

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

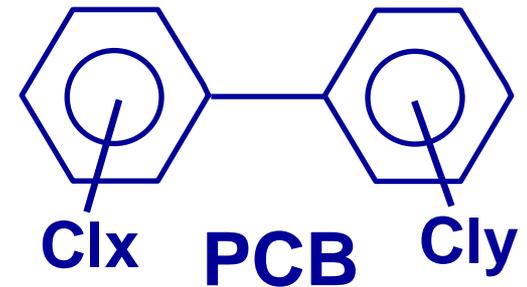
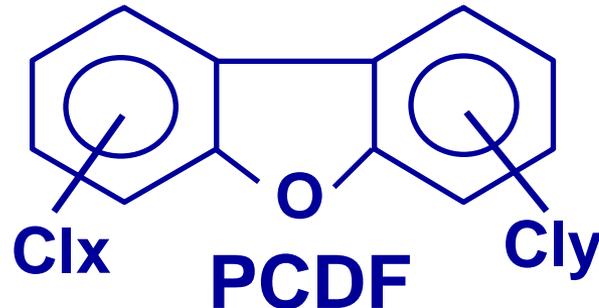
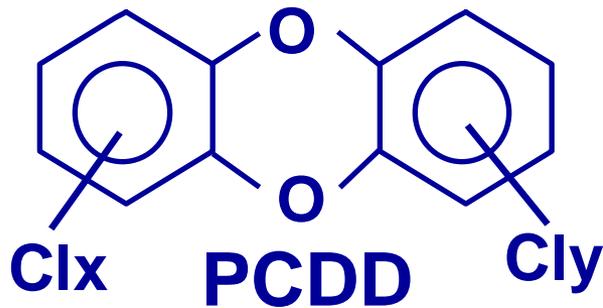


Rose Eckstein/pixelio.de



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



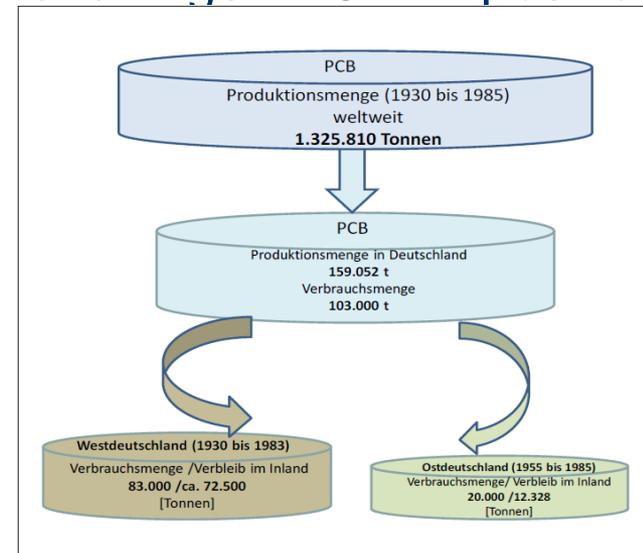
Jakob Ehrhard/pixelio.de



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

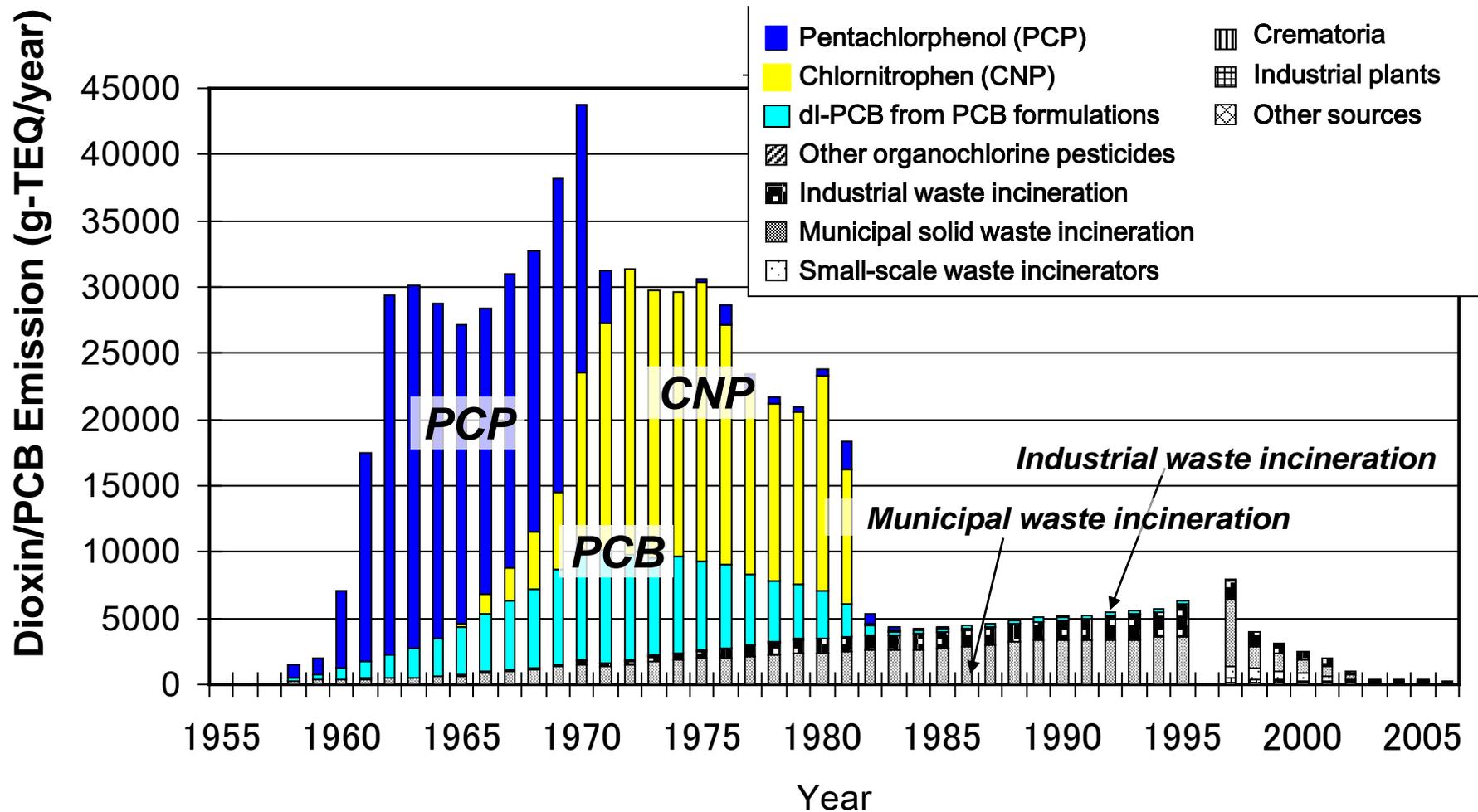
PCB in offenen Anwendungen:

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



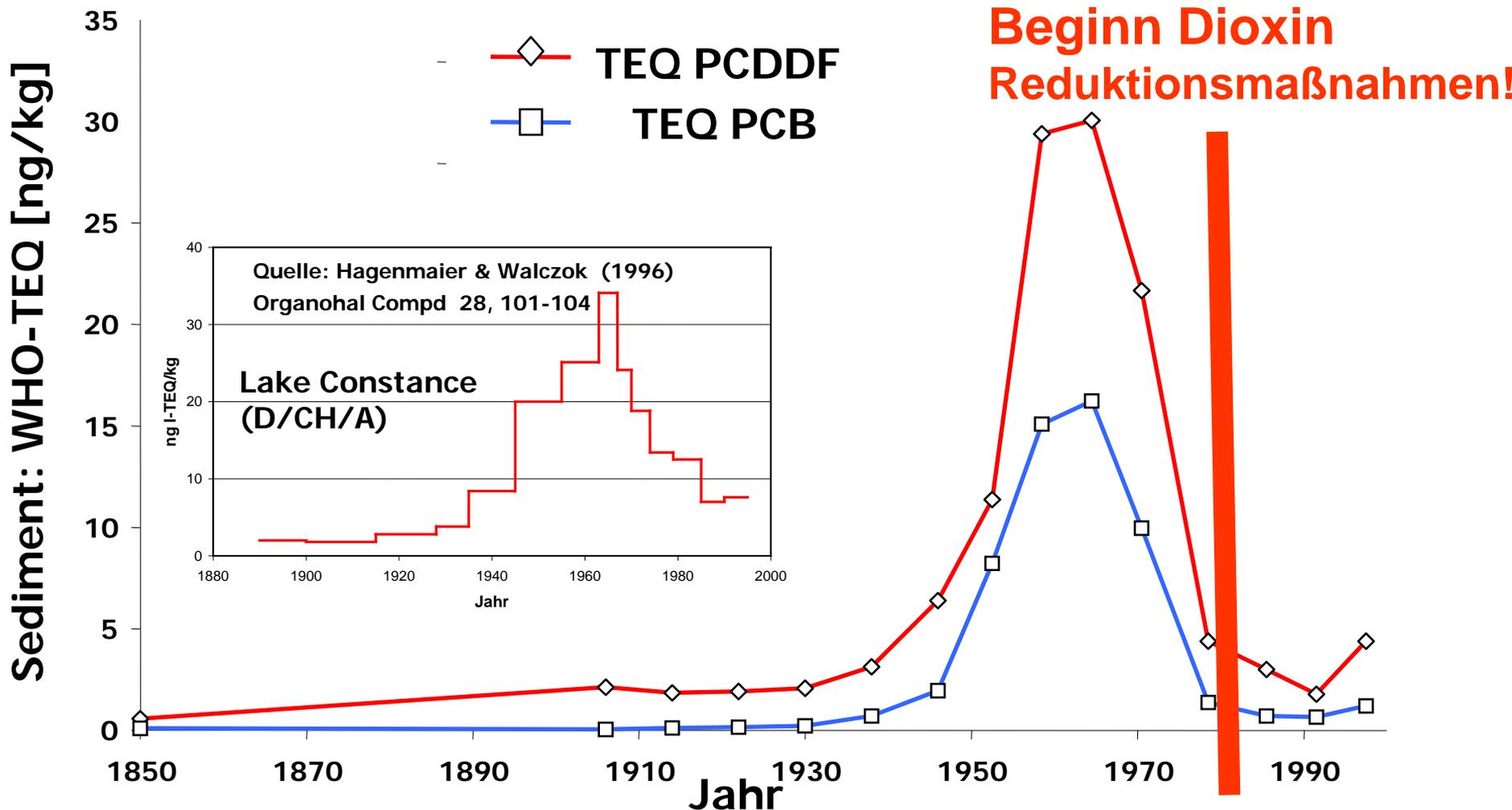
Historischer Eintrag von Dioxinen und dl-PCB in die Umwelt (Japan)



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.



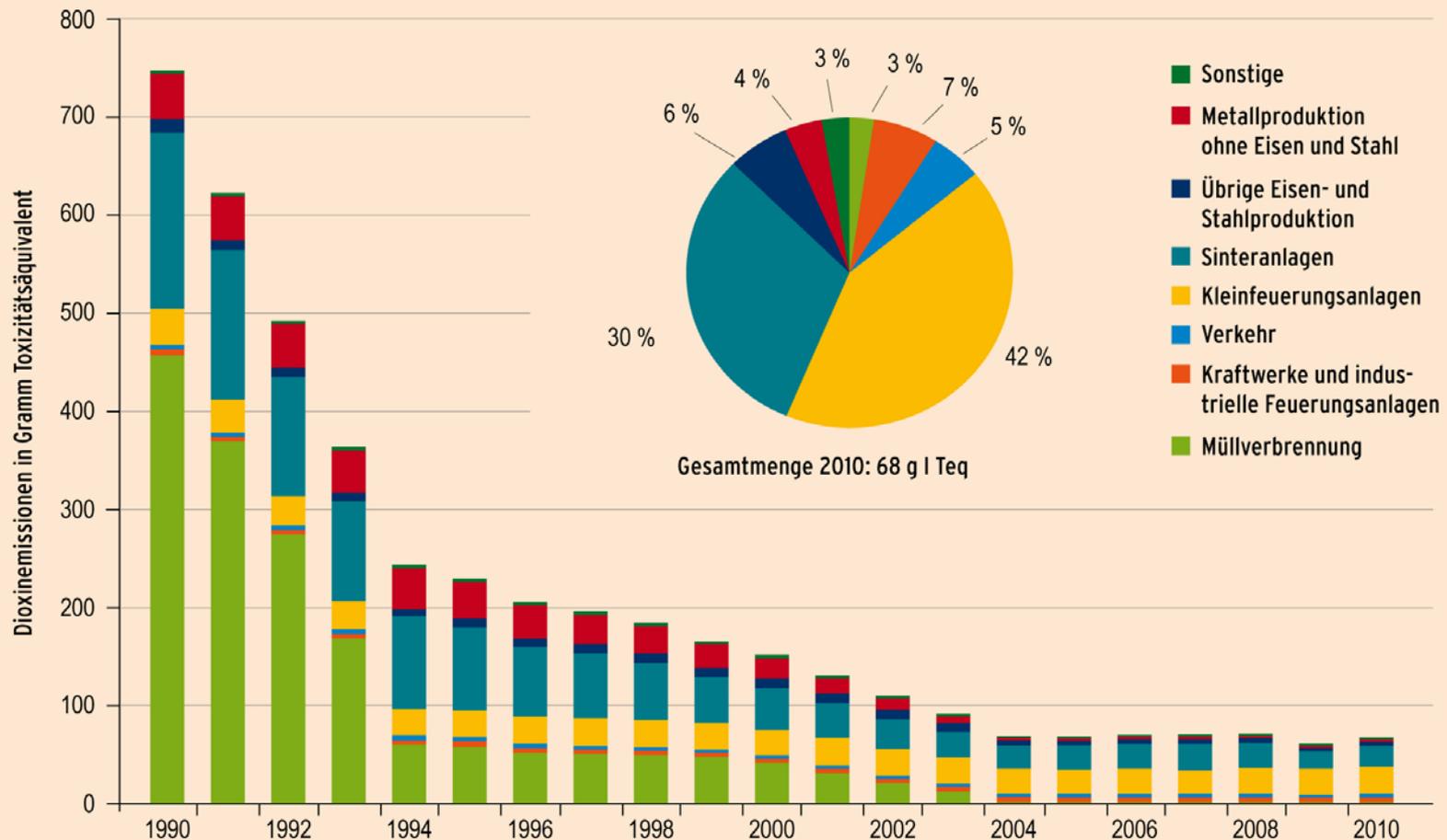
Beitrag der dl-PCB am TEQ-Eintrag in die Umwelt in der BRD in den 1980er Jahren

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

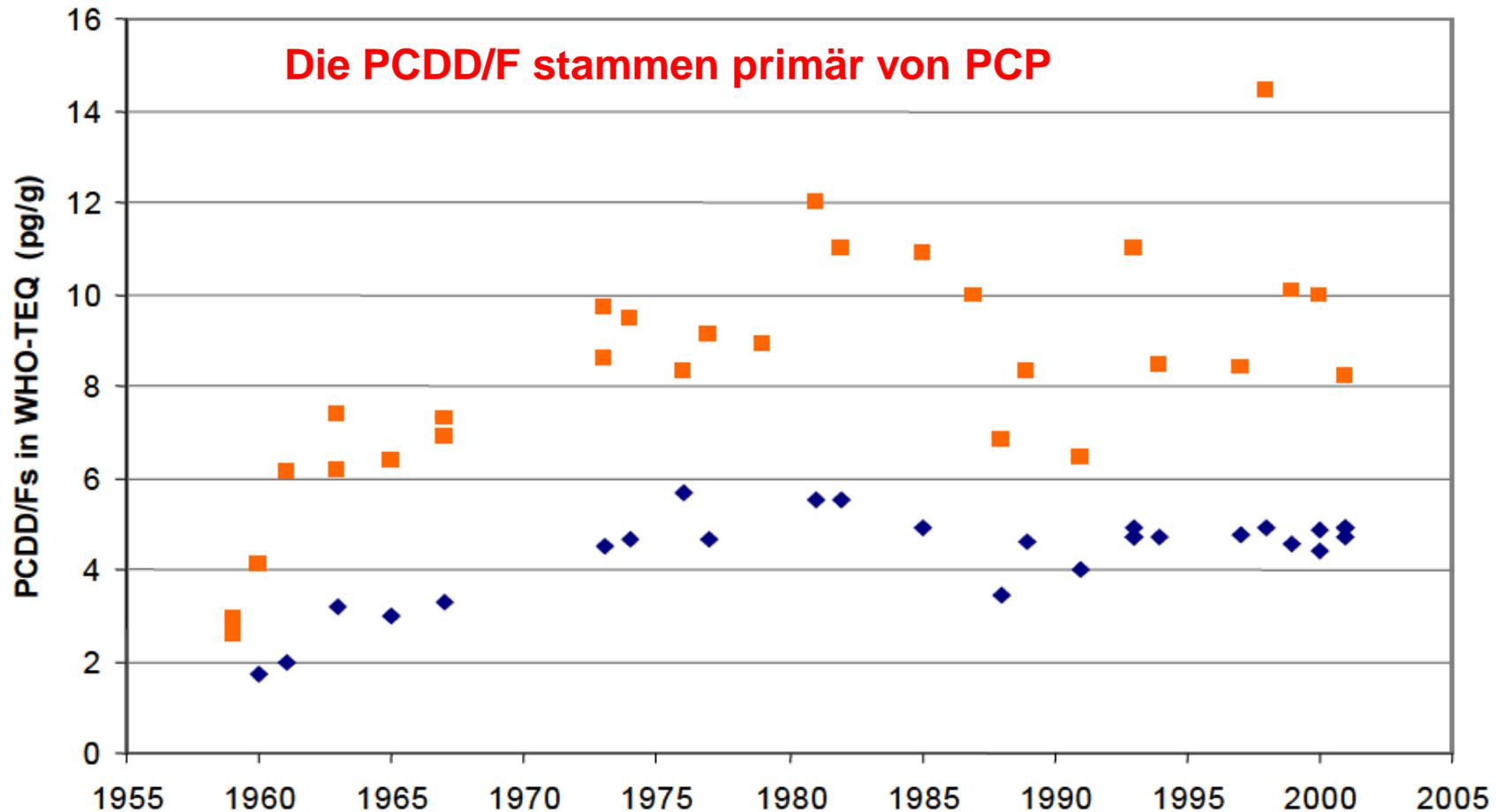
Dioxininventar Deutschland (Luftemission)

- 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

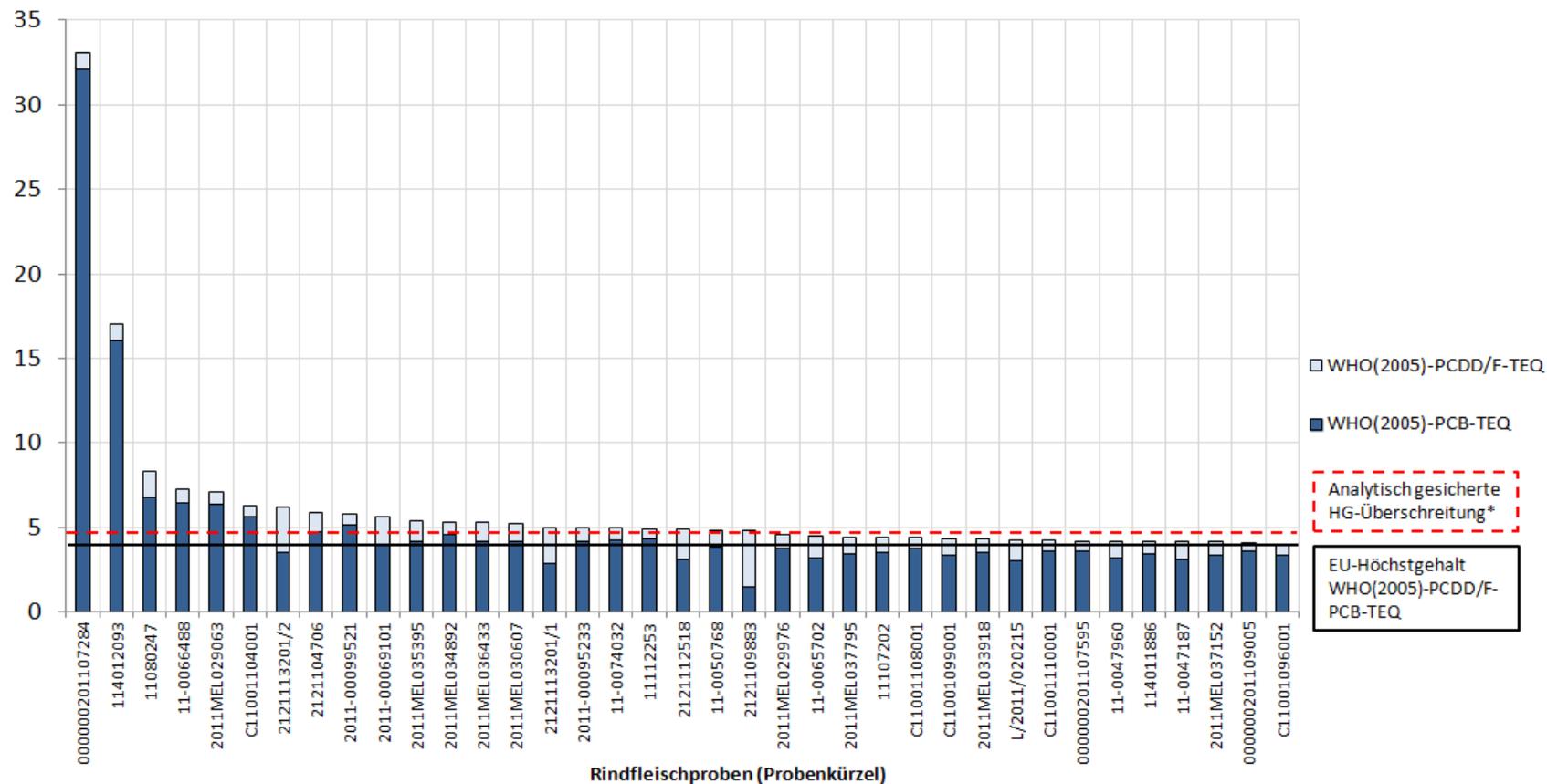
Zeitlicher Verlauf der Dioxin-Gehalte (WHO₁₉₉₈-TEQ) in einem deutschen Ackerboden (bei Bonn), der seit Anfang der 60er Jahre mit Klärschlamm beaufschlagt wurde (■) im Vergleich zu einem Boden, der über diesen Zeitraum mit Mineraldünger behandelt wurde (◆)



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%).

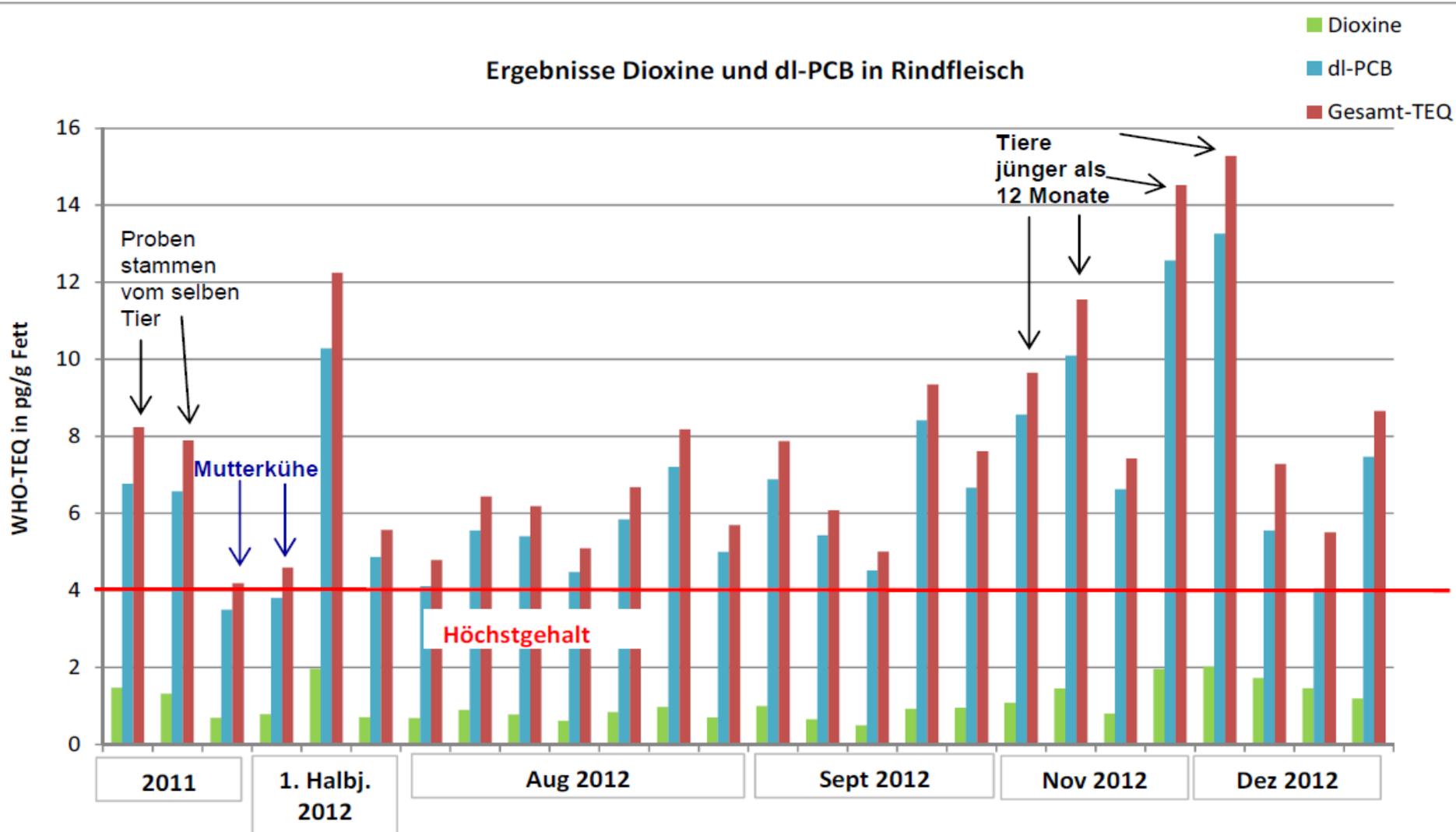
WHO(2005)-PCDD/F-PCB-TEQ
pg/g Fettgehalt



Quelle: (Gärtner Dioxindatenbank 2013; Daten BVL 2012).

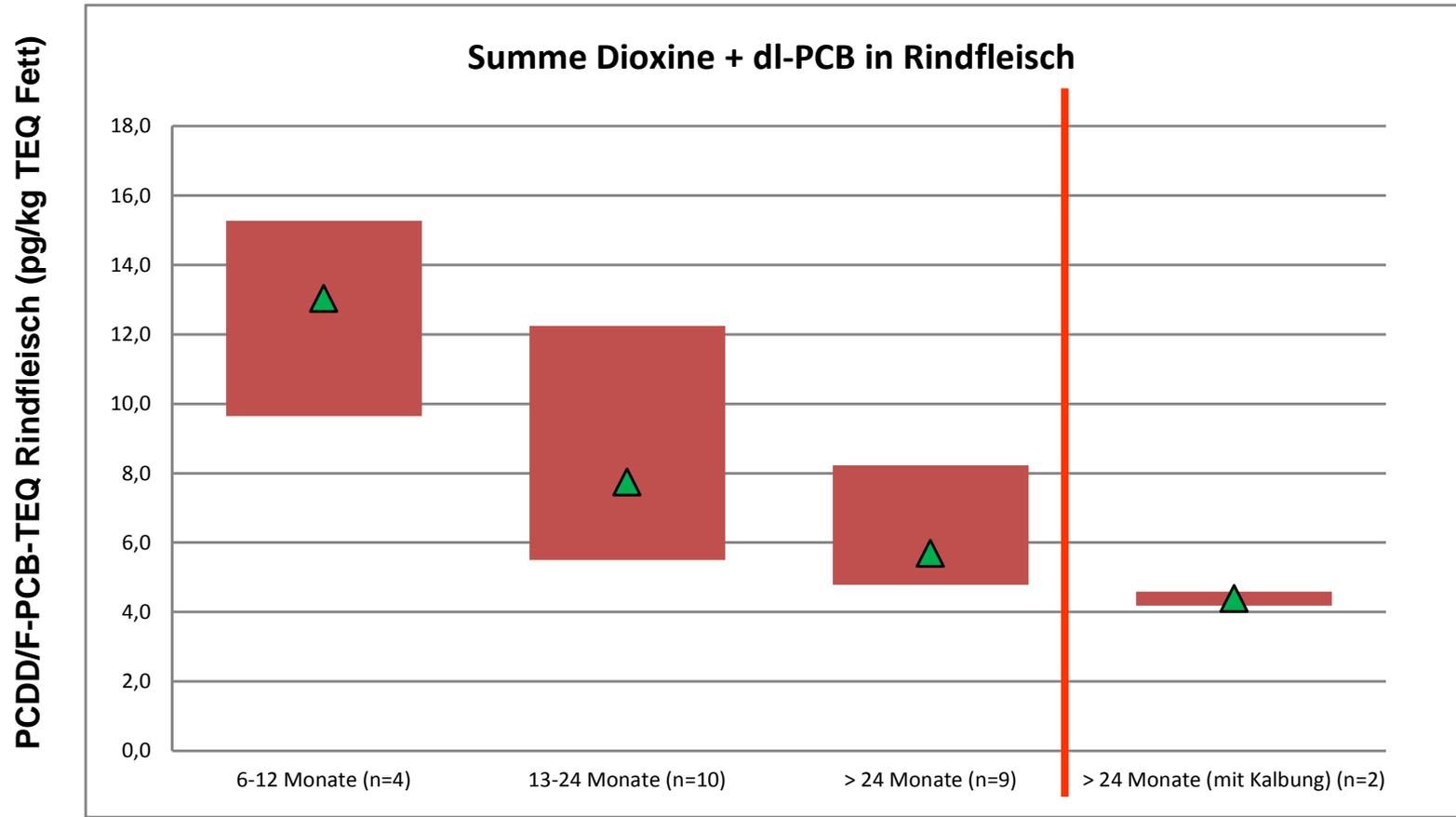
DI-PCB Belastungen innerhalb einer Herde

- 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

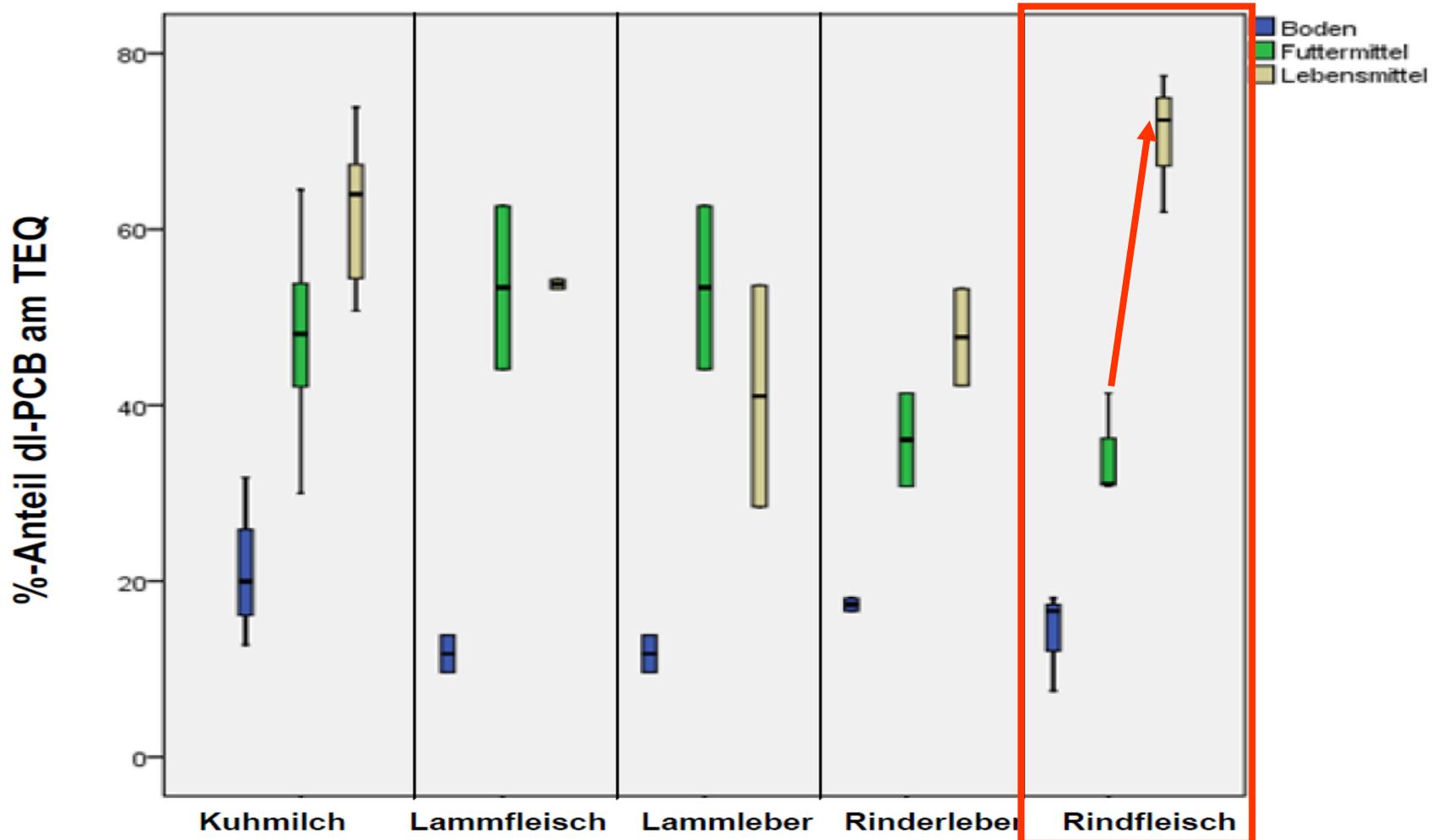
- Abhängigkeit der dl-PCB Gehalte vom Alter der Tiere und Mutterkuh.
- Die Akkumulation über die Muttermilch und die **Dauer zwischen Absetzen und Schlachten** spielt eine wichtige Rolle.



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

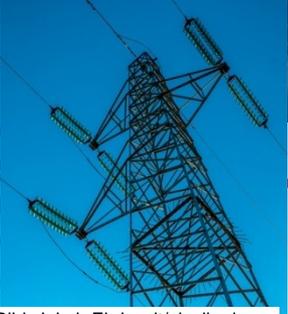


Bild: Jakob Ehrhardt/pixelio.de

Punktquellen mit direkter Exposition¹⁸



Bild: Lunar Horse Media



Bild: Jochen Zellner /abfallbild.de

PCB-Exposition



Bild: Thomas Max Müller/pixelio.de



Bild: Petra Dirscherl/Pixelio



Bild: Susanne Schmich/Pixelio

• Exposition über Futter

• Exposition über Boden

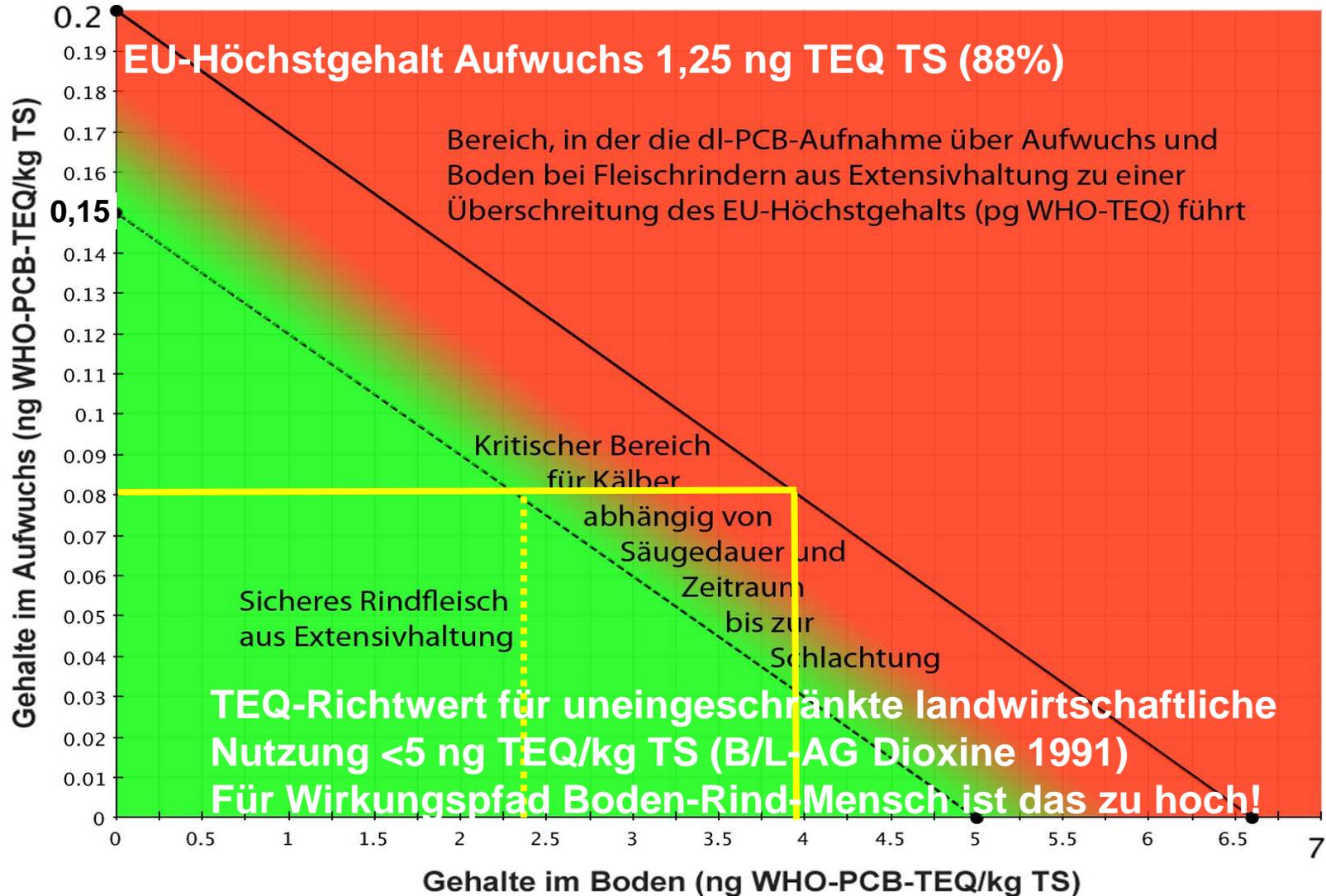
Tägliche dl-PCB Aufnahme, die beim Rind zur Höchstgehaltsüberschreitung führt

- 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 ausgeschöpft 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).



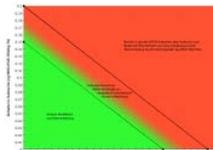
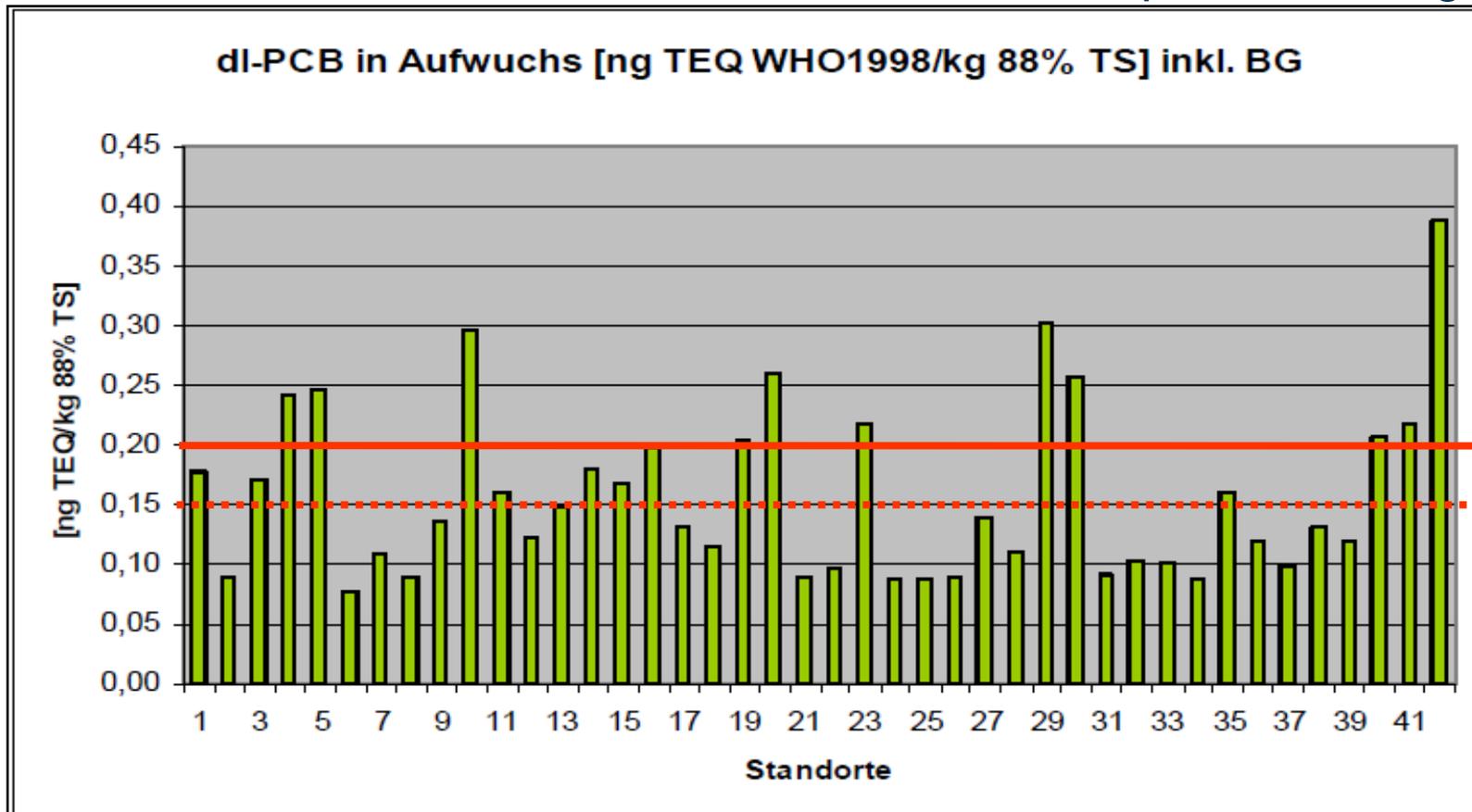
Weitere experimentelle Verifizierung notwendig z.B. für Fütterung in Stallhaltung

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

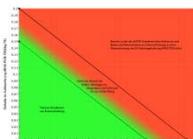
- In der Studie zu Belastung von Rind/Schaf in Überschwemmungsflächen von NRW hatte Aufwuchs im Mittel ca. 0,15 ng PCB-TEQ/kg TS und war **damit nicht wesentlich über den Gehalten der Referenzstandorte von NRW.**
- Für Kalbfleischproduktion in Mutterkuhhaltung wird hier der “TDI Rind“ schon durch die PCB-TEQ Aufnahme mit dem Aufwuchs praktisch ausgeschöpft.



dl-PCB Gehalte in Aufwuchsproben von Beobachtungsstationen in Baden-Württemberg

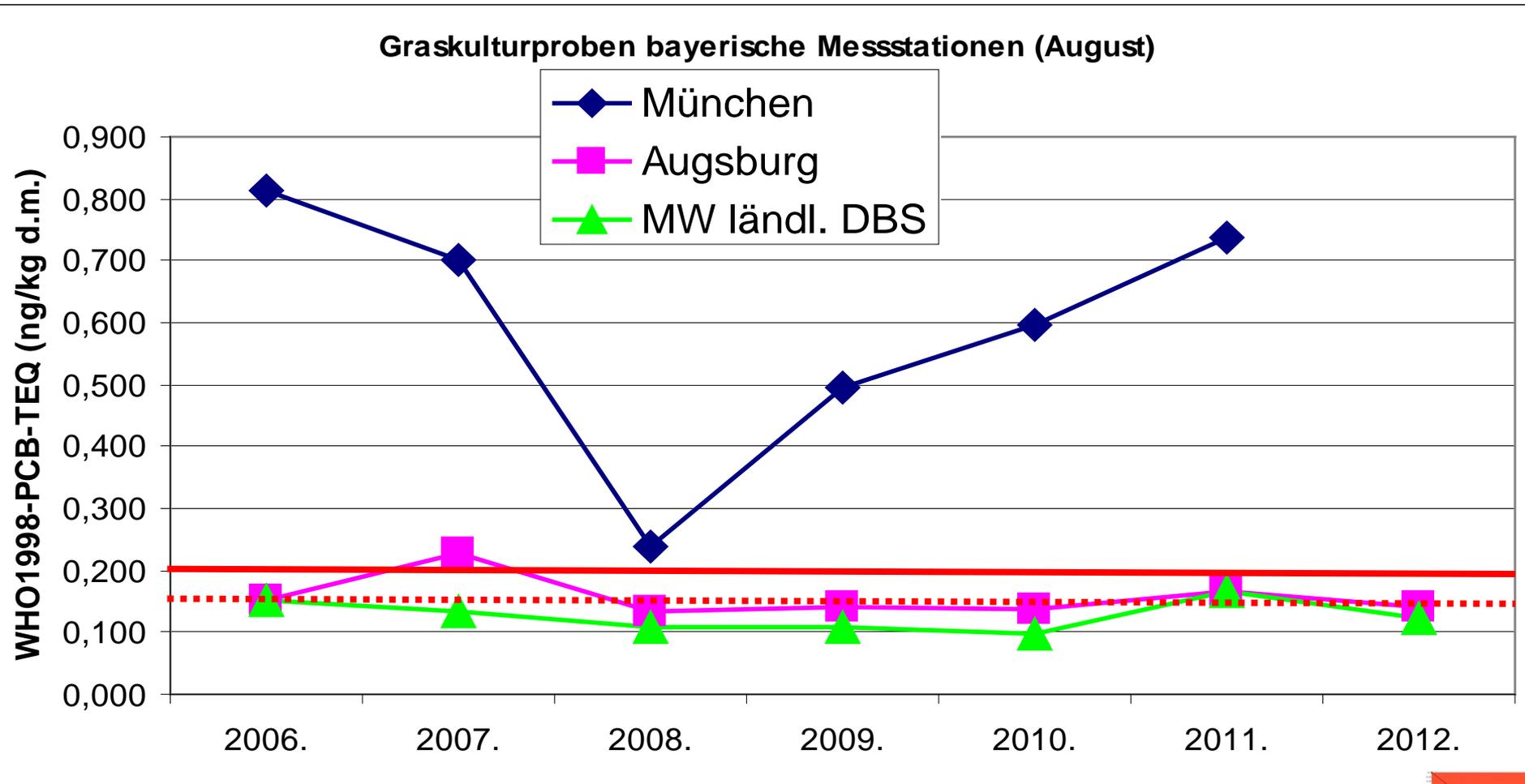
Aufwuchsproben	Dioxine (1996-2012)		dl-PCB (2005-2012)	
	Bereich	Median	Bereich	Median
	(ng WHO2005-PCDD/F-TEQ/kg 88 %TM)		(ng WHO2005-PCB-TEQ/kg 88 %TM)	
Ländliche Region 1	0,03 - 0,26	0,06	0,05 - 0,18	0,07
Ländliche Region 2	0,02 - 0,31	0,08	0,04 - 0,21	0,06
Verdichtungsansätze	0,03 - 0,33	0,09	0,05 - 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%).**

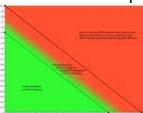


dl-PCB in Grasproben von Beobachtungsstationen Bayerns

- 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.

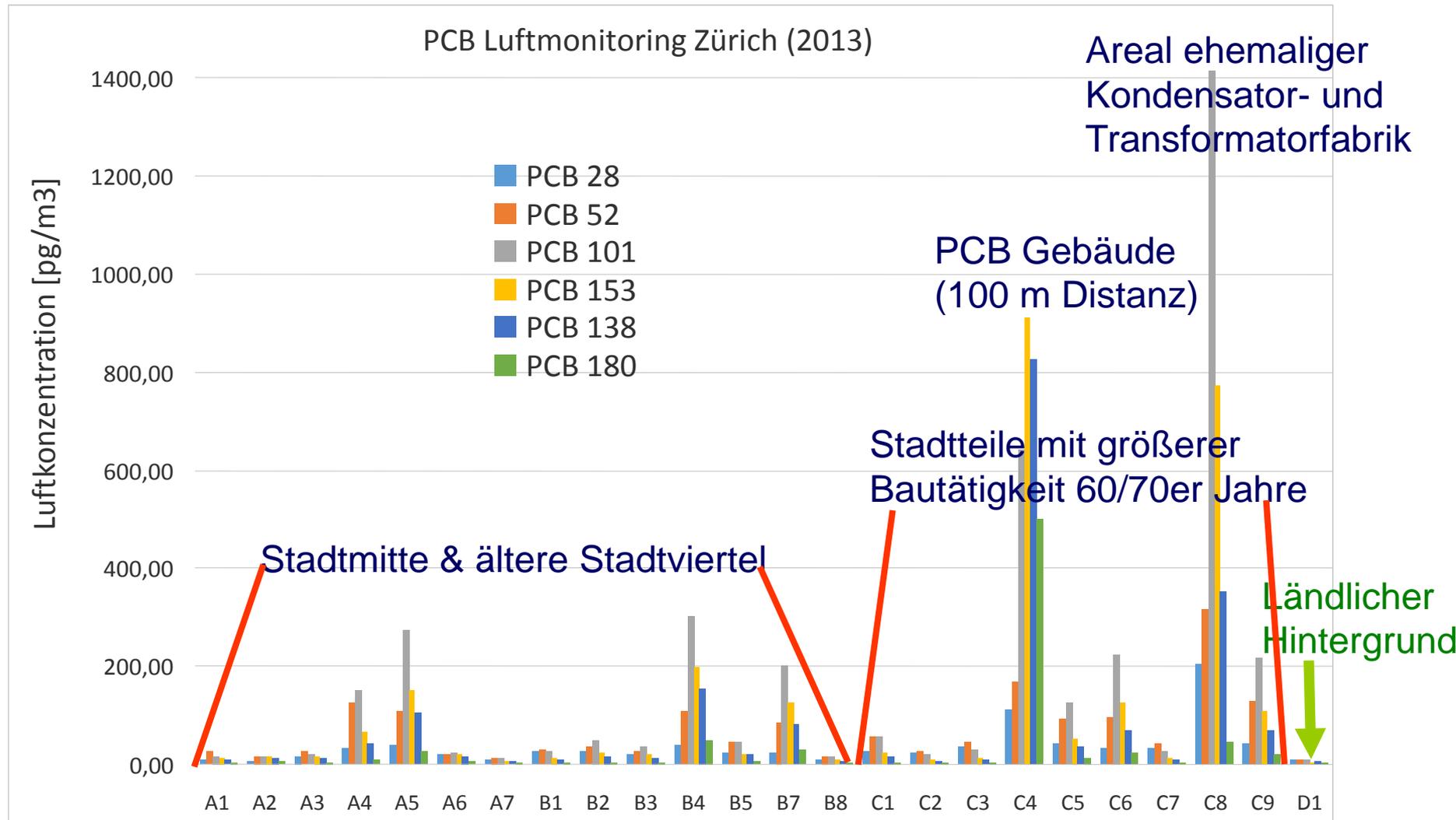


Anmerkung: *die „ländlichen“ Referenzstandorte sind stadtnah



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.



Inventarisierung von PCB in Gebäuden !



Offene PCB-Anwendung Fugendichtung/Farben - Quelle auch im ländlichen Raum

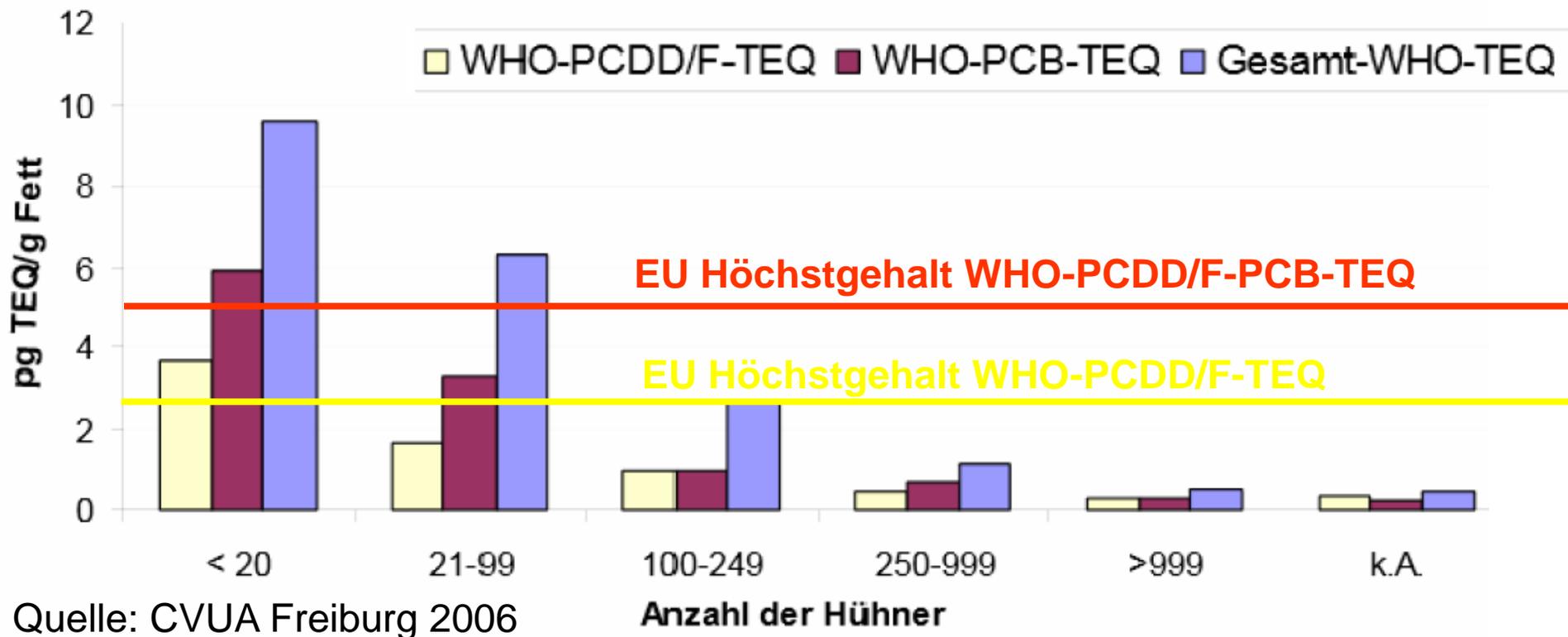
- Farbanstriche von Silos, Strommasten, Stahlträgern, Brücken gibt es auch im ländlichen Raum. Das Abstrahlen einer Brücke in Norwegen setzte ca. 1650 kg PCB frei (Jartun et al. 2009)*.
- Siloanstriche waren in den 1980er Jahren Hauptgrund für hohe PCB-Belastungen von Milch in Deutschland.
- PCB-Farben 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!**

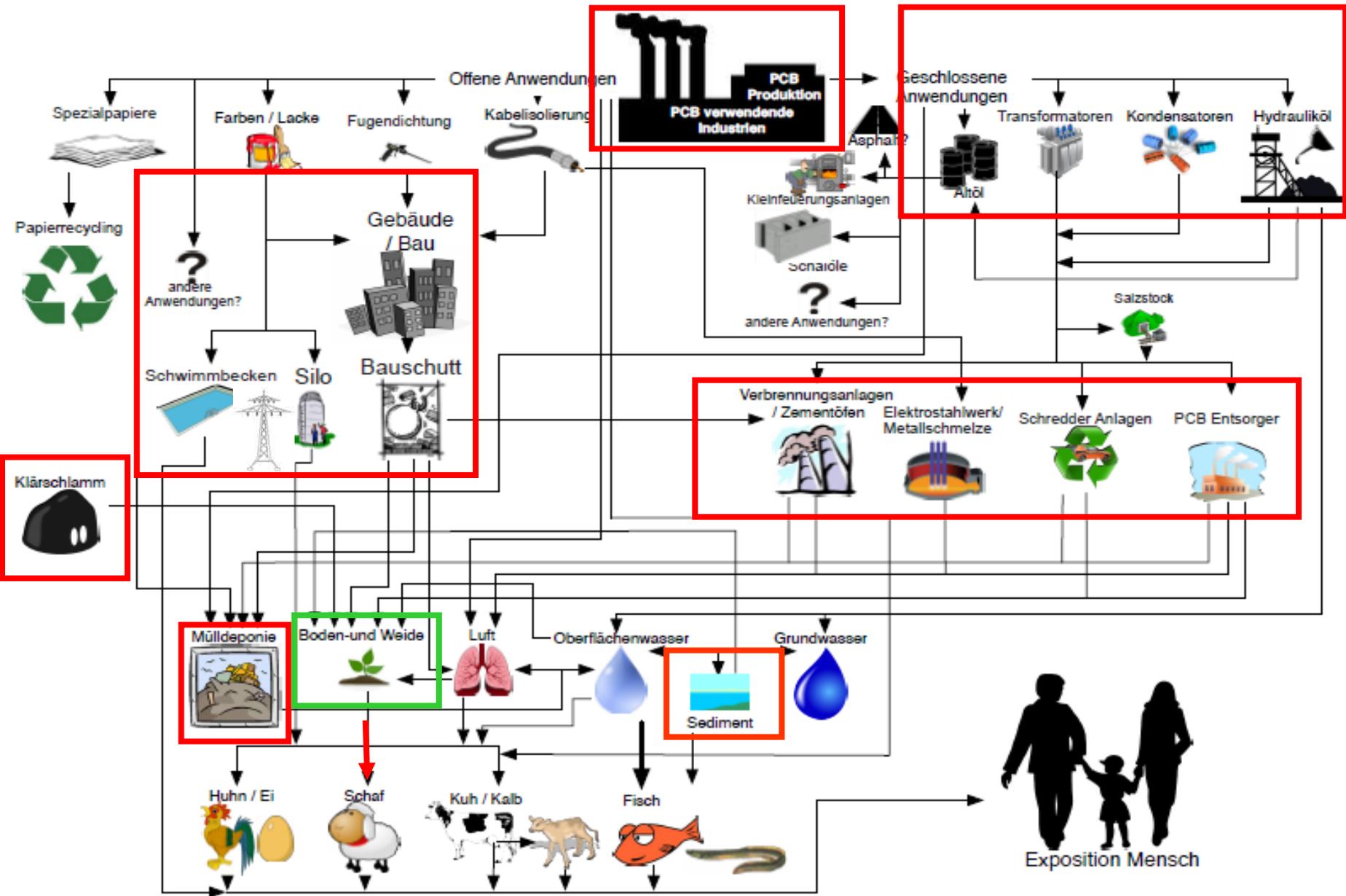


Kritische Dioxin/PCB Gehalte im Boden für Sensible Nutztiere – Betroffene Areale

- 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

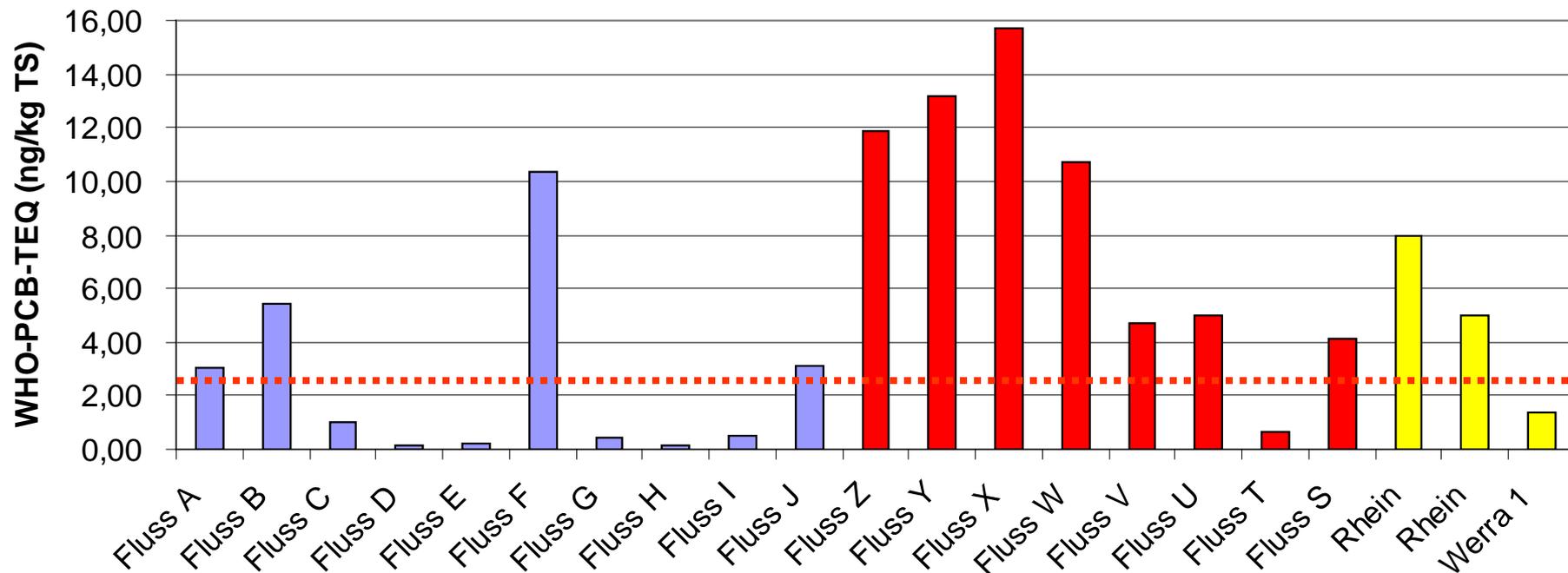


Systematische Untersuchung belasteter Gebiete: Flussauen/ Überschwemmungsgebiete von Flüssen

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

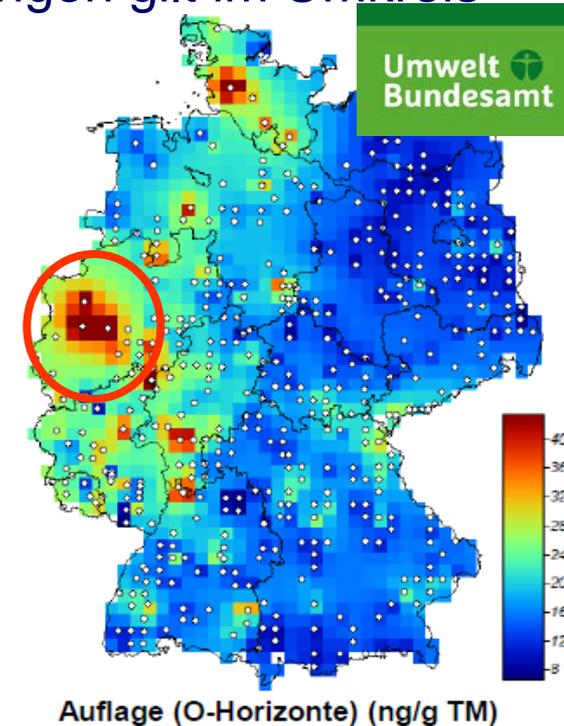
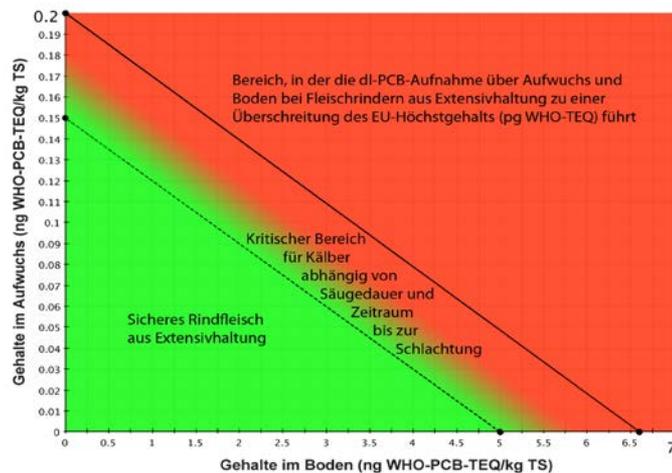


Welche Reichweite haben regionale Punktquellen?

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: PCB-Produzenten, -Anwender & -Entsorger

Aktuelle Nutztierkontamination um ehemaligen Anwender:

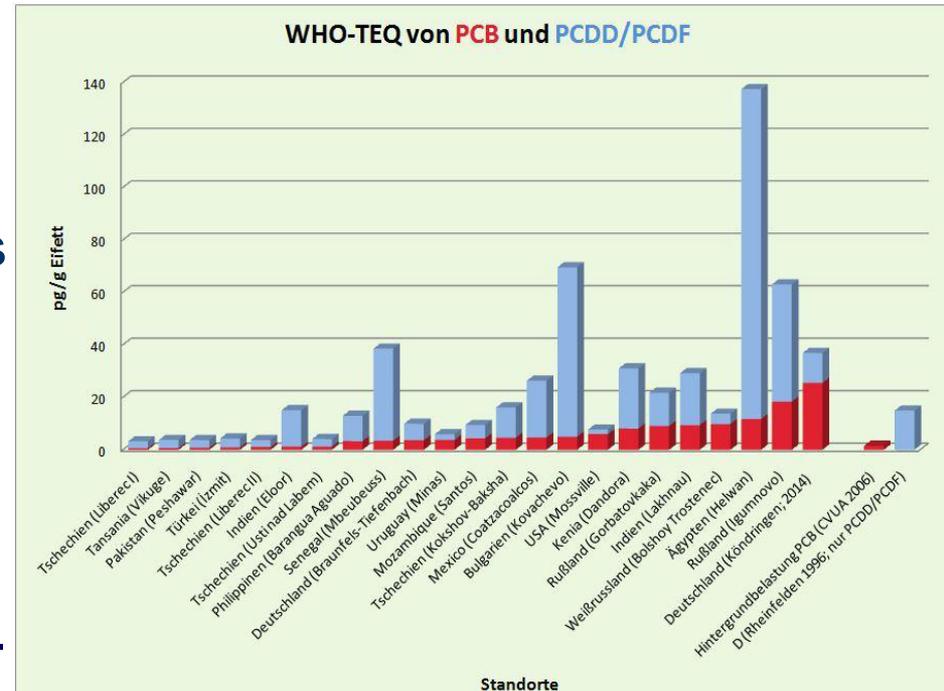
PCB-Anwender: Süddt. Kondensatorenfabrik (Sanierung 1980er).

- 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.

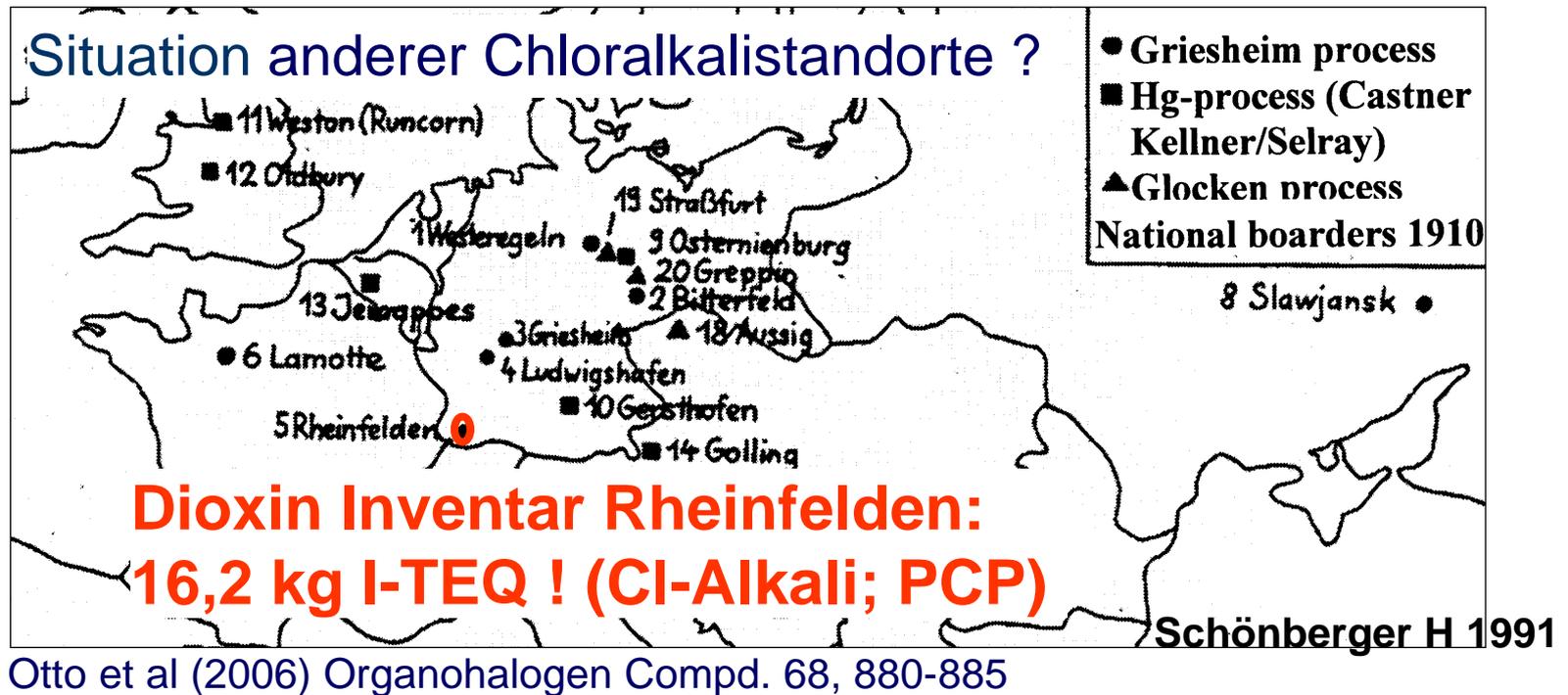


Erste Fischuntersuchung (2013) im Vorfluter (Angler) des Firmengeländes der ehem. Kondensatorfabrik; Aal hatte 40-fache Überschreitung des EU-Höchstgehalts (259 pg TEQ/g FG (257 pg PCB-TEQ/g) (Munding, LRA Emmendingen 2013).

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

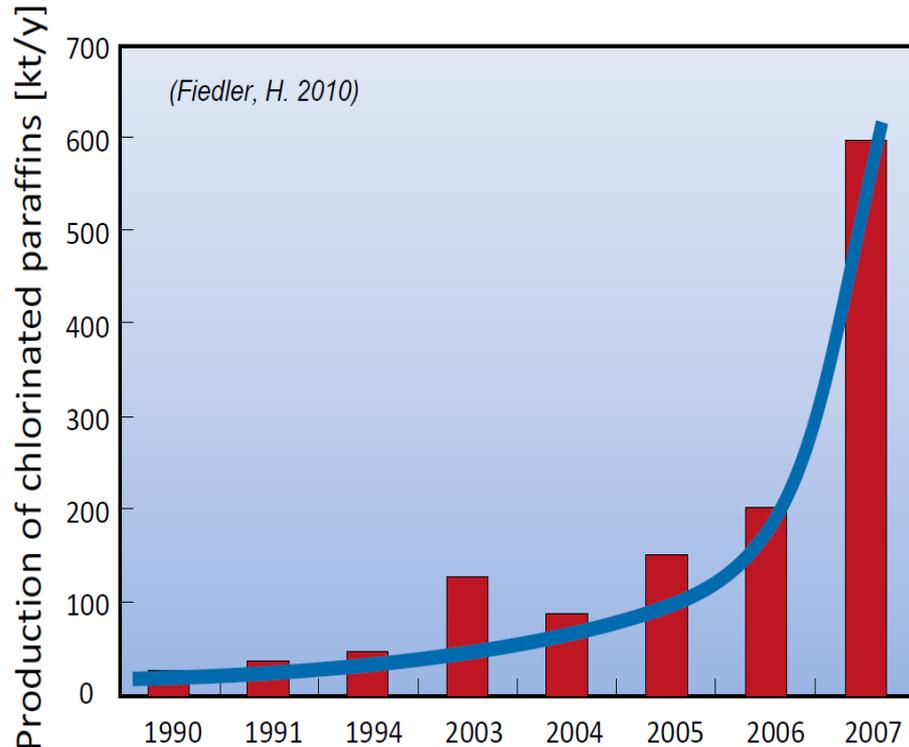
- Die Untersuchungen haben gezeigt, bei welchen geringen Gehalten im Aufwuchs und im Boden Nutztiere EU-Höchstgehalte erreichen. **Kritische Bodengehalte für Huhn in Freilandhaltung und Nachkommen von MKH liegen unterhalb der bisher als unbedenklich angesehenen 5 ng TEQ/kg TM.**
- Welche Areale und welcher 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

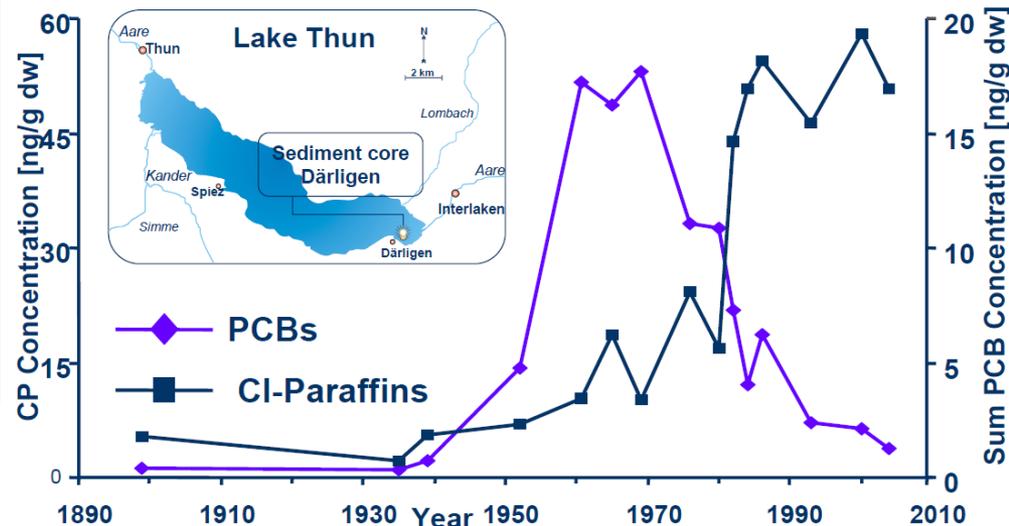
- Offene Anwendungen in Bauwerken emittieren kontinuierlich PCB. Städte aber auch PCB in Bauwerken in ländlichen Gebieten sind hier aktuelle Quellen für die Exposition von Nutztieren und Kontamination der Umwelt.
- Werden die PCB-Bodengehalte in/um Städte und Bauwerke zunehmen? Abhängig vom Management 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



EU Gesetzgebung Dioxin/PCB in Futtermitteln

Auszug aus der EU Gesetzgebung (EC 2012; Verordnung (EU) Nr. 277/2012)

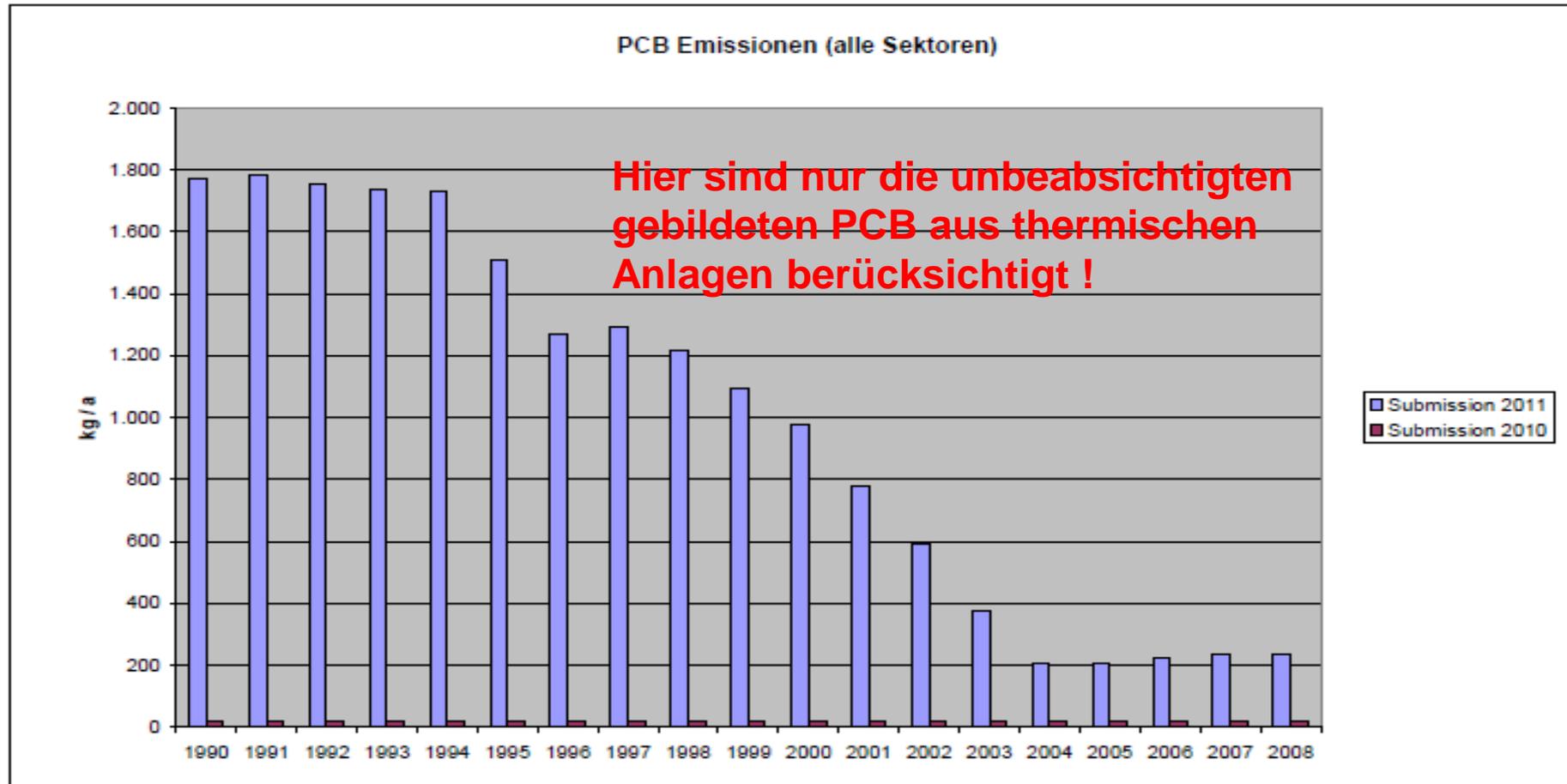
Unerwünschter Stoff	Zur Tierernährung bestimmte Erzeugnisse	Höchstgehalt in ng WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/kg (ppt) ⁽¹⁾ , bezogen auf ein Futtermittel mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 12 %
2. Summe der Dioxine und dioxinähnlichen PCB (Summe aus polychlorierten Dibenzo-para-dioxinen (PCDD), polychlorierten Dibenzofuranen (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).