of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine (Rappe et. al. 1991; Daten Rheinfelden)	Kongenerenprofile	2014	3 (Elektrodenschlamm, Chlorproduktion)

Dat.liefernde Stelle	Eingangsdatum	Kompartiment	Name Messprogramm	Probenart	Eingabe	Proben/Bemerkungen
POPs Environmental Consulting	23.01.2014	Innenraumluf, Produkte	Polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor air originating from sealants in contaminated and uncontaminated apartments within the same housing estate	Kongenerenprofile	2014	2 (Innenraumluf) 1 (Produkt)
POPs Environmental Consulting	23.01.2014	Sediment, Produkte	Patterns and levels of PCDD/F in a Chinese graphite electrode sludge (Xu et al. 2000)	Kongenerenprofile	2014	3 (Sediment) 1 (Produkt)
POPs Environmental Consulting	29.08.2014	Produkte	PCDD/F in Pesticides Australia (Holt et al 2010)	Kongenerenprofile	2014	5 (Pestizide)
POPs Environmental Consulting	29.08.2014	Produkte	Unintentional Formed PCDDs, PCDFs and DL-PCBs as Impurities in Chinese Pentachloronitrobenzene Products (Huang et al. 2014)	Kongenerenprofile	2014	8 (Pestizide)
POPs Environmental Consulting	29.08.2014	Produkte	Pestizide vom Australischen Markt (Holt et al. 2010) Pestizide Japan (Masunaga et al. 2001)	Kongenerenprofile	2014	13 (Pestizide)
POPs Environmental Consulting	19.09.2014	Klärschlamm	Klärschlamm-Daten aus der Schweiz von 1990 bis 2012 (Zennegg et al. 2014) Daten aus Spanien von 1970er bis 1990er (Eijerrat et al. 1999)	Kongenerenprofile	2014	75 (Klärschlämme)
POPs Environmental Consulting	22.09.2014	Produkte, Stäube	PCB in Fugendichtungen (Volland & Neuwirth 2005, Behnisch 1997) Staub aus Innenraum PCB-belasteter Gebäude (Volland & Neuwirth 2005, ARGUK 2002) PCB in Farben (Stallanstriche, Freibadfarbe) (Zennegg EMPA)	Kongenerenprofile	2014	9 (Stäube) 29 (Produkte)
POPs Environmental Consulting	23.09.2014	Produkte	PCB in pigments (Anezaki & Nakano 2014: Anezaki et al. 2014))	Kongenerenprofile	2014	21 (Produkte)
POPs Environmental Consulting	25.09.2014	Prozess, Produkte, Abwasser	Non-wood based pulp & paper production China (Wang et al 2012) PCDD/PCDF in Papier (Santl et al. 1995)	Kongenerenprofile	2014	6 (Abwasser) 7 (Produkte)

Dioxin/PCB Umwelt-Lebensmittel, Anhang 5: Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

Dat.liefernde Stelle	Eingangsdatum	Kompartiment	Name Messprogramm	Probenart	Ein-gabe	Proben/Bemerkungen
POPs Environmental Consulting	28.11.2014	Boden	Boden Tiefenbach Bodenstudie Landwirtschaftliche Flächen Hessen (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie 2012, 2013, 2014)	Kongeneren-profile	2014	140 Boden
POPs Environmental Consulting und Regierungspräsidium Darmstadt Dezernat IV/DA 41.5 - Bodenschutz	13.01.2015	Technischer Prozess Boden	Ehemalige Leblanc Fabrik Lampertheim (Soda and Chlor Produktion 1827 bis 1890)	Kongeneren-profile	2015	25 Boden

Referenzen

- Anezaki K, Nakano T (2014) Concentration levels and congener profiles of polychlorinated biphenyls, pentachlorobenzene, and hexachlorobenzene in commercial pigments. *Environ Sci Pollut Res Int.* 21, 998-1009.
- Anezaki K, Kannan N, Nakano T. (2014) Polychlorinated biphenyl contamination of paints containing polycyclic- and Naphthol AS-type pigments. *Environ Sci Pollut Res Int.* DOI 10.1007/s11356-014-2985-2986.
- ARGUK (2002) Messung von PCB in Staub (Auftrag von Christine Herold).
- Behnisch P (1997) Nicht-, mono- und di-ortho-chlorierte Biphenyle (PCB), Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Band 321, UFO Atelier für Gestaltung & Verlag Allensbach, ISBN 3-930803-20-8.
- Eljarrat E, Caixach J, Rivera J (1999) Decline in PCDD and PCDF levels in sewage sludges from Catalonia (Spain). *Environ Sci Technol* 33, 2493–2498.
- Hagenmaier H, Brunner H (1987) Isomerspecific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels *Chemosphere* 16, 1759-1764.
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2012) Gutachten über die Bodenbelastungen mit anorganischen und organischen Schadstoffen sowie Künstlichen Mineralfasern in der Umgebung der Firma Woolrec in Braunfels-Tiefenbach, Lahn-Dill-Kreis. 6.11.2012.
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2013) Gutachten über die Bodenbelastungen mit anorganischen und organischen Schadstoffen sowie Künstlichen Mineralfasern in der Umgebung der Firma Woolrec in Braunfels-Tiefenbach, Lahn-Dill-Kreis, Nachuntersuchungen. 27.03.2013.
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2014) Persistente organische Schadstoffe in landwirtschaftlich genutzten Böden Hessens. *Umwelt und Geologie Böden und Bodenschutz in Hessen*, Heft 11.
- Holt E, Weber R, Stevenson G, Gaus C (2010) Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs) Impurities in Pesticides: A Neglected Source of Contemporary Relevance. *Environ. Sci. Technol* 44, 5409–5415.
- Huang J, Gao J, Yu G, Yamazaki N, Deng S, Wang B, Weber R (2014a) Unintentional formed PCDDs, PCDFs, and DL-PCBs as impurities in Chinese pentachloronitrobenzene products. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2014 Aug 30. DOI 10.1007/s11356-014-3507-2.
- Huang J, Yu G, Yamauchi M, Matsumura T, Yamazaki N, Weber R (2014b) Congener-specific analysis of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the major Chinese technical PCB formulation from a stored Chinese electrical capacitor. *Environ Sci Pollut Res Int.* DOI 10.1007/s11356-014-3677-y.
- Liu W, Zheng M, Wang D, Xing Y, Zhao X, Ma X, Qian Y (2004) Formation of PCDD/Fs and PCBs in the process of production of 1,4-dichlorobenzene. *Chemosphere* 57, 1317-1323.
- Masunaga S, Takasuga T, Nakanishi J (2001) Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations. *Chemosphere* 44, 873–885.
- Rappe C, Kjeller L-O, Kulp S-E (1991) Levels, profile and pattern of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine. *Chemosphere*, 23, 1629-1636.

- Rushneck DR, Beliveau A, Fowler B, Hamilton C, Hoover D, Kaye K, Berg M, Smith T, Telliard WA, Roman H, Ruder E, Ryan L (2004) Concentrations of dioxin-like PCB congeners in unweathered Aroclors by HRGC/HRMS using EPA Method 1668A. *Chemosphere*. 54, 79-87.
- Santl H, Gruber L, Meisburger K, Wolz G (1995) Identifizierung und Quantifizierung dioxin-relevanter Einträge in das zur Papierherstellung eingesetzte Altpapier. Dezember 1995.
- She J, Hagenmaier H (1994) PCDDs and PCDFs with chloralkali pattern in soil and sludge samples. *Organohalogen Compounds* 20, 261-266.
- Takasuga T, Kumar KS, Noma Y, Sakai S (2005) Chemical Characterization of Polychlorinated Biphenyls, -Dibenzo-p-Dioxins, and -Dibenzofurans in Technical Kanechlor PCB Formulations in Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 49, 385-395.
- Takasuga T, Senthilkumar K, Matsumura T, Shiozaki K, Sakai S (2006) Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *Chemosphere*. 62, 469-484.
- Tawara K, Nishijo M, Nakagawa H, Kido T, Naganuma R, Suzuki H, Hung TM, Thom LTH, Dung PT, Nhu DD (2006) AREAL DIFFERENCES OF CONCENTRATION LEVELS OF POLYCHLORINATED DIBENZO-P-DIOXINS AND DIBENZOFURANS IN HUMAN BREAST MILK FROM VIETNAM AND JAPAN. *Organohalogen Compounds* 68, 1655-1658.
- Torres JPM, Leite C, Krauss T, Weber R (2013a) Landfill mining from a deposit of the chlorine/ organochlorine industry as source of dioxin contamination of animal feed and assessment of the responsible processes. *Env Sci Pollut Res. Environ Sci Pollut Res* 20, 1958-1965.
- Volland G. und Neuwirth A. 2005, Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dioxine/Furane (PCDD/F) im Innenraum – Modelluntersuchungen zum Einfluss PCB-belasteter Bauteile und Baustoffe auf die Innenraumluft in Abhängigkeit von baulichen Einrichtungen und klimatischen Randbedingungen, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, FZKA-BWPLUS, Förderkennzeichen: ZO3W23002.
- Wang X, Ni Y, Zhang H, Zhang X, Chen J (2012) Formation and Emission of PCDD/Fs in Chinese Non-Wood Pulp and Paper Mills. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12234-12240.
- Xu Y, Zhang Q, Wu W, Li W (2000) Patterns and levels of PCDD/F in a Chinese graphite electrode sludge. *Chinese Sci Bull* 45, 1471-1476.
- Zennegg M, Munoz M, Schmid P, Gerecke AC. (2013) Temporal trends of persistent organic pollutants in digested sewage sludge (1993-2012). *Environ Int.* 60, 202-208.

Umweltforschungsplan
des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Stoffliche Sicherheit

Forschungskennzahl (UFOPLAN) 3712 65 407 1

**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**

Anhang 6:

**Tagungsbeiträge auf dem „34th International Symposium on Halogenated
Persistent Organic Pollutants“, 31.08 bis 5.09.2014, Madrid, Spanien**

von

Dr. Roland Weber

POPs Environmental Consulting, Lindenfirststraße 23, 73527 Schwäbisch Gmünd

In Zusammenarbeit mit

Prof. Dr. Henner Hollert (Universität Aachen)

Prof. Dr. Josef Kamphues (Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover)

Prof. Karlheinz Ballschmiter (Emeritus, Universität Ulm)

Markus Blepp (Öko-Institut e.V. Freiburg))

Christine Herold (Tübingen)

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

02/2015

Inhaltsverzeichnis

1	Beitrag 1: Sichere Lebensmittelproduktion aus extensiver Rinderhaltung.....	4
2	Beitrag 2: PCB-Inventar und Materialfluss.....	8

1 Beitrag 1: Sichere Lebensmittelproduktion aus extensiver Rinderhaltung

SAFE FOOD PRODUCTION FROM FREE RANGE BEEF – MINIMIZING TEQ-LEVELS IN MEAT BY TRACKING PCB-SOURCES

Weber R^{1*}, Albrecht M², Ballschmiter K³, Berger J⁴, Bruns-Weller E⁵, Kamphues J⁶, Körner W⁷, Malisch R⁸, Nöltner T⁹, Schenkel H¹⁰, Severin K¹¹, Vossler C¹², Wahl K⁸

¹POPs Environmental Consulting, D-73527 Schwäbisch Gmünd, Germany, ²Bavarian Institute for Health and Food Safety, D-85764 Oberschleißheim Germany, ³Institute of Analytical and Bioanalytical Chemistry, Univ. of Ulm, D-89081 Ulm, ⁴Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL), D-65203 Wiesbaden, Germany, ⁵ Lower Saxony Office for Consumer Protection and Food Safety (LAVES), Oldenburg, D-26029 Oldenburg, Germany, ⁶Institute of Animal Nutrition, University of Veterinary Medicine Hannover, Foundation, D-30559 Hannover, ⁷Bavarian Environment Agency (LfU), D-86177 Augsburg, ⁸State Laboratory for Chemical and Veterinary Analysis (CVUA), D-79114 Freiburg, ⁹State Institute for Environment, Measurements and Nature Conservation Baden-Württemberg (LUBW), Karlsruhe, Germany, ¹⁰State Institute for Agricultural Chemistry, University of Hohenheim, D-70593 Stuttgart, ¹¹Landwirtschaftskammer Niedersachsen, Hannover, D-76185 Germany, ¹²Lower Saxony Ministry of Food, Agriculture and Consumer Protection, D-30169 Hannover, Germany

Introduction

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) are widely recognized environmental and food contaminants. In the EU, the Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006¹ sets maximum levels for PCDD/Fs and the sum of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs (dl-PCBs) in certain foodstuffs. The regulation was amended by Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011² introducing new EU maximum levels for PCDD/Fs, for the sum of PCDD/Fs and dl-PCBs (based on WHO toxicity equivalency factors established in 2005, TEF2005) and for non-dioxin-like PCBs (ndl-PCBs).

Most of the meat and milk samples on the European market meet the regulatory limits³. In the past often feed incidents were responsible for exceeding maximum levels of PCDD/Fs and PCBs in food of animal origin^{4,5}. In recent years also sheep (in particular liver)⁶ and beef^{7,8} from free range production exceeded the existing maximum limits. Floodplains of rivers with historic industrial inputs were discovered as possible exposure pathway in Germany^{7a,b,c} and UK⁸. Depending on the source, PCDD/Fs or PCBs can contribute in various ratios to TEQ with dl-PCB often as main contributor. The German Environmental Ministry has therefore published a guidance on environmental protection as a basis for safe food production⁹.

In the current study monitoring results of dl-PCB in beef and sheep from some federal states in Germany are presented with particular discussion of the exposure sources and critical PCB levels in soil and feed.

Materials and methods

Samples:

Meat samples of beef and sheep were collected as part of the official food control in different German federal states between 2009 and 2012. Soil and feed samples were collected for identification of possible contamination sources. In addition other potential materials of PCB sources were sampled at locations where meat exceeded EU-limits.

Analysis:

The food samples were analyzed by the competent laboratories for the official food control in the federal states according to Commission Regulation (EC) No 1883/2006 (until 2011)^{10a} and Commission Regulation (EU) No 252/2012 (since 2012)^{10b}. Feed samples were analyzed by the competent laboratories according to Commission Regulation (EU) No 278/2012¹¹.

Soil sampling and analysis were performed according to the Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV) and analysed according to German guideline DIN 38414-24 or DIN ISO 10382. For specific materials like paints from silo or rubber belt, in-house methods were applied. Analyses of soil and materials were also performed with HRGC/HRMS at a resolution of 8000 – 10,000 with ¹³C-isotope dilution method.

Results and discussion

(1) Animals raised on flood plains

Alluvial soil in flood plains along 400 km of the river Elbe was contaminated with high levels of PCDD/Fs (several 100 ng TEQ/kg dry matter (dm) in top layer^{7a} and up to 7000 ng TEQ/kg in core layers¹²) from former magnesium production and organochlorine production in the Bitterfeld-Wolfen region¹². Several research projects were carried out to assess what kind of feed harvest and cattle production is still possible on the contaminated flood plains^{7,8}. A guidance document was developed for agricultural use of the floodplain areas addressing e.g. cutting height for grass (for silage or hay)¹³.

Further studies were conducted in flood plains of some other German rivers. Also meat and liver of cows and sheep which were raised on some floodplain areas of rivers which were/are industrially influenced exceeded the maximum limits with dl-PCBs as main TEQ-contributor in meat. Comparing PCDD/F and PCB contribution to TEQ in soil, feed and meat, a strong shift towards a higher TEQ-contribution of dl-PCBs in meat was observed¹⁴.

(2) Herds with other exposure sources

In areas other than floodplains, monitoring programmes showed exceedance of maximum and/or action levels mainly by free range cattle (mostly as offspring from suckling cows) held in non-flooded areas. In most cases (>90%) the elevated levels were caused by dl-PCBs. In the assessment of cases from 2009 to 2013 a number of contamination sources of the individual herds were revealed:

- Sediments from a dredged water reservoir with elevated PCB and PCDD/F levels
- The application of sewage sludge to agricultural soil in the 1960s/1970s with higher loads of sludge.
- Construction debris scattered and incorporated into soil of a pasture area
- Long term deposition from industrial facilities
- Use of former PCB-contaminated scrap yard as storage area for dung
- Former use as military area
- Area of a former railway line with railway sleepers
- Impregnation of silos with PCB paint. These silos were constructed in the 1960s and 1970s
- Rubber belt from the 1980s with elevated PCB levels (used in the feeding trough for calves)

The fact that some point sources on the farms (PCB in silo painting or PCB in rubber belt) resulted in exceedance of the WHO-PCDD/F-PCB-TEQ food limit showed that not only free range cattle are exposed to PCBs (other than contaminated feed) but that PCBs in open application such as paints or sealants can still contribute to exposure of cattle. Painting of silos already caused a PCB-contamination of milk exceeding the former German regulatory limit for ndl-PCB in the 1980s. At that time a great number of farms were screened and the respective silos were removed. In the current case the WHO-PCDD/F-PCB-TEQ levels in meat of beef cattle exceeded the European maximum limit for meat (due to dl-PCBs) while the levels in milk from the same farm with same feed did not exceed the European maximum limit for milk. This shows that the WHO-PCDD/F-PCB-TEQ limit in meat is more sensitive towards dl-PCB-exposure compared to milk.

In the case of the rubber belt the source of PCBs was not clear. The rubber belt was manufactured in the 1980s and thus PCBs were unlikely added as flame retardant or softeners. The contamination of rubber by PCB was recently reported from Japan¹⁵. As source, high levels of unintentionally formed PCBs were identified contained in chlorinated paraffins which were added to the rubber as flame retardant¹⁵. Further assessment is needed here.

In some farms with affected cattle, sources were discovered such as construction debris or demolished buildings. This shows that also open PCB applications like sealants/caulking are contemporary PCB-sources.

For herds where no point source was found a detailed assessment of the PCDD/F and (dl-)PCB levels in soil and grass/hay was made to investigate if the levels in the meat could be explained by these routes of exposure. In one case 25 meat samples were analyzed for PCDD/Fs and dl-PCBs (Fig. 1). In most cases the main TEQ-contribution results from dl-PCBs (average contribution of 86 % to TEQ). Meat samples of beef cows (number of samples: 2) had WHO-PCDD/F-PCB-TEQ levels in the range of the maximum level of 4 pg WHO-TEQ/g fat. Samples from calves and other beef cattle were in most cases clearly above the maximum level while beef cows were in the range of the limit (Fig. 1). As conclusion, similar to humans, PCDD/F and PCB levels in beef cows are reduced by lactation and these contaminants are transferred into the calf. Figure 2 show the WHO-PCDD/F-PCB-TEQ levels in meat depending on the age class of the slaughtered animal. Samples from suckled calves (age 6 – 12 months) had about 2 - 3 times the levels of beef cattle after weaning and feeding on grass for several months (Figure 2). Slightly elevated levels of dl-PCBs in the soil as a result of former military use of the area were discussed as possible source (n = 34 samples, mean value 2 ng WHO-PCB-TEQ/kg dm, range 0.7 – 5.6 ng WHO-PCB-TEQ/kg dm). These levels exceeded the dl-PCB concentration in soil of grassland without suspected contamination (approx. 0.3 ng TEQ/kg dm)¹⁶. Levels in grass and hay (n = 8) ranged from 0.11 to 0.20 ng WHO-PCB-TEQ/kg (88 % dm) with a mean value of 0.14 ng/kg. In another case of a pasture land, dredged sediments were used to meliorate soil resulting in dl-PCB-levels between 3.9 and 6.4 ng WHO-PCB-TEQ/kg dm. Feed used on the farm had a median WHO-PCB-TEQ level of 0.12 ng/kg (88 % dm). From 11 meat samples, 9 exceeded the maximum level for WHO-PCDD/F-PCB-TEQ with dl-PCB as major TEQ-contributor.

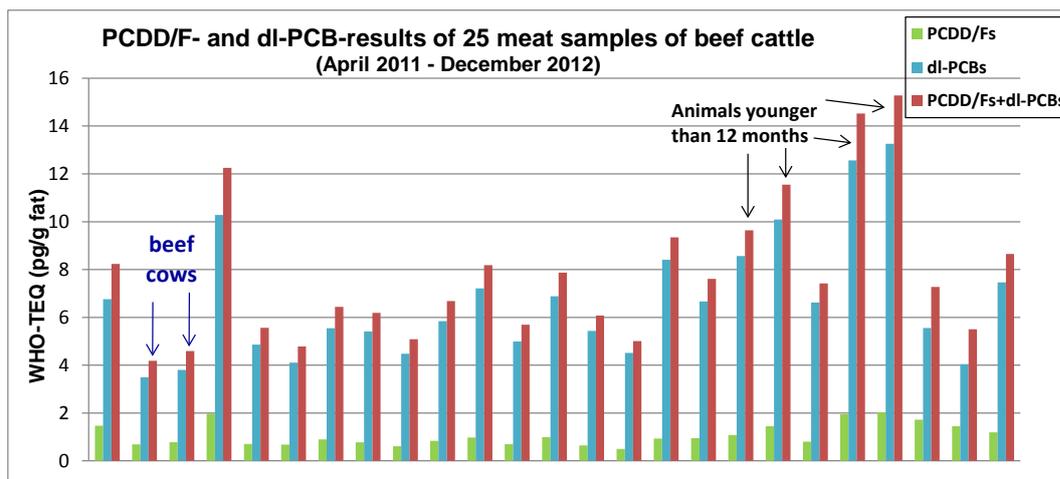


Figure 1: PCDD/F and dl-PCB TEQ-levels in meat of beef cattle on a pasture with elevated PCB-soil levels (mean 2 ng WHO-PCB-TEQ/kg dm, range 0.7 – 5.6).

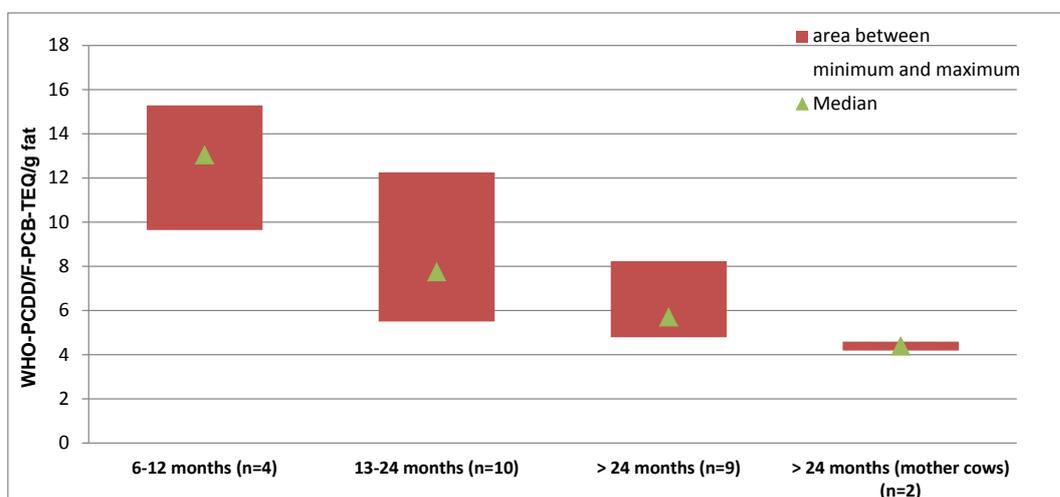


Figure 2: TEQ-levels in meat of cattle within one suckling herd in dependence of age/class at slaughter.

(3) Problematic dl-PCB levels in soil and feed

On flood plains with suckling herds the dl-PCB levels of soils were mostly below 5 ng WHO-PCB-TEQ/kg dm and the feed in average below 0.2 ng WHO-PCB-TEQ/kg dm. Also in other herds with dl-PCB levels resulting in exceedance of TEQ-limits in meat, where no point sources could be identified, relatively low soil levels (below 5 ng WHO-PCB-TEQ/kg dm) in combination with feed levels around 0.15 ng WHO-PCB-TEQ/kg dm seem to be responsible for the exceedance of the stringent EU limits for WHO-PCD/F-PCB-TEQ in meat.

As conclusion, meat of free range cattle in particular when calves are fed by milk of grazing cows for a longer period can exceed the EU-regulatory limits at relatively low soil levels (below 5 ng WHO-PCB-TEQ/kg dm; Figure 1) in combination with grass/feed levels around 0.15 ng TEQ/kg dm considerably below the EU-regulatory limits. When calculating the total intake of the cows (consumption of 10 kg dm of grass/hay containing approx. 3 wt-% soil), a total intake of approx. 2 ng WHO-PCB-TEQ/day from soil and feed might be critical with regard to possible exceedance of the maximum limits for meat from beef in these cases.

The decrease of TEQ values after weaning (Fig. 2) indicates options to make sure that meat is below maximum levels if cattle are raised on pasture land with dl-PCB levels of approx. 2 to 5 ng TEQ/kg dm. More research is needed to conclude on critical dl-PCB (and PCDD/F) levels in soil and feed with regard to resulting levels in milk and meat. Also the role of open application of PCBs (paints, sealants, PVC-coatings) and of areas with historic PCB impact need further systematic assessment of exposure of cattle and risk to humans.

Based on the findings on exposure sources of beef to PCBs (and PCDD/Fs) a specific leaflet for cattle breeders was developed for the safe production of meat from beef cattle¹⁷ in support to the national guidance “on environmental protection as a basis for safe food production” of the German Environmental Ministry.⁹

Acknowledgement

A part of the information compilation was financed by a R&D project of the German Environmental Agency FKZ 3712 65 407/01.

References:

1. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, Official Journal of the European Union L 364/5.
2. Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs, Official Journal of the European Union, L 320/18.
3. European Food Safety Authority (EFSA) (2012) Update of the monitoring of levels of dioxins and PCBs in food and feed, EFSA Journal 2012;10(7):2832.
4. Tlustos C, Anderson W and Evans R “Responding to food contamination incidents: principles and examples from cases involving dioxins”, chapter 5 in “Persistent organic pollutants and toxic metals in foods”, Rose, M., and Fernandes, A. (editors) (2013), Woodhead Publishing Ltd.
5. Malisch R and Kotz A (2014) Sci Total Environ (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.022>
6. European Food Safety Authority (2011) EFSA Journal 9: 2297, 1-71.
- 7a Kamphues J, Schulz AJ, Gude K, Bruns-Weller E, Severin K, Appuhn H, Taube V (2011) *Organohalogen Compounds* 73, 2040-2041.
- 7b Ungemach LC (2013) Die Dioxinbelastung von Schlachtrindern aus Färsenvornutzung auf exponiertem Grünland nach einer Ausmast mit unbelastetem Futter. PhD, Tierärztliche Hochschule Hannover.
- 7c Schulz A-J, Wiesmüller T, Appuhn H, Stehr D, Severin K, Landmann D, Kamphues J (2005) *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition* 89 (2005) 72-78.
8. Lake IR, Foxall CD, Fernandes A, Lewis M, White O, Mortimer D, Dowding A, Rose M (2014) *Sci Total Environ.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.080.
9. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, und Reaktorsicherheit (2013) *Umweltschutz - Standbein der Lebensmittelsicherheit – Dioxin- und PCB-Einträge vermeiden.* 5. aktualisierte Auflage, Januar 2013.
- 10a. Commission Regulation (EC) 1883/2006 of 19 December 2006; Official Journal of the European Union L364/32, 20.12.2006.
- 10b. Commission Regulation (EU) No 252/2012 of 21 March 2012 laying down methods of sampling and analysis for the official control of levels of dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in certain foodstuffs and repealing Regulation (EC) No 1883/2006. Official Journal of the European Union, L 84/1.
11. Commission Regulation (EU) No 278/2012 of 28 March 2012 amending Regulation (EC) No 152/2009 as regards the determination of the levels of dioxins and polychlorinated biphenyls. Official Journal of the European Union, L 91/87.
12. Götz R, Bauer O-H, Friesel P, Herrmann T, Jantzen E, Kutzke M, et al. (2007) *Chemosphere* 67: 592–603.
13. Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2011) *Grünlandbewirtschaftung von Überschwemmungsflächen im Bereich der Elbtalniederung der Bundesländer Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Sachsen-Anhalt, Schleswig-Holstein.* Oldenburg, Stand: Februar 2010.
14. Hembrock Heger A (2011) *Dioxine und PCB in Böden, Pflanzen, Futter- und Lebensmitteln in Überschwemmungsgebieten in NRW.* UBA Fachgespräch Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und PCB; 13./14. Oktober 2011, Berlin.
15. Takasuga T, Nakano T, Shibata Y (2012) *Organohalogen Compounds* 74, 1437-1440.
16. Bussian B, Schmidt S, Utermann J (2013) *Typische Gehalte von Dioxinen und dl-PCB in Böden,* Fachgespräch „Dioxine und PCB: Bessere Daten – Schnellere Aufklärung“ Bonn 28.10.2013.
17. Merkblatt PCB und Dioxine in Rindfleisch Haltungsempfehlungen für Rinderhalter Stand 22.01.2014.

2 Beitrag 2: PCB-Inventar und Materialfluss

A PCB INVENTORY AND MATERIAL FLOW CONSIDERING PRODUCTION, HISTORIC USES, WASTE MANAGEMENT, SINKS AND SOURCES

Knetsch G^{1*}, Terytze K², Weber R³

¹Federal Environment Agency, Woerlitzer Platz 1, D-06844 Dessau-Rosslau, Germany; ²Free University of Berlin, Department of Earth Sciences, Institute for Geographic Sciences, Malteserstr. 74-100, D-12249 Berlin, Germany;

³POPs Environmental Consulting, Lindenfirststr. 23, D-73527 Schwaebisch Gmuend, Germany

Introduction

The production of polychlorinated biphenyls (PCBs) has stopped about 30 years ago. The global production and use has been compiled and is estimated at around 1.3 million tonnes^{1,2}. PCBs have been used in a wide range of closed and open applications which are still present in many countries. The global inventory of PCBs of transformers and capacitors revealed approximately 3 million tonnes of waste PCBs oils and PCBs containing equipment³. In the frame of the Stockholm Convention, persistent organic pollutants (POPs) including PCBs are managed and phased out for the protection of human health and the environment. For this aim countries are developing inventories for the individual POPs for assessing their current relevance and managing the remaining stockpiles. PCBs were already included in the 12 initial POPs and were therefore targeted now globally for about a decade. PCB inventories normally only address the PCBs in closed applications in current use and stocks³. The PCBs in open applications are not addressed in these inventories and are not directly mentioned in the Stockholm Convention text or the EU POP inventory. Also an inventory of total historic PCBs use is not made and has not been published for any country to our knowledge.

However, it has been revealed that for industrial countries the open applications of PCBs have high relevance for contamination of the environment in particular the application of paints⁴ and sealants^{5a,b}. Additionally it has been revealed that the application of paint and sealants are a contemporary source for PCBs exposure of cattle^{6,7} and chicken/eggs⁸. Furthermore open applications of PCBs in buildings are a contemporary exposure source for humans⁹: for people living in these buildings the PCB exposure via this pathway can considerably exceed their PCB exposure via food⁹. This demonstrates that a PCB inventory and management should also include the PCBs from open applications at least in industrial countries having used these applications in the past.

Furthermore it has been discovered over the last decade that disposed PCBs and PCB contaminated area can result in contamination of the food chain^{10a,10b}. Therefore in addition to the PCBs in current use and stocks also these PCB legacies should be considered in a national PCB inventory. This has recently been taken up by the UNEP Dioxin toolkit¹¹ where PCB reservoirs and contaminated sites are highlighted as potentially PCDF contaminated sites which should be inventoried¹¹.

During the last 30 years a wide range of information has been compiled in Germany on total PCB use and the distribution in different PCB applications or remaining PCB sources at a certain time. In the current study these informations have been compiled.

Materials and methods

Information on PCB production and use were compiled from a range of studies. Several studies have been initiated by Research & Development project under the German Environmental Ministry¹²⁻¹⁴. Additional information were extracted from other research studies or national or international reports.

Information on the situation of PCBs in open applications from other countries have been screened and were considered in the compilation and for formulating assessment gaps.

Furthermore the German Environmental Agency is currently conducting a Research & Development project for assessing the impact of Dioxins and PCBs in the environment. Also findings from this project were considered where appropriate.

For air data two additional main information sources were used

- a) The German PRTR register was screened for available data and assessed for data gaps.
- b) The German POPs inventory having compiled information from PCB emission from thermal sources.

Results and discussion

Total PCB production and use volumes in former East and West Germany

In Germany, from 1930 to 1983, the Bayer AG produced about 159,062 tonnes of PCBs as Clophen in different chlorination grades². After Hillejan & v. Schaaffhausen (1990)¹³ a total of approximately 83,000 tonnes PCB were used by West German companies in different applications and products, of which 72,500 tonnes remained in West Germany (Figure 1).

The production and used quantities in East Germany (former German Democratic Republic (GDR)) were far lower. The production of PCBs started in East-Germany in 1955 with highly chlorinated biphenyls¹⁴. The East-German production volume was 60 t in 1955, until 1964 the total production included about 1,000 tonnes¹⁵. The PCB production was stopped by a devastating fire and the factory was closed down. The PCB consumption in East Germany was then covered by imports especially from Czechoslovakia. Total PCB imports from 1962 to 1985 for East Germany were 18,600 tonnes¹⁴. The total amount of PCB in technical applications remained in East Germany is estimated to about 12,300 tonnes for 1955 until 1985 (Figure 1).

Therefore in Germany, approximately 85,000 tonnes of PCB were used as pure products as well as in mixtures with other substances in open and closed systems¹².

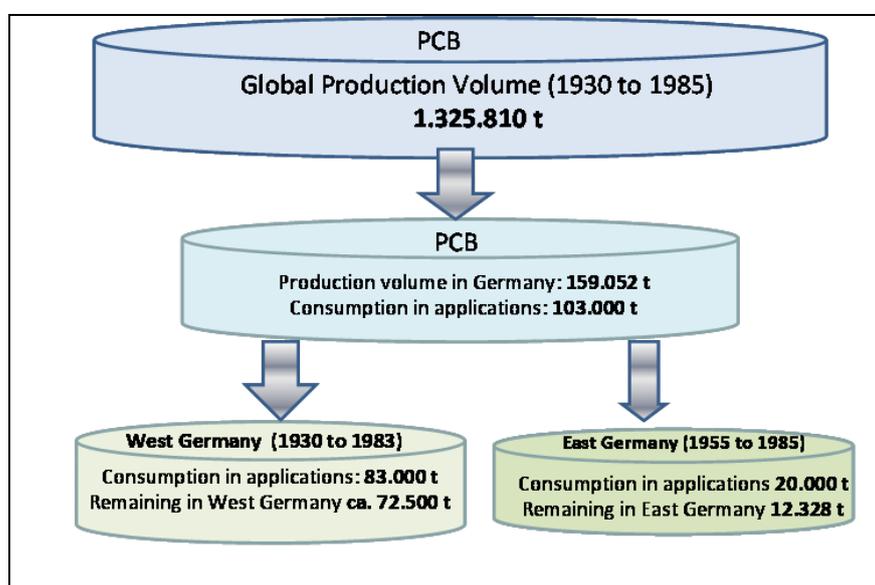


Figure 1: Production and consumption quantities of PCB in former West Germany and East Germany.

Source: Balzer & Rauhut, 1987; de Voogt et al. 1989; Hillejan & Schaaffhausen, 1990; Schaaffhausen & Gramenz, 1993; Knetsch, 2011¹⁹

Use of PCBs within Germany

In West Germany approximately 83,000 t of the approx. 150,000 t produced were brought in applications. The rest were exported as PCBs.

In closed systems, they served as coolants in transformers (fluids), as a dielectric in capacitors and as hydraulic oils. The used volumes in closed applications produced in Germany were¹²:

- Askarel-Transformers (ca. 23,000 t)
- Condensers (ca. 24,000 t)
- Hydraulic oils (ca. 12,500 t).

Approx. 24,000 t of PCB were used in open applications in Germany. In open systems, PCBs were used among other things as a plasticizer in sealants and paints, as a lubricant and as flame retardants in ceiling tiles or cable insulations or specific paper. From this the largest share was used for sealants in buildings and constructions (approx. 20,000 t). The distribution of the remaining 4,000 t for other open applications is not documented. Most probably a large share of this was used in paints. The relevance of PCBs in paints was revealed e.g. in Switzerland where a considerably share of electric posts and high pressure pipes at that time contain PCBs and at least 20% of public swimming pools are contaminated with PCBs.

Waste management of the PCBs

From the PCBs in closed application a considerable share has not been disposed/destroyed appropriately (in particular before legislation for PCB management had been introduced):

- From the approx. 12,500 t PCB of hydraulic oil used in mines it is assumed that most has been released during time of use^{12,16}.
- For condensers in East Germany approximately 50% (5,000 t) were not appropriately disposed. For West Germany the largest part of the approximately 3,200 t PCB in large condensers is considered to have been appropriately disposed. However from the approximately 10,000 t of PCB in small condensers a considerable share ended in landfills, shredder facilities and secondary metal industries.
- PCBs in transformers were appropriately managed after legislation came in place.

Overall Detzel et al. (1998)¹² estimated that approx. 30 to 50 % of PCBs in closed applications was not appropriately managed (including landfills). Therefore a large share of PCBs from closed applications was released into the environment.

For PCBs in open applications a large share (50 to 80%) is estimated to be still in use in sealants of buildings and other constructions and in paints. Other open uses with shorter life time (paper, cables) have already been disposed to landfills or were treated in incinerators.

Inventory of releases of PCBs

The atmosphere including airborne depositions plays an important role in respect to the influence of PCBs on terrestrial and aquatic ecosystems. It is an essential vector for the transfer of PCBs into the feed and food chain and ultimately into humans. PCBs can be released from primary sources (e.g. building seals, painted constructions or electrical capacitors) from point sources from disposal (e. g. landfills, contaminated sites, construction debris) as well as of secondary sources (e.g. metal industry, incinerators).

The emission of unintentionally produced PCBs from combustion plants and other thermal and diffuse sources is estimated at 200 kg/year in Germany since 2004¹⁷. Currently only a small share of this is covered by the pollution release transfer register (approximately 24 kg for air for three years) by the metal/steel and cement industry. Releases to further compartments like water and soil are documented by the German Pollutant Release and Transfer Register (ePRTR). It is an online information system for the quantification of the release of such pollutants in the environment. The on-line register of Germany (<http://www.thru.de/thrude/>) offers the possibility of operation-related emission data to more 90 pollutants. PCB is a category of substances in this list of pollutants. A notification for the register is only required if the thresholds for the release of 0.1 kg / year to air, water and soil are exceeded. Annual report information are available from 2007 to 2012 with detailed information of the branch of industry and their incorporation into the air, water bodies and (via the sewers) in external sewage treatment plants as well as disposed of hazardous and non-hazardous waste into the environment (Table 1).

Table 1: Notification for the German ePRTR of emission for PCB in the air, water and waste water.
Source: <http://www.thru.de/thrude/>

PCB in kg /year	Air	Water	Transfer with waste water	Reporting PRTR
2010	9,7		1,78	Production of iron and steel, cement (air), sewage plant (Transfer with water)
2011	5,6	0,9		Production of iron and steel, urban drainage (water)
2012	9,02	0,8	2,73	Production of iron and steel, cement, incineration (air), sewage plant (Transfer with water), Urban drainage (water)

In environmental matrices inter alia air, soil and vegetation including feed (grass, silage, hay) the PCB congeners stem almost exclusively from commercial legacy PCBs with the exemption of PCB11¹⁸. This demonstrates the dominance of the industrially produced PCBs as emission and contamination source.

Further considerations

The current release of industrial PCBs and the first rough estimate of these releases highlight the need to further assess these sources and to appropriately manage PCBs in open applications. A more detailed inventory of open applications sealants and paints seems also relevant for feed and food safety considering that several of recent PCB food contaminations (in particular chicken/egg, sheep and beef) in e.g. Germany, Netherlands and Switzerland stem from open PCB applications.

Acknowledgement

A part of the study was financed by a R&D project of the German Environmental Agency (FKZ 3712 65 407/01).

References

1. Breivik K, Sweetman A, Pacyna JM, Jones KC. (2007); *Sci Total Environ* 377: 296-307
2. de Voogt P, Brinkmann UAT. (1989); In *Kimbrough, Jensen, eds, Elsevier Science Publishers*, Amsterdam, The Netherlands, 3-45
3. Stockholm Convention *PEN magazine* (2010), PCBs Elimination Network, issue 01
4. Jartun M, Ottesen RT, Steinnes E, Volden T. (2009); *Environmental Pollution* 157: 295–302
- 5a. Herrick RF, Lefkowitz DJ, Weymouth GA. (2007); *Environ Health Perspect.* 115: 173–175
- 5b. Herrick RF. (2010); *New Solutions*, 20(1): 115-126,
6. Weber R, Albrecht M, Ballschmiter K-H, Berger J, Bruns-Weller E, Groh S, Kamphues J, Körner W, Malisch R, Nöltner T, Vossler C, Schenkel H, Wahl K (2014) Safe food production from free range beef – minimizing TEQ-levels in meat by tracking PCB-sources 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants 31st August to 5th September 2014, Madrid, Spain
7. Zennegg M, Schmid P, Kuchen A, Beer M, Tamborini L, Beckmann M, Arpagaus S, Caduff A, and Lanfranchi M. (2014) High PCB contamination detected in cattle from extensive farming in Switzerland 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants 31st August to 5th September 2014, Madrid, Spain.
8. Traag WA, van Dam G, Immerzeel J, Hoogenboom LAP. (2013); *Organohalogen Compounds* 75: 1032-1035
9. Meyer HW, Frederiksen M, Göen T, Ebbehøj NE, Gunnarsen L, Brauer C, Kolarik B, Müller J, Jacobsen P. (2013); *Int. J. Hyg. Environ. Health* 216: 755– 762
- 10a. Weber R, Gaus C, Tysklind M, Johnston P, Forter M, Hollert H, Heinisch H, Holoubek I, Lloyd-Smith M, Masunaga S, Moccarelli P, Santillo D, Seike N, Symons R, Torres JPM, Verta M, Varbelow G, Vijgen J, Watson A, Costner P, Wölz J, Wycisk P, Zennegg M. (2008); *Env Sci Pollut Res* 15: 363-393.
- 10b. Zennegg M, Schmid P, Tremp J, (2010); *Organohalogen Compounds* 72, 362-365.
11. UNEP (2013) Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.
12. Detzel A, Patyk A, Fehrenbach H, Franke B, Giegrich J, Lell M, Vogt R. (1998); Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. *FuE-Vorhaben 360 12 008*, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin
13. Hillejan U, Schaafhausen von J. (1990); Herkunft und Verbleib PCB-haltiger Rückstände, BSM Gesellschaft für Betriebsberatung mbH. *FuE-Vorhaben 103 02 119*, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Düsseldorf
14. Schaafhausen von J, Gramenz JP. (1993); Aufkommen und Verbleib von PCB-Abfällen in der ehemaligen DDR sowie Herkunft und Entsorgung von PCB-Abfällen aus wehrtechnischen Geräten, aus Geräten bei der Bundesbahn (Reichsbahn) und Bundespost und von PCDM-Abfällen aus dem Bergbau, *FuE-Vorhaben 103 50 204*, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin
15. Heinisch E, Kettrup A, Bergheim W, Martens D, Wenzel S. (2006); *Fresenius Environ Bull* 15: 1344-1362
16. Deutscher Bundestag (1984); Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage des Abgeordneten Drabiniok und der Fraktion der GRÜNEN – Verwendung von Chlorkohlenwasserstoffen im Untertagebau. Drucksache 10/2414. 23.11.1984
17. Karl U, Haase M, Van der Kamp J. (2010); Nationaler Durchführungsplan unter dem Stockholmer Abkommen zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs) – Aktualisierung 2010. *FuE-Vorhaben 360 01053*, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau-Roßlau
18. Grossman E (2013) *Environmental Health Perspectives* 121, A86-A92
19. Knetsch G (2011) Auswahl und Bewertung von Daten aus Umweltbeobachtungsprogrammen zur Bilanzierung von polychlorierten Biphenylen- Modelltheoretische Ansätze der Integration, http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS_thesis_000000035463

