

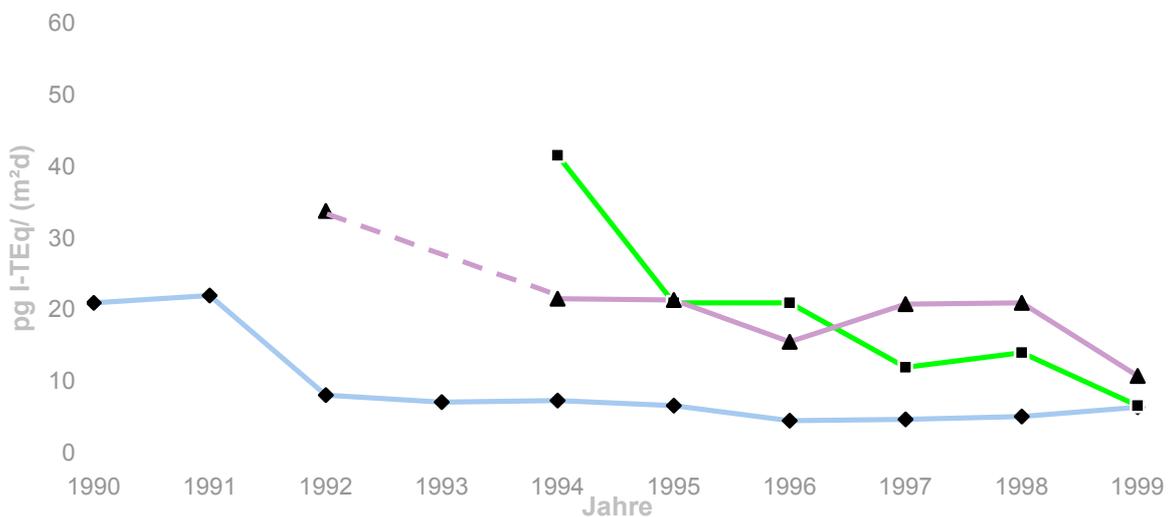
# DIOXINE

## Daten aus Deutschland



### Daten zur Dioxinbelastung der Umwelt

#### 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE



Bundesministerium  
für Umwelt, Naturschutz  
und Reaktorsicherheit

Umwelt  
Bundes  
Amt   
für Mensch und Umwelt

# **Dioxin-Referenzmessprogramm**

## **4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE**

## Impressum

Herausgeber: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit  
Postfach 12 06 29, 53048 Bonn

Redaktion: Prof. Dr. Armin Basler  
Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit,  
Vorsitzender der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE

Dr. Inga Stöber  
Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz  
NRW  
Vorsitzende der UAG Dioxin-Messprogramm

Die von den Mitgliedern der UAG „Dioxin-Referenzmessprogramm“ übermittelten  
Daten und Textbeiträge wurden zusammengefasst von:

Dr. Matthias Büchen Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie Wiesbaden	<u>Kapitel</u> Luft
Gerlinde Knetsch Umweltbundesamt	Boden
Dr. Susanne Sievers Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg	Sedimente
Dr. Rainer Malisch Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg Dr. Elke Bruns-Weller Staatliches Lebensmitteluntersuchungsamt Oldenburg	Bioindikatoren
Dr. Wolfgang Mathar Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin	Molkereiprodukte
Dr. Bärbel Vieth Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin	Humandaten

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Ziele des Dioxin-Referenzmessprogramms</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Beteiligung</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Datenerfassung</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Datenschutz und Datensicherheit</b>	<b>3</b>
<b>5</b>	<b>Dateneingabe und Datenbestand</b>	<b>4</b>
5.1	Übersicht zum Datenbestand von Boden, Luft, Sedimenten und Bioindikatoren	4
5.2	Übersicht zum Datenbestand von Lebensmittel	7
<b>6</b>	<b>Auswertung</b>	<b>8</b>
6.1	Luft	8
6.1.1	Immission	10
6.1.2	Deposition	15
6.2	Boden	21
6.2.1	Methodik und Qualitätssicherung	22
6.2.2	Datenbasis und Datenstruktur	23
6.2.3	Auswertung	25
6.3	Sedimente und Schwebstoffe	31
6.4	Bioindikatoren, pflanzliche Lebensmittel	34
6.4.1	Fichtennadeln	34
6.4.2	Grünkohl	37
6.4.3	Kopfsalat und Grünkohl: Biomonitoring an Lebensmitteln	43
6.4.4	Kopfsalat	44
6.4.5	Grasproben	44
6.5	Molkereiprodukte und Rohmilch	45
6.5.1	Probenübersicht	46
6.5.2	Verlauf der Dioxinkonzentrationen	48
6.5.3	Proben aus Ballungsräumen, einem Ballungsrand und ländlichen Gebieten mit Emittentennähe	63
6.5.4	Kongenerenverteilung	64
6.5.5	Verhältnis WHO/I-TEq	65
6.5.6	Saisonale Veränderungen der Dioxinkonzentrationen innerhalb eines Jahres	66
6.5.7	Überschreitungen des Zielwertes der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine	67
6.5.8	Zitrustrester	68

<b>6.6</b>	<b>Humandaten</b>	<b>73</b>
6.6.1	Vorbemerkungen	73
6.6.2	Datenerfassung in der Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank	74
6.6.3	Datenbestand der Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank zu Dioxin-Untersuchungen	75
6.6.4	Auswertung der Daten zu Dioxinen in Frauenmilch	77
6.6.5	Auswertung der Daten zu Dioxinen im Blut von 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg	92
6.6.6	Zusammenhang zwischen Dioxin-kontaminierten Zitrustrestern und Dioxingehalten in Humanproben	102
6.6.7	Bewertung der Humandaten	108
6.6.8	Literatur zu Kapitel „Humandaten“	111
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>112</b>
<b>8</b>	<b>Schlussfolgerungen</b>	<b>116</b>
<b>9</b>	<b>Summary</b>	<b>117</b>
<b>10</b>	<b>Conclusions</b>	<b>121</b>

<b>Verzeichnis der Abbildungen</b>		<b>Seite</b>
<b>Abb. 1:</b>	Chemische Struktur ausgewählter polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)	6
<b>Abb. 2:</b>	Übersicht zur Anzahl der Standorte und der Proben, geordnet nach Kompartimenten (außer Kuhmilch, Lebensmittelproben und Proben aus dem Humanbereich) Stand: September 2000	7
<b>Abb. 3:</b>	Jahresmittelwerte der PCDD/F-Konzentrationen in den Bundesländern Hessen, Thüringen und Sachsen in fg I-TEq/m <sup>3</sup> Luft, Auswertezeitraum 1990 - 1999	11
<b>Abb. 4:</b>	Entwicklung der PCDD/F-Konzentrationen an ausgewählten Standorten der Bundesländer Hessen und Thüringen, dargestellt anhand der Jahresmittelwerte; Auswertungszeitraum 1990 – 1999	12
<b>Abb. 5:</b>	Jahresgang der PCDD/F-Konzentrationen an Messstationen der Bundesländer Hessen und Thüringen berechnet auf Basis von Monatsmittelwerten; Auswertungszeitraum 1994 – 1998	13
<b>Abb. 6:</b>	Homologenprofile der PCDD/F-Konzentrationen an ausgewählten Standorten in Hessen und Thüringen; Auswertungszeitraum: 1990 - 1998	14
<b>Abb. 7:</b>	Jahresmittelwerte der PCDD/F-Depositionen in den Bundesländern Hessen, Thüringen, Hamburg und Nordrhein-Westfalen, pg I-TEq/(m <sup>2</sup> d); Auswertungszeitraum 1990 - 1999	17
<b>Abb. 8:</b>	Entwicklung der PCDD/F-Depositionen an ausgewählten Standorten der Bundesländer Hessen, Nordrhein-Westfalen und Thüringen, dargestellt anhand der Jahresmittelwerte; Auswertungszeitraum 1990 - 1999	18
<b>Abb. 9:</b>	Jahresgang der PCDD/F-Depositionen an ausgewählten Standorten der Bundesländer Hessen und Thüringen, berechnet auf Basis von Monatsmittelwerten in pg I-TEq/(m <sup>2</sup> d); Auswertungszeitraum 1994 – 1998	19
<b>Abb. 10:</b>	Homologenprofile der PCDD/F-Konzentrationen ausgewählter Standorte in Hessen und Thüringen, Auswertungszeitraum: 1990 - 1998	20
<b>Abb. 11:</b>	Auswertung für Oberböden unter Berücksichtigung des Gebietstyps (Median, 90-Perzentil)	27
<b>Abb. 12:</b>	Bodenkonzentration (Median, 90-Perzentil) Oberboden, differenziert nach Bodennutzung und Gebietstyp, Dioxin-Referenzmessprogramm Boden	27
<b>Abb. 13:</b>	Bodenkonzentration (Median, 90-Perzentil) Auflagen Wald, differenziert nach Gebietstyp, Dioxin-Referenzmessprogramm Boden	28
<b>Abb. 14:</b>	Bodenkonzentration (Median, 90-Perzentil) Auflagen Wald, weitergehende Differenzierung nach Bodennutzung, Dioxin-Referenzmessprogramm Boden	30
<b>Abb. 15:</b>	Bodenkonzentration (Median, 90-Perzentil) Oberboden Wald, weitergehende Differenzierung nach Bodennutzung; Dioxin-Referenzmessprogramm Boden	30

<b>Abb. 16:</b>	Zeitlicher Verlauf der PCDD/F-Gehalte in Schwebstoffen des Rheins und schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe	32
<b>Abb. 17:</b>	PCDD/PCDF-Homologenprofile von schwebstoffbürtigen Sedimenten (28.07. – 28.08.1995) an verschiedenen Messpunkten des Hamburger Elbeabschnitts	33
<b>Abb. 18:</b>	PCDD/PCDF-Homologenprofile von ausgewählten Sedimenten (1997 bzw. 1998) aus innerstädtischen Gewässern in Hamburg	33
<b>Abb. 19:</b>	Bioindikatoren (Fichtennadeln) Herbst-Frühling 1992/93 in Bayern	35
<b>Abb. 20:</b>	Bioindikatoren (Fichtennadeln) Herbst-Frühling 1993/94 in Bayern	35
<b>Abb. 21:</b>	Bioindikatoren (Fichtennadeln) Herbst-Frühling 1995/1996 in Bayern	36
<b>Abb. 22:</b>	Bioindikatoren (Fichtennadeln) Herbst-Frühling 1997/98 in Bayern	36
<b>Abb. 23:</b>	Entwicklung der PCDD/F-Gehalte in Grünkohl aus Niedersachsen in den Jahren 1995 - 1999	39
<b>Abb. 24:</b>	Zeitreihe der PCDD/F-Gehalte ausgewählter Standorte Niedersachsens	40
<b>Abb. 25:</b>	Jahresgang der mittleren monatlichen PCDD/F-Gehalte in Grünkohl für den Zeitraum 1994 - 1999 in Niedersachsen	41
<b>Abb. 26:</b>	PCDD/F-Gehalte bayerischer Grünkohlproben aus Expositionsversuchen	41
<b>Abb. 27:</b>	Homologenprofile der Medianwerte aller Grünkohlproben und zweier Einzelproben aus Niedersachsen	42
<b>Abb. 28:</b>	Verlauf der Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Molkereiprodukten aus Baden-Württemberg	48
<b>Abb. 29:</b>	Mittelwerte der Dioxinkonzentrationen in Molkereiprodukten aus Bayern (Mm = Molkereimilch, ZT = Zitrustrester)	49
<b>Abb. 30:</b>	Verlauf der mittleren Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Molkereiprodukten in drei Ländern	50
<b>Abb. 31:</b>	Verlauf der Dioxinkonzentrationen (I-TEQ) in Tankwagenmilch aus Baden-Württemberg	51
<b>Abb. 32:</b>	Dioxingehalte (I-TEq) in Hofmilch (Hm) und Tankwagenmilch (Tm) in 3 Gebieten eines Ballungsraumes (Br1-3) und einem ländlichen Gebiet (G) in Hessen (jede Säule entspricht einer Probe)	52
<b>Abb. 33:</b>	Verlauf der Dioxinkonzentration (I-TEq) in Tankwagenmilch aus vier ländlichen Gebieten in Niedersachsen (ZT = zusätzliche Belastungen durch Zitrustrester)	53
<b>Abb. 34:</b>	Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Tankwagenmilch aus vier ländlichen Gebieten (G) in Niedersachsen zu bestimmten Jahreszeiten	54
<b>Abb. 35:</b>	Verlauf der Dioxinkonzentrationen (I-TEQ) in Milch aus drei Höfen in Baden-Württemberg	55

<b>Abb. 36:</b>	Verlauf der Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Hofmilch aus ländlichen Gebieten und der Umgebung von (U.v.) Emittenten in Bayern	57
<b>Abb.37:</b>	Konzentrationsverlauf (I-TEQ) in Hofmilch (Milchhygieneprogramm) einer Region aus Niedersachsen (ZT = zusätzliche Belastung durch Zitrustrester)	58
<b>Abb. 38:</b>	Konzentrationsverlauf (I-TEq) in Milch (Sonderprogramm) eines Hofes aus Niedersachsen	59
<b>Abb. 39:</b>	Verlauf der Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Milch von 5 Höfen in 2 Ballungsräumen (Br), 2 ländlichen Gebieten und in einem Ballungsrand (Brd) aus NRW	60
<b>Abb. 40:</b>	Verlauf der durchschnittlichen Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Tankwagen (Tm), Hofmilch (Hm) und Molkereiprodukten in Baden-Württemberg (ländliche Gebiete (G) und Gebiet mit Industrieansiedlung)	62
<b>Abb. 41:</b>	Anstieg der Dioxinkonzentrationen in Tankwagenmilch eines ländlichen Gebietes in Baden-Württemberg durch kontaminierten Zitrustrester	68
<b>Abb. 42:</b>	Mittlere Dioxinkonzentrationen in Tankwagenmilch (Tm) aus ländlichen Gebieten (Ge, 1996 - 2000) und mit deutlich zusätzlichen Belastungen durch Zitrustrester (ZT, 1997/98)	71
<b>Abb. 43:</b>	Häufigkeitsverteilungen der Dioxingehalte in Frauenmilch (Daten von 1995 - 1998, 271 Messungen); Normalverteilung und log-Normalverteilung	80
<b>Abb. 44:</b>	Zeitlicher Trend (1991 - 1998) der mittleren Dioxingehalte in Frauenmilch aus den drei Bundesländern BW, NI und NRW sowie der bundesweit zusammengefassten Daten	81
<b>Abb. 45:</b>	Box-Plot für den zeitlichen Trend der Dioxingehalte in Frauenmilch aus Niedersachsen (o = Ausreißer)	82
<b>Abb. 46:</b>	Box-Plots für die Dioxingehalte in Frauenmilch aus Baden-Württemberg (BW), Niedersachsen (NI) und Nordrhein-Westfalen (NRW) für den Zeitraum 1995 - 1998 (o = Ausreißer)	83
<b>Abb. 47:</b>	Box-Plot für die Dioxingehalte in Frauenmilch; bundesweiter Trend 1995 - 1998 (o = Ausreißer; * = Extremwert)	83
<b>Abb. 48:</b>	Zeitlicher Trend der mittleren Dioxingehalte (gewichtete Mittelwerte) in Frauenmilch aus der Bundesrepublik Deutschland	85
<b>Abb. 49:</b>	Altersabhängigkeit der Dioxingehalte in Frauenmilch (Daten von 1995 - 1998; 1. Stillperiode; N = 116)	87
<b>Abb. 50:</b>	Abhängigkeit des Dioxingehaltes in Frauenmilch von der Anzahl der Stillperioden; Daten von 1995 - 1998 (o = Ausreißer)	88
<b>Abb. 51:</b>	Einfluss des Geschlechts auf die Dioxingehalte (ng I-TEq/kg Fett) in Sammelblutproben von 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg, differenziert nach Standort und Probenahmezeitraum	95
<b>Abb. 52:</b>	Einfluss des Stillens auf die Dioxingehalte (ng I-TEq/kg Fett) in Sammelblutproben von 9 - 11-jährigen Kindern; Daten von 1998/99	96

<b>Abb. 53:</b>	Zeitliche Trends der Dioxingehalte in Sammelblutproben (Jungen und Mädchen) an den 4 Untersuchungsorten (ng I-TEq/kg Fett)	100
<b>Abb. 54:</b>	Zeitliche Trends des Gehalts von TCDD und von 1,2,3,7,8-PeCDD in Frauenmilchproben aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen	103
<b>Abb. 55:</b>	Zeitliche Trends des Gehalts von 2,3,4,7,8-PeCDF in Frauenmilchproben aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen	103
<b>Abb. 56:</b>	Zeitliche Trends des Gehalts von TCDD in Sammelblutproben von 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg, differenziert nach den 4 Untersuchungsorten	105

<b>Verzeichnis der Tabellen</b>		Seite
Tabelle 1:	Am Dioxin-Referenzmessprogramm beteiligte Bundesländer	2
Tabelle 2:	Überblick zu den Messprogrammen Boden, Luft, Sedimente und Bioindikatoren	5
Tabelle 3:	Überblick zu den Lebensmittel-Messprogrammen	7
Tabelle 4:	Übersicht zu den Standorten der Konzentrationsmessungen von Dioxinen und Furanen (Methodik VDI 3498)	10
Tabelle 5:	Übersicht zu den Standorten der Depositionsmessungen von Dioxinen und Furanen	16
Tabelle 6:	Anzahl der Proben sowie der Zeitraum der Probenahme für am Dioxin- Referenzmessprogramm „Boden“ beteiligte Länder	23
Tabelle 7:	Angaben zu den beprobten Bodendauerbeobachtungsflächen	24
Tabelle 8:	Übersicht der Auswertung des Dioxin-Referenzmessprogramm Boden (I-TEq ohne NWG, ng I-TEq/kg TS)	29
Tabelle 9:	Dioxingehalte im Kopfsalat	44
Tabelle 10:	Dioxingehalte in Gras, Heu und Silage	45
Tabelle 11:	Probenübersicht: Art und Anzahl (n) der Proben, Anzahl der Gebiete (Molkereien, Tankwagentouren, Höfe) und Untersuchungszeitraum	47
Tabelle 12:	Dioxinkonzentrationen (pg I-TEq/g Fett) in Molkereiprodukten aus NRW	50
Tabelle 13:	Herkunft der Hofmilchproben aus Bayern	56
Tabelle 14:	Rückgang der Dioxinkonzentrationen (pg I-TEq/g Fett und Jahr) in Hofmilchproben aus fünf Bundesländern	61
Tabelle 15:	Anteile (%) der Dioxinkongenere an den I-TEq und PCDD/F-WHO-TEq in Milchprodukten aus ländlichen Gebieten (Hintergrundbelastung), aus Ballungsräumen (einschließlich ländlicher Gebiete in Emittentennähe) und mit zusätzlichen Belastungen durch Zitrustrester	65
Tabelle 16:	Anteile (%) der Molkereien in NRW, deren Molkereiprodukte den von der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE vorgeschlagenen Zielwert (0,9 pg I-TEq/g Fett) unterschreiten	67
Tabelle 17:	Anzahl der durch Zitrustrester (ZT) zusätzlich kontaminierten Milchproben im Vergleich zu allen in dieser Zeit untersuchten Proben	72
Tabelle 18:	Datenbestand der Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank (Stand: 31.01.2000)	76

Tabelle 19:	Dioxingehalte zur Hintergrundbelastung von Frauenmilch, getrennt nach Bundesland und Probenahmezeitraum, Angaben in ng I-TEq/kg Fett	79
Tabelle 20:	Durchschnittliche PCDD/PCDF-Gehalte in Frauenmilch (berechnet aus den in den Bundesländern erhobenen Daten; Mittelwerte und Mediane gewichtet)	84
Tabelle 21:	Dioxingehalte in Frauenmilch (ng I-TEq/kg Fett), differenziert nach Anzahl der Stillperioden; Daten von 1995-98	87
Tabelle 22:	Gehalte der 2,3,7,8-substituierten Kongenere in der Frauenmilch	89
Tabelle 23:	PCDD/PCDF-Gehalte in Frauenmilch aus einem industriell belasteten Gebiet	91
Tabelle 24:	Charakterisierung der Sammelblutproben von 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg	93
Tabelle 25:	Vergleich der Dioxingehalte (I-TEq) in Sammelblutproben von 9 - 11-jährigen Jungen und Mädchen	94
Tabelle 26:	Einfluss des Stillens auf die Dioxingehalte im Blut (ng I-TEq/kg Fett) bei 9-11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg; Daten von 1998/99	97
Tabelle 27:	PCDD/PCDF-Konzentrationen in Sammelblutproben von Jungen, differenziert nach Untersuchungsort und Untersuchungsjahr (ng I-TEq/kg Fett)	99
Tabelle 28:	PCDD/PCDF-Konzentrationen in Sammelblutproben von Mädchen, differenziert nach Untersuchungsort und Untersuchungsjahr (ng I-TEq/kg Fett)	99
Tabelle 29:	PCDD/PCDF-Konzentrationen in Sammelblutproben, Daten von Jungen und Mädchen zusammengefasst (teilweise berechnet als Mittelwert) nach Untersuchungsort und Untersuchungsjahr (ng I-TEq/kg Fett)	100
Tabelle 30:	Gehalte verschiedener Kongenere in Frauenmilch aus NRW, BW und NS für den Zeitraum 1994-98 (Angaben in ng/kg Fett)	104
Tabelle 31:	Gehalte wesentlicher Kongenere in Sammelblutproben von 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg (Angaben in ng/kg Fett)	106

## 1 Ziele des Dioxin-Referenzmessprogramms

Das Dioxin-Referenzmessprogramm basiert auf einem Beschluss der 37. Umweltministerkonferenz vom 21. / 22.11.1991. Seinerzeit wurden weitere Untersuchungen zur Verbesserung der Datenlage von Dioxinen in Boden, Wasser, Luft, Lebensmitteln und Futtermitteln, die Initiierung und Koordination zukünftiger Messprogramme des Bundes und der Länder sowie eine zentrale Dokumentation und Auswertung der Daten gefordert. Zur Umsetzung wurde im Rahmen der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE u.a. vereinbart, bundesweit ein mehrjähriges Dioxin-Messprogramm durchzuführen. Die Beobachtung der Dioxin-Kontaminationen in der Umwelt über einen längeren Zeitraum sollte Trendaussagen ermöglichen. Insbesondere sollte festgestellt werden, wie sich die seinerzeit eingeleiteten Reduzierungsmaßnahmen bei Dioxinmissionen auf die Immission, die Dioxindepotion, die Kontamination von Futter- und Lebensmitteln und letztendlich auf die Muttermilch als letztes Glied der Nahrungskette auswirken.

Anfang der 90er Jahre lagen bereits zahlreiche Analysedaten vor. Bei den vorhandenen Daten aus dem Umweltbereich handelt es sich allerdings größtenteils um Ergebnisse aus Untersuchungen infolge von Schadensfällen oder spezifischen Emissions-/Immissionsmessungen. Über die globale Belastung außerhalb von Verdachtsflächen war daher nur wenig bekannt. Hinzu kommt, dass die Messergebnisse der vielerorts durchgeführten Untersuchungen untereinander nur schwer vergleichbar sind, da weder die Modalitäten der Probeentnahme noch die Messungen zuvor harmonisiert worden waren. Trotzdem wurde von der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE der Versuch unternommen, alle bisher in der Datenbank DIOXINE erfassten ca. 10.000 Proben zusammenzufassen und zu bewerten, um Aussagen zur Dioxinbelastung der Umwelt treffen zu können. Diese Arbeiten, die in den 3. Bericht einfließen, zeigten jedoch klar die Schwächen der bisherigen Datenerhebung und Dokumentation und waren Anlass für die Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE, nach Harmonisierung der Probenahme, Analytik und Dokumentation sowie Koordinierung von Vergleichsanalysen ein Dioxin-Referenzmessprogramm durchzuführen.

Mit dem Mitte 1994 begonnenen Dioxin-Referenzmessprogramm wurden nunmehr – in Ergänzung zur Erhebung der „Daten zur Dioxinbelastung der Umwelt“ (3. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE) – die Ziele verfolgt:

- ein Gesamtbild zur Kontamination von Mensch und Umwelt durch Dioxine zu erstellen,
- Aussagen zu Trends der Dioxin-Kontaminationen von Umweltmedien, Biota und des Menschen zu treffen und somit
- den Erfolg eingeleiteter umweltpolitischer Maßnahmen zur Minderung des Dioxineintrags in die Umwelt und der Dioxinexposition des Menschen zu kontrollieren und zu dokumentieren.

## 2 Beteiligung

An dem Dioxin-Referenzmessprogramm haben sich die Länder Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Hamburg, Nordrhein-Westfalen, Niedersachsen, Sachsen und Thüringen sowie das Umweltbundesamt (UBA) und das Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) beteiligt. Die Koordinierung des Dioxin-Referenzmessprogramms übernahm Nordrhein-Westfalen.

Von den zu untersuchenden Kompartimenten haben die Länder, basierend auf bereits bestehenden Programmen, einzelne Medien ausgewählt. In Tabelle 1 sind die Länder, die sich an den Untersuchungen der jeweiligen Kompartimente beteiligen, tabellarisch aufgeführt:

**Tabelle 1: Am Dioxin-Referenzmessprogramm beteiligte Bundesländer**

Kompartiment		BW	BY	HE	HH	NRW	NI	SN	TH
Luft	Immission			X				X	X
	Deposition			X	X	X			X
<b>Boden</b>		X	X	X	X			X	
Molkereiprodukte und Rohmilch		X	X	X		X	X		
Nahrungsmittel (außer Milch)		X	X				X		
Bioindikatoren, pflanzliche Nahrungsmittel			X				X		
Sediment und Schwebstoffe					X	X			
Frauenmilch <sup>1)</sup>		X	X			X	X		
Blutfett		X							

<sup>1)</sup> Es liegen auch einige Daten aus SH und dem BgVV vor.

Bevor mit den Messungen begonnen wurde, sind zum überwiegendem Teil für die einzelnen Kompartimente Vergleichsuntersuchungen durchgeführt worden. Die Koordinierung und Auswertung der Vergleichsanalysen wurde jeweils von einem der beteiligten Länder und in einem Fall vom UBA übernommen.

Die Koordinierung der Vergleichsanalysen erfolgte durch

- das Umweltbundesamt für **Böden**,
- Nordrhein-Westfalen für **Molkereiprodukte und Rohmilch**,
- Niedersachsen für **Nahrungsmittel**,
- Hamburg für **Sedimente und Schwebstoffe** und
- Nordrhein-Westfalen für **Frauenmilch und Blutfett**.

### 3 Datenerfassung

Zur Datenerfassung im Rahmen des Dioxin-Referenzmessprogramms wurde die Datenbank DIOXINE beim UBA als zentrale Erfassungsstelle für alle Dioxin-Daten, einschließlich der Daten aus dem Lebensmittelbereich, genutzt. Die Datenerfassung für den **Kuhmilchbereich** und für den **Humanbereich** erfolgt beim BgVV und ist in den Kapiteln 6.5 und 6.6 dargelegt.

Zur Erfassung der Messdaten bei den Ländern haben das UBA und das BgVV gemeinsam mit den Ländern medienspezifische Erfassungsbögen erarbeitet.

Um die Modalitäten der Datenübermittlung sowie der Datennutzung verbindlich festzuschreiben, wurde zwischen Bund und Ländern eine Verwaltungsvereinbarung über den Datenaustausch vereinbart. Diese Vereinbarung ist Teil der Allgemeinen Verwaltungsvereinbarung über den Datenaustausch im Umweltbereich.

### 4 Datenschutz und Datensicherheit

Das Umweltbundesamt übernimmt für die Daten und Informationen in der zentralen Datenbank DIOXINE die Verantwortung für den Datenschutz und die Datensicherheit hinsichtlich der Speicherung, Verarbeitung und Übermittlung dieser Daten an Dritte.

Da es sich bei den übermittelten Daten teilweise um sensible Daten handelt (z. B. Angaben der siebenstelligen Hoch- und Rechtswerte für Bodendauerbeobachtungsflächen, Charakterisierung des Emittenten) sind für die Dateneingabe und Datenspeicherung entsprechende Schutzmechanismen vorgesehen. Entsprechende Empfehlungen sind in einem Rechtsgutachten, welches im Auftrag des Umweltbundesamtes durch das Institut für Umweltrecht Bremen erarbeitet wurde, gegeben worden (siehe auch UBA - Textreihe 15/97). Diese Empfehlungen setzte das UBA in seinem Datensicherheitskonzept für die Client-Server-Anwendung um.

## **5 Dateneingabe und Datenbestand**

Die Dateneingabe für die Kompartimente Boden, Luft, Bioindikatoren, Sedimente und Schwebstoffe liegt in der Verantwortung des Umweltbundesamtes. Das Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin ist für die Kompartimente Molkereiprodukte und Rohmilch, Nahrungsmittel, Frauenmilch und Blutfett zuständig.

Für den Austausch der Daten mit den Ländern erweist sich eine zentral koordinierende Stelle, wie in § 3 Abs. 3 der Verwaltungsvereinbarung zum Datenaustausch im Umweltbereich beschrieben, als sehr förderlich. Beteiligte Länder des Dioxin-Referenzmessprogramm unterstützen mit dieser Struktur den koordinierten Datentransfer zwischen Bund und Ländern.

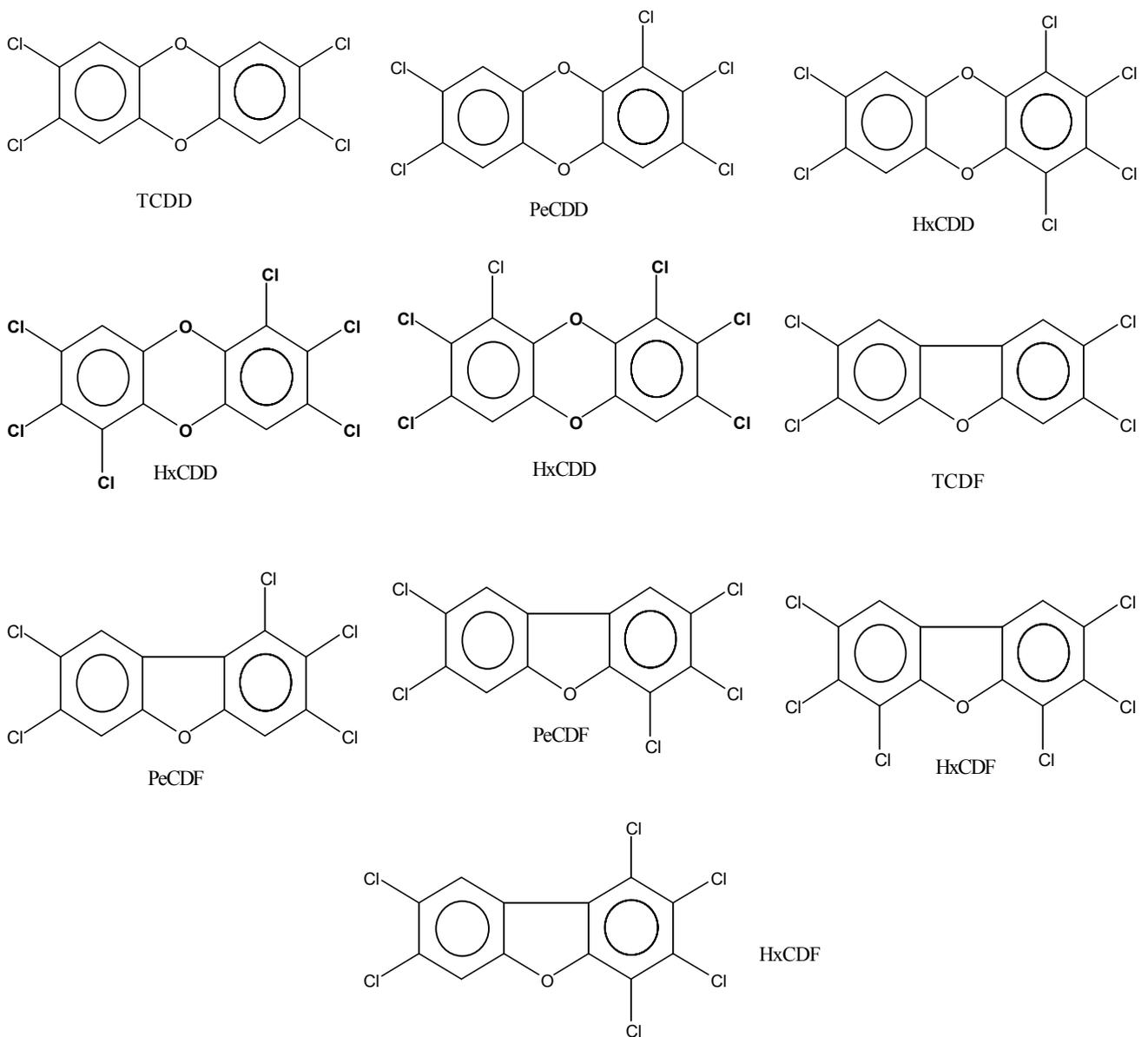
### **5.1 Übersicht zum Datenbestand von Boden, Luft, Sedimenten und Bioindikatoren**

Grundlage der Auswertung für die Kompartimente Boden, Luft (Immission, Deposition) Wasser (Sedimente/Schwebstoffe) und Bioindikatoren sind 13 Beobachtungsprogramme der Länder. Einen Überblick zu den entsprechenden Programmen gibt Tabelle 2 (vgl. auch Tabelle 1).

Grundsätzlich sind zu den Untersuchungsprogrammen die 17 Einzelkongenere sowie die TEq (I-TEq, WHO-TEq) in der Datenbank verfügbar. Darüber hinaus können Angaben zu PCB, einschließlich der coplanaren PCB in die Datenbank aufgenommen werden. Eine Erweiterung des Stoffspektrums um weitere Analysen ist jederzeit möglich. Die I-TEq nach NATO-CCMS sowie die WHO-TEq werden automatisch über Algorithmen berechnet, wobei jeweils die volle und die halbe Bestimmungsgrenze sowie die Bestimmungsgrenze gleich Null in die Berechnung einbezogen werden kann. Alle nachfolgenden Datenauswertungen beziehen sich auf die automatisch berechneten I-TEq in der Datenbank. Auf Grund des derzeitigen Datenbestandes liegt der Schwerpunkt der Auswertungen (siehe Kapitel 6) auf der Stoffgruppe der polychlorierten Dibenzop-Dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) (chemische Struktur ausgewählter PCDD und Dibenzofurane s. Abb. 1). Die Anzahl der Datensätze für die Stoffgruppe der PCB umfasst keinen repräsentativen Stichprobenumfang und wird bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

**Tabelle 2: Überblick zu den Messprogrammen Boden, Luft, Sedimente und Bioindikatoren**

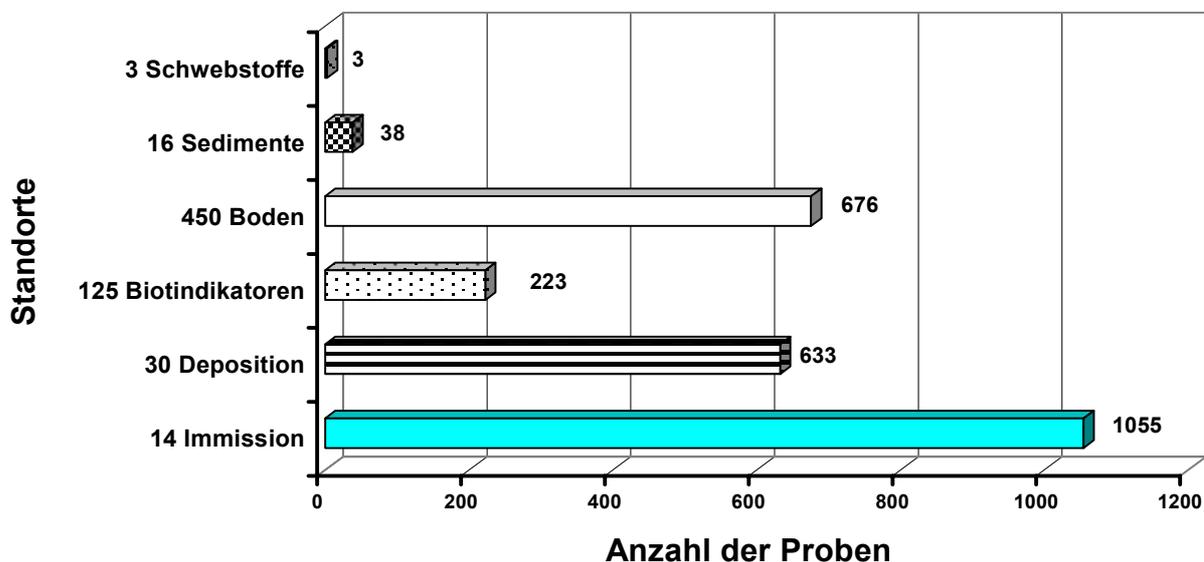
Datenliefernde Stelle	Name des Messprogramms
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	Hessisches Dioxin-Referenzmessprogramm Luft
	Boden-Dauerbeobachtungsprogramm des Landes Hessen
Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie	Dioxin-Referenzmessprogramm Boden
	Dioxin-Referenzmessprogramm Immissionen
Umweltbehörde Hamburg, FA für Umweltuntersuchungen	Bodendauerbeobachtungsprogramm Hamburg
	Depositions- und Sedimentuntersuchungen für das Dioxin-Referenzmessprogramm
Landesanstalt für Umweltschutz Baden – Württemberg	Bodendauerbeobachtungsprogramm
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	Depositionsuntersuchung des Landes NRW
	Gewässergüteüberwachungssystem
Thüringer Landesanstalt für Umwelt	Chloraromaten Messprogramm des Freistaates Thüringen
Bayerisches Geologisches Landesamt	Organ. Problemstoffe (PCB und PCDD/F) in Böden Bayerns
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz	Immissionsökologisches Messnetz/Bioindikation
Staatliches Lebensmitteluntersuchungsamt Oldenburg	Untersuchungsprogramm zu Grünkohl
Chemisches Landes- und staatl. Veterinäruntersuchungsamt NRW	Pflanzliche Lebensmittel, Bioindikatoren



**Abb. 1: Chemische Struktur ausgewählter polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)**

Toxisch sind vor allem Kongenere, die in Position 2,3,7 und 8 chloresubstituiert sind.

**Abb. 2: Übersicht zur Anzahl der Standorte und der Proben, geordnet nach Kompartimenten (außer Kuhmilch, Lebensmittelproben und Proben aus dem Humanbereich) Stand: September 2000**



## 5.2 Übersicht zum Datenbestand von Lebensmittel

Für das Dioxin-Referenzmessprogramm liegen Daten aus folgenden Messprogrammen der Länder vor:

**Tabelle 3: Überblick zu den Lebensmittel-Messprogrammen**

Datenliefernde Stelle	Name des Messprogramms
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg	Amtliche Lebensmittelüberwachung
Landesuntersuchungsamt für Gesundheitswesen Südbayern	Amtliche Lebensmittelüberwachung
Staatliches Lebensmitteluntersuchungsamt Oldenburg	Dioxin-Referenzmessprogramm
Hessisches Landesamt für Regionalentwicklung und Landwirtschaft Kassel	Dioxin-Referenzmessprogramm
Chemisches Landes- und Staatliches Veterinäruntersuchungsamt Münster	Dioxin-Referenzmessprogramm

## 6 Auswertung

Die Auswertung erfolgt kompartimentspezifisch für die Bereiche:

- 6.1 Luft
- 6.2 Boden
- 6.3 Sedimente und Schwebstoffe
- 6.4 Bioindikatoren, pflanzliche Lebensmittel
- 6.5 Molkereiprodukte und Rohmilch
- 6.6 Humandaten

Für die zeitliche, räumliche und inhaltliche Auswertung der Daten aus den Messprogrammen sind Angaben zu entsprechenden Merkmalen notwendig. Aus den beschreibenden Informationen, die auf der Grundlage der Erfassungsblätter für die einzelnen Kompartimente dokumentiert werden, finden für nachfolgende Auswertungen folgende Angaben Berücksichtigung:

- Standortcharakteristik (Ballungsraum, Ballungsrand, ländlicher Raum)
- Methodik der Probenahme und Analytik
- Zeitbezug
- Probenanzahl

Bei der Auswertung werden insbesondere die zeitlichen und räumlichen Komponenten berücksichtigt, da die Zielstellung des Referenzmessprogramms vor allem auf Trendaussagen und die Darstellung der Gesamtsituation ausgerichtet ist.

### 6.1 Luft

Unter Dioxin-Immission wird die Dioxin-Konzentration in der Luft - angegeben z. B. in  $\text{fg}/\text{m}^3$  I-TEq – verstanden; mit Dioxin-Deposition wird der Dioxineintrag aus der Atmosphäre auf den Boden - angegeben z. B. in  $\text{pg I-TEq} (\text{m}^2 \text{ d})$  - bezeichnet.

Dioxine und Furane liegen in der Atmosphäre im wesentlichen partikelgebunden vor; nur bei sommerlichen Temperaturen kann bei den niederchlorierten Dioxinen und Furanen ein kleinerer Anteil der Moleküle in der Gasphase vorhanden sein. Die Anlagerung der Dioxine und Furane an Staubpartikel bedeutet, dass Dioxine und Furane - wie die Staubpartikel - nur eine auf einige Tage beschränkte Verweilzeit in der Atmosphäre (Verweilzeit Staub mit Teilchendurchmesser 1 - 10  $\mu\text{m}$ : 0,4 - 4 Tage, Verweilzeit Feinstaub kleiner 1  $\mu\text{m}$ : 4 - 40 Tage) haben und dann durch Deposition aus der Atmosphäre ausgetragen werden. Bei Feinstaub ist - wie z. B. die

Saharastaubereignisse bei uns zeigen - aber trotz der beschränkten Verweilzeit - Ferntransport in globalem Maßstab möglich.

Die Probenahme bei Dioxin-Konzentrationsmessungen in der Luft erfolgt in modifizierter Form mit der bei Schwebstaubmessungen erprobten Messmethode und ist in der VDI-Richtlinie 3498 beschrieben. Die zur Probenahme eingesetzte Adsorptionseinheit besteht aus einem Glasfaserfilter mit nachgeschaltetem Polyurethan-Schaum; durch diese Kombination ist sichergestellt, dass sowohl die partikelgebundene als auch die gasförmige Fraktion der Dioxine im durch die Adsorptionseinheit durchgesetzten Probenahmenvolumen erfasst werden. Um eine hinreichende Nachweisgrenze zu erreichen, sind im allgemeinen Probenahmenvolumina um 1.000 m<sup>3</sup> erforderlich; erst durch weiter verfeinerte Analytik ist es inzwischen möglich geworden, auch mit kleineren Probenahmenvolumina zu arbeiten.

Die Probenahme bei der Dioxin-Depositionsmessung wird - wie bei der Staubbiederschlagsmessung - nach dem Bergerhoff-Verfahren (VDI-Richtlinie 2119, Blatt 2 bzw. VDI-Richtlinie 2090, Blatt 1 vom Dezember 1999) durchgeführt. Bei dieser Messmethode wird ein genormtes Glasgefäß über 30 Tage exponiert und die im Sammelgefäß niedergegangene (sedimentierte) Staubmasse anschließend gewogen bzw. auf Inhaltsstoffe wie Dioxine analysiert. Um die für die Dioxin-Analytik erforderliche Probenmasse zu erhalten, müssen bei der Dioxin-Probenahme mehrere Probenahmegefäße parallel exponiert werden.

Ausgehend davon, dass alle für das Dioxin-Referenzmessprogramm vorliegenden Proben des Kompartimentes Luft (Immissionen/Depositionen) eine einheitliche Vorgehensweise von der Probenahme bis zur Analytik aufweisen, können die Daten in ihrer Gesamtheit für eine statistische Auswertung herangezogen werden. Da der Schwerpunkt des Dioxin-Referenzmessprogramms auf Trendaussagen liegt, bildet dieser Aspekt den Schwerpunkt der durchgeführten Auswertungen. Für die statistischen Auswertungen gingen die Daten mit der vollen Bestimmungsgrenze ein.

Es sei darauf verwiesen, dass die vorliegenden Dioxin-Konzentrations- bzw. Dioxin-Depositionsmessungen keine für die Belastungssituation im jeweiligen Bundesland repräsentative Stichprobe darstellen, sondern im Allgemeinen bekannte bzw. vermutete Belastungsschwerpunkte erfassen; nur in Ausnahmefällen - z. B. um Referenzwerte als Bewertungshilfe zu erhalten - wurden auch an emissionsfernen Standorten Dioxin-Messungen durchgeführt.

### 6.1.1 Immission

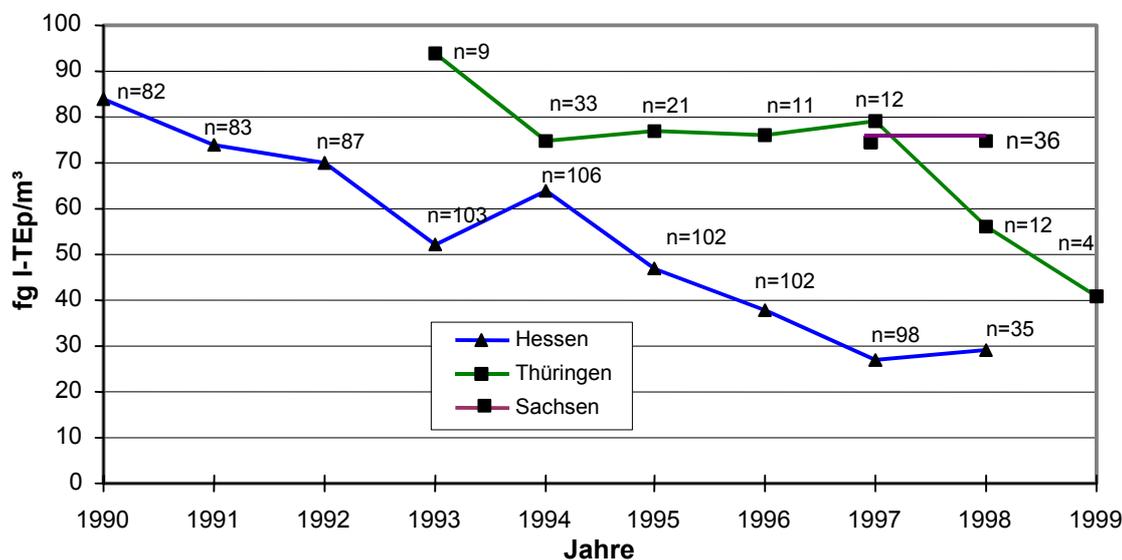
Tabelle 4 gibt eine Übersicht über den Datenbestand der Konzentrationsmessungen, wobei die Angaben nach Bundesland, Standortcharakteristik, Probenahmezeitraum und Probenzahl aufgeschlüsselt sind.

Um die Verteilung des Datenbestandes auf den Zeitraum der Messungen zu zeigen, sind in Abb. 3 - nach Bundesländern aufgeschlüsselt - die Jahresmittelwerte und die Anzahl der je Bundesland vorliegenden Messwerte als Zeitreihe aufgetragen. Diese Jahresmittelwerte liegen in einem Wertebereich zwischen 20 - 95 fg I-TEq/m<sup>3</sup>. Die Abb. 3 zeigt neben der Aufteilung des Datenbestandes nach Messjahren einen deutlichen Rückgang der Dioxin-Belastung seit Beginn der Messreihen in den Bundesländern Hessen und Thüringen.

**Tabelle 4: Übersicht zu den Standorten der Konzentrationsmessungen von Dioxinen und Furanen (Methodik VDI 3498)**

StID	Bundesland	Standortcharakteristik	Zeitreihe	Probenanzahl
328	Hessen	Ballungsrand, Industriegebiet	Jan 93 - Dez 99	116
1959	Hessen	Ballungsraum mit Industrienähe	Jan 98 - Dez 99	19
327	Hessen	Ballungsrand, (Hintergrundstation)	Okt 89 - Dez 99	191
329	Hessen	Ballungsraum, Industriegebiet	Okt 89 - Dez 99	191
330	Hessen	Ballungsrand	Okt 89 - Dez 99	176
331	Hessen	Ballungsraum, Industriegebiet	Okt 89 - Dez 99	151
486	Hessen	Ballungsraum, Industriegebiet	Jan 96 - Dez 99	52
601	Sachsen	Ballungsraum	Okt 97 - Jan 98	15
602	Sachsen	Ballungsraum	Okt 97 - Jan 98	12
603	Sachsen	Ballungsraum	Okt 97 - Jan 98	9
478	Thüringen	Ballungsrand, Verkehrsbelastung	Okt 93 - Dez 99	78
483	Thüringen	Ballungsrand, Verkehrsbelastung	Okt 93 - Okt 94	12
484	Thüringen	Ballungsrand, Verkehrsbelastung	Okt 93 - Okt 94	12

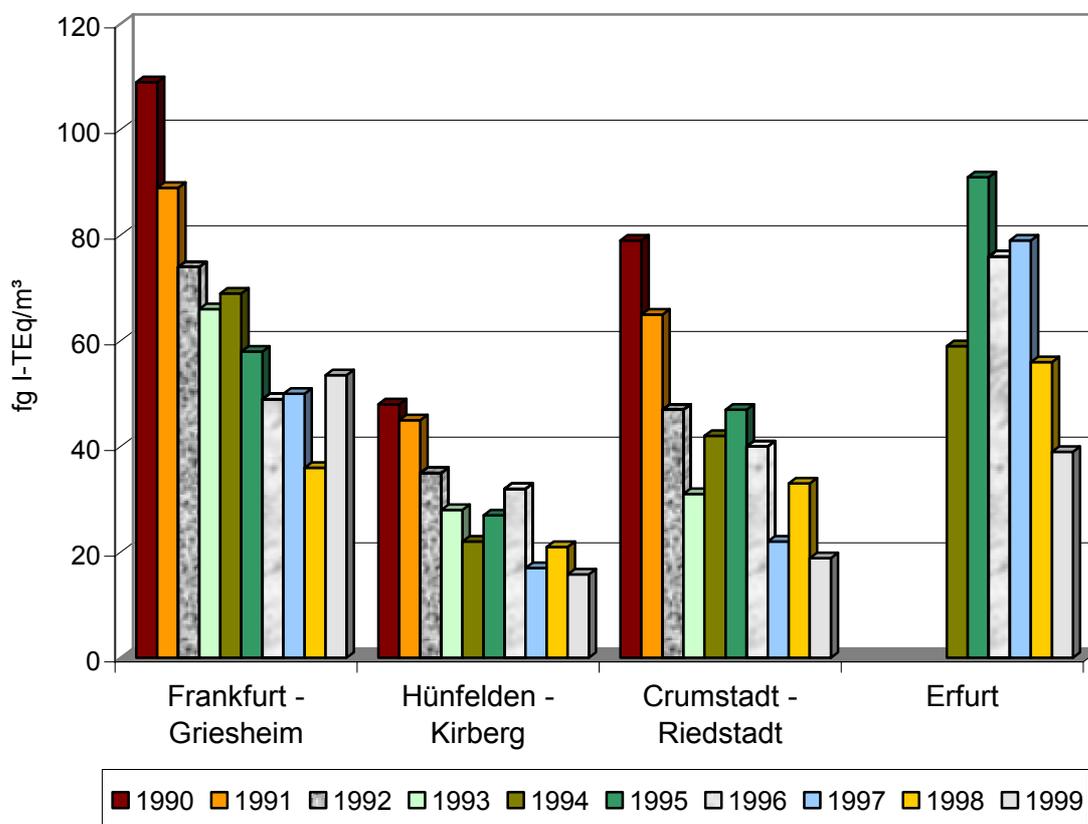
**Abb. 3: Jahresmittelwerte der PCDD/F-Konzentrationen in den Bundesländern Hessen, Thüringen und Sachsen in fg I-TEq/m<sup>3</sup> Luft, Auswertezeitraum 1990 bis 1999**



Um gezielt den Trend der Dioxin-Belastung anhand homogener Messreihen herauszuarbeiten, ist in Abb. 4 für die vier Messstationen mit langjährigen homogenen Messreihen die Zeitreihe der Jahresmittelwerte angegeben. Diese vier Messstationen haben sehr unterschiedliche Standortcharakteristiken:

- Erfurt:** Innenstadtstation, die die allgemeine durch Straßenverkehr und Gebäudeheizung geprägte Umweltbelastung im städtischen Raum erfasst
- Frankfurt/M.–Griesheim:** Stadtstation an einem durch Industrie geprägten Standort, außerdem Einfluss durch eine dioxinbelastete Altlast
- Crumstadt – Riedstadt:** Station in einem ländlich geprägten Bereich des Rhein-Main-Ballungsraumes, aber mit Industrie im Umfeld
- Hünfelden – Kirberg:** Standort in freiem Gelände im emissionsarmen Hintertaunus (Standort für Hintergrundbelastung).

**Abb. 4: Entwicklung der PCDD/F-Konzentrationen an ausgewählten Standorten der Bundesländer Hessen und Thüringen, dargestellt anhand der Jahresmittelwerte; Auswertungszeitraum 1990 – 1999**

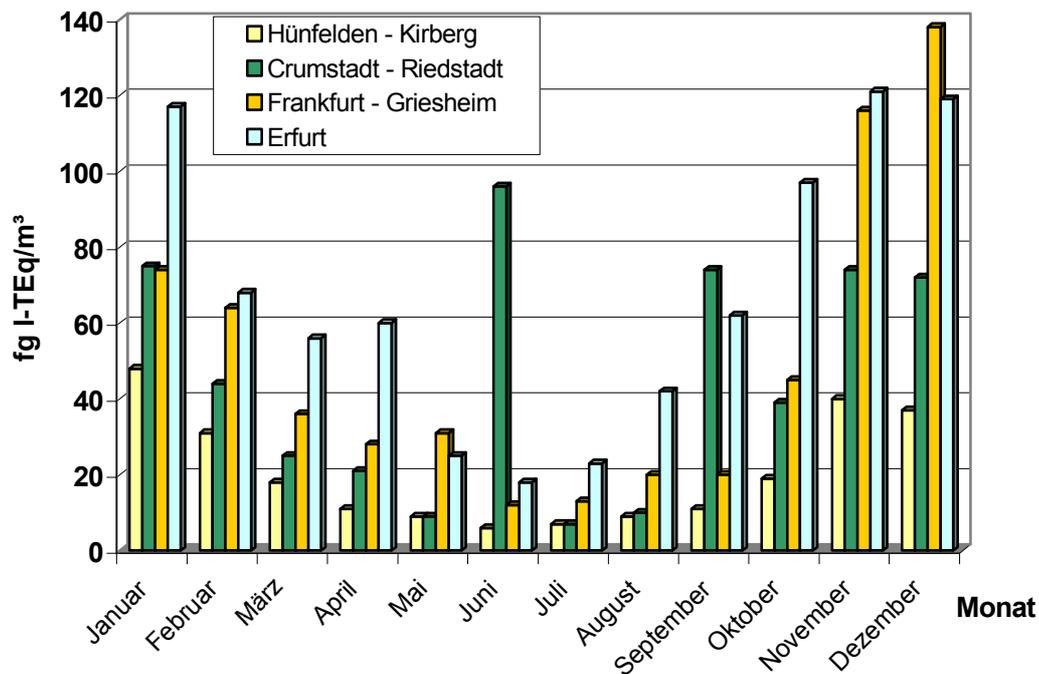


Trotz dieser sehr unterschiedlichen Standortcharakteristiken ist der Rückgang der Dioxin-Belastung an allen vier Standorten ähnlich ausgeprägt und erreicht z. B. an der Station Hünfelden-Kirberg von 1990 bis 1998 einen Rückgang von über 50 %. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Dioxin-Belastung nicht nur in den Belastungsschwerpunkten – also dort, wo emissionsmindernde Maßnahmen an einzelnen Anlagen umgesetzt wurden - gesunken ist, sondern auch allgemein im Bereich der Hintergrundbelastung. Dieser Trend der Dioxin-Belastung ist beim Vergleich von Dioxin-Konzentrationswerten aus unterschiedlichen Jahren zu beachten; der Jahresmittelwert der Dioxin-Konzentration an der Hintergrundstation Hünfelden-Kirberg im Jahr 1990 ist z. B. höher als der Jahresmittelwert an der Station Frankfurt/M.-Griesheim für das Jahr 1998.

Die Dioxin-Konzentration der Atmosphäre weist Schwankungen von Tag zu Tag auf, die durch Änderung der meteorologischen Bedingungen, der Luftmasseneigenschaften (maritim, kontinental) oder der Emissionsverhältnisse bei den Dioxine emittierenden Anlagen verursacht sind; daneben gibt es aber auch einen ausgeprägten Jahresgang der Dioxin-Konzentration. Im Spätherbst und im Winter ist die Anzahl von Messwerten, die über den Jahresmittelwerten

liegen, höher als im Sommer (s. auch 3. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE). Abb. 5 zeigt für die vier Messstationen Frankfurt/M.-Griesheim, Riedstadt, Hünfelden-Kirberg und Erfurt für den Auswertez Zeitraum 1994 bis 1998 auf Basis von Monatsmittelwerten den mittleren Jahrgang der Dioxin-Konzentration.

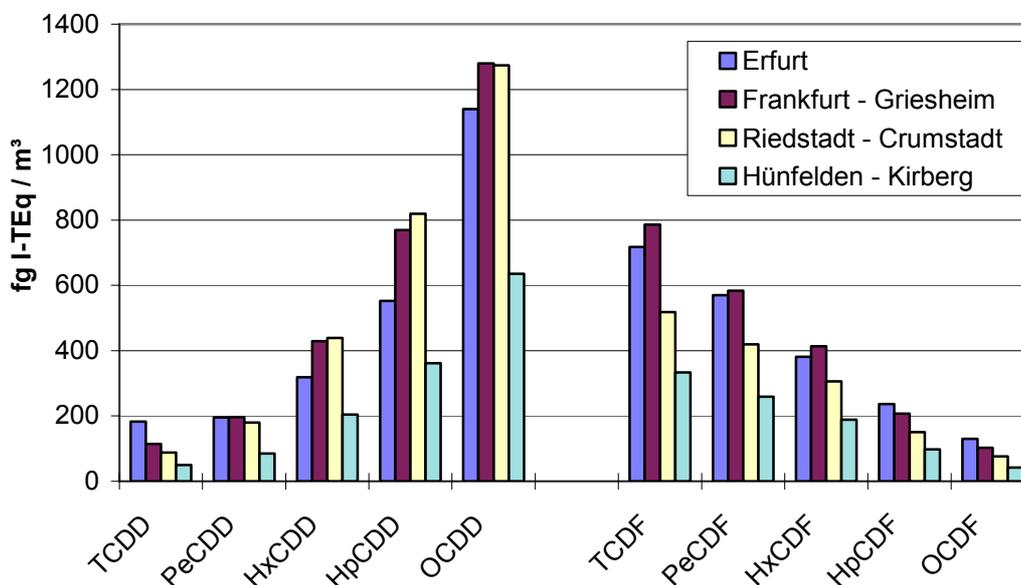
**Abb. 5: Jahrgang der PCDD/F-Konzentrationen an Messstationen der Bundesländer Hessen und Thüringen berechnet auf Basis von Monatsmittelwerten; Auswertungszeitraum 1994 – 1998**



An den Stationen Frankfurt/M.-Griesheim und Hünfelden-Kirberg ist der Jahrgang der Dioxin-Konzentration sehr klar ausgeprägt. Auch die Messwerte von Erfurt zeigen diesen Jahrgang. An der Station Riedstadt ist der berechnete mittlere Jahrgang durch jeweils einen deutlich erhöhten Konzentrationswert im Juni und September 1994 gekennzeichnet; nähme man diese beiden Werte heraus, wäre der Jahrgang den Jahrgängen an den beiden anderen Stationen vergleichbar. Dies erinnert daran, dass die Datenkollektive bei den Dioxin-Konzentrationsmessungen aus statistischer Sicht sehr klein sind, so dass sich ein durch vereinzelte lokale Störeinflüsse verursachter einzelner „Ausreißer“ auch bei mittelnden Auswertungen noch deutlich auswirkt. Seit 1990, dem Beginn der Dioxin-Konzentrationsmessungen, hat mit sinkender Dioxin-Belastung an den Messstationen auch die Amplitude des Jahrganges der Dioxin-Konzentration abgenommen.

Die bei Emissionsmessungen ermittelten Kongenerenprofile der Dioxine und Furane zeigen teils sehr unterschiedliche Strukturen, sei es, dass entweder die Dioxine oder die Furane dominieren, oder, dass einzelne Kongenere auffällig sind. Im Einzelfall können Kongenerenprofile helfen, den Verursacher erhöhter Dioxin-Belastung in der Luft zu ermitteln. Dennoch sind - außer im direkten Umfeld relevanter Dioxin-Emittenten - die bei Konzentrationsmessungen in der Atmosphäre ermittelten Kongenerenprofile erstaunlich einheitlich. Abb. 6 zeigt Beispiele für mittlere Verhältnisse, wobei die Kongenere zu Homologengruppen zusammengefasst wurden.

**Abb. 6: Homologenprofile der PCDD/F-Konzentrationen an ausgewählten Standorten in Hessen und Thüringen, Auswertzeitraum: 1990-1998**



Charakteristisch ist, dass die Dioxin-Konzentrationen von den Tetradioxinen zum Octadioxin zunehmen, während die Furankonzentrationen von den Tetrafuranen zum Octafulan abnehmen. Durch Normierung der Kongeneren- bzw. Homologenprofile mit dem Summenwert für alle Dioxine und Furane lassen sich die Messwerte mit abweichendem Kongenerenprofil gut herausarbeiten.

Die Dioxin-Belastung der Atmosphäre steht für viele Belastungspfade am Anfang der Kette, die den Transfer der Dioxine in die einzelnen Kompartimente beschreibt. Merkmale der Dioxin-Konzentration in der Atmosphäre, wie die Ausprägung des Kongenerenprofils, sollten unter Berücksichtigung der Transferprozesse zwischen den Kompartimenten und Belastungspfaden auch in anderen Umwelt-Kompartimenten erkennbar sein, wenn der Dioxin-Eintrag aus der Atmosphäre wesentlich zur Dioxin-Belastung des betrachteten Kompartimentes beiträgt.

### 6.1.2 Deposition

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über den Datenbestand, wobei nach Bundesland, Standortcharakteristik, Probenahmezeitraum und Probenzahl aufgeschlüsselt wird. Die Jahresmittelwerte der für jedes Bundesland vorliegenden Depositionswerte sind außerdem in Abhängigkeit vom Erhebungsjahr in Abb. 7 zusammengestellt. Die in Abb. 7 zusammengestellten Jahresmittelwerte sollen den Datenbestand des jeweiligen Bundeslandes in einem ersten Überblick beschreiben. Dabei muss man sich bewusst sein, dass die mit unterschiedlichen Fragestellungen ermittelten Messwerte eines Jahres im Allgemeinen kein homogenes Datenkollektiv ergeben und insbesondere keine repräsentative Stichprobe bilden, um die mittlere Belastungssituation im jeweiligen Bundesland abzuschätzen.

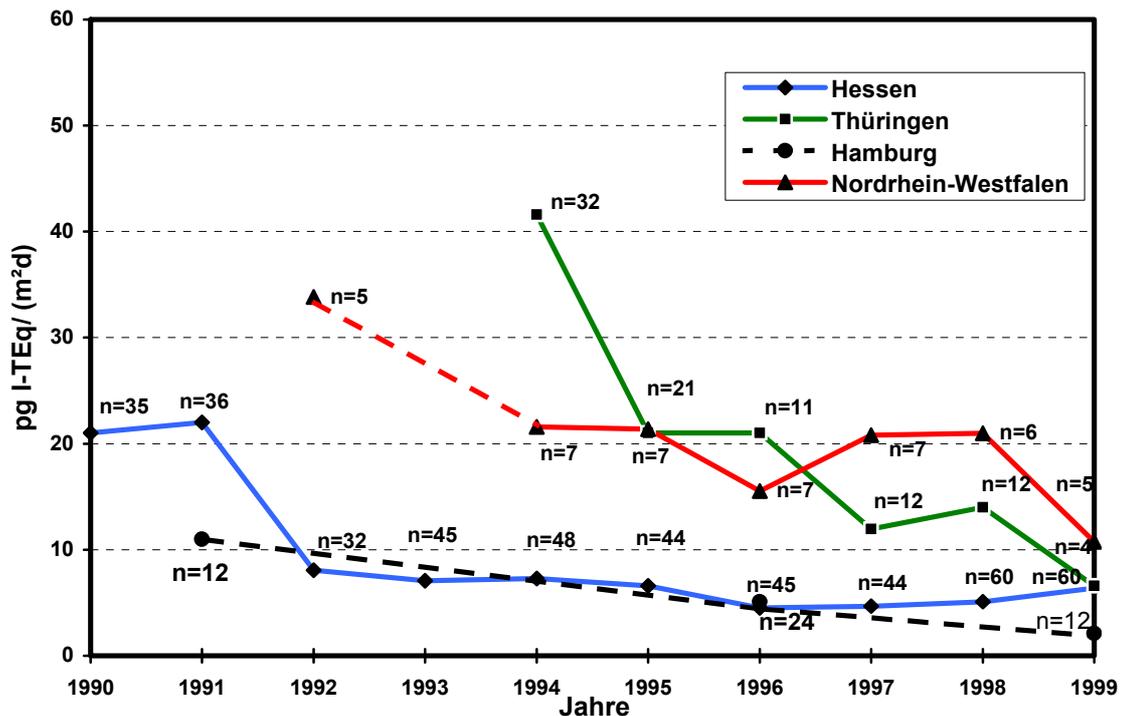
Es soll an dieser Stelle auch noch einmal darauf aufmerksam gemacht werden, dass die in Tabelle 5 angegebene Probenanzahlen in den verschiedenen Bundesländern bzw. in den unterschiedlichen Jahresmessprogrammen nicht direkt untereinander vergleichbar sind, da die Expositionszeiten der Proben nicht gleich waren.

**Tabelle 5: Übersicht zu den Standorten der Depositionsmessungen von Dioxinen und Furanen**

StID	Bundesland	Standortcharakteristik	Zeitreihe	Probenanzahl
1900	Hamburg	Ballungsraum (Industrienähe)	Jan 90 - Mai 91	6
1901	Hamburg	Ballungsrand (Hintergrundstation)	Okt 90 - Okt 91	6
1982	Hamburg	Ballungsraum (Industrienähe)	Jan 96 - Dez 96	12
1981	Hamburg	Ballungsraum (Hintergrundstation)	Jan 96 - Dez 96	12
1983	Hamburg	Ballungsraum (Industrienähe)	Jul 99 - Mai 00	6
1984	Hamburg	Ballungsraum (Hintergrundstation)	Jul 99 - Mai 00	6
357	Nordrhein-Westfalen	Ballungsraum, Verkehrsbelastung	Nov 91 - Okt 92 Nov 93 - Dez 99	7
353	Nordrhein-Westfalen	Ballungsraum	Nov 93 - Dez 94	6
354	Nordrhein-Westfalen	Ballungsraum	Jan 96 - Dez 99 (Jahresmittel 96 ohne Aug und Sep)	4
356	Nordrhein-Westfalen	Ballungsraum	Nov 91 - Okt 92 Nov 93 - Dez 97	5
358	Nordrhein-Westfalen	Ballungsraum	Nov 91 - Okt 92 Nov 93 - Dez 97	5
359	Nordrhein-Westfalen	Ballungsraum	Jan 97- Dez 99	3
352	Nordrhein-Westfalen	Ballungsraum Verkehrsbelastung	Nov 93 - Dez 99	6
362	Nordrhein-Westfalen	Ballungsraum	Nov 91 - Okt 92 Nov 93 - Dez 99	7
355	Nordrhein-Westfalen	Ballungsraum	Nov 91 - Okt 92 Nov 93 - Dez 99	7
487	Hessen	Ballungsraum, Industriegebiet	Jan 96 - Jan 98	23
1960	Hessen	Ballungsraum mit Industrienähe	Jan 98 - Jan 99	12
323	Hessen	Ballungsrand (Hintergrundstation)	Sep 89 - Jan 99	104
324	Hessen	Ballungsrand, Industriegebiet	Jan 93 - Dez 95	34
325	Hessen	Ballungsraum	Okt 89 - Jan 99	107
1961	Hessen	Ballungsraum, Industriegebiet	Jan 98 - Jan 99	12
326	Hessen	Ballungsraum, Industriegebiet	Okt 89 - Jan 99	106
481	Thüringen	Ballungsrand, Verkehrsbelastung	Feb 94 - Apr 99	62
482	Thüringen	Ballungsrand, Verkehrsbelastung	Okt 93 - Okt 94	12
485	Thüringen	Ballungsrand, Verkehrsbelastung	Okt 93 - Okt 94	12
489	Thüringen	Verstädterter Raum, Verkehrsbelastung	Okt 94 - Okt 95	12

**Abb. 7: Jahresmittelwerte der PCDD/F-Depositionen in den Bundesländern Hessen, Thüringen, Hamburg und Nordrhein-Westfalen pg I-TEq/(m<sup>2</sup> d) Auswertzeitraum 1990 bis 1999**

Der Wertebereich dieser Jahresmittelwerte liegt zwischen 4 - 41 pg I-TEq/(m<sup>2</sup> d).

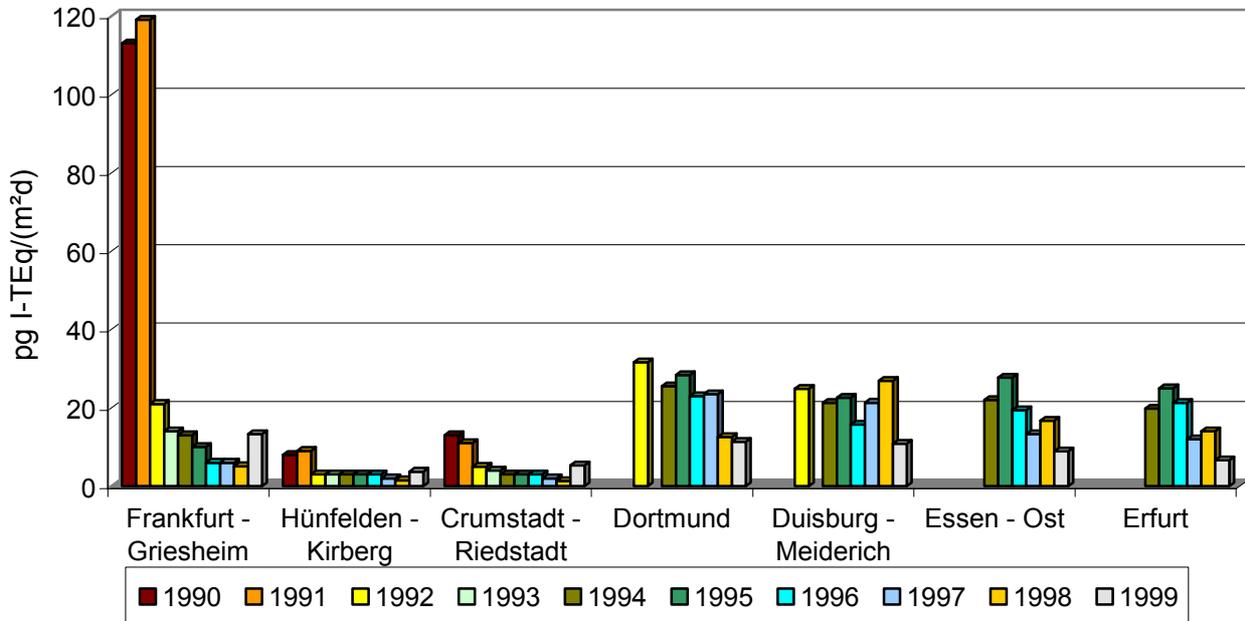


Die Messpunkte in Nordrhein-Westfalen sind alle durch den industriellen Ballungsraum bestimmt; von daher kann der Mittelwert auch nur Auskunft zu diesem Raum wiedergeben, jedoch nicht für den kleinstädtischen oder ländlichen Raum.

Um die in Abb. 7 sich andeutende Trendaussage durch homogene Messwertkollektive abzusichern, sind in Abb. 8 für die Standorte aus Hessen, Nordrhein-Westfalen und Thüringen mit langjährigen Messreihen Jahresmittelwerte der Deposition als Zeitreihen dargestellt.

**Abb. 8: Entwicklung der PCDD/F-Depositionen an ausgewählten Standorten der Bundesländer Hessen, Nordrhein-Westfalen und Thüringen, dargestellt anhand der Jahresmittelwerte; Auswertungszeitraum 1990 – 1999**

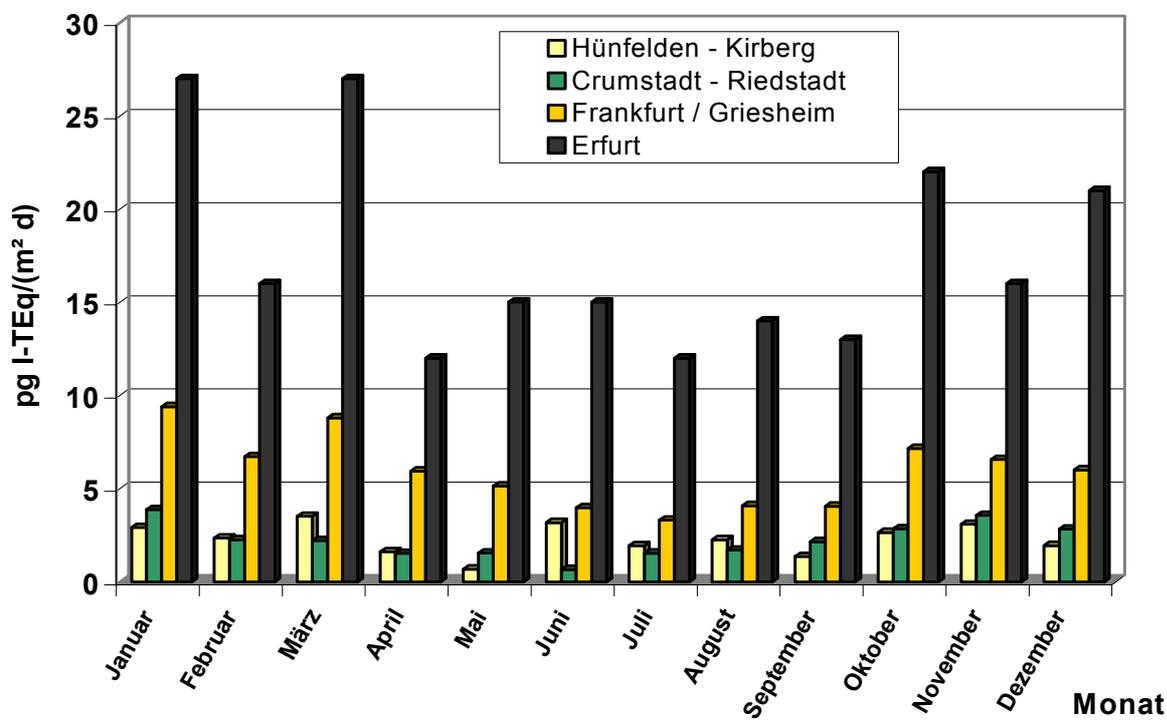
Der deutliche Rückgang der Dioxin-Deposition im Messgebiet Frankfurt/M.-Griesheim von 1991



auf 1992 zeigt, dass die damals getroffene Maßnahme - eine bis dahin Dioxin-emittierende Altlast mit einer Erdschicht sorgfältig abzudecken und zu begrünen - erfolgreich war. Die anfangs hohen Jahresmittelwerte 1993/94 in Thüringen bzw. Erfurt sind u. a. auf den hohen Anteil der damals noch verwendeten festen Brennstoffe zurückzuführen; inzwischen hat sich aber der Jahresmittelwert der Dioxin-Deposition in Erfurt der Dioxin-Depositionsrate für Frankfurt/M. angenähert. Den allgemeinen Rückgang der Dioxin-Deposition bestätigen auch die drei aus Nordrhein-Westfalen ausgewählten großstädtischen Standorte. Selbst an dem emissionsfern gelegenen Standort Hünfelden-Kirberg wird Dioxin durch Deposition in messbaren Mengen abgelagert; auch an diesem Standort ist die Dioxin-Deposition seit 1990 um mehr als 50 % zurückgegangen.

Den über den Auswertungszeitraum 1994 - 1998 gemittelten Jahresgang der Dioxin-Deposition - berechnet auf Basis der Monatsmittelwerte - zeigt Abb. 9 für die vier Standorte Frankfurt/M.-Griesheim, Crumstadt-Riedstadt, Hünfelden-Kirberg und Erfurt, für die in Abb. 5 der Jahresgang der Konzentration dargestellt wurde.

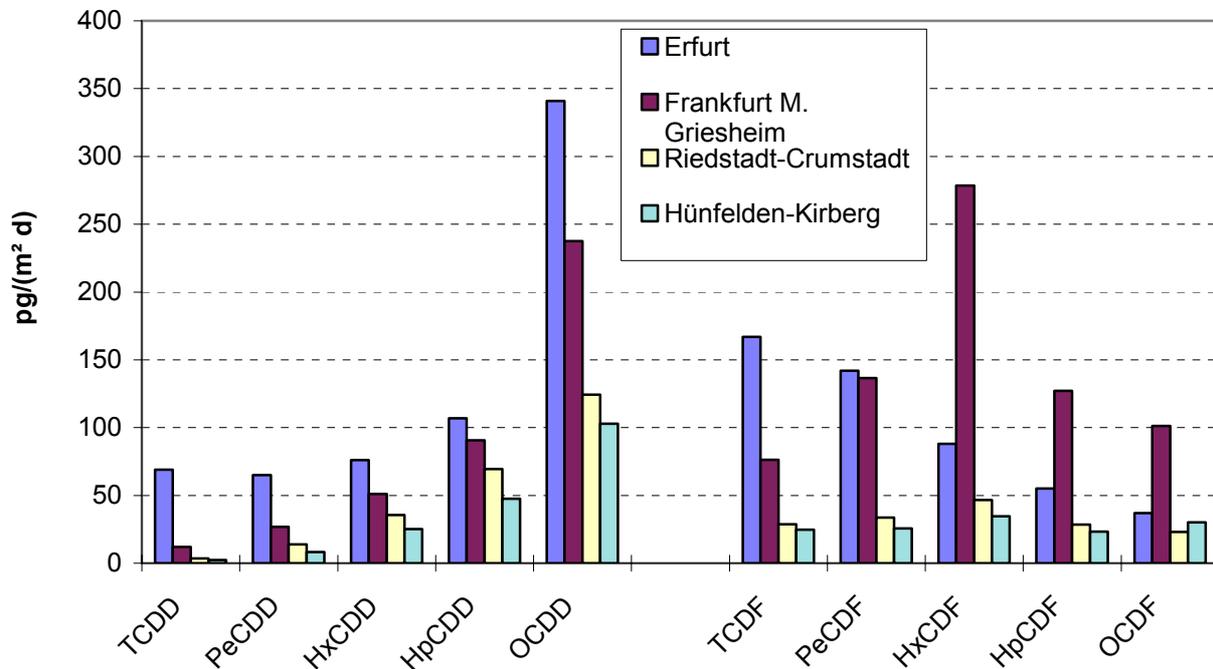
**Abb. 9: Jahresgang der PCDD/F-Depositionen an ausgewählten Standorten der Bundesländer Hessen und Thüringen, berechnet auf Basis von Monatsmittelwerten in pg I-TEq/(m<sup>2</sup> d); Auswertungszeitraum 1994 – 1998**



Während am Standort Frankfurt/M.-Griesheim von einem ausgeprägten Jahresgang mit höheren Werten im Winterhalbjahr und niedrigeren Werten in den Sommermonaten zu sprechen ist, ist am Standort Hünfelden-Kirberg ein eindeutiger Jahresgang der Dioxin-Deposition nicht zu erkennen. Die für beide Standorte vorliegenden Staubbiederschlagsmessungen dokumentieren, dass an beiden Standorten die Staubbiederschlagsrate im Sommer höher ist als in den Wintermonaten. Bei niedriger Amplitude des Jahresganges der Dioxin-Konzentration in der Atmosphäre könnte daher die höhere Staubbiederschlagsrate im Sommer dazu führen, dass der auf Grund des Jahresganges der Dioxin-Konzentration zu erwartende Jahresgang der Dioxin-Deposition durch die jahreszeitlich unterschiedliche Staubbiederschlagung in etwa kompensiert wird.

Homologenprofile für die Dioxin-Depositionsmessungen - berechnet für die vier Standorte Erfurt, Frankfurt/M.-Griesheim, Crumstadt und Hünfelden-Kirberg als Mittelwert über die je Standort vorliegenden Messwerte - sind in Abb. 10 dargestellt.

**Abb. 10: Homologenprofile der PCDD/F-Konzentrationen ausgewählter Standorte in Hessen und Thüringen, Auswertezeitraum: 1990-1998**



Standortspezifische Einflüsse führen bei den Homologenprofilen der Depositionsmessungen i.d.R. zu deutlich größeren Unterschieden zwischen den Standorten als bei den Konzentrationsmessungen. Ein Unterschied zwischen den Homologenprofilen von Konzentrations- und Depositionsmessungen besteht bei den Furanen: Während bei den Konzentrationsmessungen die Furankonzentrationen von den Tetrafuranen zum Octafuran abnehmen, weisen bei den Depositionsmessungen die Tetrafurane bis zum Octafuran vergleichbare Gehalte auf bzw. ist bei den durch Quellen im direkten Umfeld nicht beeinflussten Standorten Hünfelden-Kirberg und Crumstadt ein leichter Anstieg von den Tetrafuranen zu den Hexa- und Hepta- und dann wieder ein leichter Rückgang zum Octafuran angedeutet.

Wie der Vergleich der Dioxin-Konzentrationsmessungen mit den Dioxin-Depositionsmessungen für die vom Standort her vergleichbaren Datenkollektive zeigt, erfolgen beim Übergang von der Luft zum Boden durch den Depositionsprozess Modifikationen sowohl beim Jahresgang als auch beim Homologenprofil.

## 6.2 Boden

Boden als wesentlicher und integraler Bestandteil der Umwelt weist eine enge Verknüpfung mit allen Umweltkompartimenten auf. So spielt der Eintrag über den Luftpfad eine wesentliche Rolle. Ebenso führen unterschiedliche Nutzungen, verbunden mit dem Eintrag von z.B. Klärschlamm und Kompost sowie von Pflanzenschutzmitteln zu Veränderungen des Bodenzustands. Auf Grund des „Langzeitgedächtnisses“ und der „Integralfunktion“ des Bodens einerseits und der vorliegenden Ergebnisse aus den Boden-Dauerbeobachtungsprogrammen der Länder andererseits wurde das Kompartiment Boden in das Dioxin-Referenzmessprogramm aufgenommen.

Der Nachweis einer zeitlichen Trendentwicklung hinsichtlich der möglichen Zu- oder Abnahme von PCDD/F-Konzentrationen in Böden bzw. beprobten Horizonten im Rahmen dieses Programms (Beginn 1995) ist wegen der kurzen Laufzeit nicht möglich. Wiederholungsbeprobungen auf Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) finden in der Regel erst nach mehreren Jahren statt, so dass Aussagen zum zeitlichen Aspekt erst nach Vorliegen dieser Ergebnisse von Wiederholungsbeprobungen möglich sind.

Die nachfolgenden Auswertungen beziehen sich auf:

- Bodenuntersuchungen, die mit Beginn des Dioxin-Referenzmessprogramms(1995) initiiert wurden (z. B. in Sachsen Einrichtung von BDF),
- Ergebnisse von Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF), die bereits eingerichtet sind (Hessen, Hamburg, Baden-Württemberg) und
- Ergebnisse von Bodenzustandsuntersuchungen (z. B. Bayern 1989/90).

Die nachfolgenden Auswertungen verfolgen das Ziel, eine Zustandsdarstellung der Stoffgehalte in Böden vorzunehmen - ausgerichtet an den Kriterien zur Untersuchung von Hintergrundgehalten in Böden. Es besteht nicht die Absicht, Hintergrundgehalte abzuleiten, da einerseits dies nicht Ziel- und Aufgabenstellung des Dioxin-Referenzmessprogramms ist, andererseits die Datengrundlage nicht den Anforderungen (Probenumfang und Qualitätskriterien) entspricht.

Die gebietsstrukturelle Ausprägung spielt eine entscheidende Rolle im Hinblick auf die Gehalte von PCDD/F in Böden. Einflussgrößen sind dabei Siedlungsdichte sowie Distanz und Richtung (Hauptwindrichtung) zu lokalen und zu diffusen Emissionsquellen. Mangels bundesweit definierter Immissions- bzw. Depositionstypen wird der Faktor Immission durch den siedlungsstrukturellen Gebietstyp erfasst.

Die Bodenprobenentnahmestandorte sollen entsprechend den Vorgaben des Dioxin-Referenzmessprogramms in folgenden Räumen liegen:

- Ballungsraum (Agglomerationsraum)
- Ballungsrand (verstädterter Raum)
- ländlicher Raum.

Diese Einteilung stellt eine grobe Strukturierung dar und lehnt sich an die siedlungsstrukturellen Gebietstypen des Bundesamtes für Bau- und Raumordnung (BBR) [ehemals Bundesamt für Landeskunde und Raumordnung (BfLR)] an:

- Regionstyp I (Regionen mit großen Verdichtungsräumen) entspricht dem Ballungsraum
- Regionstyp II (Regionen mit Verdichtungsansätzen) entspricht dem Ballungsrand
- Regionstyp III (ländlich geprägte Regionen) entspricht dem ländlicher Raum.

Mit dieser Einteilung wird den Vorgaben des ständigen Ausschusses „Bodenbelastungen“ (der Bund-/Länder Arbeitsgemeinschaft „Bodenschutz“ (LABO) gefolgt, die eine Ableitung der Bodengehalte unter Berücksichtigung des Gebietstyps vornehmen [siehe: LABO (1998) „Hintergrundwerte für anorganische und organische Schadstoffe in Böden“, 2. Auflage].

Für regionale Betrachtungen ist eine höhere Differenzierung erforderlich. Ebenso müssen regionale Einflussfaktoren (z. B. Emittentenstruktur) bei der Verallgemeinerung von Ergebnissen berücksichtigt werden.

### **6.2.1 Methodik und Qualitätssicherung**

Die Unterarbeitsgruppe „Dioxin-Referenzmessprogramm“ der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE hat empfohlen, die Methoden zur Probenahme und Analytik der in den Bundesländern laufenden oder geplanten Messprogramme zu harmonisieren und Laborvergleichsversuche mit den daran beteiligten Ländern durchzuführen. Das Umweltbundesamt hat daher unter Mitarbeit der beteiligten Länder Handlungsempfehlungen zur Datenerhebung und Dokumentation (Erfassungsblatt „Boden“), zur Probenahmestrategie und Analytik erarbeitet. Es wurden zwei homogene Referenzböden hergestellt und durch Ringversuche zertifiziert.

### 6.2.2 Datenbasis und Datenstruktur

Um einen Überblick zu dem Datenbestand zu bekommen, enthält die Tabelle 7 Angaben zu den beprobten BDF, gegliedert nach Bundesland, Standortcharakteristik, Bodennutzung, Probenahmezeitraum und Probenanzahl. Für die beteiligten Bundesländer fand eine Auswertung nach nutzungsbezogenen, gebietsspezifischen und zeitlichen Kriterien statt.

- Flächennutzung:** Ackerland  
 Wald (Nadelwald, Mischwald, Laubwald, Wald und Gehölze)  
 Grünland  
 Park- und Grünanlagen  
 Weinanbaugebiete
- Gebietstypen:** Ballungsraum (Agglomerationsraum - Regionstyp I)  
 Ballungsrand (Ballungsnaher Raum - Regionstyp II)  
 ländlicher Raum (Regionstyp III)

**Probenahmejahr:**

Tabelle 6 gibt einen Überblick zur Datenbasis, die in nachfolgende Auswertungen einfließen.

**Tabelle 6: Anzahl der Proben sowie der Zeitraum der Probenahme für am Dioxin-Referenzmessprogramm „Boden“ beteiligte Länder**

Datenliefernde Stelle	Anzahl der Proben	Zeitraum der Probenahme
Bayerisches Geologisches Landesamt	277 <sup>1)</sup>	1989/1990
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	160	1992-1997
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	54	1985-1989, 1996 (n=2)
Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie	3	1995
Umweltbehörde Hamburg, FA für Umweltuntersuchungen	10	1992, 1995

<sup>1)</sup> ohne Berücksichtigung von Verdachtsflächen

**Tabelle 7: Angaben zu den beprobten Bodendauerbeobachtungsflächen**

Bundesland	Standortcharakteristik	Bodennutzung	Zeitraum	Probenanzahl
Baden-Württemberg	Ballungsraum	Ackerland	85 - 86	3
Baden-Württemberg	Ballungsraum	Wald	87	2
Baden-Württemberg	Ballungsrand	Ackerland	86	4
Baden-Württemberg	Ballungsrand	Grünland	86	12
Baden-Württemberg	Ballungsrand	Wald	87	4
Baden-Württemberg	Ballungsraum	Ackerland	96	1
Baden-Württemberg	Ballungsraum	Wald	96	1
Baden-Württemberg	Ballungsraum		---	1
Baden-Württemberg	Ballungsraum	Wald	88 - 89	6
Baden-Württemberg	Ballungsrand	Wald	87 - 89	21
Bayern	Ballungsraum	Ackerland	89 - 90	14
Bayern	Ballungsraum	Grünland	89 - 90	6
Bayern	Ballungsraum	Siedlungsfläche	89 - 90	9
Bayern	Ballungsraum	Sonderkulturen	89 - 90	1
Bayern	Ballungsraum	Wald	89 - 90	22
Bayern	Ländlicher Raum	Ackerland	89 - 90	18
Bayern	Ländlicher Raum	Grünland	89 - 90	46
Bayern	Ländlicher Raum	Siedlungsfläche	89 - 90	2
Bayern	Ländlicher Raum	Wald	89 - 90	39
Bayern	Ballungsrand	Ackerland	89 - 90	37
Bayern	Ballungsrand	Grünland	89 - 90	22
Bayern	Ballungsrand	Siedlungsfläche	89 - 90	22
Bayern	Ballungsrand	Sonderkulturen	89 - 90	4
Bayern	Ballungsrand	Wald	89 - 90	43
Hamburg	Ballungsraum	Siedlungsfläche	92	4
Hamburg	Ballungsraum	Wald	95	6
Hessen	Ballungsraum	Ackerland	92 - 96	21
Hessen	Ballungsraum	Grünland	92 - 94	10
Hessen	Ballungsraum	Sonderkulturen	93	7
Hessen	Ballungsraum	Wald	92 - 97	51
Hessen	Ländlicher Raum	Grünland	95	4
Hessen	Ländlicher Raum	Wald	95	5
Hessen	Ballungsrand	Ackerland	95	7
Hessen	Ballungsrand	Grünland	95	22
Hessen	Ballungsrand	Wald	95 - 97	39
Sachsen	Ballungsrand	Wald	95	1
Sachsen	Ballungsrand	Ackerland	95	2

### 6.2.3 Auswertung

Die Auswertungen nehmen Bezug auf die Hinweise und Anregungen der Bund- Länder- Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz „Bodeninformationssystem“ [Ad-hoc-AG „Bodendauerbeobachtung“ der LABO-AK 2 (1999), Boden-Dauerbeobachtung: Einrichtung und Betrieb von Boden-Dauerbeobachtungsflächen, Kap. 10].

Im Hinblick auf eine harmonisierte Datenauswertung wurden in Abstimmung mit den beteiligten Ländern folgende Vereinbarungen getroffen:

- Bezug der Daten auf Trockensubstanz (TS) bzw. Volumen (vorausgesetzt, Angaben zur Rohdichte liegen vor)
- I-TEq Berechnung mit Nachweisgrenze gleich Null
- Einbeziehung aller Standorte der BDF, die nicht explizit als Referenzstandorte ausgewiesen wurden (Erhöhung des Stichprobenumfangs zur Absicherung der Ergebnisse)

Des Weiteren wurden folgende Variablen für die Auswertung herangezogen:

- Bodenhorizonte - getrennt nach Auflagen (L und O Horizonte) und Oberböden (alle A Horizonte),
- Bodennutzung - getrennt nach Ackerland, Grünland und Wald - wobei für Wald eine Differenzierung der Nutzung in Nadelwald, Laubwald und Mischwald vorgenommen wurde,
- dem Probenahmestandort zugeordneter Gebietstyp - getrennt nach Ballungsraum, Ballungsrand und ländlicher Raum.

Die Auswertung erfolgte länderübergreifend; länderspezifische Aussagen wurden auf Grund der ungleichen Anzahl an Stichproben nicht vorgenommen.

Als Ergebnisse der Auswertungen wurden der Median (50-Perzentil) sowie das 90-Perzentil und das 10-Perzentil ermittelt. Nachfolgend werden die Abbildungen mit Median und 90-Perzentil dargestellt. Die entsprechende Übersicht befindet sich in Tabelle 8.

Bei der Auswertung von I-TEq-Werten ohne Berücksichtigung der Nachweisgrenzen ist grundsätzlich zu berücksichtigen, dass es insbesondere bei älteren Analyseergebnissen auf Grund der seinerzeit höheren Nachweisgrenzen zu einer Unterschätzung der Dioxingehalte im Vergleich zu jüngeren Untersuchungen kommen kann, was letztlich zu einer Verringerung der Durchschnittsgehalte des Gesamtprobenbestandes führen kann. Eine Trennung nach Analysejahrgängen wurde jedoch in der vorliegenden Auswertung nicht vorgenommen, da dies größtenteils einer länderspezifischen Differenzierung entsprochen hätte.

Vergleicht man die Bodendaten dieses Berichts mit denen des 3. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE, so liegen die Werte des Dioxin-Referenzmessprogramms niedriger. Dies hat folgende Gründe: In die nachfolgenden Auswertungen der Bodendaten des Dioxin-Referenzmessprogramms gingen ausgewählte Programme der Dauerbeobachtung von 5 Ländern ein, wie sie in Tabelle 7 dokumentiert sind. Dem gegenüber steht die auf einer umfangreicheren Datenbasis durchgeführte Auswertung zu Bodendaten im 3. Berichtes der AG DIOXINE. Somit beziehen sich die in den nachfolgenden Abbildungen dargestellten Ergebnisse auf eine Schnittmenge des gesamten Datenpools verfügbarer Bodendaten der Datenbank DIOXINE.

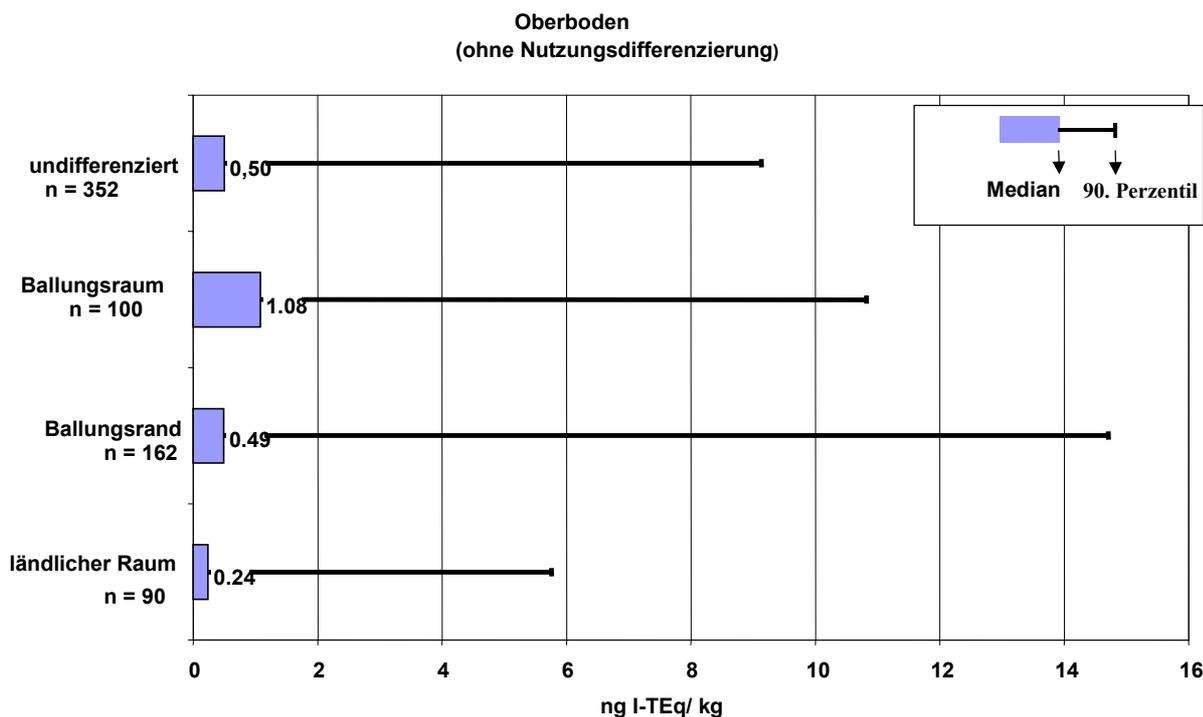
Für die Berechnung wurden in beiden Berichten die Datensätze der Bodendaten aus Gebieten ohne besondere Belastungssituation verwendet. Während dem Dioxin-Referenzmessprogramm etwa 500 Proben den statistischen Berechnungen zugrunde gelegt wurden, bezieht sich die statistische Auswertung im 3. Bericht der AG DIOXINE auf eine Grundgesamtheit von etwa 750 Proben. Die somit größere Grundgesamtheit an Proben wirkt sich demzufolge auch auf die berechneten statistischen Kenngrößen (Median, 90. Perzentil) aus.

Für die statistischen Auswertungen im 3. Bericht der AG DIOXINE, wurden Ausschlusskriterien definiert, die im Kap. 4.4 – Datenqualität: Dioxine und I-TEq-Berechnung ausführlich dokumentiert sind. Abbildung 5 im 3. Bericht der AG DIOXINE zeigt, dass der Ausschluss der Daten, bei denen mehr als 5 Einzelkongenere, gleich bzw. unterhalb der Nachweisgrenze liegen, zu einem um den Faktor zwei höheren Ergebnis führt. Fast ein Drittel der Proben (insbesondere die vor 1992 genommen wurden), wurden nach diesem Ausschlussverfahren aus der Berechnung im 3. Bericht herausgenommen. Daraus resultieren höhere Mediane und 90 Perzentilwerte insbesondere bei den Auswertungen der mineralischen Oberböden und Auflagen beim Nutzungstyp Wald.

Die Problematik unterschiedlicher Analyseverfahren und unterschiedlich hoher Nachweisgrenzen ist im 3. Bericht, Kap. 4.3 und 4.4 ausführlich erläutert. Die unterschiedlichen Auswerteverfahren zeigen deutlich, wie wichtig es ist, einheitliche Techniken bei der Probenahme und Analytik für die Bestimmung der Dioxine in Böden anzuwenden, sowie möglichst niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen, um die Vergleichbarkeit von Ergebnissen besser zu ermöglichen.

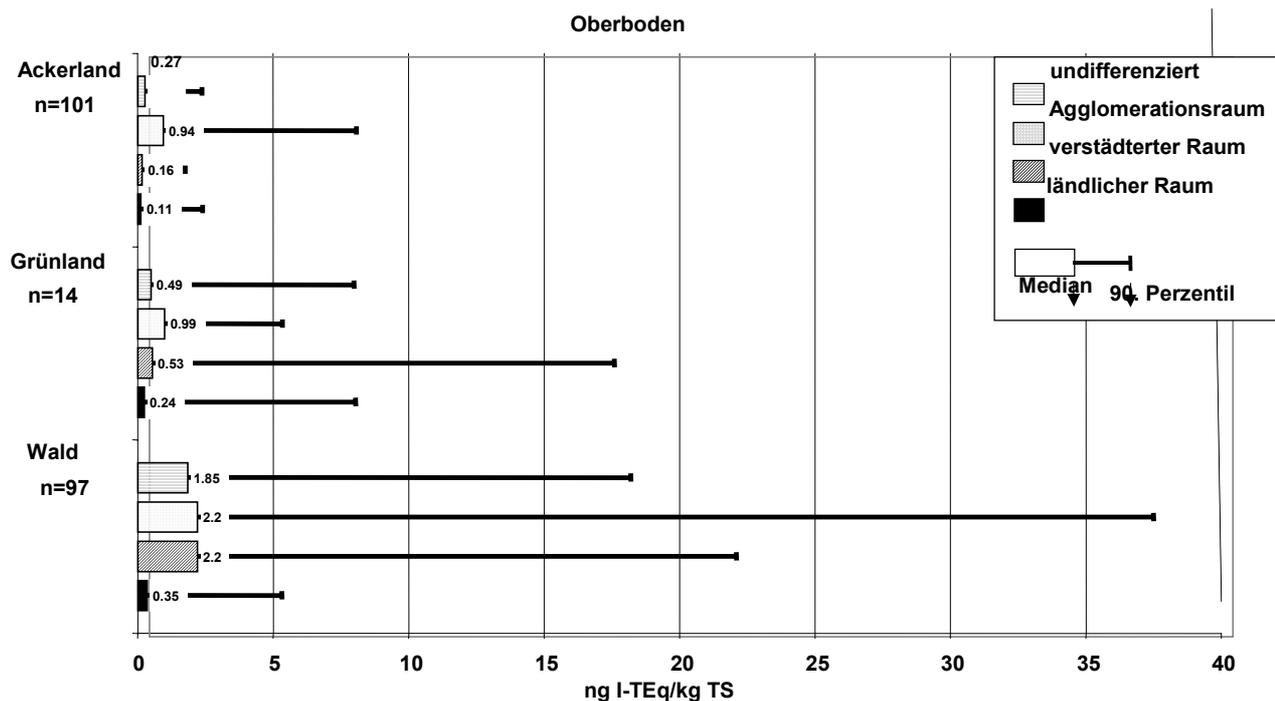
Abb. 11 zeigt die Auswertung für Oberböden unter Berücksichtigung des Gebietstyps; Abb. 12 stellt die Auswertungen für die Oberböden unter Berücksichtigung des Gebietstyps und der Bodennutzung dar. Der Datensatz „undifferenziert“ umfasst jeweils alle Datensätze der darunter aufgelisteten differenzierten Auswertungen.

**Abb. 11: Auswertung für Oberböden unter Berücksichtigung des Gebietstyps (Median, 90-Perzentil)**



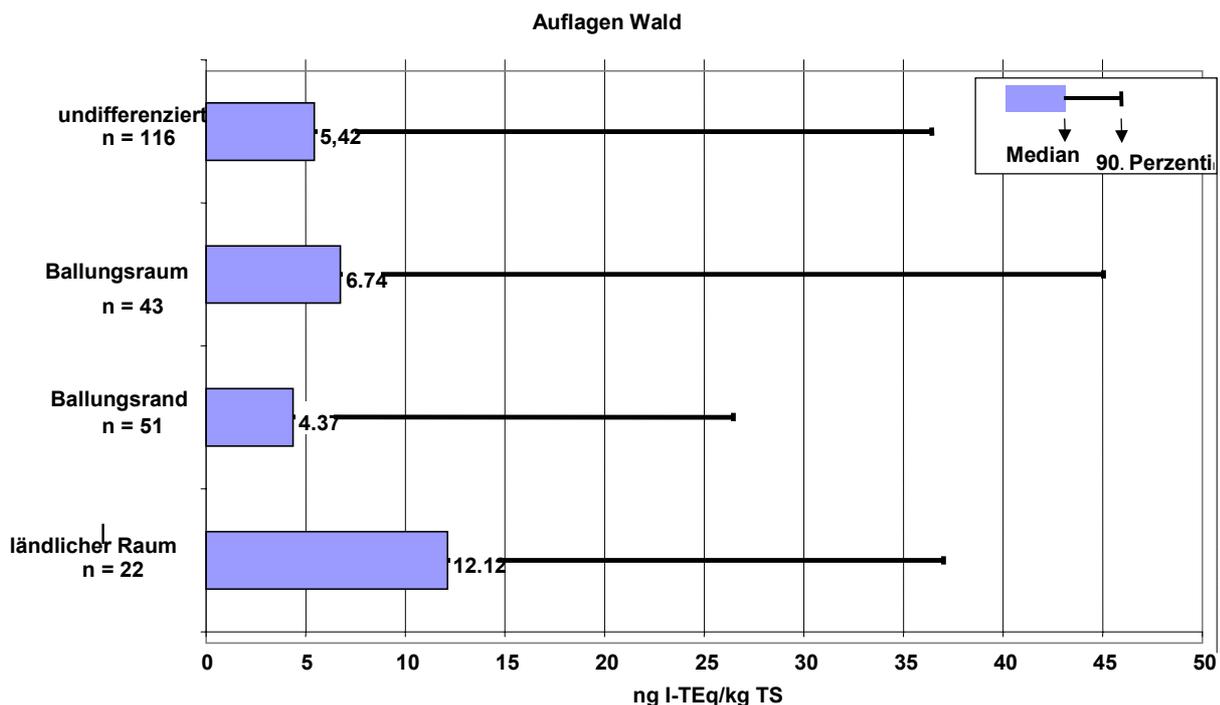
Ohne entsprechende Nutzungsdifferenzierung liegen die Mediane der Bodenkonzentration für den Ballungsraum von unter 1,1 ng I-TEq/kg TS. Unter Einbeziehung der 90 Perzentile steigen diese bis nahezu 15 ng I-TEq/kg TS für den Gebietstyp „Ballungsrand“ an.

**Abb. 12: Bodenkonzentration (Median, 90-Perzentil) Oberboden, differenziert nach Bodennutzung und Gebietstyp, Dioxin-Referenzmessprogramm Boden**



Unter Berücksichtigung der Bodennutzung bewegen sich die Bodenkonzentrationen (Median) in Ballungsräumen und an Ballungsrändern für die Oberböden der Nutzungsart „Wald“ bei 2,2 ng I-TEq/kg TS, für Grünland und Ackerland jeweils unter 1 ng I-TEq/kg TS. Die 90-Perzentile steigen für die Nutzung „Wald“, insbesondere für den Ballungsraum, bis auf maximal 37,5 ng I-TEq/kg TS an.

**Abb. 13: Bodenkonzentration (Median, 90-Perzentil) Auflagen Wald, differenziert nach Gebietstyp, Dioxin-Referenzmessprogramm Boden**

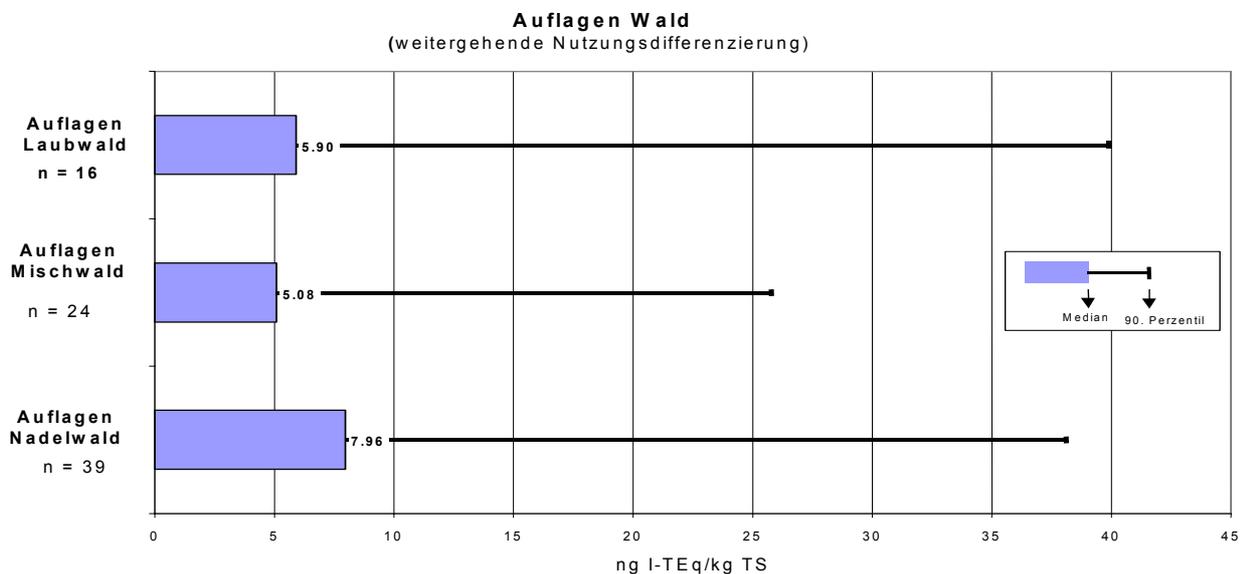


Die Auswertung der Auflagen aus Wäldern ergibt - je nach Gebietstyp - Bodenkonzentrationen als Mediane im Bereich von etwa 4 bis 12 ng I-TEq/kg TS (Abb. 13). Unter Betrachtung der 90-Perzentile bewegen sich diese zwischen etwa 26 (Ballungsrand) und 45 ng I-TEq/kg TS (Ballungsraum).

Der für den ländlichen Raum auffallend hohe Median-Wert für die Auflagen von 12,2 ng I-TEq/kg TS beruht wahrscheinlich darauf, dass die Auflagen dort ungestörter sind als im Ballungsraum und im Ballungsrand. Bei gestörten Auflagen sind die PCDD/F-Gehalte mehr verteilt und die Konzentration ist dadurch niedriger.

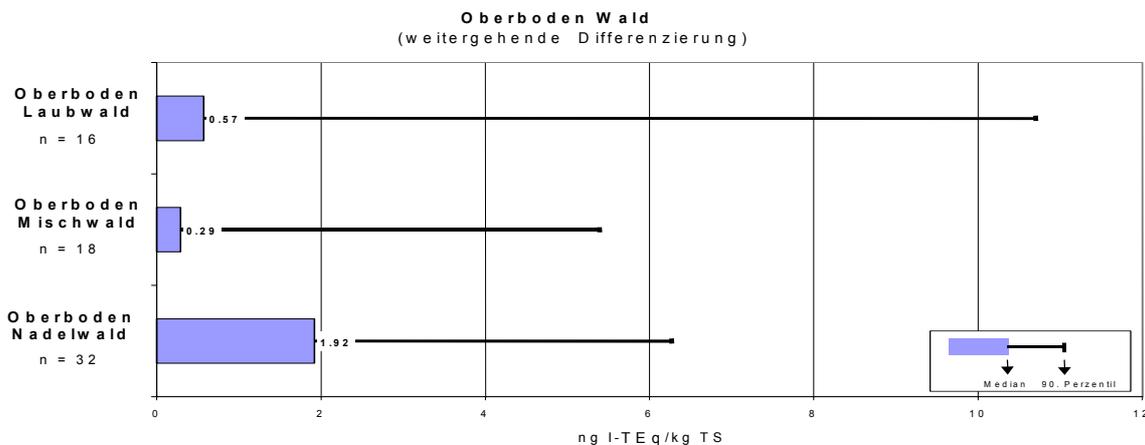


**Abb. 14: Bodenkonzentration (Median, 90-Perzentil) Auflagen Wald, weitergehende Differenzierung nach Bodennutzung, Dioxin-Referenzmessprogramm Boden**



Eine weitergehende Differenzierung der Bodennutzung Wald nach Nadelwald, Mischwald und Laubwald zeigt für die Auflagen vergleichbare Mediane im Bereich von etwa 5 ng I-TEq/kg TS für Misch- und Laubwald und etwa 8 ng I-TEq/kg TS für Nadelwald. Die 90-Perzentile liegen in einem Bereich zwischen 26 und 40 ng I-TEq/kg TS für diese Nutzungsart.

**Abb. 15: Bodenkonzentration (Median, 90-Perzentil) Oberboden Wald, weitergehende Differenzierung nach Bodennutzung; Dioxin-Referenzmessprogramm Boden**



Für die Oberböden der verschiedenen Nutzungsarten Wald bewegen sich die Hintergrundgehalte entsprechend der Medianwerte für Misch- und Laubwald unter 0,6 ng I-TEq/kg TS, für Nadelwald liegt der Median bei etwa 2 ng I-TEq/kg TS.

### 6.3 Sedimente und Schwebstoffe

Im aquatischen Bereich sind polychlorierte Dibenzodioxine und -furane auf Grund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften weitgehend an die feste Phase gebunden. Im Rahmen des Dioxin-Referenzmessprogramms wurden daher Sedimente, schwebstoffbürtige Sedimente und Schwebstoffe untersucht. Beteiligt an diesen Untersuchungen waren die Bundesländer Hamburg und Nordrhein-Westfalen.

Die Probenahme von Sedimenten erfolgte mit Sedimentgreifern aus einer Tiefe bis zu 20 cm. Bei den schwebstoffbürtigen Sedimenten handelt es sich um Monatsmischproben aus kontinuierlich durchströmten Sedimentationsbecken. Die Schwebstoffe an den Rheinmessstellen wurden mittels Durchflusszentrifugen gewonnen.

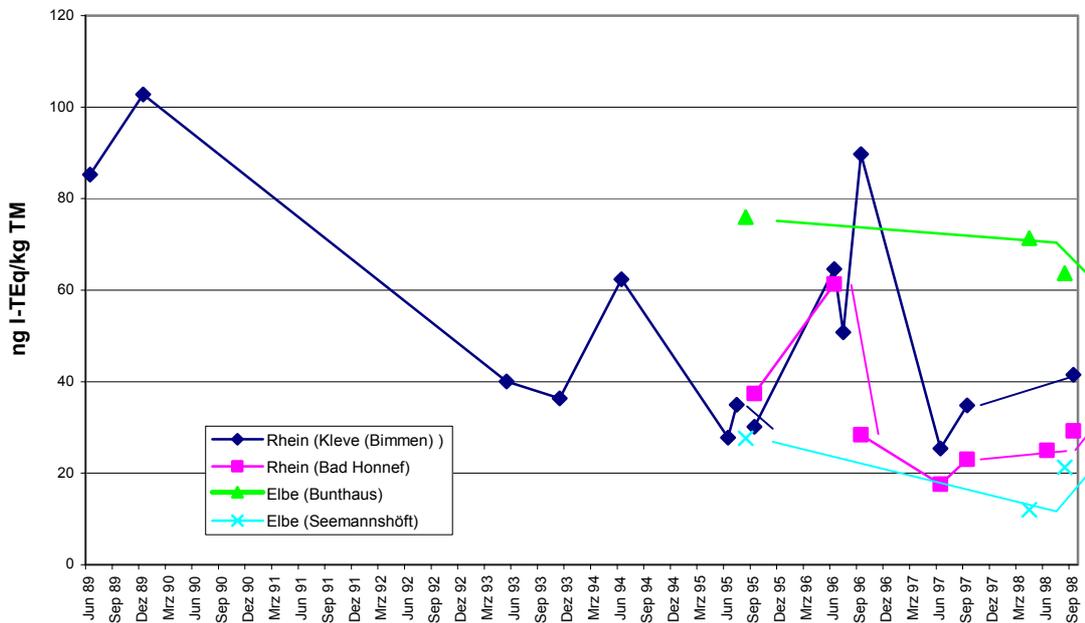
Bei der Auswertung der Daten wurden bei der Berechnung der I-TEq die Nachweisgrenzen gleich Null gesetzt.

Das vorhandene Datenkollektiv für Schwebstoffe ist gering. Lediglich für 2 Messstellen am Rhein liegen Messreihen vor, die einen größeren Zeitraum umfassen (Kleve [Bimmen] 1989-1998, Bad Honnef 1995-1998). Keine der beiden Messstellen lässt eine eindeutige Entwicklung der Dioxin-Belastung erkennen. Der im Luftbereich auf Grund der in den vergangenen Jahren getroffenen Dioxin-Minimierungsmaßnahmen bereits zu beobachtende Rückgang der Dioxin-Konzentrationen wird im Rhein noch nicht offensichtlich. Das „Langzeitgedächtnis“ der Sedimente und Resuspensionen dürften dafür verantwortlich sein. Darüber hinaus zeigen sich keine gravierenden räumlichen Belastungsunterschiede im Rhein (Abb. 16).

Für 2 Messstellen aus dem Hamburger Elbeabschnitt liegen bisher erst jeweils 3 Datensätze vor, die keine Tendaussagen erlauben. Deutlich wird aber, dass oberhalb des Hamburger Hafens (Bunthaus) die Belastung des schwebstoffbürtigen Sediments höher ist als unterhalb bei Seemannshöft; das spricht für einen Dioxin-Eintrag aus dem Oberlauf der Elbe, allerdings findet unterhalb des Hamburger Hafens durch mit der Tide herantransportierte schwächer belastete marine Sedimente auch eine gewisse Verdünnung statt (Abb. 17).

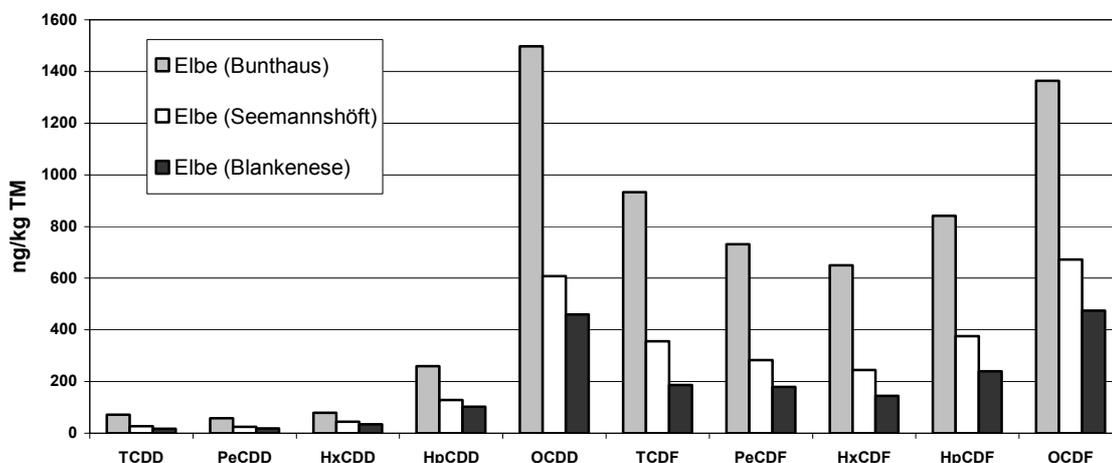
Ein Vergleich der Dioxin-Belastung von Rhein und Elbe an den genannten Messstellen zeigt PCDD/F-Gehalte in gleicher Größenordnung, die Werte streuen im Bereich von 12 – 103 ng I-TEq/kg.

**Abb. 16: Zeitlicher Verlauf der PCDD/F-Gehalte in Schwebstoffen des Rheins und schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe**

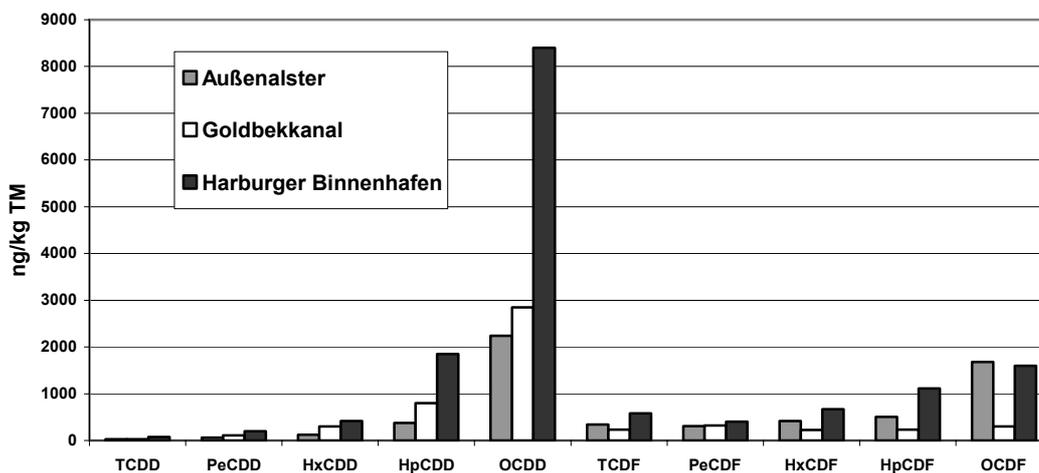


Für im gleichen Zeitraum 1995 gezogene schwebstoffbürtige Sedimente von verschiedenen Messstellen aus dem Hamburger Elbeabschnitt wurde das Homologenprofil dargestellt (Abb. 17) und mit dem entsprechenden Profil von ausgewählten Sedimenten aus Hamburger innerstädtischen Gewässern (Abb. 18) verglichen. Die I-TEQ-Gehalte der ausgewählten Sedimente liegen zwischen 43 und 88 ng I-TEQ/kg und damit in ähnlicher Höhe wie die Werte der schwebstoffbürtigen Sedimente der Elbe. Es fällt auf, dass die Homologenprofile der Elbemesststellen neben dem OCDD von den Furanen dominiert sind und dass die Gehalte oberhalb des Hafens (Bunthaus) höher liegen als unterhalb bei Seemannshöft und Blankenese. Die Homologenprofile der Sedimente innerstädtischer Gewässer zeigen dagegen ein OCDD-dominiertes Muster, das in etwa dem von Depositionsproben entspricht (Kapitel 6.1.2). Durch nicht im Rahmen des Referenzmessprogramms durchgeführte Untersuchungen und mathematische Auswertungen mit neuronalen Netzen und multivariatstatistischen Methoden (Hamburger Umweltberichte 57/99) konnte nachgewiesen werden, dass die besondere Furanbelastung der Elbe wahrscheinlich aus dem Raum Bitterfeld stammt und über die Mulde eingetragen wurde.

**Abb. 17: PCDD/PCDF-Homologenprofile von schwebstoffbürtigen Sedimenten(28.07. – 28.08.1995) an verschiedenen Messpunkten des Hamburger Elbeabschnitts**



**Abb. 18: PCDD/PCDF-Homologenprofile von ausgewählten Sedimenten (1997 bzw. 1998) aus innerstädtischen Gewässern in Hamburg**



Homologenprofile für den Rhein können nicht erstellt werden, da entsprechende Daten nicht zur Verfügung stehen.

## **6.4 Bioindikatoren, pflanzliche Lebensmittel**

Die Bioindikation ermöglicht eine qualitative und quantitative Ermittlung der Wirkungen von anthropogenen und natürlichen Umwelteinflüssen luftgetragener Stoffe unter Einsatz von geeigneten Indikatororganismen. Sie übernimmt somit eine entscheidende Rolle bei der Umweltbeobachtung bzw. -überwachung. Mit der Einbeziehung von Bioindikatoren wird der Tatsache Rechnung getragen, dass für die Erarbeitung einer gezielten Strategie zur Luftreinhaltung neben den Ergebnissen von Emissions- und Immissionsmessungen auch Ergebnisse von Wirkungsmessungen berücksichtigt werden. Die VDI-Richtlinie 3957, Blatt 1 vom Mai 1999 regelt die Grundlagen und Zielsetzung dieser biologischen Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation).

Das Biomonitoring erlaubt mit Hilfe von Bioindikatoren eine zeitlich integrierende Kontrolle des Zustandes der belebten Umwelt. Es wird zwischen aktivem und passivem Biomonitoring unterschieden. Beim aktiven Biomonitoring findet eine Exposition von biologischen Material (z. B. Grünkohl) statt. Hingegen werden beim passiven Biomonitoring Einflüsse auf Bioindikatoren an ihrem Wuchsort (z. B. Fichten) untersucht.

Für die Bioindikatoren werden nachfolgend Untersuchungsergebnisse zur Belastung mit PCDD/F jeweils für einen Bioindikator des passiven und einen des aktiven Biomonitorings vorgestellt. Im Rahmen des Dioxin-Referenzmessprogramms beteiligten sich die Länder Bayern und Niedersachsen an diesen Untersuchungen.

### **6.4.1 Fichtennadeln**

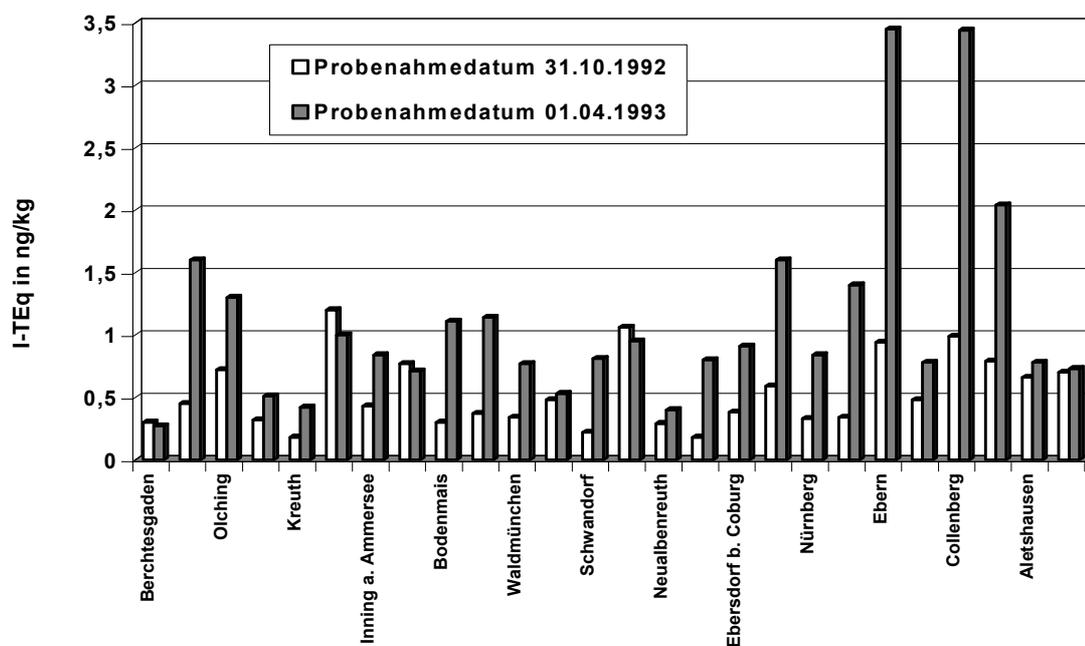
Seit 1992 führt das Bayerische Landesamt für Umweltschutz Untersuchungen an Fichtenstandorten zur Belastung mit PCDD/F durch. Diese Fichtenstandorte wurden aus einem seit 1977 existierenden Programm zur Untersuchung von Fichtennadeln auf ihren Schwefelgehalt ausgewählt.

Die Fichtenstandorte liegen an den Schnittpunkten eines Rasters mit 16 km Seitenlänge. 1991 wurde es in Regionen besonders niedriger Schwefelgehalte auf einen Rasterabstand von 16 x 32 km ausgedünnt. Seit dieser Zeit werden 191 Bäume im 2-Jahresrhythmus beprobt.

1992/93 fand eine Auswahl von 26 Fichtenstandorten zur Untersuchung auf PCDD/F-Belastung statt, 1993/94 waren es 15, 1995/96 20 und 1997/98 19 Standorte. Ziel ist es, eine flächendeckende Information über die PCDD/F-Belastung zu bekommen. Die Standorte wechseln deshalb bei jeder Probenahme, weshalb keine Aussagen über die zeitliche

Entwicklung getroffen werden können. Für die Untersuchung werden einjährige Nadeln aus dem oberen Kronenbereich von drei Fichten pro Standort zu Mischproben vereinigt. Die Proben werden pro Untersuchungsperiode im Herbst und im darauf folgenden Frühling genommen. Die Ergebnisse von 80 Standorten sind in den Abb. 19 bis 22 beschrieben.

**Abb. 19: Bioindikatoren (Fichtennadeln) Herbst-Frühling 1992/93 in Bayern**



**Abb. 20: Bioindikatoren (Fichtennadeln) Herbst-Frühling 1993/94 in Bayern**

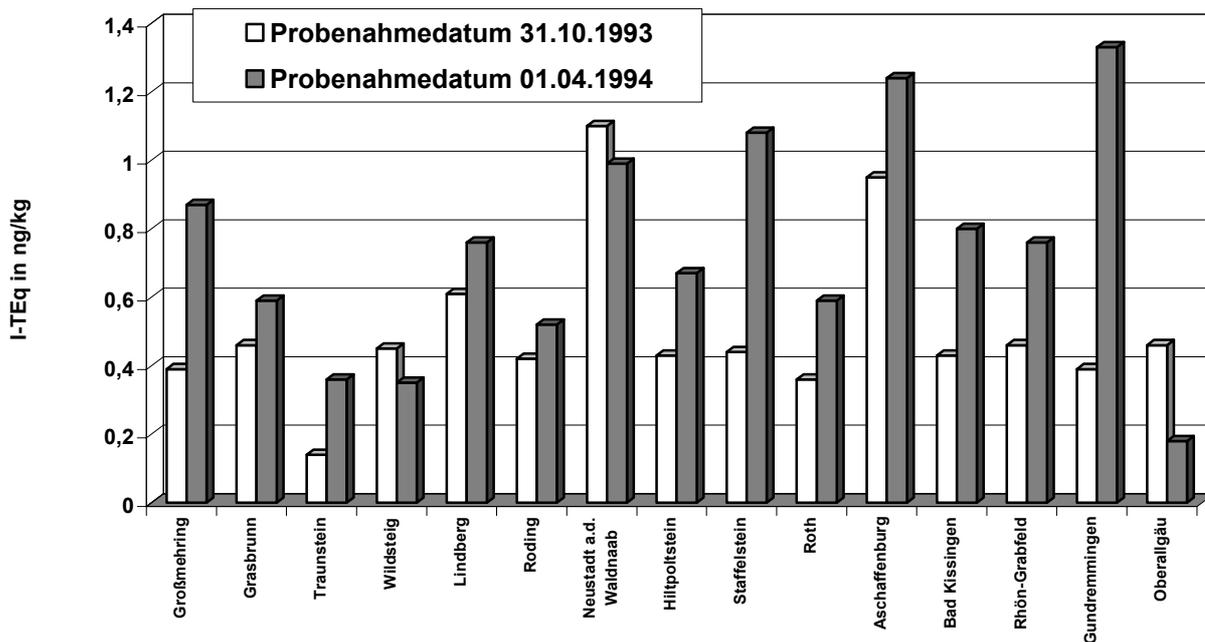


Abb. 21: Bioindikatoren (Fichtennadeln) Herbst-Frühling 1995/1996 in Bayern

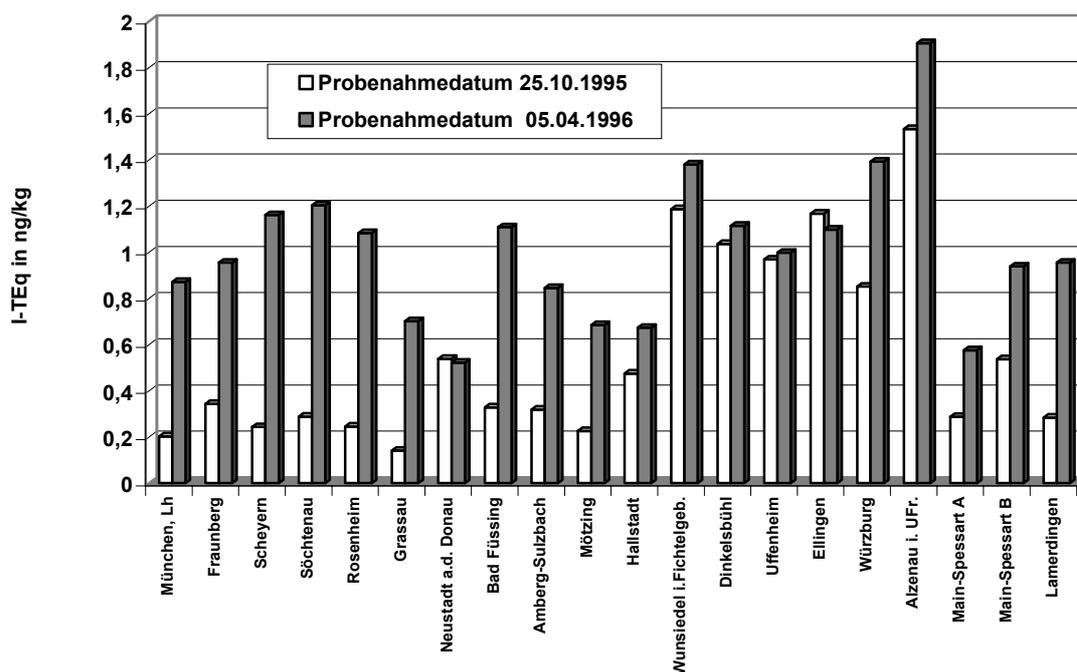
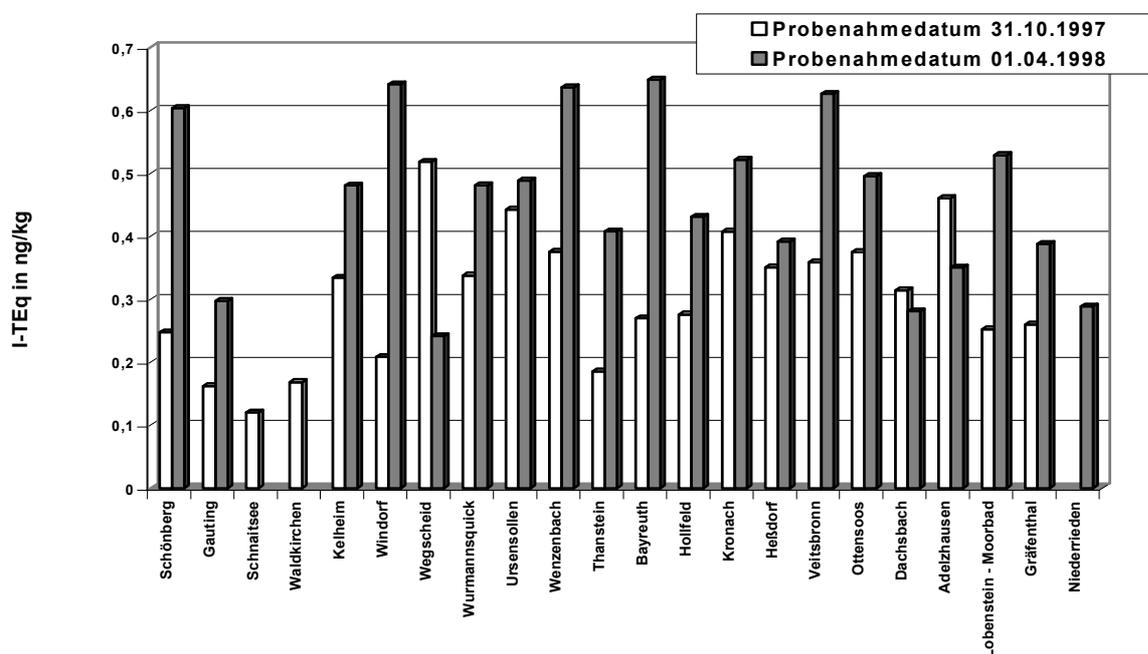


Abb. 22: Bioindikatoren (Fichtennadeln) Herbst-Frühling 1997/98 in Bayern



An 49 Standorten wurden über die Winterperiode I-TEq-Zunahmen von 50 bis 400 % festgestellt, an 30 Standorten bewegten sich die Veränderungen im Bereich von 50 %, ein einzelner Standort fällt mit einer Abnahme von etwas über 50 % auf. Eine Interpretation von I-TEq-Veränderungen innerhalb 50% erscheint angesichts möglicher Analysenungenauigkeiten in den niedrigen Konzentrationsbereichen und den Schwankungsbreiten bei passiven

Bioindikationsverfahren wenig sinnvoll. Die I-TEq-Zunahmen von über 50 % bis zu 400 % während des Winters an über 60 % der beprobten Standorte können jedoch als gesichert angesehen werden.

Als Ursachen kommen Hausbrand und geringer Luftaustausch bei winterlichen Inversionswetterlagen in Frage. Unmittelbare industrielle Einflüsse kommen auf Grund der Standortwahl nicht in Frage, Ferntransport ist jedoch nicht auszuschließen. Eine eingehende Analyse der Zusammenhänge zwischen Standortbedingungen und I-TEq-Anstieg liegt derzeit nicht vor. Erste Versuche, Erklärungen über einfache Parameter wie Abstand zur nächsten Siedlung, Meereshöhe oder Anströmbarkeit der Fichten zu finden, waren nicht erfolgreich.

## **6.4.2 Grünkohl**

Dioxine und Furane (PCDD/F) werden aus unterschiedlichen Quellen in die Atmosphäre eingetragen. Durch Ferntransport dieser persistenten Verbindungen in der Atmosphäre kommt es zu einer ubiquitären Verbreitung. In emittententfernten Gebieten verursacht dies die sogenannte Hintergrundbelastung, in emittentennahen Gebieten kann es zu einer Mehrbelastung mit Verschiebung des Kongenerenmusters kommen.

Grünkohl stellt aufgrund seiner großen Blattoberfläche und -struktur sowie der langen Standzeit auf der Anbaufläche eine geeignete Indikatorpflanze für luftgetragene Schadstoffe dar. Die untersuchten Pflanzenteile haben keinen direkten Bodenkontakt, so dass Belastungen durch anhaftende Bodenpartikel nur geringen Einfluss haben; weiterhin findet der Transfer von PCDD/F aus dem Boden in die Grünkohlpflanze mit dem Transpirationsstrom nur in einem vernachlässigbaren Umfang statt.

Pflanzliche Lebensmittel stehen am Anfang der Nahrungskette und weisen üblicherweise, d.h. wenn keine besondere Belastungssituation vorliegt, geringe PCDD/F-Gehalte auf. Allerdings unterscheiden sich die Kongenerenprofile in Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs und in tierischen Lebensmitteln erheblich: In pflanzlichen Lebensmitteln findet man neben den 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongeneren zusätzlich eine Vielzahl anderer Kongenere.

### **6.4.2.1 Probenahme, Methodik, Qualitätssicherung**

Die in Niedersachsen genommenen Proben stammen aus der amtlichen Lebensmittelüberwachung und wurden direkt bei Erzeugern genommen, die Grünkohl für die Verwertung als Lebensmittel anbauen. Sie spiegeln Hintergrundwerte ohne Bezug zu bestimmten Emittenten wider. Die Proben wurden in dem Zeitraum von 1995 bis 1999

genommen, insgesamt wurden 76 Proben von 39 Standorten untersucht. Die angestrebte jährliche Beprobung repräsentativer Anbaustandorte über den gesamten Zeitraum konnte nicht erfolgen, da die landwirtschaftliche Nutzung als Anbaufläche von Grünkohl an keinem Standort durchgehend beibehalten wurde. Auf den Probenahmezeitpunkt innerhalb einer Ernteperiode konnte kein Einfluss genommen werden; die Interpretation der Daten wird dadurch erschwert.

Die Grünkohlproben aus Bayern wurden als Indikatorpflanzen im Rahmen eines aktiven Biomonitorings an Dauerbeobachtungsstationen, die sich - bis auf möglicherweise eine Ausnahme - außerhalb unmittelbarer Einflüsse einzelner Belastungsquellen befinden, ausgebracht; es handelt sich bei diesen Daten also ebenfalls um Hintergrundwerte. Die 24 Proben wurden in den Jahren 1996 und 1997 an 6 verschiedenen Standorten exponiert. Die Exposition des Grünkohls erfolgte jeweils über 8 Wochen beginnend im August und im Oktober.

Wie laut Abschlussbericht der UAG I „Messprogramme“ der Bund/Länder-Arbeitsgruppe „DIOXINE“ (Texte 21/92 des Umweltbundesamtes) für Untersuchungen zum Eintragspfad Luft/Pflanze für sinnvoll erachtet, wurden die Grünkohlproben aus Niedersachsen und Bayern vor der Aufarbeitung nicht gewaschen, sondern nur mechanisch von groben Schmutzpartikeln befreit.

#### **6.4.2.2 Daten und Auswertung**

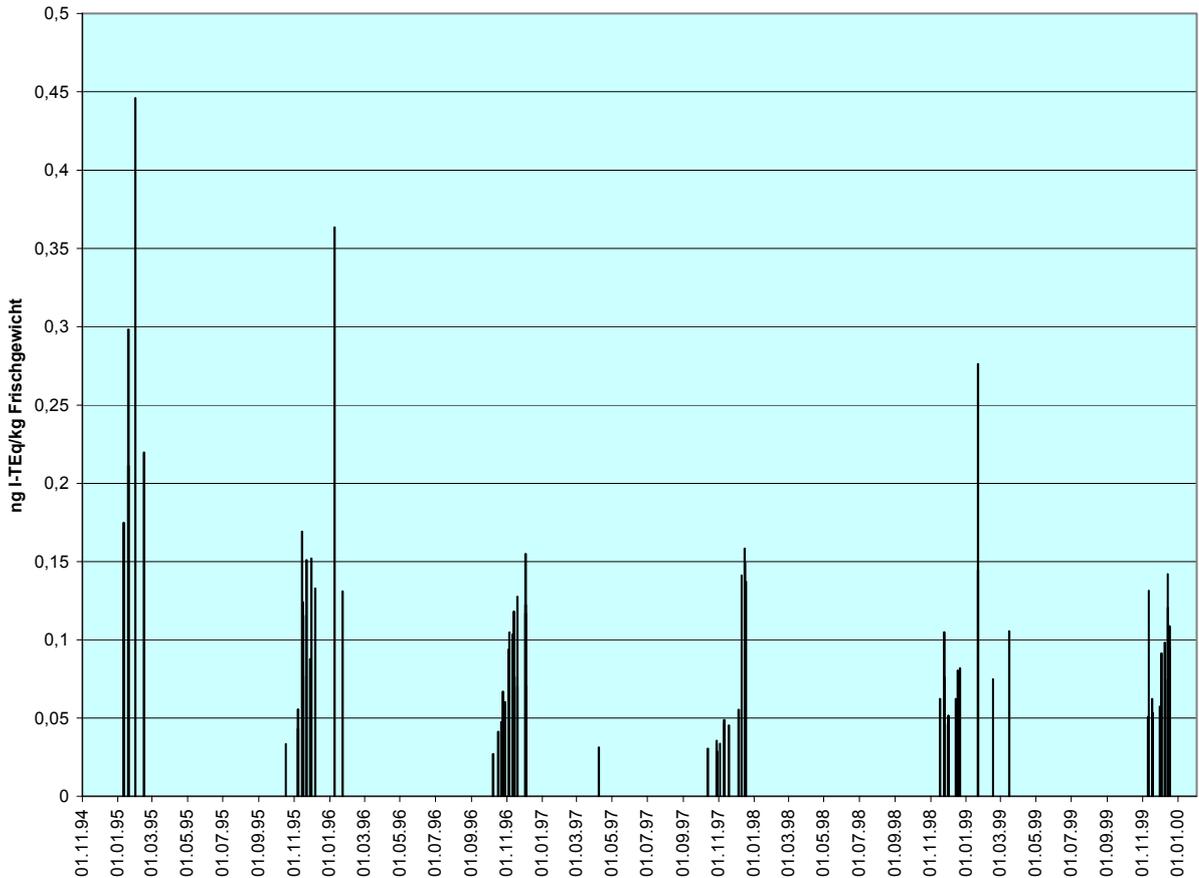
Die Ergebnisse der PCDD/F-Untersuchungen wurden bei den bayerischen Daten auf ng/kg Trockenmasse (TS) unter Berücksichtigung der halben Nachweisgrenze, die niedersächsischen Ergebnisse auf ng/kg Frischgewicht unter Berücksichtigung der vollen Nachweisgrenze angegeben. Neben den 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongeneren wurden auch die Summenparameter aller Kongenere bestimmt.

Die 76 untersuchten Grünkohlproben aus Niedersachsen weisen PCDD/F-Gehalte zwischen 0,01 bis 0,45 ng I-TEq/kg Frischgewicht mit einem Medianwert von 0,07 ng I-TEq/kg Frischgewicht auf.

Die 24 untersuchten Grünkohlproben aus Bayern weisen PCDD/F-Gehalte zwischen 0,07 bis 1,54 ng I-TEq/kg TS mit einem Medianwert von 0,37 ng I-TEq/kg TS auf.

Der Vergleich der Daten aus Niedersachsen (Bezug: Frischgewicht) und Bayern (Bezug: Trockenmasse) ergibt - bei Berücksichtigung des mittleren Wassergehaltes für Grünkohl von 83,6 % - ähnliche Dioxingehalte in den untersuchten Grünkohlproben.

**Abb. 23: Entwicklung der PCDD/F-Gehalte in Grünkohl aus Niedersachsen in den Jahren 1995 bis 1999**



In Abbildung 23 sind die I-TEq-Gehalte aller Proben, die im Zeitraum von 1995 bis 1999 in Niedersachsen untersucht wurden, dargestellt. Anhand dieser Darstellung lässt sich zwischen einer gleichbleibenden oder leicht zurückgehenden PCDD/F-Belastung in dem untersuchten Zeitraum nicht sicher unterscheiden.

Für sieben ausgewählte Standorte Niedersachsens, an denen eine mindestens dreimalige Probenahme möglich war, wurde die Dioxinbelastung des Grünkohls in Abbildung 24 als Zeitreihe dargestellt. Da Grünkohl einen ausgeprägten Jahresgang mit Anstieg der PCDD/F-Gehalte innerhalb einer Ernteperiode zeigt, sind für Aussagen zum Trend Proben mit demselben Probenahmemonat zu bevorzugen. Der Abbildung ist bei Verwendung dieses Kriteriums zu entnehmen, dass insgesamt an fünf Standorten ein Rückgang der PCDD/F-Gehalte in Grünkohl aus Niedersachsen innerhalb des Untersuchungszeitraumes festzustellen ist. An zwei weiteren Orten (Lönningen und Papenburg) ist eher von einer in etwa gleichbleibenden Belastung auszugehen. Da die Probenahmeorte über Niedersachsen verteilt sind und die Abnahmen an den einzelnen Orten überwiegen, ist insgesamt von einem Rückgang der Dioxinbelastung über den Lufteintrag auszugehen, zumal einzelne Hinweise auf einen Anstieg kaum vorliegen.

**Abb. 24: Zeitreihe der PCDD/F-Gehalte ausgewählter Standorte Niedersachsens**

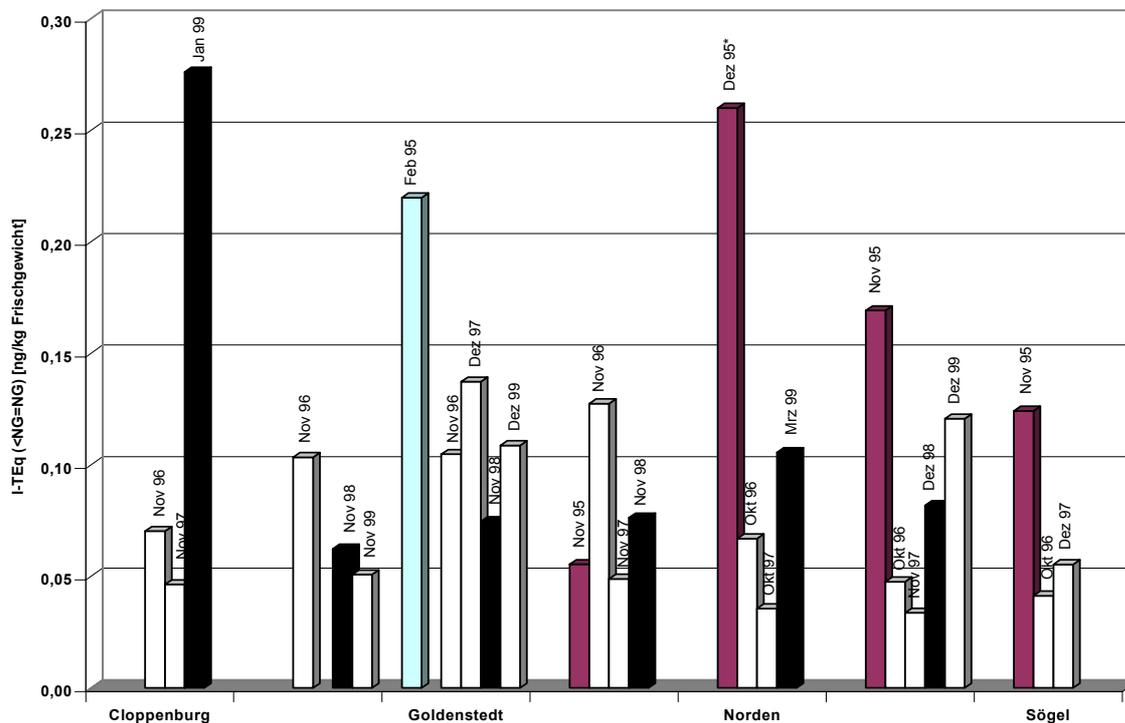
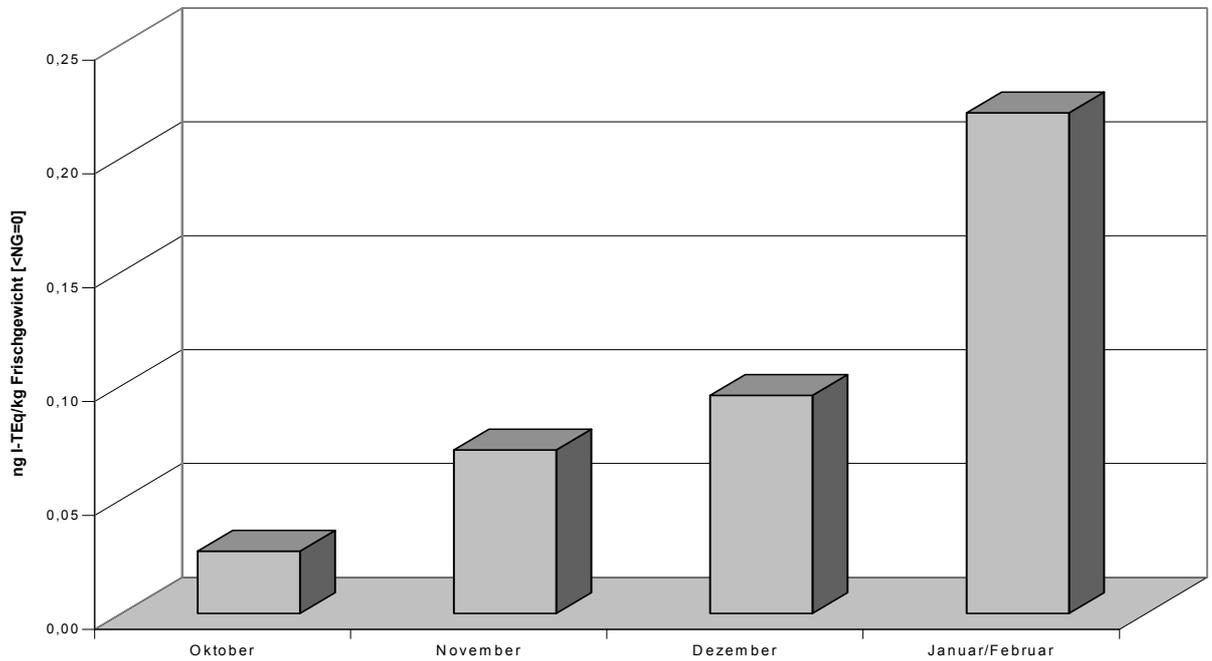


Abbildung 25 zeigt den Jahresgang der mittleren monatlichen PCDD/F-Gehalte in Grünkohl aus Niedersachsen für die Monate Oktober bis März für den Zeitraum 1995-1999. Ein Anstieg der PCDD/F-Belastung mit der Vegetationsperiode ist erkennbar, dieses kann einerseits auf die längere Standzeit, aber auch auf den erhöhten Dioxineintrag in den Wintermonaten zurückgeführt werden.

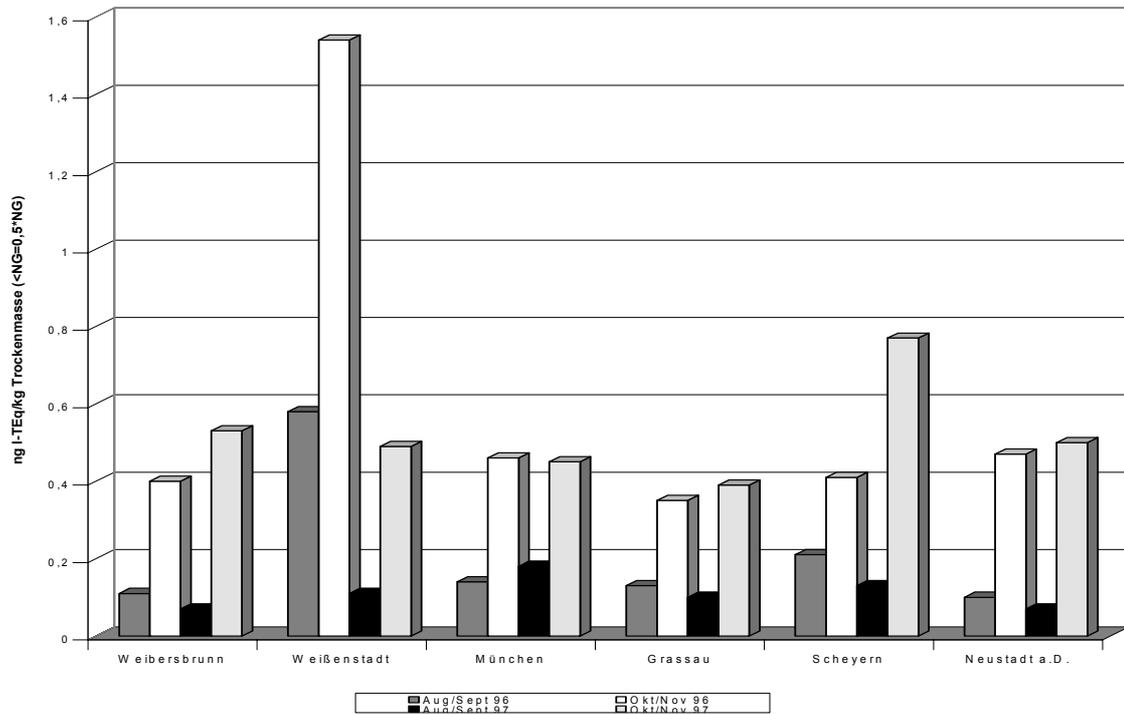
Auch anhand der Werte aus Bayern, die in Abbildung 26 grafisch dargestellt sind, lässt sich erkennen, dass die Dioxingehalte in Grünkohl in den Monaten Oktober/November höher sind als in den Monaten August/September (je nach Standort um den Faktor 2-6). Verantwortlich für den saisonalen Anstieg sind vermutlich auch hier Einflüsse durch verstärkten Hausbrand und Inversionswetterlagen mit vermindertem Luftaustausch im Herbst/Winter. Die erhöhten PCDD/F-Gehalte des im bayerisch-tschechischen Grenzgebiet gelegenen Standortes Weißenstadt deuten auf weiträumig wirkende Immissionen von entfernten Emissionsquellen hin.

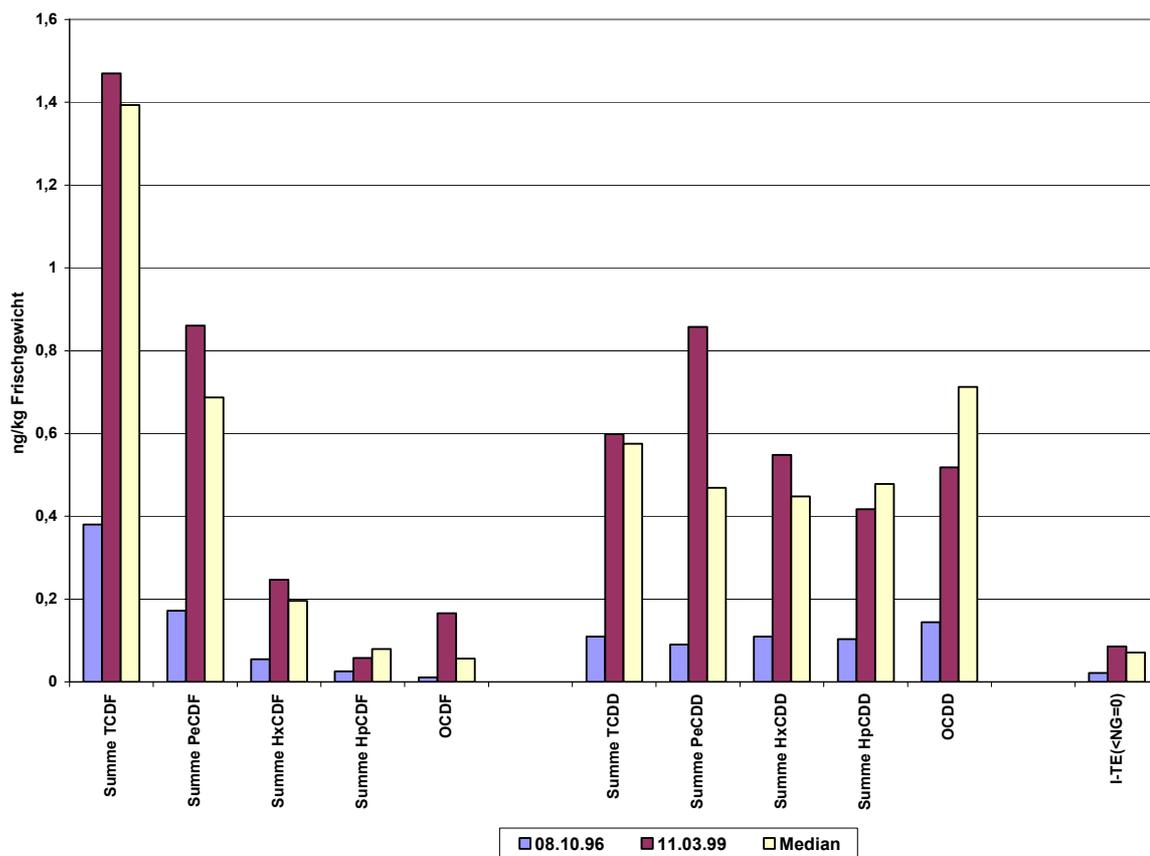
Da die Dioxinbelastung des Grünkohls von vielen Parametern beeinflusst wird, können fundierte Aussagen über den zeitlichen Trend der Dioxingehalte in den bayerischen Grünkohlproben wegen der Kürze des Beobachtungsraumes nicht gemacht werden.

**Abb. 25: Jahrgang der mittleren monatlichen PCDD/F-Gehalte in Grünkohl für den Zeitraum 1994-1999 in Niedersachsen**



**Abb. 26: PCDD/F-Gehalte bayerischer Grünkohlproben aus Expositionsversuchen**





**Abb. 27: Homologenprofile der Medianwerte aller Grünkohlproben und zweier Einzelproben aus Niedersachsen**

In Abbildung 27 sind gegenübergestellt die Homologenprofile der Medianwerte aller Grünkohlproben aus Niedersachsen und von 2 Grünkohlproben, die zu Beginn bzw. gegen Ende der Ernteperiode genommen wurden. Die Homologenprofile stimmen in allen drei Fällen überein; es sind damit keine Störeinflüsse durch lokale Quellen zu erkennen. Auffällig ist beim Grünkohl, dass bei den Furanen die Chlorhomologengehalte von den tetrachlorierten zu den octachlorierten Verbindungen stark abnehmen, während die Chlorhomologengehalte der Dioxine von den tetra- bis zu den octachlorierten Verbindungen etwa gleich hoch sind. Die Homologenprofile entsprechen im Wesentlichen dem Profil des Verbrennungsmuster. Das für die Deposition typische Muster mit zunehmenden Gehalten von den niedrig- zu den höherchlorierten Dioxinen hin ist nicht erkennbar.

Das Ziel des Dioxin-Referenzmessprogrammes, einen zeitlichen Trend in der Dioxinbelastung des Bioindikators „Grünkohl“ bestimmen zu können, kann zur Zeit anhand des für das Kompartiment vorliegende Datenmaterial als noch nicht vollständig erreicht angesehen werden. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass der PCDD/F-Eintrag aus der Atmosphäre auf das Kompartiment Grünkohl von vielen variierenden und nicht kontrollierbaren Faktoren abhängig

ist, wie z. B. Vegetationsdauer, saisonalen Belastungsunterschieden und wechselnden klimatischen Einflüssen (Windrichtung, Windstärke, Regenhäufigkeit, Temperatur, Inversionswetterlagen, etc.), zudem sind die vorliegenden Messreihen zu kurz. Um verlässliche Aussagen machen zu können, muss der Beobachtungszeitraum verlängert werden. Allerdings weisen die derzeit vorliegenden Daten insgesamt auf einen leichten Rückgang der PCDD/F-Belastungssituation in Grünkohl für die Jahre 1995 bis 1999 hin.

#### **6.4.3 Kopfsalat und Grünkohl: Biomonitoring an Lebensmitteln**

In Baden-Württemberg wurden Kopfsalat- und Grünkohlproben untersucht, die nicht gezielt als Indikatorpflanzen ausgebracht wurden, sondern aus Betrieben stammen, die Lebensmittel produzieren. Dabei stammt die Probe "Kopfsalat 1" und "Grünkohl 1" aus einer ländlichen Region, die die übliche Hintergrundbelastung widerspiegelt. Die Proben Kopfsalat 2 und 3 sowie Grünkohl 2 stammen aus einer ländlichen Region, in der 1997 eine Müllverbrennungsanlage in Betrieb genommen werden sollte. Daher wurden hier bei drei landwirtschaftlichen Betrieben pflanzliche Lebensmittel im Rahmen eines Referenzmessprogramms erhoben, um mögliche Einflüsse nachweisen zu können. Sämtliche Proben weisen Dioxingehalte mit der bei pflanzlichen Lebensmitteln üblichen Schwankungsbreite der Hintergrundbelastung auf. Klare einheitliche zeitliche Trends sind im Beobachtungszeitraum 1996 bis 2000 nicht zu erkennen; insgesamt bleiben die Gehalte etwa in derselben Größenordnung. Auf jeden Fall kann ausgeschlossen werden, dass die Inbetriebnahme der Müllverbrennungsanlage zu signifikanten Veränderungen der Dioxingehalte bei den in der Umgebung produzierten pflanzlichen Lebensmitteln geführt hat.

#### 6.4.4 Kopfsalat

Tabelle 9: Dioxingehalte im Kopfsalat

	Hintergrund	Hintergrund	MVA	MVA	MVA
Jahr	Kopfsalat 1	Grünkohl 1	Kopfsalat 2	Kopfsalat 3	Grünkohl 2
	<b>pg I-TEq/kg Frischgewicht</b>				
1996			1,9	7,3	
1997	13,0	15,5	4,5	5,5	23,8
1998	7,8	23,3	6,0	11,4	42,5
1999	6,2	24,5	4,8	8,4	64,6
2000	9,5	23,6	5,4	7,5	38,4
	<b>pg I-TEq/kg Trockenmasse</b>				
1996			32	141	
1997	228	72	88	84	111
1998	191	120	97	173	225
1999	162	84	103	93	265
2000	194	125	102	108	201

#### 6.4.5 Grasproben

An 5 Standorten in Baden-Württemberg wurden im Zeitraum 1996 bis 2000 jährlich jeweils Gras-, Heu- und Grassilageproben genommen. Zwei Standorte liegen in einer ländlichen Region, ein Standort weist Verdichtungsansätze auf, und zwei Standorte werden als "große Verdichtungsräume" charakterisiert. Tabelle 10 fasst die Untersuchungsergebnisse zusammen.

Der Bereich < 100 bis < 300 pg TEq/kg LTS kann als übliche Hintergrundbelastung von Gras-, Heu- und Grassilageproben angesehen werden, in dem die festgestellten Schwankungen üblich sind. Besonders auffällig war der sehr stark erhöhte Gehalt der Grasprobe „Ländlicher Raum II“ aus dem Jahr 1998. Umfangreiche Zusatzuntersuchungen haben ergeben, dass das Gras von einer speziellen Fläche stammt, auf der zuständige Landwirtschaftsamt Düngeversuche durchgeführt und 1998 höher kontaminierte Thomasmehl-Düngemittel ausgebracht hatte.

**Tabelle 10: Dioxingehalte in Gras, Heu und Silage (pg I-TEq/kg LTS)**

Jahr	Gras	Heu	Silage	Gras	Heu	Silage
	<b>Ländlicher Raum I</b>			<b>Ländlicher Raum II</b>		
1995	283			221	204	62
1996	239	87	108	114	entf	entf
1997	87	111	68	52	97	86
1998	70	145	84	5198	161	105
1999	84	73	289	287	129	144
	<b>Verdichtungsansätze</b>					
1995	263					
1996	174	112	258			
1997	89	318	254			
1998	77	135	109			
1999	88	345	282			
	<b>große Verdichtung I</b>			<b>große Verdichtung II</b>		
1995	415			entf.	entf	entf
1996	105	207	158	122	149	entf
1997	65	145	244	74	429	134
1998	500	378	306	112	365	197
1999	143	80	277	98	80	128

### 6.5. Molkereiprodukte und Rohmilch

Die von Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen vorgelegten Daten über Dioxinkonzentrationen in Kuhmilch im Rahmen des Referenzmessprogramms umfassen Molkerei-, Tankwagen- und Hofsammelmilch, Butter, Sahne und Käse. Für die Molkereiprodukte Butter, Sahne, Käse und Molkereimilch sind die Dioxinkonzentrationen als gleichwertig anzusehen, da sich die Konzentrationen auf den Fettgehalt beziehen.

Hofsammelmilch repräsentiert die Milch eines Hofes. Während Tankwagenmilch die Milch einiger Höfe und damit kleinere Gebiete kennzeichnet, werden mit Molkereimilch, Butter und Sahne größere Einzugsgebiete erfasst. Dies trifft verstärkt für Mischproben aus Milch verschiedener Molkereien zu. Demzufolge lassen sich anhand von Molkereiprodukten bei flächendeckender Probenahme repräsentative Aussagen für größere Gebiete ableiten. Andererseits erlauben Hof- und Tankwagensammelmilchproben Aussagen über lokale Störeinflüsse und Futterkontaminationen (siehe Kapitel 6.5.8 Zitrustreste).

Trotz unterschiedlicher Proben und Probenahme sind aus den insgesamt vorgelegten 1397 Untersuchungsergebnissen fundierte Aussagen möglich. über

- das Konzentrationsniveau
- den Verlauf der Dioxinkonzentrationen,
- die Kongenerenverteilung,
- das Verhältnis der WHO-PCDD/F-TEq (ohne dioxinähnliche PCB) und I-TEq,
- jahreszeitliche Schwankungen,
- den Einfluss von Regionen (ländlicher Raum, Ballungsraum, Ballungsrand) und
- die Kontamination durch Zitrustrester.

Auf Grund jahreszeitlicher Schwankungen sind Angaben zum Konzentrationsverlauf über einen Zeitraum von mehreren Jahren vorzugsweise anhand von Proben abzuleiten, die zur gleichen Jahreszeit und von den selben Standorten gezogen wurden. Mit Hilfe der linearen Regression lassen sich die Veränderungen der Konzentrationen innerhalb des Beobachtungszeitraums abschätzen (Steigung der Ausgleichsgeraden). Durch Zitrustrester zusätzlich kontaminierte Proben sind nicht berücksichtigt worden. Dies gilt auch für die Berechnungen der jahreszeitlichen Schwankungen.

Zur Berechnung der TEq-Konzentrationen wurden für die nicht nachgewiesenen Kongenere jeweils die halben Nachweiskgrenzen verwendet. Insgesamt wurden niedrige Nachweiskgrenzen von allen Labors erreicht. Dies zeigt sich auch daran, dass die Berechnung der TEq nur vernachlässigbare Unterschiede ergaben, je nachdem ob nicht nachgewiesene Kongenere mit voller oder ohne Nachweiskgrenze (upper bzw. lower bound) berücksichtigt wurden.

### **6.5.1 Probenübersicht**

Es liegen Untersuchungsergebnisse über 706 Molkereiprodukte (Milch, Sahne, Butter, Käse), 235 Tankwagenmilchproben und 456 Hofsammlermilchproben vor. Eine Übersicht für diese Proben wird in der Tabelle 11 gegeben.

**Tabelle 11: Probenübersicht: Art und Anzahl (n) der Proben, Anzahl der Gebiete (Molkereien, Tankwagentouren, Höfe) und Untersuchungszeitraum**

<b>Art der Probe</b>	<b>n Proben</b>	<b>n Gebiete</b>	<b>Jahr</b>
<b>Baden-Württemberg</b>			
Butter/Sahne (ländl. Raum)	56	5	1996-2000
Tankwagenmilch (ländl. Raum)	88	9	1996-2000
Tankwagenmilch (ländl. Raum mit Industrieansiedlung)	10	1	1996-1999
Hofmilch (ländl. Raum)	38	3	1994-2000
<b>Bayern</b>			
Molkereimilch	201	65	1992-1999
Molkereimilch (Poolproben)	39	26	1996, 1999
Butter	11	11	1998
Hofmilch (ländl. Raum in Emittentennähe)	129	20	1989-2000
Hofmilch (ländl. Raum)	27	6	1989-2000
<b>Hessen</b>			
Tankwagenmilch (ländl. Raum)	5	1	1995-2000
Tankwagenmilch (Ballungsraum)	15	3	1995-2000
Hofmilch (ländl. Raum)	5	1	1995-2000
Hofmilch (Ballungsraum)	15	3	1995-2000
<b>Niedersachsen</b>			
Tankwagenmilch (ländl. Raum)	117	10	1994-2000
Hofmilch (Sonderprogramm)	110	6	1992-2000
Hofmilch (Milchhygieneprogramm)	42	6	1995-2000
<b>Nordrhein-Westfalen</b>			
Molkereiprodukte	399	43	1990-1998
Hofmilch (ländl. Raum)	36	2	1996-2000
Hofmilch (Ballungsraum)	38	2	1996-2000
Hofmilch (Ballungsrand)	16	1	1996-1999

## 6.5.2 Verlauf der Dioxinkonzentrationen

### 6.5.2.1 Molkereiprodukte

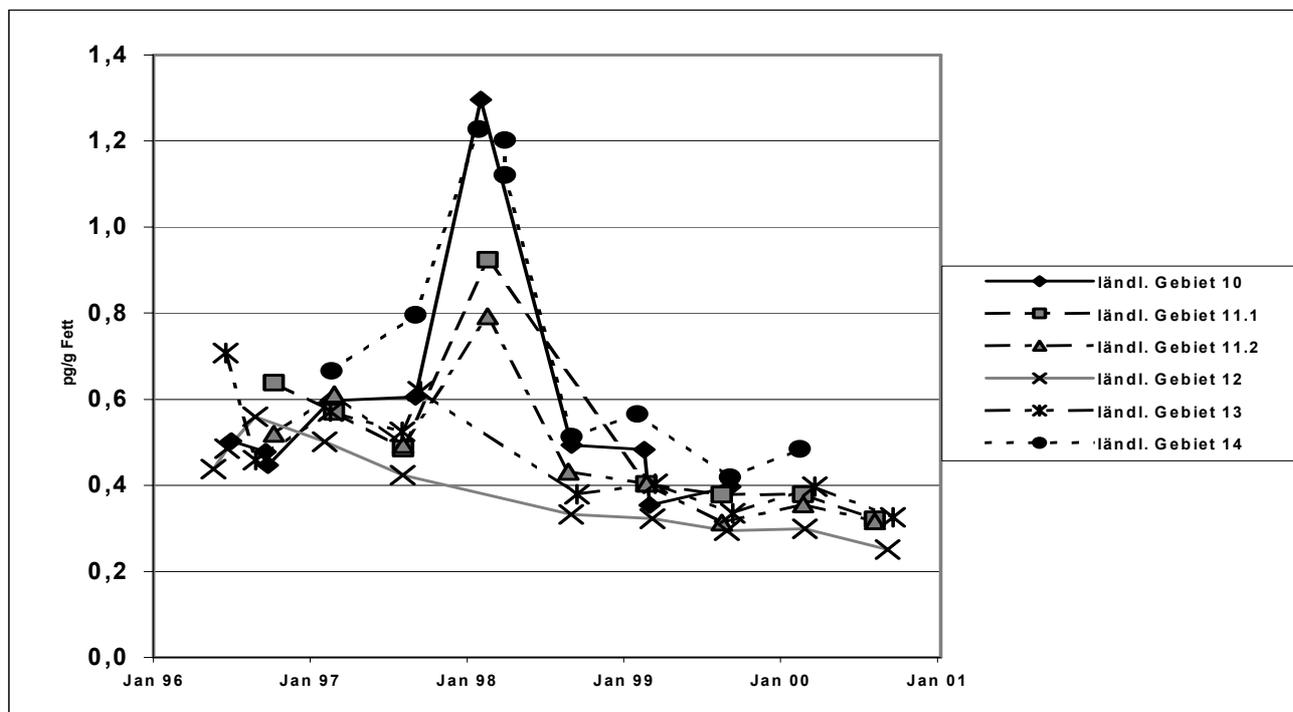
In Baden-Württemberg, Bayern und Nordrhein-Westfalen wurden zwischen 1990 und 2000 die in Tabelle 11 zusammengestellten 706 Proben Molkereiprodukte (Molkereimilch, Butter, Sahne, Käse) untersucht.

#### Baden-Württemberg

Die Proben stammen aus ländlichen Gebieten ohne besondere Dioxinemittenten und repräsentieren somit die Hintergrundbelastung. Schwerpunkt der Probenahme waren die Monate Februar und September.

Der Verlauf der Dioxinkonzentrationen ist für alle Molkereiprobe (Butter und Sahne) der Abbildung 29 zu entnehmen. Die Konzentrationen fallen im Sommer 96 von durchschnittlich 0,53 pg I-TEq/g Fett (Minimum-Maximum: 0,44-0,71) auf durchschnittlich 0,30 pg I-TEq/g Fett (Minimum-Maximum: 0,25-0,33) im Sommer 2000 ab. Die dazwischen liegenden kurzen und deutlichen Anstiege aufgrund der zusätzlichen Kontamination durch Zitrustrester sind auffällig.

**Abb. 28: Verlauf der Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Molkereiprodukten aus Baden-Württemberg**

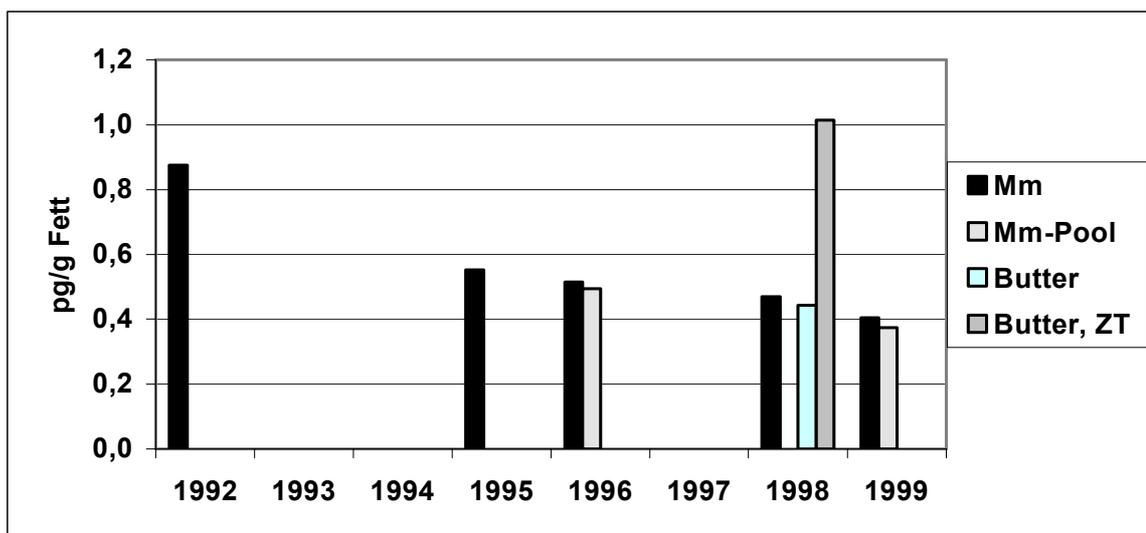


## Bayern

Die Proben stammen ebenfalls aus ländlichen Gebieten ohne besondere Dioxinemittenten und repräsentieren somit – mit möglicherweise einer Ausnahme - die Hintergrundbelastung. Die Probenahme wurde überwiegend im 4. Quartal durchgeführt.

Die in Abbildung 29 dargestellten Ergebnisse der Dioxinkonzentrationen in Molkereimilch (Mm), gepoolter Molkereimilch (Mm-Pool) und Butter zeigen einen Rückgang der Dioxinbelastung (ausgenommen durch Zitrustrester belastete Butterproben) im Beobachtungszeitraum: Im Herbst 1992 weist die Molkereimilch mit durchschnittlichen Dioxingehalten von 0,88 pg I-TEq/g Fett (Minimum-Maximum: 0,69-1,12) höhere Gehalte als im Herbst 1999 auf (Mittelwert: 0,37-0,40 pg I-TEq/g Fett, Minimum-Maximum: 0,27-0,48).

**Abb. 29: Mittelwerte der Dioxinkonzentrationen in Molkereiprodukten aus Bayern (Mm=Molkereimilch, ZT=Zitrustrester)**



## Nordrhein-Westfalen

Alle Molkereien wurden 1990, 1994 und 1998 flächendeckend 4 mal pro Jahr beprobt, und zwar im März/April (Ende der Winterfütterung), Mai (erster Schnitt), Juli (zweiter Schnitt) und September (vor der Aufstallung). Auf Grund der Landesstruktur ist davon auszugehen, dass in diesem Bundesland ein vergleichsweise höherer Anteil an Proben aus Ballungsräumen oder Ballungsrandgebieten enthalten ist.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengestellt; auch hier ist der Rückgang der Dioxinkonzentrationen klar erkennbar.

**Tabelle 12: Dioxinkonzentrationen (pg I-TEq/g Fett) in Molkereiprodukten aus NRW**  
 \* Mittelwert ohne Ergebnisse über durch Zitrustrester zusätzlich belastete Proben  
 \*\* Maximalwert durch Zitrustrester verursacht

Jahr	Mittelwert	Minimum	Maximum
1990	1,35	0,76	2,62
1994	1,02	0,61	1,75
1998	0,66*	0,47	1,78**

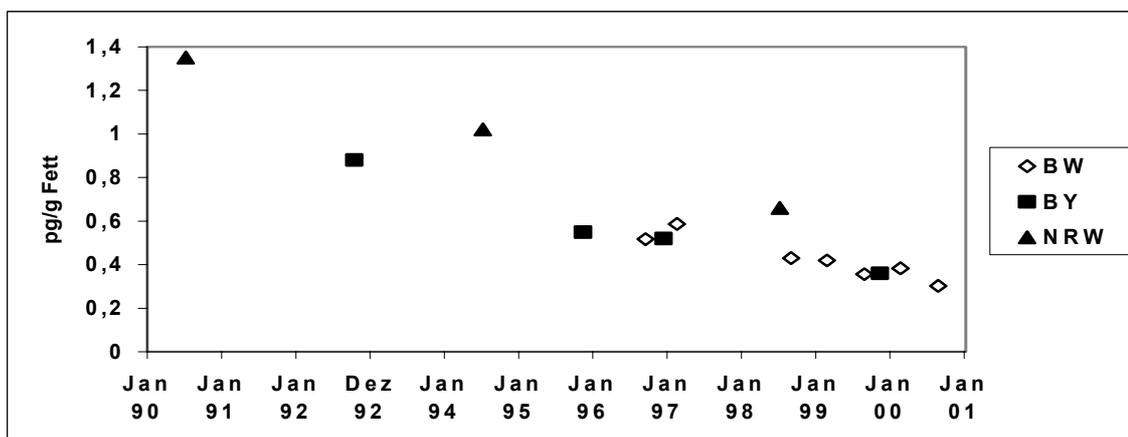
### Zusammenfassung

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so verringert sich in Baden-Württemberg die Dioxinbelastung zwischen 1996 und 2000 (4 Jahre) um ca. 40 % bzw. ca. 0,2 pg I-TEq, in Bayern zwischen 1992 und 1999 (7 Jahre) um ca. 60 % bzw. ca. 0,5 pg I-TEq und in Nordrhein-Westfalen zwischen 1990 und 1998 (8 Jahre) um ca. 50 % bzw. ca. 0,7 I-TEq. Diese Angaben belegen für jedes Land mit seinen jeweiligen und durch die Probenahme bedingten unterschiedlichen Rahmenbedingungen einen deutlichen Rückgang der Dioxinbelastung in Molkereiprodukten.

### Berechnung des Rückgangs der Konzentrationen innerhalb des Beobachtungszeitraums

Die Rückgänge der Konzentrationen in den Molkereiprodukten der drei Bundesländer sind in Abbildung 30 eindeutig zu erkennen. Es sind dort nur Daten enthalten, die zu gleichen Zeitpunkten innerhalb eines Jahres erhoben wurden. Die (negative) Steigung der Ausgleichsgeraden (lineare Regression) ist identisch mit dem Rückgang der Dioxinkonzentration zwischen 0,06 und 0,09 pg I-TEq/g Fett und Jahr. In Anbetracht der unterschiedlichen Probenahmekonzepte und Beobachtungszeiträume sowie der schwierigen Analytik sind dies übereinstimmende Resultate.

**Abb. 30: Verlauf der mittleren Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Molkereiprodukten in drei Ländern**





Für die Tankwagenmilch aus den 9 ländlichen Gebieten, in denen zwischen 1996 und 2000 überwiegend im September und Februar beprobt wurde, berechnet sich der Konzentrationsrückgang auf durchschnittlich 0,06 pg I-TEq/g Fett und Jahr (Steigung der Ausgleichsgeraden). Damit liegt eine gute Übereinstimmung mit den für Butter und Sahne abgeleiteten Daten vor. Die Abnahmen liegen bei den einzelnen Touren zwischen 0,017 und 0,149 pg I-TEq/g Fett und Jahr (Minimum-Maximum). Im Vergleich dazu waren die entsprechenden Schwankungen bei den Molkereiprodukten zwischen 0,044 und 0,073 pg I-TEq/g Fett und Jahr deutlich geringer.

Wegen unterschiedlich ausgelegter Tankwagentouren in der Region mit Industrieansiedlungen wird für dieses Gebiet der Rückgang nicht berechnet. Von einer Abnahme der Konzentrationen kann allerdings ausgegangen werden.

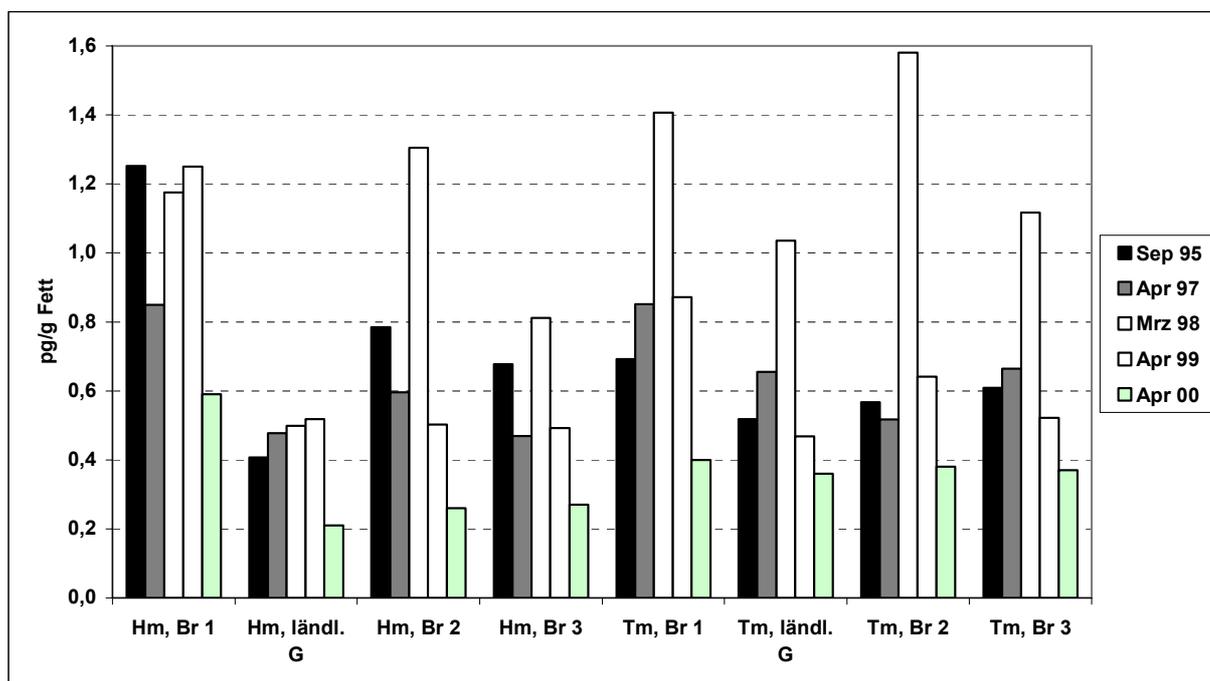
### **Hessen**

Die Proben stammen aus 3 Regionen des südhessischen Ballungsraums und aus einem ländlichen Gebiet (siehe Tabelle 11). Die Probenahme wurde 1995 im September und 1997-2000 Ende März/Anfang April durchgeführt.

Der Konzentrationsverlauf der Dioxine in hessischer Tankwagenmilch zwischen September 95 und April 00 ist in Abbildung 32 dargestellt (zusammen mit Hofmilch). Die Konzentrationen verringern sich in dieser Zeit von 0,52-0,69 auf 0,36-0,40 pg I-TEq/g Fett (Minimum-Maximum). An allen vier Standorten waren im März 98 auffällige Belastungen durch Zitrustrester zu beobachten.

Die Gehalte sinken in der Milch aus den 4 Gebieten zwischen 1997 und 2000 um durchschnittlich 0,09 pg I-TEq/g Fett und Jahr (Steigung der Ausgleichsgeraden: Maximum: 0,127, Minimum: 0,030). Die Daten aus dem September 95 wurden wegen des abweichenden Probenahmemonats nicht verwendet.

**Abb. 32: Dioxingehalte (I-TEq) in Hofmilch (Hm) und Tankwagenmilch (Tm) in 3 Gebieten eines Ballungsraumes (Br1-3) und einem ländlichen Gebiet (G) in Hessen (jede Säule entspricht einer Probe)**



### Niedersachsen

In Niedersachsen erstreckte sich die Probenahme für die Tankwagenmilch aus 4 ländlichen Regionen über das gesamte Jahr. Der zeitliche Verlauf der Dioxingehalte ist in Abbildung 33 dargestellt. Innerhalb der verschiedenen Beobachtungszeiträume in der zweiten Hälfte der neunziger Jahre verringern sich die Konzentrationen von anfänglich 0,4-0,6 auf 0,2-0,5 pg I-TEq/g Fett. In allen vier Regionen waren 1997/98 Belastungen durch Zitrustrester zu beobachten, die teilweise auffällig waren. Abb. 33 zeigt, dass die Konzentrationsverläufe auf Grund der jahreszeitlichen Schwankungen der Dioxingehalte nur schwer zu erkennen sind, wenn die Probenahmen zu unterschiedlichen Zeitpunkten innerhalb eines Jahres stattgefunden haben. Ein direkter Vergleich von Daten ist somit nur möglich, wenn diese zur selben Jahreszeit erhoben wurden. Weiterhin sollte mindestens ein Bereich von drei Jahren erfasst werden. Probenergebnisse, die diese Vorbedingungen bei den vier Tankwagentouren einhalten, sind in Abbildung 34 dargestellt. Anhand dieser Abbildung ist ein Rückgang der Belastungen zu allen Zeitpunkten (März, Juni, Dezember) in den jeweiligen Beobachtungszeiträumen zu erkennen, wobei der Konzentrationsverlauf jedoch nicht immer gleichmäßig ist. Dies hängt möglicherweise auch mit Änderungen der Tankwagentouren zusammen, die sich auf Grund von Schliessungen/Zusammenlegungen von Molkereien ergaben. Als Durchschnittswert für die 4 Regionen errechnet sich über die Steigung der Ausgleichsgeraden ein Rückgang der Dioxinkonzentrationen in den Tankwagenmilchproben um 0,04 pg I-TEq/g Fett und Jahr (Minimum-Maximum: 0,02-0,06).

Abb. 33: Verlauf der Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Tankwagenmilch aus vier ländlichen Gebieten in Niedersachsen (ZT=zusätzliche Belastungen durch Zitrustrester)

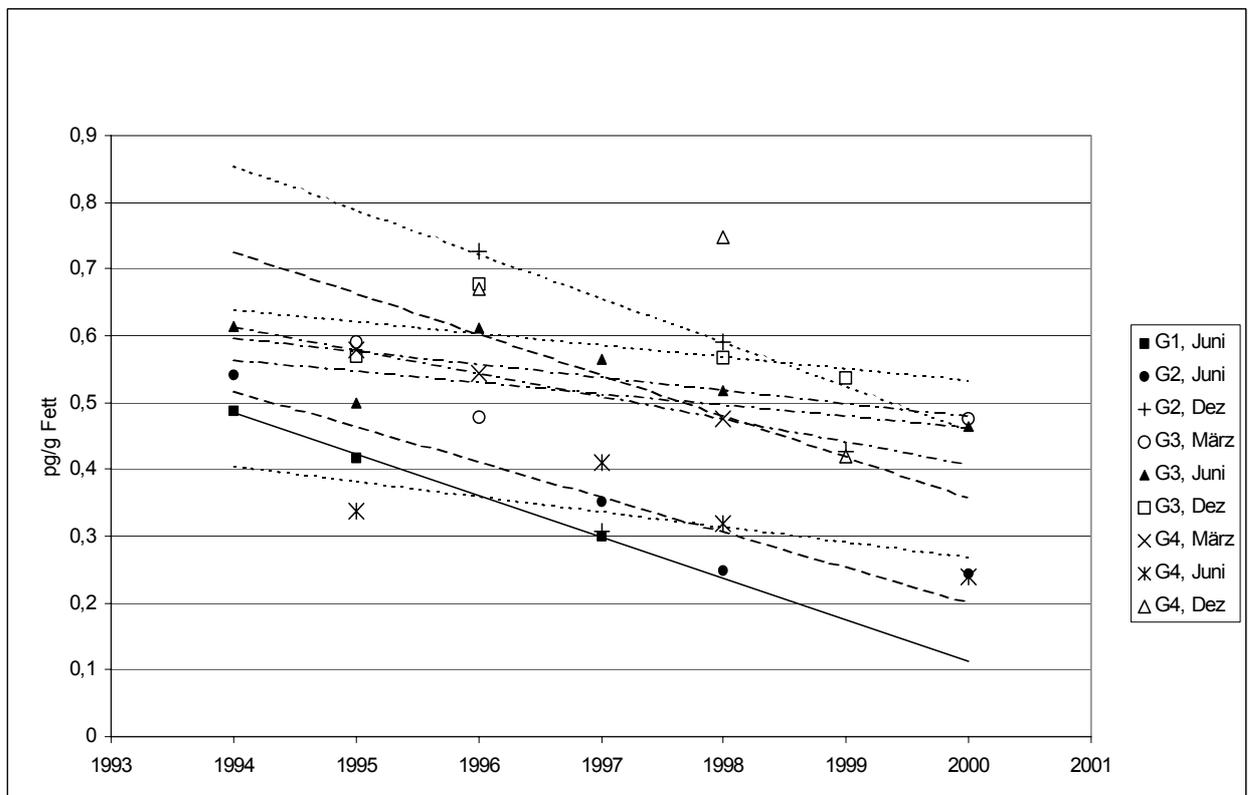
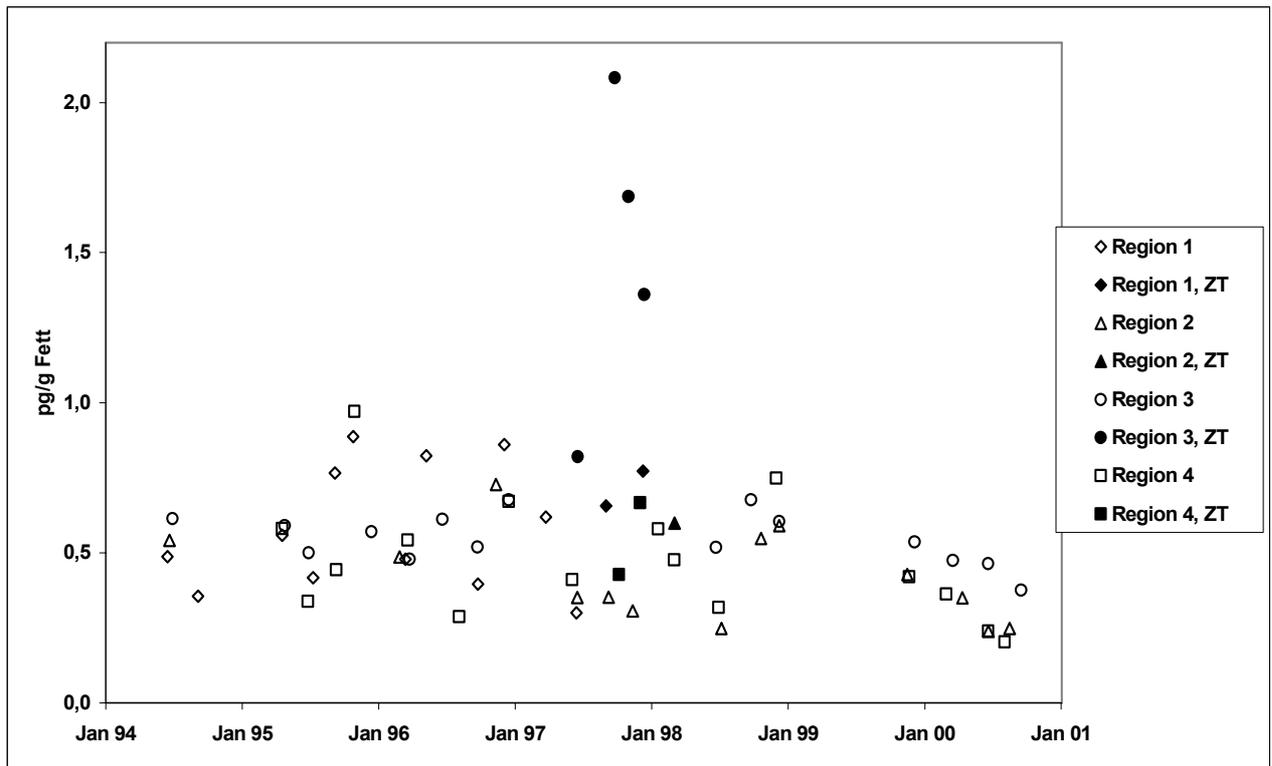


Abb. 34: Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Tankwagenmilch aus vier ländlichen Gebieten (G) in Niedersachsen zu bestimmten Jahreszeiten

### Zusammenfassung

Die Rückgänge der Dioxinkonzentrationen in Tankwagenmilch aus den drei Bundesländern liegen zwischen 0,04 und 0,09 pg I-TEq/g Fett und Jahr und sind damit weitgehend identisch mit den für Molkereiprodukte berechneten Rückgängen. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass für eine flächendeckende Beurteilung des Konzentrationsverlaufs Ergebnisse über Molkereiprodukte aussagekräftiger sind als die über Tankwagenmilch. Die grössere Streuung der Ergebnisse für Tankwagenmilch unterstützt diese Annahme. In Anbetracht der unterschiedlichen Beobachtungszeiträume und Probenahmekonzepte sowie der schwierigen Analytik dürfen Unterschiede zwischen den einzelnen Bundesländern nicht abgeleitet werden.

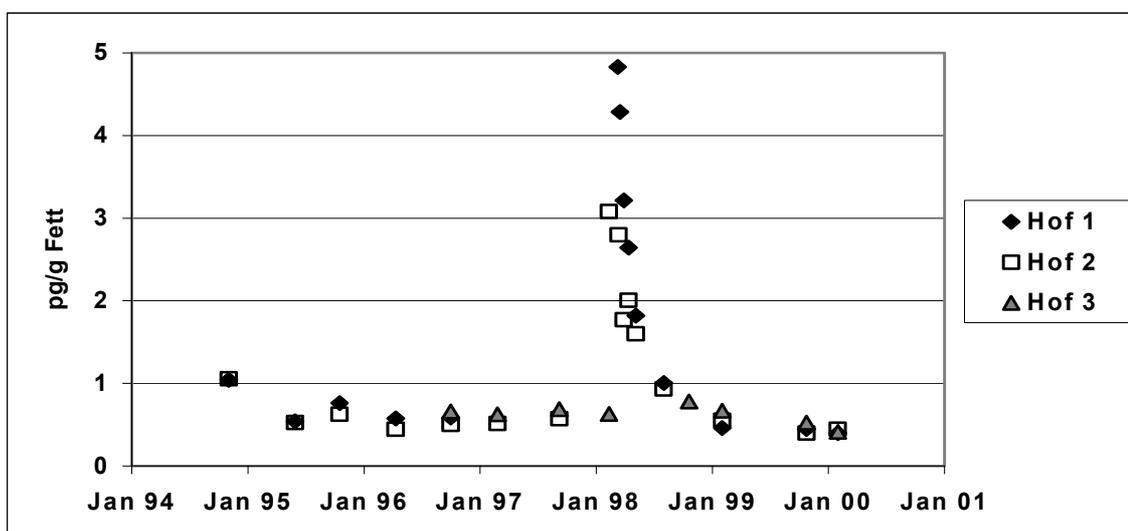
#### 6.5.2.3 Hofmilch

Zwischen 1989 und 2000 wurden von allen fünf Bundesländern, die Daten über Kuhmilch zur Verfügung stellten, die in Tabelle 11 aufgeführten 456 Proben Hofsammelmilch (Rohmilch) untersucht.

##### Baden-Württemberg

Die Probenahme für Sammelmilchproben wurde in einem ländlichen Gebiet ohne besondere Dioxinmissionen auf drei Höfen überwiegend in den Monaten Februar und September vorgenommen. Der Konzentrationsverlauf der Dioxine ist in Abbildung 35 dargestellt. Die Dioxin-Konzentrationen verringern sich von 1,05 (2 Proben im November 1994) bzw. 0,66 (Oktober 1996) auf 0,40-0,45 pg I-TEq/g Fett (Februar 2000). 1997/98 waren an 2 Höfen Belastungen durch Zitrustrester zu beobachten. Hervorzuheben ist der sonst praktisch deckungsgleiche Konzentrationsverlauf an den 3 Höfen, der außerdem innerhalb des entsprechenden Bereichs für die Tankwagenmilch und Butter/Sahne aus Baden-Württemberg (siehe Abbildungen 28 und 31) liegt.

**Abb. 35: Verlauf der Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Milch aus drei Höfen in Baden-Württemberg**



Für die beiden Höfe, bei denen die Probenahme 1994 beginnt, beträgt der Rückgang der Dioxinkonzentrationen 0,107 und 0,109 pg I-TEq/g Fett und Jahr. Für den dritten Hof berechnet sich der Rückgang zu 0,050 pg I-TEq/g Fett und Jahr zwischen 1996/97-99/00. Damit führen die Ergebnisse der Berechnungen zur Verringerung der Dioxinkonzentrationen für Molkereiprodukte (Sahne, Butter), Hof- und Tankwagensammelmilch in Baden-Württemberg praktisch zu gleichen Ergebnissen.

### Bayern

In Bayern wurden auf 26 Höfen 156 Proben zwischen 1989 und 1999 überwiegend im 4. Quartal gesammelt. Schwerpunkt der Untersuchungen waren 129 Proben aus ländlichen Gebieten, bei denen auf Grund der Nähe von Emittenten eine zusätzliche Belastung nicht ausgeschlossen werden konnte. Weitere Einzelheiten über die Herkunft dieser Proben sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

**Tabelle 13: Herkunft der Hofmilchproben aus Bayern**

Anzahl der Orte	Art der Belastung*)
6	Hintergrund, davon 1 unbekannt
3	Metallgiesserei (Alu), Kupferrecycling
9	8 MVA (davon 2 mit Raffinerie bzw. Chem. Ind.), 1 Altölverbrennung
5	4 Chemische Industrie (davon 1 mit MVA), 1 Raffinerie mit MVA
3	Zementwerke (davon 1 an Autobahn gelegen)
2	Autobahn, davon 1 mit Zementwerk
1	Mülldeponie

\*) Standorte mit 2 Belastungsquellen sind doppelt aufgeführt

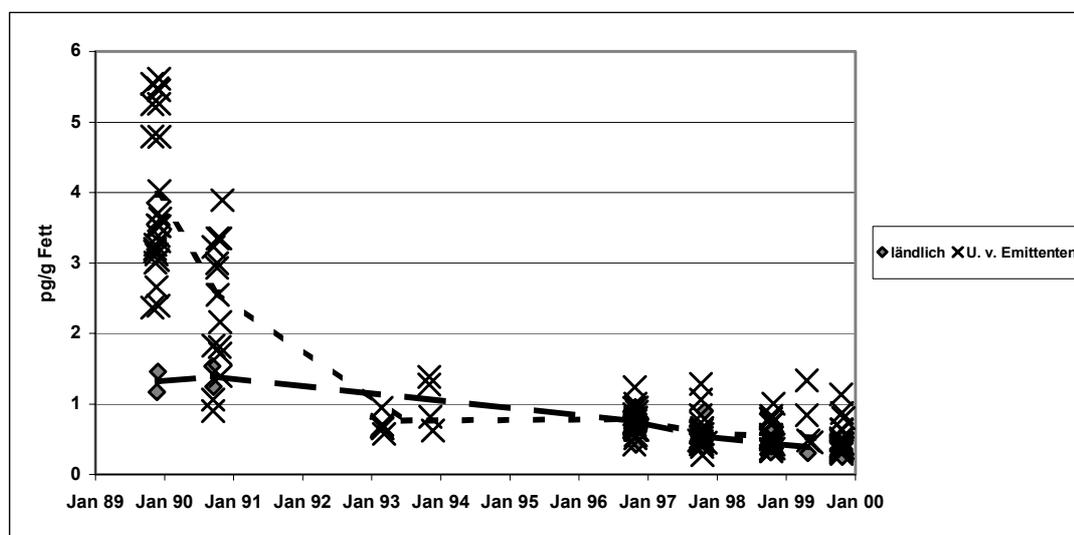
Der Verlauf der Dioxinkonzentrationen für alle Hofmilchproben ist anhand der Abb.36 ersichtlich. Proben mit Hintergrundbelastung haben 1989 durchschnittliche Konzentrationen von 1,35 pg I-TEq/g Fett. Dagegen weist die Hofmilch aus Gebieten mit Emittenten in dieser Zeit relativ hohe mittlere Dioxingehalte auf (Mittelwert 1989: 3,98 pg I-TEq/g Fett, Minimum-Maximum: 2,36-5,62, Mittelwert 1990: 2,58 pg I-TEq/g Fett, Minimum-Maximum: 0,90-3,89, siehe Abbildung 36). Es sind jedoch auch Proben dabei, deren Konzentrationen im Bereich der Hintergrundbelastung liegen.

1998 und 1999 sind die Konzentrationen deutlich geringer geworden: Die Proben mit vermuteter zusätzlicher Belastung haben in diesen beiden Jahren durchschnittliche Dioxinkonzentrationen

von 0,53 pg I-TEq/g Fett (Minimum-Maximum: 0,29-1,33 siehe Abbildung 36) und die Proben mit Hintergrundbelastung 0,40 pg I-TEq/g Fett (Minimum-Maximum: 0,28-0,61, siehe Abbildung 36).

Eine Untersuchung, welche die Art der Belastungen berücksichtigt, kann nicht durchgeführt werden, da zu geringe Probenzahlen vorliegen und sich teilweise überschneidende Belastungsarten vorliegen.

**Abb. 36: Verlauf der Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Hofmilch aus ländlichen Gebieten und der Umgebung von (U. v.) Emittenten in Bayern**



Vor der Berechnung des Rückgangs der Dioxinbelastung ist eine Trennung zwischen Proben aus ländlichen Gebieten (Hintergrundbelastung) und Gebieten in Emittentennähe erforderlich. Zwischen 1989/90 und 1999 sinken die Konzentrationen in ländlichen Gebieten um durchschnittlich 0,107 pg I-TEq/g Fett und Jahr (Minimum: 0,087, Maximum: 0,118) und in den Gebieten in Emittentennähe um durchschnittlich 0,323 pg I-TEq/g Fett und Jahr (Minimum: 0,092, Maximum: 0,482). Der Rückgang in den stark belasteten Gebieten ist somit besonders groß. Bei der die Hintergrundbelastung repräsentierenden Hofmilch sinkt die Konzentration etwas stärker als bei Molkereiprodukten. Dies ist vermutlich auf den etwas größeren Beobachtungszeitraum bei den Hofmilchproben zurückzuführen, zumal die Abnahmen der Konzentrationen in den weiter zurückliegenden Zeiten größer sind.

## Hessen

In Hessen sind auf 4 Höfen Milchproben gesammelt worden, die zugleich Bestandteil der im Abschnitt Tankwagenmilch beschriebenen Tankwagenmilchproben sind. Für beide Probearten ist das selbe Probenahmeverfahren angewandt worden.

In Abbildung 32 ist der Konzentrationsverlauf der Dioxine zwischen September 1995 und April 2000 ist dargestellt (zusammen mit Tankwagenmilch). Die Konzentrationen verringern sich von 0,41-1,26 auf 0,21-0,59 pg I-TEq/g Fett (Minimum-Maximum).

Zwei der 4 Hofsammmelmlchproben zeigen keine Hinweise auf erhöhte Belastungen durch Zitrustrester, obwohl alle 4 Tanksammelmlchproben aus dem März 1998 auffällig waren. Insgesamt ist daher anzunehmen, dass ein erheblicher Teil der Milch in den beprobten Gebieten im Frühjahr 1998 durch Zitrustrester zusätzlich kontaminiert wurde, andererseits nicht alle Höfe davon betroffen waren. Bei den beiden Höfen, die im März 1998 keine auffälligen Gehalte in der Milch aufwiesen, wurden Mischungen von Futtermitteln verabreicht, deren Bestandteile keinen Zitrustrester enthielten.

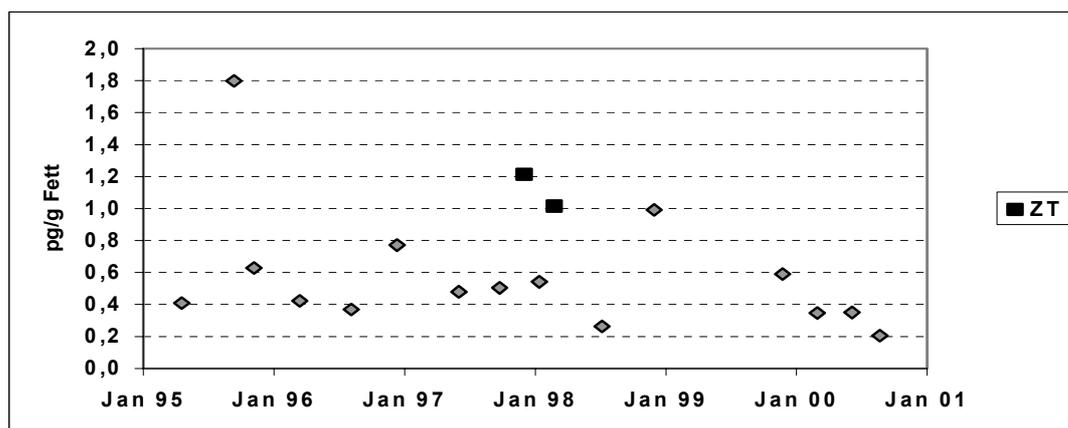
Die Gehalte sinken in der Milch der vier zwischen 1997 und 2000 (3 Jahre) jeweils im März/April (ohne Daten aus 1998 wegen Zitrustresterkontamination und aus 1995 wegen abweichendem Probenahmemonat) beprobten Höfe um durchschnittlich 0,08 pg I-TEq/g Fett und Jahr (Maximum: 0,103, Minimum: 0,055). Es liegen daher bei den hier untersuchten Hof- und Tankwagenmilchproben aus Hessen praktisch gleiche durchschnittliche Rückgänge der Dioxinkonzentrationen vor. Die berechneten Konzentrationsverringierungen für Hof- und Tankwagenmilch eines Gebietes weichen jedoch voneinander deutlich ab.

## Niedersachsen

### Milchhygieneprogramm

Der Konzentrationsverlauf der Dioxine in Hofmilch einer Region in Niedersachsen (Hintergrundbelastung) ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Dioxin-Konzentrationen verringern sich von 0,4-1,8 (1995) auf 0,2-0,4 pg I-TEq/g Fett (2000). 1997/98 waren Belastungen durch Zitrustrester zu beobachten. Insgesamt liegt der Konzentrationsverlauf dieser Hofmilchproben innerhalb des entsprechenden Bereichs für die Tankwagenmilch aus Niedersachsen.

**Abb. 37: Konzentrationsverlauf (I-TEq) in Hofmilch (Milchhygieneprogramm) einer Region aus Niedersachsen (ZT=zusätzliche Belastung durch Zitrustrester)**

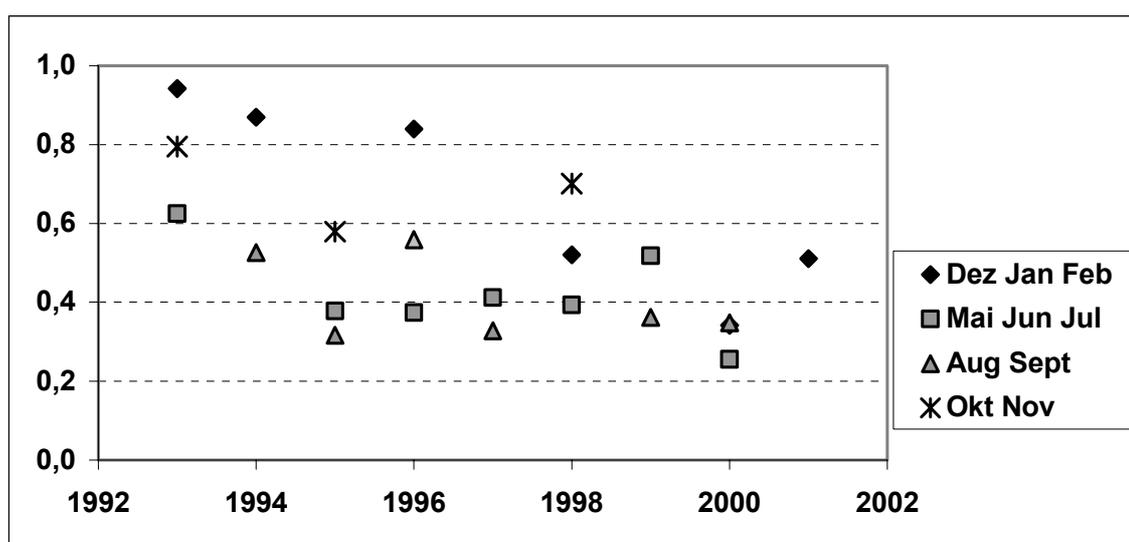


Anhand der vorliegenden Daten ist es möglich, für 3 Zeitabschnitte (Juni, August/September, November/Dezember) Rückgänge der Konzentrationen für Abstände von 3 bis 5 Jahren zu berechnen. Der für die Hofmilch dieser Region charakteristische Rückgang errechnet sich überschlägig als Mittelwert aus den Konzentrationsrückgängen in den 3 Zeitabschnitten und beträgt 0,09 pg I-TEq/g Fett und Jahr. Er stimmt damit gut mit Werten aus anderen Bundesländern überein. Es fällt allerdings auf, dass sich die Rückgänge in den verschiedenen Zeitabschnitten deutlich unterscheiden. Wie bei der Tankwagenmilch aus Niedersachsen bereits festgestellt, ist der Konzentrationsverlauf auch hier nicht gleichmäßig.

### Sonderprogramm Hofmilch

Im Rahmen des Sonderprogramms Hofmilch wurden auf 6 Höfen zwischen 1992 und 2000 110 Proben untersucht. Stellt man aus den Daten zur Beurteilung des Konzentrationsverlaufs die Zeitabschnitte Dezember-Februar, Mai-Juli, August/September und Oktober/November für jedes Jahr zusammen, so stellt man auf 3 Höfen innerhalb von 6 bis 8 Jahren Rückgänge der Belastung fest (0,03, 0,06 und 0,12 pg I-TEq/g Fett und Jahr). Die für die verschiedenen Vergleichszeiten errechneten Abnahmen an den jeweiligen Höfen unterscheiden sich teilweise stark voneinander. Zwischen 1992 und 2000 errechnet sich bei ungleichmäßigem Konzentrationsverlauf ein durchschnittlicher Rückgang um 0,07 pg I-TEq/g Fett und Jahr. In der Abbildung 38 wird dieser am Beispiel des Hofes 1 gezeigt. Für einen Standort, bestehend aus drei benachbarten Höfen, sind die Beobachtungszeiträume auf den einzelnen Höfen zu kurz, um eindeutige Entscheidungen treffen zu können.

**Abb. 38: Konzentrationsverlauf (I-TEq) in Milch (Sonderprogramm) eines Hofes aus Niedersachsen**

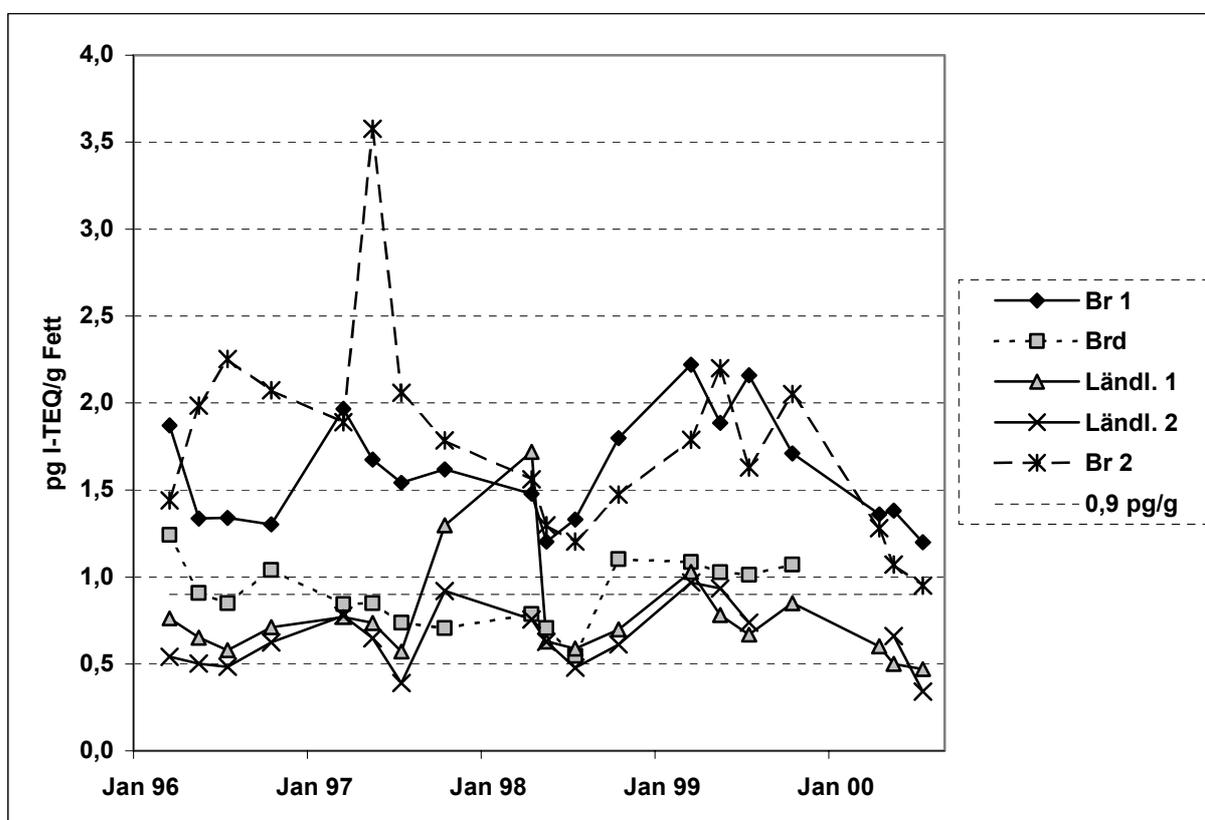


### Nordrhein-Westfalen

In Nordrhein-Westfalen wurden zwischen 1996 und 2000 jeweils im März/April, Mai, Juli und Oktober 90 Sammelmilchproben auf fünf Höfen untersucht. Je zwei Höfe liegen in Ballungsräumen bzw. ländlichen Gebieten. Ein Hof liegt im Ballungsrandgebiet.

Ein Überblick über die Dioxingehalte sämtlicher Proben wird in Abbildung 39 gegeben. Die durchschnittlichen Konzentrationen betragen im Jahr 2000 auf den beiden Höfen in ländlichen Gebieten 0,51 und den beiden Höfen in Ballungsräumen 1,21 pg I-TEQ/g Fett. 1996 lagen die entsprechenden Konzentrationen bei 0,61 bzw. 1,70 pg I-TEQ/g Fett und damit höher. Die Dioxingehalte der Proben aus dem Ballungsrandgebiet liegen erwartungsgemäß zwischen denen der beiden anderen Gebiete, jedoch näher an den Proben aus den ländlichen Gebieten. Der errechnete durchschnittliche Rückgang der Konzentrationen zwischen 1996-99 von 0,03 pg I-TEQ/g Fett und Jahr ist nur als eine Abschätzung anzusehen, die nur die beispielhaft ausgewählten fünf Höfe erfasst.

**Abb. 39: Verlauf der Dioxinkonzentrationen (I-TEQ) in Milch von 5 Höfen in 2 Ballungsräumen (Br), 2 ländlichen Gebieten und in einem Ballungsrand (Brd) aus NRW**



## Zusammenfassung

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse über den Rückgang der Dioxinkonzentrationen in Hofmilch aus fünf Bundesländern zusammengestellt. Die Rückgänge liegen zwischen 0,03 und 0,11 pg I-TEq/g Fett und Jahr (Hintergrundbelastung) und sind damit in einem ähnlichen, allerdings etwas größeren Wertebereich als der für Molkereiprodukte bzw. Tankwagenmilch ermittelte. Auf Grund unterschiedlicher Probenahmebedingungen, der Streuung der Ergebnisse und geringerer Repräsentativität von Hofmilchproben im Vergleich zu Molkereiprodukten sind darüber hinausführende Interpretationen nicht möglich. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass in Proben aus der Umgebung von Emittenten höhere Abnahmen der Dioxinkonzentrationen zu verzeichnen sind als in Proben aus ländlichen Gebieten.

**Tabelle 14: Rückgang der Dioxinkonzentrationen (pg I-TEq/g Fett und Jahr) in Hofmilchproben aus fünf Bundesländern**

Zeit	Differenz	n Höfe	BW	BY	HE	NI	NRW
95-00	5	1				-0,09	
92-00	8	3				-0,07	
97-00	3	4			-0,08		
89/90-99	9/10	4		-0,11			
89/90-99	9/10	19		-0,32*			
96-00	4	5					-0,03
94-99	5	2	-0,11				
96/97-99/00	3	1	-0,05				

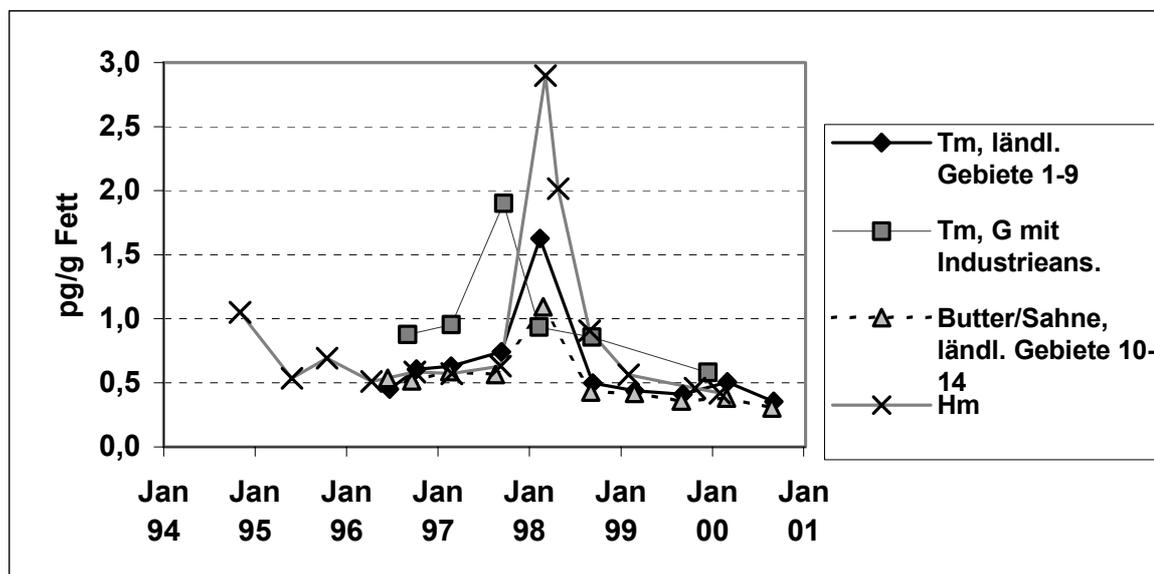
\* Proben aus Gebieten in Emittentennähe

### 6.5.2.4 Gesamtbetrachtung der Ergebnisse über Dioxinkonzentrationen in Milch aus dem ländlichen Raum

In Baden Württemberg sind alle 3 Probenarten (Tankwagen-, Hofmilch, Molkereiprodukte) aus ländlichen Gebieten untersucht worden. Abbildung 40 zeigt, dass die durchschnittlichen Konzentrationen im Zeitverlauf für diese Proben weitgehend parallel und damit fast identisch sind. Im Jahr 2000 liegen die Dioxinkonzentrationen zwischen 0,3 und 0,5 pg I-TEq/g Fett, wobei die höheren Werte - jahreszeitlich bedingt - aus dem 1. Quartal stammen.

In Bayern wurden sowohl Dioxine in Molkereimilch als auch in Hofmilch bestimmt. 1999 wurden in beiden Probenarten gleiche durchschnittliche Dioxinkonzentrationen von 0,4 pg I-TEq/g Fett für ländliche Gebiete ermittelt.

**Abb. 40: Verlauf der durchschnittlichen Dioxinkonzentrationen (I-TEq) in Tankwagen- (Tm), Hofmilch (Hm) und Molkereiprodukten in Baden-Württemberg (ländliche Gebiete (G) und Gebiet mit Industriensiedlung)**



In vier Tankwagenmilchproben aus Hessen (ländliches Gebiet und Ballungsraum) liegen die Dioxinkonzentrationen im April 2000 zwischen 0,36-0,40 pg I-TEq/g Fett. Die aus den gleichen Gebieten zur selben Zeit untersuchten Hofsammlermilchproben weisen Konzentrationen zwischen 0,2 und 0,6 pg I-TEq/g Fett auf.

In Tank- und Hofsammlermilch aus Niedersachsen (ländliche Gebiete) betragen die Dioxinkonzentrationen in den im Jahr 2000 untersuchten Proben 0,2-0,5 bzw. 0,2-0,7 pg I-TEq/g Fett. Auch hier befinden sich die Proben aus dem 1. Quartal im oberen Teil des angegebenen Wertebereichs.

Die durchschnittlichen Konzentrationen in den beiden Hofmilchproben aus ländlichen Gebieten in Nordrhein-Westfalen betragen im Jahr 2000 0,5 pg I-TEq/g Fett.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Hintergrundbelastung in den 1999 oder 2000 zuletzt gemessenen Molkereiprodukten in den zwei Bundesländern, in denen großräumig untersucht wurde, zwischen 0,3 und 0,5 pg I-TEq/g Fett liegt. Die in den anderen drei Bundesländern zu dieser Zeit gemessenen Dioxinkonzentrationen in Tank- und Hofsammlermilchproben lassen den Schluss zu, dass dort die Hintergrundbelastung ähnlich sein müsste. Damit ist die Dioxinbelastung im Vergleich zu den Vorjahren deutlich geringer geworden.

Der Rückgang der Dioxinkonzentrationen in den hier untersuchten Molkereiprodukten liegt bei unterschiedlichen Beobachtungszeiträumen zwischen 0,06 und 0,09 pg I-TEq/g Fett und Jahr bzw. 6-10 % pro Jahr. Für Hof- und Tankwagenmilch sind die entsprechenden Bereiche etwas größer. Dies ist insofern plausibel, als Molkereiprodukte aus Hof- und Tankwagenmilch gebildet werden.

Wegen unterschiedlicher Probenarten, Beobachtungszeiträume und Probenahmekonzepte sind jedoch Vergleiche zwischen den einzelnen Ländern nur eingeschränkt möglich. Insgesamt kann aus den vorgelegten Daten ein Rückgang der Belastung um mehr als 60 % innerhalb des vergangenen Jahrzehnts abgeleitet werden.

### **6.5.3 Proben aus Ballungsräumen, einem Ballungsrand und ländlichen Gebieten mit Emittentennähe**

#### **Baden-Württemberg**

Die TEq-Gehalte in Tankwagenmilch aus einer ländlichen Regionen mit Industrieansiedlung sind mit durchschnittlich 0,82 pg I-TEq/g Fett (Minimum-Maximum: 0,54-1,03, ohne Zitrustrester) um 55 % höher als die entsprechenden Gehalte in den Proben mit Hintergrundbelastungen (0,53; Minimum-Maximum: 0,17-0,92 pg I-TEq/g Fett). Es sieht so aus, als ob sich die Unterschiede 1999 verringert haben (siehe Abbildungen 31 und 40).

Bei den Molkereiprodukten sind die Konzentrationen aus dem dichter besiedelten ländlichen Gebiet (Nr. 14, siehe Abbildung 28) etwas höher.

#### **Bayern**

Die Dioxingehalte der Hofsammlerproben aus ländlichen Gebieten mit Emittentennähe sind 1989/90 (Mittelwert: 3,49 pg I-TEq/g Fett) mehr als doppelt so hoch (Faktor 2,5) wie die aus ländlichen Gebieten (Mittelwert: 1,35 pg I-TEq/g Fett). In der zweiten Hälfte der 90er Jahre verringert sich der Unterschied auf ca. 20 % (Faktor 1,2). Wird zum Vergleich die Hintergrundbelastung der Molkereimilch (siehe Abbildung 36) herangezogen, so beträgt der Unterschied zwischen ländlichem Gebiet ohne und mit Emittentennähe ca. 35 % für die zweite Hälfte der 90er Jahre.

#### **Hessen**

Die Tankwagen-Proben aus dem Ballungsgebiet liegen mit ihren Dioxingehalten um 20 % über denen aus dem emissionsfernen Gebiet. Bei Hofsammlerproben ist der entsprechende Unterschied mit 69 % erheblich größer (siehe Abbildung 32).

### **Nordrhein-Westfalen**

Die Milch der beiden ausgewählten Höfe aus den Ballungsräumen ist deutlich höher belastet als die aus ländlichen Gebieten (Faktor 2,5). Die Dioxingehalte der Proben aus dem Ballungsrandgebiet liegen erwartungsgemäß zwischen denen der beiden anderen Gebiete, jedoch näher an den Proben aus den ländlichen Gebieten. Die Unterschiede der Belastungen sind im Jahr 2000 am geringsten (siehe Abbildung 39).

### **Zusammenfassung:**

Proben aus Ballungsräumen, einem Ballungsrand und ländlichen Gebieten in Emittentennähe sind vergleichsweise höher mit Dioxinen belastet als Proben mit Hintergrundbelastung. Dies betrifft auf Grund der gezielten Probenahme in Hinblick auf die Nähe zu den Dioxin-Quellen insbesondere Hofsammelmilch. Die für die einzelnen Länder quantifizierten Unterschiede zwischen den Proben sind beispielhaft, jedoch nicht repräsentativ.

Die Unterschiede der Konzentrationen in Proben aus belasteten und ländlichen Gebieten verringerten sich offensichtlich in den letzten Jahren.

Auf Unterschiede in der Kongenerenverteilung bei diesen Proben wird im Abschnitt 6.5.4 eingegangen.

### **6.5.4 Kongenerenverteilung**

Die Auswertungen beschränken sich auf die für die TE<sub>q</sub> wichtigen Kongenere mit TEF  $\geq 0,1$  (ausgenommen 2,3,7,8-TCDF), zumal Kongenere mit TEF  $< 0,1$  und 2,3,7,8-TCDF häufig in sehr geringen Konzentrationen vorliegen und damit nicht sicher bestimmbar sind. Es sind bei der Durchsicht der Daten auch keine Proben gefunden worden, die nur auf Grund von Gehalten an Kongeneren mit TEF  $< 0,1$  und an 2,3,7,8-TCDF auffällig sind.

Die PCDD-Konzentrationen steigen in allen Proben mit zunehmendem Chlorierungsgrad, während bei den PCDF 2,3,4,7,8-PeCDF und HxCDFs dominieren. Unterteilt nach verschiedenen Belastungsarten (Hintergrund, Zitrustrester, Ballungsraum einschließlich ländlichem Gebiet in Emittentennähe) wird in der Tabelle 15 die Verteilung einzelner Kongenere in Form ihres jeweiligen Anteil an den TE<sub>q</sub> angegeben.

Die Anteile einzelner Kongenere an den TE<sub>q</sub> in Proben mit Hintergrundbelastungen ändern sich zwischen den Jahren oder innerhalb der Jahre nicht erkennbar. Es ist daher von einem weitgehend konstanten Muster auszugehen. Zu den I-TE<sub>q</sub> liefern 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,7,8-TCDD, HxCDFs und HxCDDs (in abnehmender Reihenfolge) Anteile von oder

über 10 %. Da sich bei den WHO-TEq aufgrund des höheren Faktors für 1,2,3,7,8-PeCDD dessen Anteil gegenüber dem bei den I-TEq deutlich erhöht, verringern sich die Anteile der anderen Kongenere (bei gleichbleibender Reihenfolge). Die Anteile der HxCDDs sinken dabei auf etwas unter 10 %. 2,3,4,7,8-PeCDF und 1,2,3,7,8-PeCDD tragen zusammen an den I-TEq mit ca. 61 % und an den WHO-TEq mit ca. 67 % bei.

Bei Proben aus Ballungsräumen, Ballungsrandgebieten, Gebieten mit Industrie und belasteten Gebieten verändert sich das Kongenerenmuster geringfügig. Insgesamt lässt sich für diese Proben im Vergleich mit denen aus ländlichen Gebieten eine Vergrößerung der Anteile der PCDFs, HxCDFs und des 2,3,4,7,8-PeCDF auf Kosten der Anteile der PCDDs, HxCDDs und des 1,2,3,7,8-PeCDD erkennen.

**Tabelle 15: Anteile (%) der Dioxinkongenere an den I-TEq und PCDD/F-WHO-TEq in Milchprodukten aus ländlichen Gebieten (Hintergrundbelastung), aus Ballungsräumen (einschließlich ländlicher Gebiete in Emittentennähe) und mit zusätzlichen Belastungen durch Zitrustrester**

	TCDD	PeCDD	HxCDD	23478-PeCDF	HxCDF	übrige	PCDD	PCDF
<b>I-TEq</b>								
ländl. Gebiete	13	16	10	45	12	4	41	59
Ballungsräume	13	14	9	48	13	3	36	64
Zitrustrester	33	17	6	31	11	2	56	44
<b>PCDD/F-WHO-TEq</b>								
ländl. Gebiete	11	28	9	39	10	3	49	51
Ballungsräume	11	25	7	42	12	3	44	56
Zitrustrester	28	29	5	27	9	2	62	38

### 6.5.5 Verhältnis WHO/I-TEq

Die PCDD/F-WHO-TEq (ohne PCB) im Milchfett sind – weitgehend unabhängig von Jahr, Probenart und Bundesland - um 14-18 % höher als die I-TEq

Die im Zusammenhang mit Zitrustrester gemessenen Proben fallen trotz unterschiedlicher Verteilung der Kongenere nicht durch ein anderes Verhältnis der beiden TEq zueinander auf.

### 6.5.6 Saisonale Veränderungen der Dioxinkonzentrationen innerhalb eines Jahres

Für Aussagen zum jahreszeitlichen Trend werden die Ergebnisse aus dem Zeitraum Juli 97 bis Ende 1998 wegen der besonderen Belastung durch Zitrustrester nicht berücksichtigt.

Baden-Württemberg: Fasst man die Ergebnisse für Tankwagensammelmilch und Butter/Sahne zusammen, so errechnen sich aus den Datensätzen am Ende des Winters (Februar/März) um 4-9 % höhere Dioxinkonzentrationen als im Herbst (September/Oktober) und um 18 % höhere als im Sommer (August).

Bayern: Für den jahreszeitlichen Vergleich der Dioxinkonzentrationen eignen sich besonders Ergebnisse über Molkereimilch (Mm) bzw. gepoolte Molkereimilch (Mm-P) aus den Jahren 1996 und 1999. Die Auswertungen ergeben, dass die Dioxinkonzentrationen im Frühjahr (April) um 15 % höher sind als im Herbst (November) und im Frühjahr (März) und Sommer (Juli) nahezu gleich sind (im Sommer 5 % höher).

Niedersachsen: Aussagen zum saisonalen Trend lassen sich aus den im Rahmen des Sonderprogramms erhobenen Daten ableiten. Die Dioxingehalte in Hofmilch steigen in den Jahren 1993-2000 durchschnittlich von den Monaten Mai/Juni/Juli bis August/September um 20 % (4 Höfe), bis Oktober/November um 48 % (4 Höfe) und bis Dezember/Januar/Februar um über 60 % (2 Höfe) an. Da es sich hierbei um wenige Höfe eines eng umgrenzten Gebietes handelt, sind die errechneten Daten nicht als repräsentativ anzusehen. Die Abbildung 38 zeigt die auffälligen saisonalen Schwankungen am Beispiel des Hofes 1. Auch bei der Tankwagenmilch liegt offensichtlich derselbe saisonale Trend vor (Abbildung 33).

Nordrhein-Westfalen: Anhand der wenigen Standorte für Hofammelmilch sind Vergleiche der Dioxinkonzentrationen innerhalb eines Jahres nicht sinnvoll, zumal zwei Standorte Ballungsräumen zuzuordnen sind und Kontaminationen durch Zitrustrester vorliegen. Andererseits wird aus der Abbildung 39 ersichtlich, dass - ähnlich wie in Baden-Württemberg und Niedersachsen - die Konzentrationen im Sommer am niedrigsten sind und im Frühjahr und Herbst deutlich höher. Dies steht im Einklang mit einer umfangreichen Untersuchungsreihe über Molkereimilch aus dem Jahr 1990, 1994 und 1998 in Nordrhein-Westfalen.

#### **Zusammenfassung**

Die Dioxinkonzentrationen variieren innerhalb eines Jahres um ca. 20 %. Dieses Ergebnis unterstreicht eindringlich, als Voraussetzung für Trendaussagen nur Proben zu verwenden, die den gleichen Zeitraum umfassen.

In Baden-Württemberg, Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen wird ein übereinstimmender saisonaler Konzentrationsverlauf gefunden. Er zeigt am Ende des Winters die höchsten Konzentrationen, die anschliessend während des Weidegangs (Frühjahr und Sommer) deutlich abnehmen und zum Herbst wieder ansteigen. Demgegenüber wurde in Bayern ein anderer Verlauf der Konzentrationen gefunden, da die höchsten Gehalte im Sommer auftraten. Ob die zwei unterschiedlichen innerjährlichen Konzentrationsverläufe überwiegend fütterungsbedingt sind und inwieweit das Entkalben oder andere Einflüsse zu berücksichtigen sind, kann derzeit nicht geklärt werden.

### 6.5.7 Überschreitungen des Zielwertes der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine

Die Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine hat in ihrem 2. Bericht 1993 für Dioxinkonzentrationen in Milch eine anzustrebende Zielgröße (0,9 pg I-TEq/g Fett) vorgeschlagen, die durch Senkung der Dioxin-Einträge in die Umwelt langfristig erreicht bzw. unterschritten werden sollte. Dieser Wert wurde aus Verzehrserhebungen in Verbindung mit dem damals festgelegten Vorsorgewert für die tägliche Aufnahme an Dioxinen von 1 pg I-TEq/kg KG und Tag abgeleitet.

Bei Molkereiprodukten aus Baden-Württemberg wird der Zielwert der B/L-AG seit 1996 von allen Proben unterschritten. Ausgenommen ist jedoch die Zeit der Kontamination durch Zitrustrester in den Jahren 1997/98 (Abb. 28). 1992 liegen in 67 % der Molkereimilchproben aus Bayern die Dioxinkonzentrationen unterhalb des Zielwertes. Danach halten alle Proben - ausgenommen einige wenige Proben mit Belastungen durch Zitrustrester und eine andere Probe - die Anforderungen des Zielwertes ein.

Nachstehend ist der Anteil (%) der in Nordrhein-Westfalen flächendeckend beprobten Molkereien aufgeführt, die den Zielwert unterschritten. Die Zielwertüberschreitungen steigen deutlich an. Wenn man die für das Jahr 1998 durch Zitrustrester zusätzlich belasteten Proben ausschließt, dürften in diesem Jahr fast 90 % der Proben unterhalb des Zielwertes liegen.

**Tabelle 16: Anteile (%) der Molkereien in NRW, deren Molkereiprodukte den von der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE vorgeschlagenen Zielwert (0,9 pg I-TEq/g Fett) unterschreiten**

Jahr	Anzahl Molkereien	% < Zielwert
1990	43	5
1994	30	31
1998	29	76*

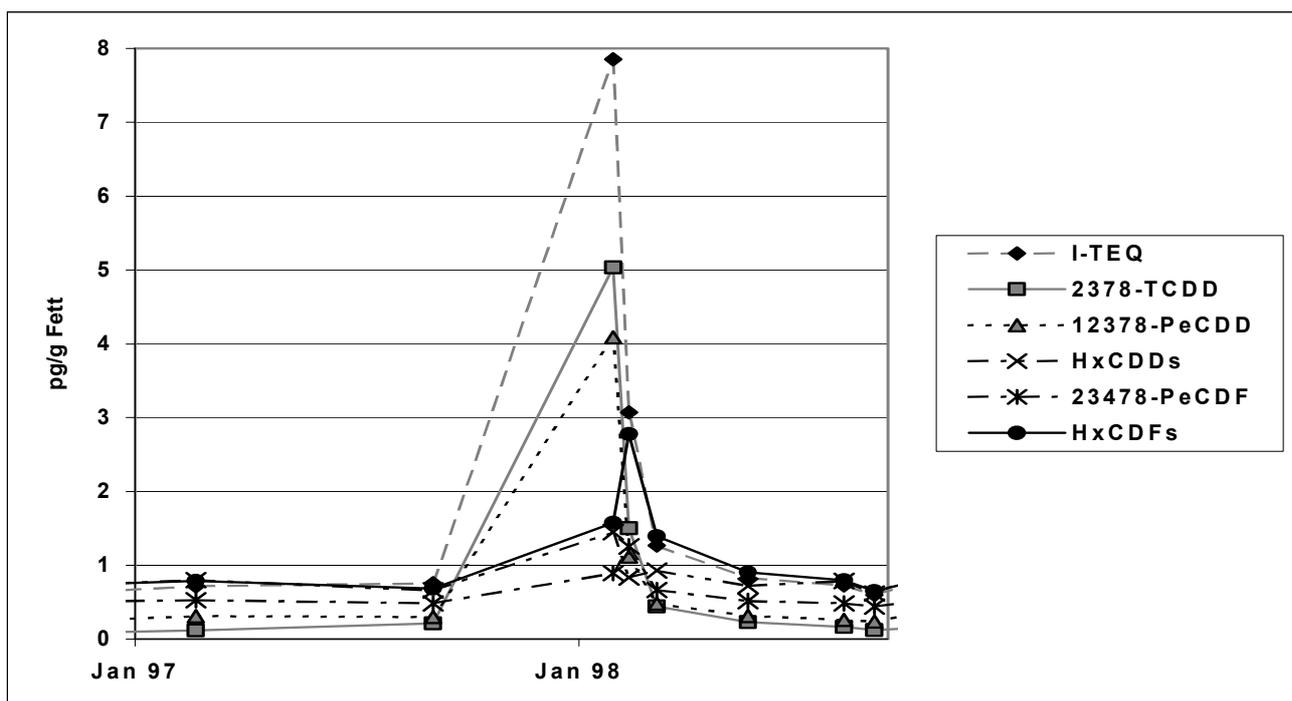
\* enthalten durch Zitrustrester zusätzlich belastete Proben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass aufgrund des allgemeinen Rückgangs der Dioxinbelastungen Überschreitungen des Zielwertes in Molkereimilchproben in den letzten Jahren nur noch in Einzelfällen vorgekommen sind. Allerdings gab es 1997/98 auf Grund der Kontamination durch belasteten Zitrustrester vorübergehend höhere Überschreitungsraten (siehe Abbildungen 1 und 29), die Anfang der neunziger Jahre bis zu 95 % betrug. Für Tankwagen- und Hofmilch lassen sich gleichlautende Aussagen ableiten.

### 6.5.8 Zitrustrester

In Baden-Württemberg fiel 1997 auf, dass sich der seit Anfang der 90er Jahre beobachtete Trend des allmählichen Rückgangs der Dioxingehalte bei Milchproben umkehrte: Die bis August erhobenen Proben wiesen Dioxingehalte von im Mittel 0,62 pg I-TEQ/g Fett auf, während die ab September erhobenen Proben im Mittel 0,89 pg I-TEQ/g Fett aufwiesen. Dabei wurde diese Erhöhung stets durch dasselbe Kongenerenmuster verursacht. Der steigende Trend setzte sich in den Proben, die Anfang 1998 erhoben wurden, weiter fort und verstärkte sich in einer Einzelprobe (Tankwagenmilch) bis hin zur Überschreitung des vorgeschlagenen Richtwertes für die Verkehrsfähigkeit von Milch. Neben 2,3,7,8-TCDD und 1,2,3,7,8-PeCDD waren in diesen Proben auch HxCDFs, 2,3,4,7,8-PeCDF und HxCDDs angestiegen (in abnehmender Reihenfolge). In Abbildung 41 ist der Verlauf der Konzentrationen dieser Kongenere in der Milch dieser besonders auffälligen Tankwagentour (ländliches Gebiet Nr. 4, siehe auch Abbildung 31) dargestellt.

**Abb. 41: Anstieg der Dioxinkonzentrationen in Tankwagenmilch eines ländlichen Gebietes in Baden-Württemberg durch kontaminierten Zitrustrester**



Die Ursachenermittlung war schwierig, da Dioxine stets nur als Verunreinigungen oder Nebenprodukte auftreten und viele verschiedene Produkte bzw. Prozesse zu überprüfen waren. Zudem wurde klar, dass es sich nicht um ein lokales Problem handelte, sondern dass eine Quelle mit überregionaler Bedeutung gesucht werden musste: Zwei Ende Januar 1998 erhobene Butterproben aus Schleswig-Holstein wiesen mit 1,41 bzw. 1,37 pg I-TEq/g Fett ähnlich hohe Gehalte auf wie gleichzeitig erhobene Butterproben, die in Baden-Württemberg produziert wurden (siehe Abbildung 28). Auch Handelsmilchproben anderer Bundesländer, die im Rahmen der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg erhoben wurden, zeigten dieselbe Tendenz (steigende Dioxingehalte, verursacht durch dasselbe Dioxinmuster). Ebenso sind in allen fünf am Dioxin-Referenzmessprogramm beteiligten Ländern, in denen Milch untersucht wurde, deutliche Anstiege der Dioxinkonzentrationen in dieser Zeit festgestellt worden (siehe Abbildungen 28, 29, 31, 32, 33, 35, 37, 39, 40 des Abschnitts 6.5.2).

Alarmierende Dioxinbefunde im Februar 1998 in der Tankwagenmilchtour aus dem ländlichen Gebiet Nr. 4 und in dazugehörigen Hofmilchproben waren der Schlüssel zur Aufklärung der Ursache. Diese Region in der Oberrheinebene war seit 1994 Bestandteil regelmäßiger Untersuchungen, weil auf der gegenüber liegenden Rheinseite im Elsass chemische Industrie angesiedelt worden war, von der Dioxinmissionen befürchtet wurden. Die Untersuchungen von pflanzlichen Lebensmitteln und Milch hatten jedoch keine Zunahme der Dioxingehalte aufgezeigt. Daher war „Alarmstufe rot“, als die im Februar 1998 erhobene Tankwagenmilch aus dieser Region 7,86 pg I-TEq/g Fett aufwies (ländliches Gebiet 4, Abbildung 41 und 31). Das war ein etwa 10fach höherer Gehalt, als noch Anfang September 1997 in dieser Sammelmilch anzutreffen war. Sofort wurden alle größeren Milch-liefernden Höfe dieser Tour überprüft. Dabei wurde ein Betrieb mit 4,83 pg I-TEq/g Fett angetroffen, der in der Vergangenheit ebenfalls stets unauffällige Dioxingehalte hatte (Hof 1, ländliches Gebiet 4, Abbildung 35). Da im Betrieb keine Veränderung der Produktionsbedingungen zu erkennen war, wurden alle möglichen Ursachen überprüft: Einsatz von Desinfektionsmitteln, Reinigungsmitteln, Pestiziden, Tierarzneimitteln, Baustoffen und Futtermitteln. Anhand verschiedener Proben konnte dann im März 1998 die Ursache von der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Freiburg aufgeklärt werden: Aus Brasilien importierte Zitrustrester, die in Milchleistungsfutter bis zu 25 % enthalten sind, waren hoch mit Dioxinen kontaminiert.

Umfangreiche zusätzliche Ermittlungen sicherten die Ursachenermittlung ab: Bei 10 verschiedenen sofort untersuchten Betrieben konnte eine eindeutige Korrelation zwischen Verfütterung von Zitrustrestern und Dioxingehalten in der Milch festgestellt werden. Ein weiteres wichtiges Glied in der Beweiskette, die richtige Ursache gefunden zu haben, war

die Abnahme der Dioxingehalte nach Absetzen des belasteten Futtermittels in den beiden Betrieben, in denen die höchsten Dioxingehalte gefunden worden waren. Die Spitzenbelastungen gingen binnen weniger Wochen zurück. Etwa ein Jahr später waren die Dioxingehalte auch bei allen anderen Proben, die durch Zitrustrester kontaminiert wurden, wieder im Bereich der früher üblichen Hintergrundbelastung (siehe Abbildungen 28,31,35, 40 und 41). In den anderen Bundesländern war ein ähnlicher Verlauf der Kontamination zu beobachten (siehe Abbildungen 29, 32, 33, 37 und 39 des Abschnitts 6.5.2).

Die wirtschaftliche Bedeutung war erheblich: Der Weltmarkt der Zitrustrester-Produktion macht ca. 1,5 Millionen Jahrestonnen mit einem Wert von ca. 100 bis 150 Millionen US-\$ aus. Etwa 60 % dieser Produktion stammt aus Brasilien, wobei die Produktionszeit dort etwa von September bis Februar geht. Danach folgen vor allem US-amerikanische Produkte. In 12 Mitgliedsstaaten der Europäischen Union wurden im März 1998 noch 92 000 t Zitrustrester brasilianischen Ursprungs angetroffen, die vom Markt genommen und entsorgt werden mussten.

Der Ständige Futtermittelausschuss der EU setzte am 24.07.1998 eine vorläufige Höchstmenge von 500 pg I-TEq/kg für Zitrustrester fest, die von allen Mitgliedsstaaten sofort in nationales Recht zu übernehmen war.

Im Januar 1999 fand eine Mission einer Delegation der EU nach Brasilien statt, um den Stand der Ursachenermittlung zu erfahren und um zu überprüfen, welche Maßnahmen Brasilien ergriffen hatte, um eine Wiederholung zu vermeiden. Dabei stellte sich heraus, dass kontaminierter Kalk zur Dioxinbelastung der Zitrustrester geführt hatte: Kalk wird zur Neutralisation der Schalen nach Abpressen der Säfte eingesetzt. In Brasilien gibt es zwei Arten von Kalk:

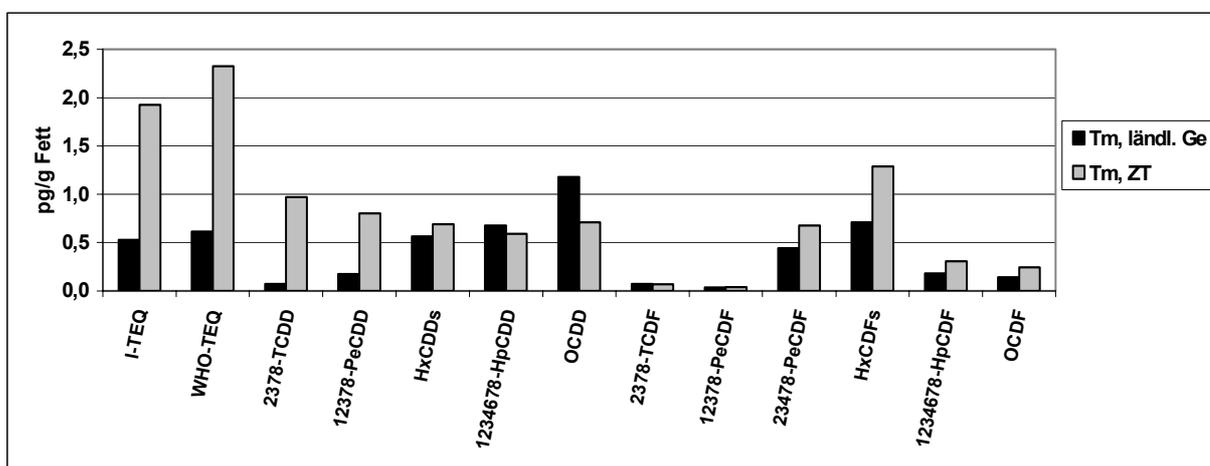
- Kalk, der aus Kalklagern abgebaut und danach gebrannt wird, und
- Kalk, der aus Prozessen der chemischen Industrie stammt.

Im vorliegenden Fall war Kalk aus einem chemischen Produktionsprozess in die Zitrustrester-Industrie verkauft worden. Der Kalk, der die Kontamination der Zitrustrester verursacht hatte, enthielt bis zu 2500 pg I-TEq/g an Dioxinen.

Brasilien setzte dieselbe Dioxin-Toleranz für Zitrustrester fest, die auch von der EU bestimmt worden war, und bestimmte darüber hinausgehend, dass dieser Grenzwert auch für Kalk gilt, der seitens der Zitrustrester-Industrie verarbeitet werden darf. Zusätzlich wurden sehr umfangreiche Kontrollmaßnahmen auf allen Stufen der Produktion, der Lagerung und des Transports für die Kalk-liefernde Industrie und die Zitrustrester-Produktion festgesetzt. 1999

wurden zwei EU-Missionen nach Brasilien durchgeführt, deren Ziel es war, die Wirksamkeit der ergriffenen Maßnahmen zu überprüfen.

Die Auswirkungen der Kontamination der Milch durch Zitrustrester werden anhand der 10 am stärksten durch Zitrustrester zusätzlichen belasteten Tankwagenmilchproben in Baden-Württemberg erläutert: Die durchschnittlichen I-TEQ-Gehalte sind in diesen Proben erheblich höher als die in den Proben mit Hintergrundbelastung (Unterschied: Faktor 3,7). 2,3,7,8-TCDD und 1,2,3,7,8-PeCDD fallen bei den Kongeneren mit fast 13- bzw. 5-fach höheren mittleren Gehalten auf, während sich die Gehalte von HxCDFs, 2,3,4,7,8-PeCDF und HxCDDs um 82, 53 bzw. 22 % erhöhen (Abbildung 42). Bei geringerer Belastung durch Zitrustrester sind die Erhöhungen für die letzten 3 Kongenere kaum oder nicht zu erkennen.



**Abb. 42: Mittlere Dioxinkonzentrationen in Tankwagenmilch (Tm) aus ländlichen Gebieten (Ge, 1996-2000) und mit deutlich zusätzlichen Belastungen durch Zitrustrester (ZT, 1997/98)**

Die Veränderungen der Kongenerenkonzentrationen in den durch Zitrustrester kontaminierten Milchproben haben Auswirkungen auf die Anteile einzelner Kongenere an den TEQ: In diesen Proben steigen die Anteile (%) von 2,3,7,8-TCDD - und damit die Summe der PCDD auf Kosten der Summe der PCDF - an den TEQ erheblich im Vergleich mit Proben mit Hintergrundbelastung, während sich alle anderen Anteile an den übrigen Kongeneren - mit Ausnahme des 1,2,3,7,8-PeCDD - verringern (siehe Tabelle 15).

Um das Ausmaß der zusätzlichen Kontamination durch Zitrustrester abschätzen zu können, sind in Tabelle 17 in dem für die Kontamination bekannten Zeitraum (1997/98) für jedes Bundesland die Anzahl aller untersuchten Proben neben der Anzahl der durch Zitrustrester belasteten Proben aufgeführt. Daraus kann insgesamt geschlossen werden, dass ein hoher Anteil der Proben 1997-98 durch Zitrustrester kontaminiert wurde. In Bayern war das Ausmaß vermutlich am geringsten. In Hessen und Niedersachsen sind wegen der Beschränkung der

Untersuchungen auf Tank- und Hofsammelmilch keine die Flächendeckung betreffende Aussagen möglich. Auf Grund der Anlandung des brasilianischen Zitrustrester in Rotterdam ist als bedeutender Weg für den weiteren Transport die verkehrsgünstige "Rheinschiene" nach Süden anzusehen. Insofern erscheint der hohe Anteil an durch Zitrustrester kontaminierten Proben aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen plausibel.

**Tabelle 17: Anzahl der durch Zitrustrester (ZT) zusätzlich kontaminierten Milchproben im Vergleich zu allen in dieser Zeit untersuchten Proben**

Land	Molkereiprodukte		Tankwagenmilch		Hofmilch	
	Alle	ZT	alle	ZT	alle	ZT
BW	4	4	8	8	3	2
BY	18	3			26	0
HE			4	4	4	2
NI			4	4	6	2
NRW	29	17			5	2

Die Dioxin-Konzentrationen in allen durch Zitrustrester kontaminierten und im Rahmen des Referenzmessprogramms gemessenen Proben sind durchschnittlich um den Faktor 2,5 höher als die Hintergrundbelastung. Die tägliche Dioxin-Aufnahme des Menschen über die gesamte Nahrung würde sich dadurch - wegen des hohen Anteils an Milchfett in den Nahrungsfetten - um ca. 50 % erhöhen. Andere durch Zitrustrester ebenfalls kontaminierte Lebensmittel (Fleisch) bleiben dabei unberücksichtigt. Es ist daher nicht auszuschließen, dass in Ländern mit verbreiteter Verfütterung von Zitrustrester bei der Lebensmittelgewinnung ein Einfluss auf die interne Dioxin-Belastung in der Bevölkerung resultieren könnte, wenn man die Dauer dieser zusätzlichen Belastung auf ca. ein halbes Jahr schätzt. Die Ergebnisse über Dioxinkonzentrationen in Humanproben aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen lassen eine derartige Interpretation als möglich erscheinen. Weitere Diskussionspunkte zu diesem Thema werden im Abschnitt 6.6.6 ausführlich behandelt.

## **6.6 Humandaten**

### **6.6.1 Vorbemerkungen**

Untersuchungen zu Dioxinen in Frauenmilch wurden hauptsächlich von den Bundesländern Baden-Württemberg, Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen, in geringerem Umfang u. a. von Bayern, Schleswig-Holstein sowie vom BgVV durchgeführt. Die überwiegende Mehrzahl der Proben wurde auf Wunsch der Mütter analysiert. Die Probenahme bzw. -selektion erfolgte nicht nach definierten Kriterien, sondern war rein zufällig. Die Zielstellung des Dioxin-Referenzmessprogramms, Proben von repräsentativen und identischen Standorten wiederholt zu untersuchen, ist auf Frauenmilchuntersuchungen auf Grund der Spezifik der Probenahme nicht übertragbar.

Aus dem vorhandenen, umfangreichen Datenmaterial lassen sich zuverlässige Trendergebnisse über die Hintergrundbelastung der Frauenmilch mit Dioxinen ableiten. Daher wurde beschlossen, dass ergänzend zu den gezielten Untersuchungen in den Umwelt- und Lebensmittelbereichen auch die Frauenmilchuntersuchungen in den Bericht des Dioxin-Referenzmessprogramms aufgenommen werden sollen. Dies soll einen Vergleich der zeitlichen Trends über die verschiedenen Umweltmedien hinweg bis zum Endglied der Nahrungskette, dem Menschen, ermöglichen und somit die Gesamtsituation möglichst umfassend darstellen. Gleichzeitig kann anhand des Zeitverlaufes der Dioxin-Belastung der Frauenmilch, die als Bioindikator für die „interne“ Belastung des Menschen angesehen werden kann, überprüft werden, inwieweit technische und regulatorische Maßnahmen zur Minimierung der Dioxin-Emissionen und der Exposition des Menschen Erfolge zeigen.

Neben den Frauenmilchuntersuchungen führt Baden-Württemberg im Rahmen des Projektes „Beobachtungsgesundheitsämter“ Querschnittsuntersuchungen unter anderem auf Dioxine im Blut von 9 – 11-jährigen Schulkindern durch. Diese Untersuchungen weisen ein definiertes Untersuchungsdesign auf und finden an 4 ausgewählten Standorten in 1 – 2-jährigen Abständen statt. Dabei haben die Probanden bestimmten Auswahlkriterien zu genügen.

Die so ermittelten Daten zeichnen ein repräsentatives Bild zur internen Belastung von Schulkindern mit Dioxinen sowie deren Trends und entsprechen den Anforderungen, die vom Dioxin-Referenzmessprogramm definiert wurden. Das Land Baden-Württemberg hat die Auswertung und Zusammenstellung dieser Daten selbst übernommen.

### 6.6.2 Datenerfassung in der Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank

Die Daten zu Dioxinen in Frauenmilch und zu Dioxinen im Blut wurden von den Ländern an die Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank des Bundes und der Länder übergeben, die seit 1991 beim BgVV aufgebaut und stufenweise weiterentwickelt wird. Eingang in diese Datenbank finden die bundesweiten Untersuchungen zu persistenten und lipophilen Rückständen in Frauenmilch (Organochlorpestizide, PCB, Dioxine, synthetische Moschusduftstoffe) und zu Dioxinen in weiteren Humanproben. Etwa 10 % der gespeicherten Datensätze betreffen Untersuchungen zu Dioxinen. Über diesen Teil des Datenbestandes soll hier berichtet werden.

Im ersten Aufbauabschnitt, das betrifft die Daten von 1991-94, wurden von den Ländern dem BgVV im wesentlichen Analysenergebnisse der 17 in Frauenmilchproben untersuchten 2,3,7,8-substituierten Kongenere als Einzeldaten übermittelt (Ausnahme Baden-Württemberg 1992), die in die Frauenmilchdatenbank aufgenommen wurden.

Weitergehende Informationen über die Mutter bzw. den Probenhintergrund liegen für diesen Zeitraum nur für einen kleinen Teil der Proben vor.

Für den anschließenden Zeitraum 1995 bis 1999 haben die Länder ergänzend zu den Analysedaten Angaben zum Alter, zur Anzahl der Stillperioden und zur Herkunft der Mutter (alte oder neue Bundesländer, ausländische Herkunft) geliefert, da diese Faktoren die Dioxin-Belastung der Mutter beeinflussen können.

Die Vernetzung der Frauenmilchdatenbank beim BgVV mit der Dioxin-Datenbank beim UBA sowie eine umfassendere Dokumentation der zahlreichen Expositionsfaktoren wird in der dritten Ausbaustufe realisiert. Hierzu wurde gemeinsam mit den Ländern ein Erfassungsbogen für Rückstände in Frauenmilch und Dioxine in weiteren Humanmatrices entwickelt, der zur einheitlichen Dokumentation von relevanten Einflussparametern, Methodenbeschreibung und Analysedaten dient. Dieser Erfassungsbogen wurde soweit möglich und notwendig, mit den Anforderungen der Dioxin-Datenbank harmonisiert. Die technische Realisierung erfolgte in einem mit der Dioxin-Datenbank gemeinsamen dv-technischen System. Damit sind die inhaltlichen und die technischen Voraussetzungen für eine gemeinsame, medienübergreifende Auswertung von Dioxin-Daten im Umwelt-, Lebensmittel- und Humanbereich geschaffen.

In der Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank im BgVV werden relevante personenbezogene Daten gespeichert. Das BgVV ist verantwortlich für die Einhaltung der Bestimmungen des Bundesdatenschutzgesetzes. Über die vorgesehenen Regelungen zur Gewährleistung des Datenschutzes (Verschlüsselungen, Anonymisierungen, Zugriffsrechte) hat

das BgVV dem Bundesbeauftragten für den Datenschutz berichtet. Nach Prüfung der Unterlagen stellte dieser zusammenfassend fest, dass das Verfahren und die vorgesehene Datenverarbeitung datenschutzrechtlich nicht zu beanstanden sind.

### **6.6.3 Datenbestand der Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank zu Dioxin-Untersuchungen**

Mit Stand vom 31.1.2000 waren der Datenbank die Ergebnisse von 920 Dioxin-Analysen, in die 3057 Proben eingeflossen sind, mitgeteilt worden. Die Daten schlüsseln sich wie folgt auf:

Frauenmilch:	1037 Proben mit 888 Analysen
Blut:	2020 Proben mit 32 Analysen

Die Länder Niedersachsen, Baden-Württemberg, Bayern und Schleswig-Holstein stellten die Messwerte der 17 2,3,7,8-substituierten Dioxin- und Furankongenere für jede analysierte Frauenmilchprobe zur Verfügung (Ausnahme BW 1992). Messwerte aus Nordrhein-Westfalen für die Jahre 1991-94 liegen als aggregierte Daten (Mittelwert, Median, Minimum, Maximum für die Kongenere), für die Jahre 1995-98 auch als Einzelangaben vor.

Die Übermittlung der Daten aus den Ländern erfolgte in den für die erste bzw. zweite Ausbaustufe beschriebenen Strukturen. Eine nachträgliche Erhebung und Übermittlung der ergänzenden und im Erfassungsbogen abgefragten Parameter für die seit 1991 durchgeführten Untersuchungen zu Dioxinen in Humanproben war weder aus datenschutzrechtlichen Gründen möglich, noch von den Ländern leistbar. Aussagen hinsichtlich der analytischen Methodik sowie standort- oder expositionsbezogene Auswertungen, wie für die Umweltmedien durchgeführt, sind daher für die Daten aus den Ländern in der Regel nicht möglich. Die Daten des BgVV wurden bereits auf der Basis des Erfassungsbogens dokumentiert.

Eine Zusammenstellung der übermittelten und gespeicherten Daten ist der Tab. 18 zu entnehmen.

**Tabelle 18 Datenbestand der Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank (Stand: 31.1.2000)**

Bundesland	Jahr	Matrix (FM=Frauenmilch; B=Blut)	Anzahl gesammelter Proben	Anzahl analysierter Proben	Poolproben	Messwerte für jede Analyse	aggregierte Messwerte	Daten der 17 Kongenere	i-TEq	Alter der untersuchten Person	Anzahl Stillperioden	Herkunft	weitere Personenangaben	Bemerkungen
NI	1991	FM	77	77		X		X	X	X	X	X	X	Personenangaben teilweise
	1992	FM	109	109		X		X	X	X	X	X	X	Personenangaben teilweise
	1993	FM	45	45		X		X	X	X	X	X	X	Personenangaben teilweise
	1994	FM	34	34		X		X	X	X	X	X	X	Personenangaben teilweise
	1995	FM	83	83		X		X	X	X	X	X	X	Personenangaben teilweise
	1996	FM	18	18		X		X	X	X	X	X	X	
	1997	FM	15	15		X		X	X	X	X	X	X	
	1998	FM	25	25		X		X	X	X	X	X	X	
NRW	1991	FM	111	111			X	X	X					
	1992	FM	56	56			X	X	X					
	1993	FM	78	78			X	X	X					
	1994	FM	50	50			X	X	X					
	1995	FM	38	38		X		X	X	X	X	X		
	1996	FM	22	22		X		X	X	X	X	X		
	1997	FM	11	11		X		X	X	X	X	X		
	1998	FM	15	15		X		X	X	X	X	X		
BW	1992	FM	6	6		X			X					
	1993	FM	5	5		X		X	X					
	1994	FM	6	6		X		X	X					
	1995	FM	14	14		X		X	X					
	1996	FM	41	9	X	X		X	X					Personenangaben auf Grund von Pool-
	1997	FM	82	11	X	X		X	X					Proben nicht möglich
	1998	FM	23	6	X	X		X	X					dito
SH	1991	FM	3	3		X		X	X	X	X	X		
	1992	FM	4	4		X		X	X	X	X	X		
	1993	FM	3	3		X		X	X	X	X	X		
BY	1992	FM	2	2		X		X	X					
	1997	FM	18	3	X	X		X	X	X	X		X	
	1998	FM	6	1	X	X		X	X	X	X		X	
	1999	FM	2	2		X		X	X					
BE (BgVV)	1993	FM	10	1	X	X		X	X	X	X	X		WHO-Feldstudie
ST (BgVV)	1990/91	FM	9	9		X		X	X	X	X	X	X	kontaminiertes Gebiet
	1997	FM	10	10		X		X	X	X	X	X	X	kontaminiertes Gebiet
BW	1993/94	B	158	3	X	X		X	X	X		X		Projekt Beobachtungsgesundheitsämter
	1994/95	B	452	5	X	X		X	X	X		X	X	Projekt Beobachtungsgesundheitsämter
	1995/96	B	205	2	X	X		X	X	X		X	X	Projekt Beobachtungsgesundheitsämter
	1996/97	B	407	6	X	X		X	X	X		X	X	Projekt Beobachtungsgesundheitsämter
	1998/99	B	798	16	X	X		X	X	X		X	X	Projekt Beobachtungsgesundheitsämter

#### 6.6.4 Auswertung der Daten zu Dioxinen in Frauenmilch

Die vorhandenen Daten zu Dioxinen in Frauenmilchdaten lassen sich im Hinblick auf Aussagen in 2 Kategorien einteilen:

- Die von den Bundesländern berichteten Untersuchungen zu Dioxinen in Frauenmilch wurden überwiegend im Rahmen von Stillberatungen durchgeführt. Die Höhe des Dioxingehalts charakterisiert die in Deutschland vorkommende allgemeine Hintergrundbelastung. Daten Aussagen über Expositionsfaktoren liegen für diese Untersuchungen nicht vor.
- In einem Forschungsprojekt vom BgVV wurden die spezifischen Einflüsse einer bekannten Kontaminationsquelle auf die Dioxingehalte in Frauenmilch in einem lokal begrenzten Gebiet wiederholt untersucht.

Für diese beiden Kategorien erfolgt eine getrennte Auswertung.

Vorgehensweise für die Auswertung:

1. Aus den mitgeteilten Gehalten der 17 2,3,7,8-substituierten Kongenere wurden die Gesamtdioxingehalte sowohl unter Verwendung der I-TEF (NATO/CCMS, 1988) als auch der WHO-TEF (WHO, 1997) einheitlich berechnet, indem Konzentrationen unterhalb der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze mit dem halben Wert der angegebenen Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze einbezogen wurden.
2. Die Mittelwerte und die Mediane wurden, soweit Daten aus Poolproben oder aggregierte Daten vorliegen, sowohl für die einzelnen Bundesländer als auch übergreifend für Deutschland entsprechend den zu Grunde liegenden Probenzahlen gewichtet.
3. Die 95-Perzentile wurden ohne Gewichtung ermittelt. Da für den Zeitraum 1991-94 teilweise aggregierte Werte und für 1996-98 die Ergebnisse von Poolproben eingeflossen sind, sind die Angaben des 95-Perzentils nur als Abschätzungen zu betrachten.

In den folgenden Darlegungen werden, wenn nicht anders erwähnt, die I-TEQ verwendet, um die Vergleichbarkeit mit den für die anderen Kompartimente berichteten Daten zu gewährleisten.

#### **6.6.4.1 Daten zur Charakterisierung der Hintergrundbelastung**

##### **Repräsentativität der Daten**

Den aus den Bundesländern übermittelten Daten liegen keine repräsentativ gezogenen Zufallsstichproben bisher zugrunde. Vielmehr wurden die Untersuchungen auf Wunsch interessierter Mütter z. B. im Rahmen von Stillberatungen von den Bundesländern durchgeführt.

Die Dioxin-Aufnahme erfolgt zu 90 bis 95 % über die Nahrung. Auf Grund der überregionalen Versorgung mit Lebensmitteln kann im wesentlichen von einer vergleichbaren Grundbelastung der verschiedenen Regionen ausgegangen werden. Eine zusammenfassende Auswertung der Daten der einzelnen Bundesländer ist daher möglich und dient der Charakterisierung der Situation in der Bundesrepublik Deutschland. Da die Gehalte an Dioxinen in Milchfett, Blutfett und Körperfett im Wesentlichen vergleichbar sind, kann aus den Dioxingehalten in Frauenmilch auf die Belastung der altersentsprechenden Gesamtbevölkerung geschlossen werden.

##### **Datenlage und zeitliche Trends zur Hintergrundbelastung von Frauenmilch**

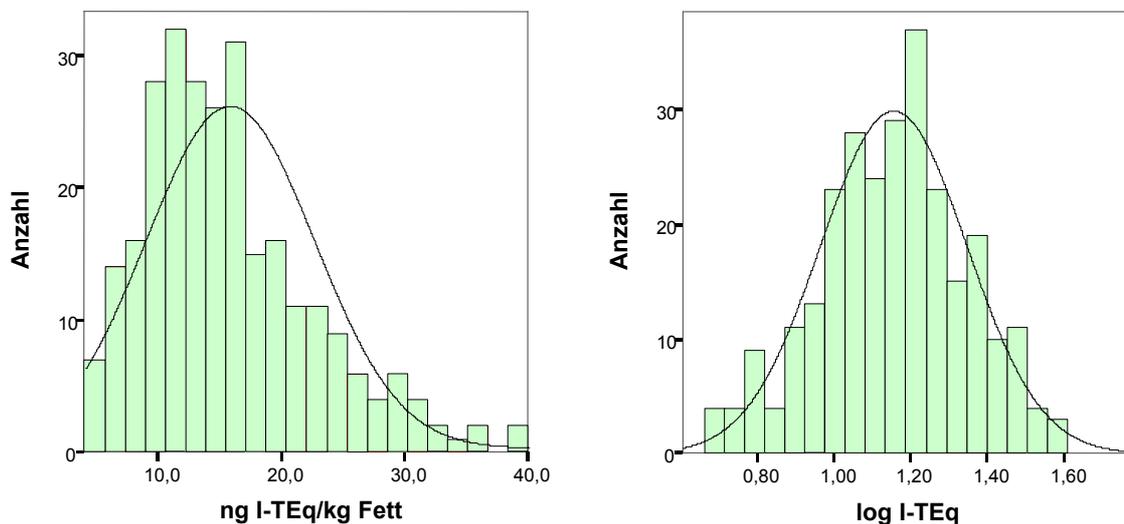
Die für die Charakterisierung der Hintergrundbelastung bisher zugrunde gelegten Daten sind in Tab. 19 zusammengestellt.

**Tabelle 19: Dioxingehalte zur Hintergrundbelastung von Frauenmilch, getrennt nach Bundesland und Probenahmezeitraum, Angaben in ng I-TEq/kg Fett**

Jahr	Land	n Proben	n Analysen	Minimum	Mittelwert	Median	Maximum
1992	BW	6	6	16,9	33,0		47,8
1993	BW	5	5	13,6	18,4	18,3	22,3
1994	BW	6	6	11,4	23,9	22,5	43,9
1995	BW	14	14	9,4	17,5	16,9	25,0
1996	BW	41	9	7,7	12,8	14,3	28,2
1997	BW	82	11	6,4	11,0	12,4	28,7
1998	BW	23	6	7,8	13,5	11,3	16,5
1991	NRW	111	111	6,4	23,3	22,4	51,1
1992	NRW	56	56	3,5	20,5	19,2	39,0
1993	NRW	78	78	5,3	20,9	21,1	37,6
1994	NRW	50	50	4,9	17,2	16,2	30,3
1995	NRW	38	38	6,0	16,1	15,7	30,3
1996	NRW	22	22	4,9	14,1	14,4	30,5
1997	NRW	11	11	9,7	11,9	10,5	16,9
1998	NRW	15	15	4,7	13,8	13,4	23,5
1991	NI	77	77	7,3	24,8	22,8	58,1
1992	NI	109	109	4,9	20,6	19,5	46,0
1993	NI	45	45	4,1	16,0	16,7	29,8
1994	NI	34	34	6,1	16,8	15,2	37,5
1995*	NI	83	83	5,4	18,7	16,5	39,0
1996	NI	18	18	5,1	16,6	16,6	30,1
1997	NI	15	15	6,0	12,7	12,5	23,5
1998	NI	25	25	5,3	12,3	11,1	28,9
1991	SH	3	3	19,2	32,9	23,7	55,7
1992	SH	4	4	19,3	22,9	23,0	26,5
1993	SH	3	3	7,9	18,5	19,1	28,4
1992	BY	2	2	16,2	16,7		17,1
1997	BY	18	3	9,7	12,8	10,6	16,9
1998	BY	6	1		10,5		
1993	BE/BgVV/WHO	10	1		16,6		

Für Trendaussagen ist die Vergleichbarkeit der Untersuchungskollektive hinsichtlich der beeinflussenden Faktoren von entscheidender Bedeutung. Daher sollen Aussagen hierzu vorangestellt werden. Angaben zu den Einflussfaktoren wie z.B. Ernährungsgewohnheiten, BMI (Body Maß Index) oder Länge der Stillperiode wurden bisher nicht erfasst. Daten zu Alter und Anzahl von Stillperioden liegen für einen Teil der Datensätze vor (siehe Tab. 18). Im Zeitraum 1995-98 liegen die jahresweisen Durchschnitte der mitgeteilten Alterswerte zwischen 31,6 und 33,1 Jahren (Minimum = 24, Maximum = 43), die Mittelwerte für die Anzahl der Stillperioden schwanken im gleichen Zeitraum zwischen 1,3 und 1,6. Hinsichtlich dieser beiden Einflussparameter ist die Gruppenzusammensetzung der einzelnen Jahre annähernd vergleichbar.

**Abb. 43 Häufigkeitsverteilungen der Dioxingehalte in Frauenmilch (Daten von 1995-98, 271 Messungen); Normalverteilung und log-Normalverteilung**



Die vorliegenden Einzelmesswerte wurden zunächst hinsichtlich ihrer Häufigkeitsverteilung geprüft. Auf Grund der rückläufigen Probenzahlen war eine nach Jahren getrennte Darstellung nicht sinnvoll, es wurden deshalb die Daten für 1995-98 zusammengefasst. Die Häufigkeitsverteilung folgte der erwarteten log-normal-Verteilung (Abb. 43). Auf die Häufigkeitsverteilungen für den Zeitraum 1991-1994 wurde wegen der teilweise in aggregierter Form mitgeteilten Daten verzichtet.

Die Einzeldaten aus den Bundesländern wurden statistisch ausgewertet. Die deskriptiven Parameter (Minimum, Maximum, Mittelwert und Median) sind in Tab. 19 zusammengefasst. Auf die Angabe der 95-Perzentile auf Bundeslandebene wurde verzichtet, da häufig die Untersuchungskollektive hierfür zu klein waren bzw. Poolproben untersucht wurden. Unter Berücksichtigung der analytisch methodischen Variabilitäten liegen die

Dioxingehalte der Frauenmilchproben aus den verschiedenen Bundesländern innerhalb eines Probenahmejahres in ähnlicher Höhe und bestätigen damit die überregional geprägte Hintergrundbelastung. In den beteiligten Bundesländern ist im Untersuchungszeitraum 1991-97 ein synchroner, deutlich fallender Trend für die Mittelwerte und Mediane festzustellen (Ausnahme 1998, siehe Kapitel 6.6.6) (Abb. 44).

**Abb. 44:** Zeitlicher Trend (1991-98) der mittleren Dioxingehalte in Frauenmilch aus den drei Bundesländern BW, NI und NRW sowie der bundesweit zusammengefassten Daten

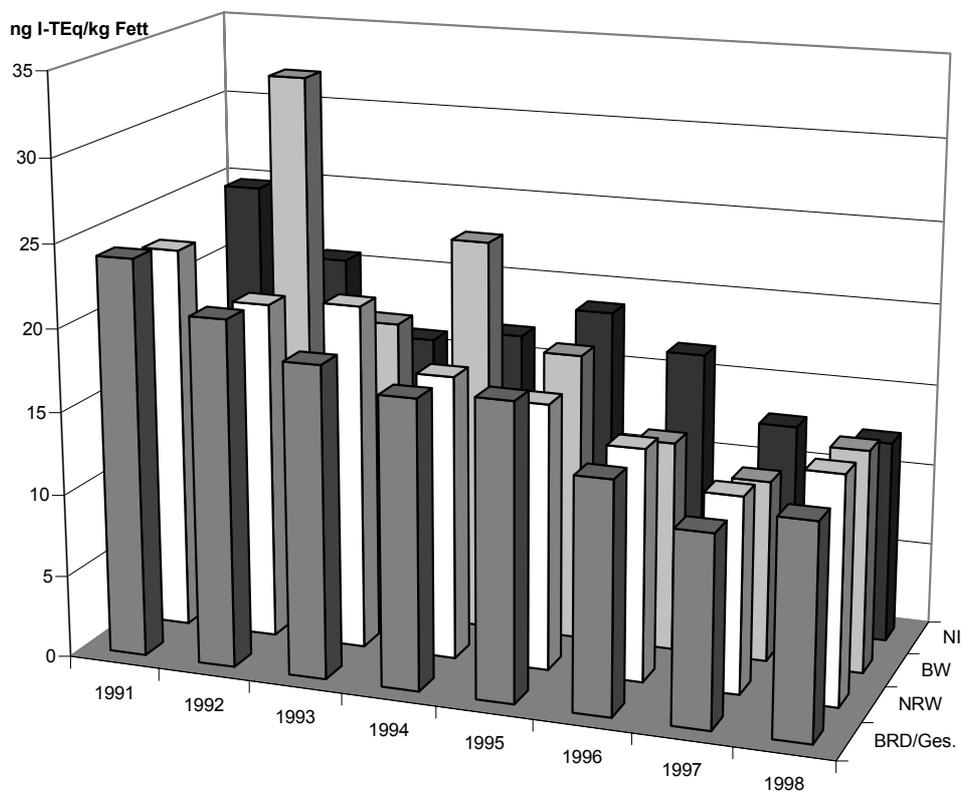
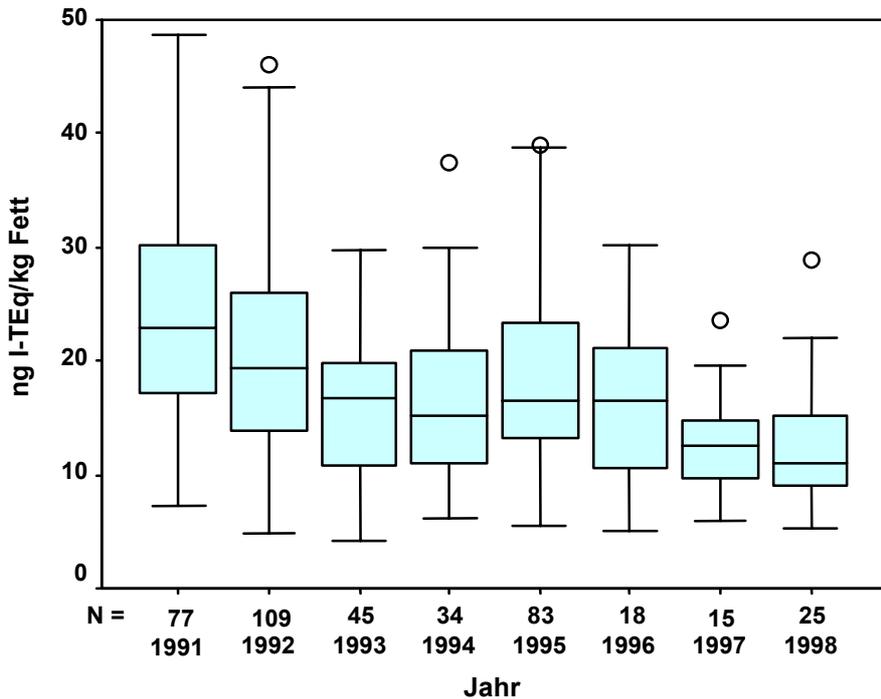


Abb.: 1 Box-Plot für den zeitlichen Trend der Dioxingehalte in Frauenmilch aus Niedersachsen (o=Ausreißer)



Die längsten Zeitreihen liegen für Nordrhein-Westfalen, Niedersachsen und Baden-Württemberg vor. Da für die Daten aus Niedersachsen bereits seit 1991 Einzelwerte vorliegen, wird der beschriebene Trend an diesem Beispiel als Box-Plot dargestellt. (Der Box-Plot charakterisiert den Interquartilsabstand, d. h. den Wertebereich des 25- bis 75-Perzentils, den Median und den Streubereich der Werte, die keine Ausreißer sind; o = Ausreißer).

Deutlich wird hierbei, dass die Streubereiche der Daten geringer werden (Abb. 45). Dies ist auf die rückläufigen Spitzenbelastungen zurückzuführen, wobei einschränkend die sinkende Zahl der untersuchten Proben und zusätzlich bei den bundesweiten Daten die Untersuchung von Mischproben in Bayern, Baden-Württemberg und Berlin berücksichtigt werden müssen (siehe auch Abb. 46 und 47).

Abb.: 2 Box-Plots für die Dioxingehalte in Frauenmilch aus Baden-Württemberg (BW), Niedersachsen (NI) und Nordrhein-Westfalen (NRW) für den Zeitraum 1995-98 (o = Ausreißer)

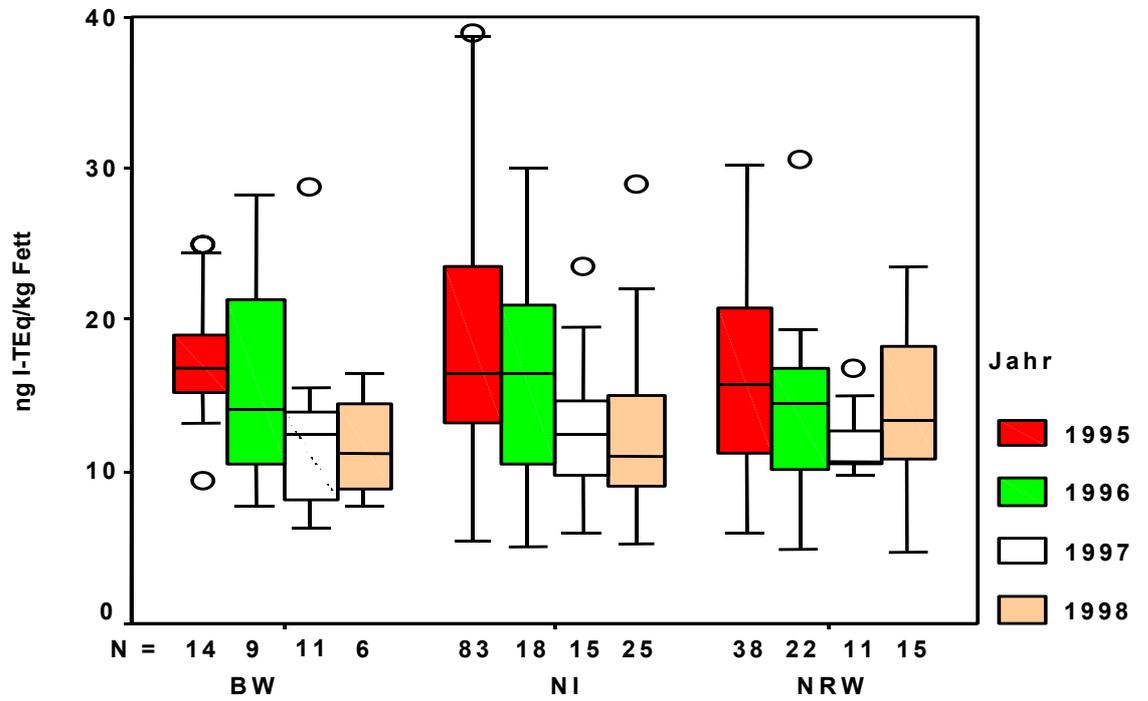
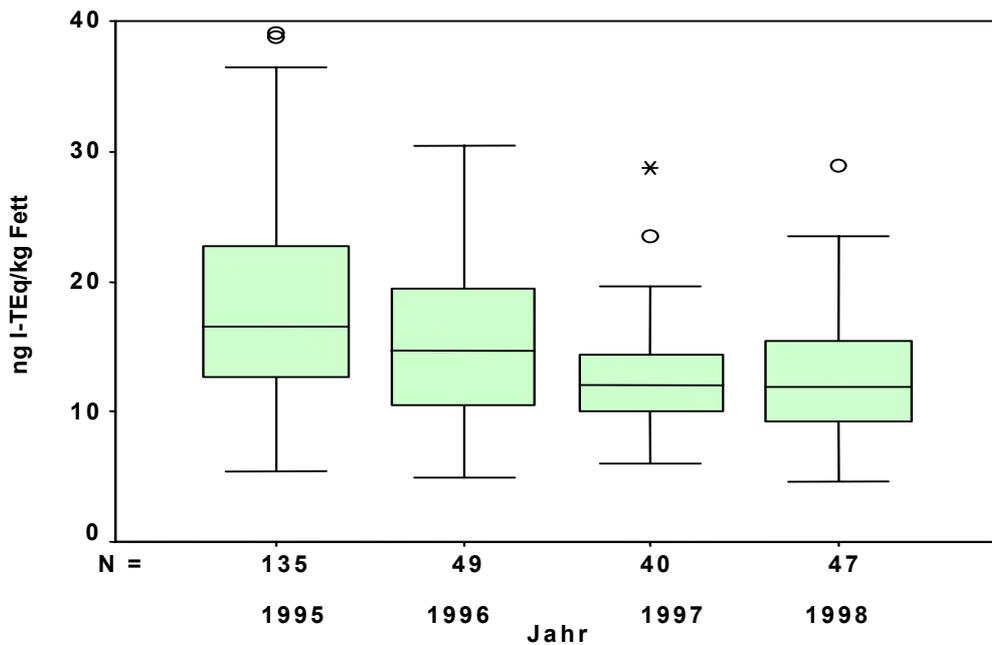


Abb.: 3 Box-Plot für die Dioxingehalte in Frauenmilch; bundesweiter Trend 1995-98 (o = Ausreißer; \* = Extremwert)



Diese in den Bundesländern zu beobachtenden rückläufigen Dioxingehalte spiegeln sich auch in den bundesweit zusammengefassten Daten wider. Die deskriptiven statistischen Parameter Minimum, Mittelwert, Median und Maximum sind Jahresweise in Tab. 20 zusammengefasst. Sie wurden erweitert um das 95-Perzentil. Zur Vervollständigung der zeitlichen Trends wurden Daten aus der Literatur aus Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen und vom BgVV für den Zeitraum 1986-90 ergänzt (1). Zum Vergleich aufgenommen wurden ebenfalls die mittels der WHO-TEF berechneten durchschnittlichen und maximalen Dioxingehalte. Die WHO-TEq sind zahlenmäßig im Mittel um 16 % höher als die auf den I-TEF beruhenden Daten.

**Tabelle 20: Durchschnittliche PCDD/PCDF-Gehalte in Frauenmilch (berechnet aus den in den Bundesländern erhobenen Daten; Mittelwerte und Mediane gewichtet)**

Jahr	n	ng I-TEq/kg Fett					ng WHO-TEq/kg Fett	
		Minimum	Mittelwert	Median	95-Perz	Maximum	Mittelwert	Maximum
1986-90	728	5,6	30,6	29,2		87,1	35,7	
1991	191	6,4	24,1	23,4	48,4	58,1	27,8	64,9
1992	171	3,5	21,0	20,6	39,2	47,8	24,0	53,8
1993	141	4,1	18,9	20,9		37,6	22,0	
1994	90	4,9	17,5	17,2	36,7	43,9	20,4	50,3
1995	135	5,4	17,9	16,5	32,3	39,0	20,9	45,8
1996	81	4,9	14,0	13,7	29,6	30,5	16,2	35,4
1997	126	6,0	11,6	12,4	23,3	28,7	13,5	32,8
1998	69	4,7	12,9	12,0	23,0	28,9	15,0	31,9

Die in der zweiten Hälfte der achtziger Jahre beobachteten durchschnittlichen Dioxingehalte von ca. 30 ng I-TEq/kg Fett in Frauenmilchproben aus Deutschland sind vergleichbar mit denen aus anderen westeuropäischen Ländern (2). Seit Anfang der neunziger Jahre ist ein kontinuierlich fallender Trend der durchschnittlichen Dioxinbelastung festzustellen. Bis 1997 gingen die mittleren Gehalte um etwa 60 % zurück. Auffällig ist, dass 1998 im Vergleich zu 1997 die mittleren Dioxingehalte um ca. 10 % höher liegen. Dies ist insbesondere auf Daten aus Baden-Württemberg (Werte 1998 im Mittel um 22 % höher als 1997) und aus Nordrhein-Westfalen (Werte 1998 im Mittel um 16 % als 1997) zurückzuführen, während in Niedersachsen und Bayern auch in diesem Zeitraum geringfügig rückläufige mittlere Dioxingehalte festgestellt werden (siehe Tab. 19). Es bleibt in den Folgejahren abzuwarten, wie dieser Trend sich fortsetzt.

Isoliert betrachtet könnten die Ergebnisse aus Baden-Württemberg als zufallsbedingte Schwankungen angesehen werden, die möglicherweise auf Variabilitäten in der Zusammensetzung der relativ kleinen Untersuchungskollektive hinsichtlich der zahlreichen, die Dioxingehalte beeinflussenden Faktoren zurückgeführt werden können. Da jedoch auch in Blutproben von Kindern aus Baden-Württemberg (Anstieg um ca. 20-40 %) sowie in Blutproben Erwachsener ein zeitparalleler Anstieg der I-TEq-Werte zu beobachten ist, könnte dies auch auf

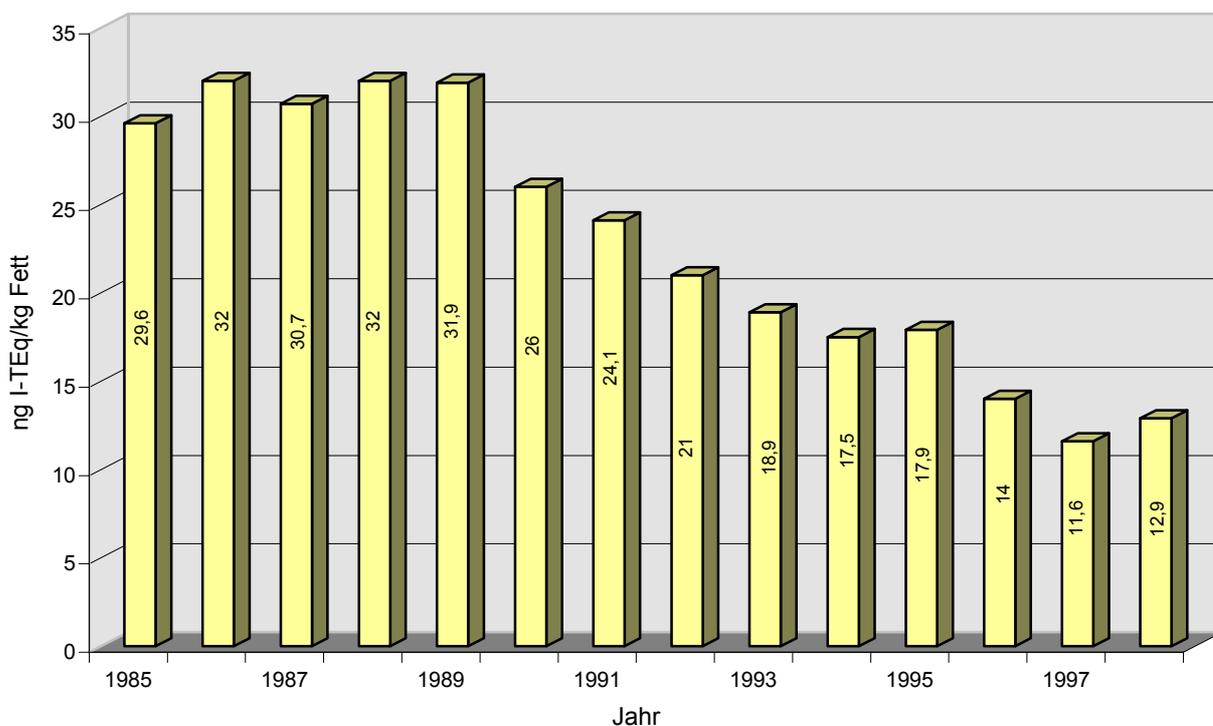
einen möglichen Zusammenhang mit einer spezifischen, zusätzlichen Exposition zurückzuführen sein. Mögliche Hinweise hierzu werden in Abschnitt 6.6.6 diskutiert.

Auffällig ist, dass auch bei den Belastungsspitzen ein kontinuierlich rückläufiger Trend in vergleichbarem Ausmaß (ca. 60 %) zu beobachten ist, die Aussagestärke ist jedoch auf Grund der gesunkenen Probenzahlen nicht belegt. Minimum- und Maximumwerte liegen innerhalb einer Zehnerpotenz. Die Maxima sind generell stark abhängig von der zufallsbedingten Probenauswahl und dem Probenumfang.

Dagegen sollte das 95-Perzentil durch Probenauswahl und Probenumfang weniger beeinflussbar sein als die Maxima. Auf die Einschränkungen auf Grund der Datenlage bei den Frauenmilchproben wurde bereits verwiesen. Auch bei den 95-Perzentilen zeigt sich deutlich der Rückgang der Werte in ähnlicher Größenordnung wie bei den Mittelwerten und Maxima. Die 1997/98 in Frauenmilch ermittelten Werte für das 95-Perzentil als auch für das Maximum sind niedriger als die mittlere Dioxin-Belastung Ende der achtziger Jahre.

Der zeitliche Verlauf der mittleren Dioxingehalte in Frauenmilch in den Jahren 1985 bis 1997 ist in Abb. 48 dargestellt.

**Abb. 48: Zeitlicher Trend der mittleren Dioxingehalte (gewichtete Mittelwerte) in Frauenmilch aus der Bundesrepublik Deutschland (Daten 1991-98 aus Tab. 20; 1985 - 90 aus der Literatur)**



Dioxingehalte in Frauenmilch, die heutzutage den Bereich 25-30 ng I-TEq/kg Fett überschreiten, können als ein Hinweis auf eine über die derzeitige Hintergrundbelastung hinausgehende, erhöhte Exposition der Mutter gewertet werden, wobei allerdings auch bei älteren Müttern, die ihr erstes Kind stillen, höhere Dioxingehalte zu erwarten sind.

Der in den letzten 10 Jahren in Frauenmilchproben aus Deutschland beobachtete deutliche Rückgang der Hintergrundbelastung mit Dioxinen um etwa 60 % wird durch eine ähnliche Reduktion der Dioxingehalte in Blutproben bestätigt (3, 4). Dieser liegt in der Größenordnung wie der im gleichen Zeitraum beobachtete Rückgang der in Lebensmitteln tierischen Ursprungs ermittelten Dioxingehalte und der täglich über die Nahrung aufgenommenen Dioxinmengen (1986-90: 1,9 pg I-TEq/kg KG und Tag; 1996-98: 0,7 pg I-TEq/kg KG und Tag) (5).

### **Die Einflussfaktoren „Alter“ und „Anzahl Stillperioden“**

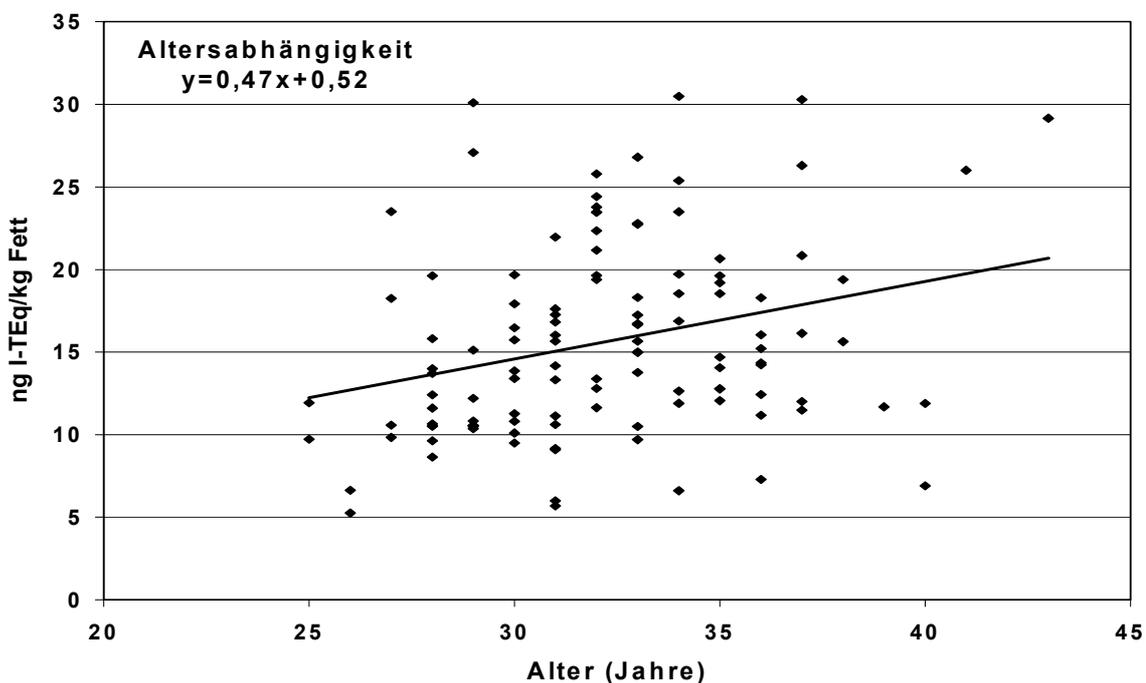
Die in Frauenmilch ermittelten Dioxingehalte werden unter der Annahme einer normalen Ernährungsweise u. a. durch die Faktoren Alter sowie Anzahl und Länge der Stillperioden beeinflusst. Über die Nahrung reichert der Mensch die Dioxine in seinem Fettgewebe an, was mit zunehmendem Alter zu einem Anstieg der Körperlast führt. Dagegen werden über die fetthaltige Frauenmilch durch das Stillen Dioxine aus dem Körper der Mutter ausgeschleust, was zu einer Verringerung ihrer Körperlast führt.

Die von den Bundesländern seit 1995 für die Mehrzahl der Untersuchungen übermittelten Angaben zu Alter und Anzahl der Stillperioden erlauben eine aktuelle Bewertung dieser Parameter.

Zur Ermittlung einer möglichen Altersabhängigkeit wurden Daten aus den Jahren 1995 – 1998 ausgewertet. Analysiert wurde Frauenmilch von Müttern im Alter zwischen 25 und 43 Jahren, die ihr erstes Kind stillten. Trotz großer Streuung der Daten (s. Abb. 49) ist eine Korrelation zwischen PCDD/F-Gehalten in Frauenmilch und steigendem Alter der Mütter erkennbar. Bei Anwendung einer linearen Regression lässt sich ein mittlerer Anstieg von 0,47 ng I-TEq/kg Fett pro Jahr abschätzen. Ausgeprägter ist der Zusammenhang zwischen Dioxinkonzentration und steigendem Lebensalter in Studien, in denen Blut und Fettgewebe analysiert wurden (6).

Für die Abschätzung, welchen Einfluss vorangegangene Stillperioden auf die ermittelten Dioxingehalte haben, wurden die Daten von 1995-98 zusammenfassend zu Grunde gelegt. Eine Differenzierung nach Probenahmejahren war nicht möglich, da hierfür die Untersuchungskollektive zu klein waren.

Abb. 49: Altersabhängigkeit der Dioxingehalte in Frauenmilch (Daten von 1995-98;1. Stillperiode; N = 116)

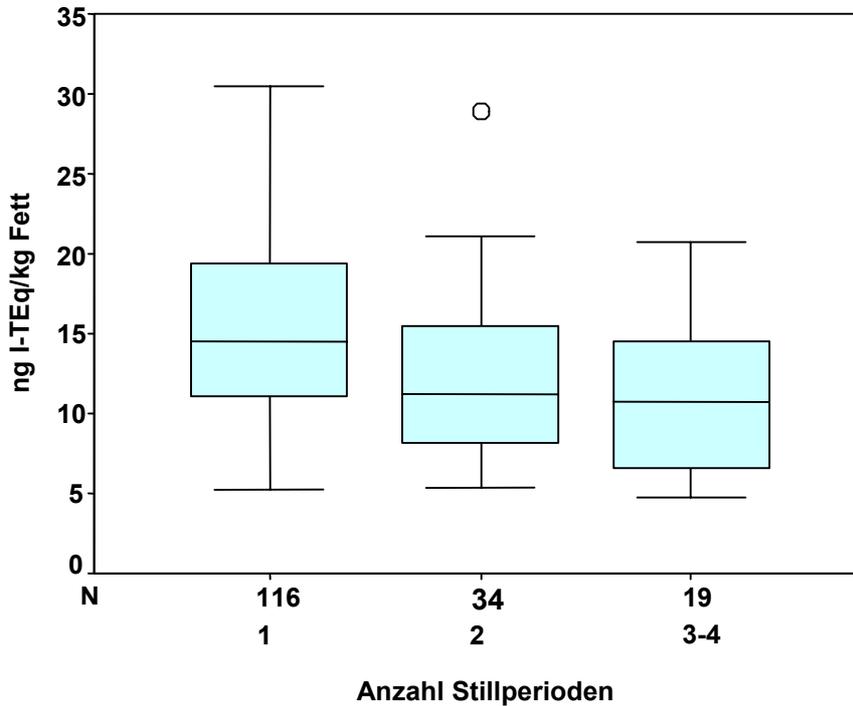


Angaben zur Länge der einzelnen Stillperioden liegen nicht vor. Für die Abschätzung des Beitrages, um den die Körperlast der Mutter durch das Stillen reduziert wird, wurde deshalb der ungenauere Parameter - Anzahl der Stillperioden - herangezogen. Die Daten sind in der Tab. 21 und in der Abb. 50 zusammengefasst.

Tabelle 21: Dioxingehalte in Frauenmilch (ng I-TEq/kg Fett), differenziert nach Anzahl der Stillperioden; Daten von 1995-98 (\* aufgrund der kleinen Probenzahlen nur Orientierungswerte für das 95-Perzentil)

Anzahl Stillperioden	1	2	3-4
Anzahl Proben	116	34	19
Alter	32,2 (25-43)	31,9 (24-40)	33,6 (28-40)
I-TEq [ng/kg Fett]			
Mittelwert	15,6	12,3	10,9
Median	14,5	11,3	10,7
95-Perzentil	26,8	23,0*	20,7*
Maximum	30,5	28,9	20,7

**Abb.: 1** Abhängigkeit des Dioxingehaltes in Frauenmilch von der Anzahl der Stillperioden; Daten von 1995-98 (o = Ausreißer)



Die Alterszusammensetzung der Gruppen mit 1 und 2 Stillperioden kann als annähernd gleich angesehen werden. Das mittlere Alter von Frauen, die ihr 3. oder 4. Kind stillen, ist im Vergleich zu Frauen mit 2 Kindern im Mittel um 1,7 Jahre höher, was altersbedingt zu einer um etwa 0,8 ng I-TEq/kg Fett höheren Dioxin-Konzentration führt.

Mit steigender Anzahl der Stillperioden sinkt der mittlere Dioxingehalt. Die gleichsinnigen Trends für das 95-Perzentil und die Maxima sind auf Grund der teilweise sehr kleinen Kollektivgrößen nur bedingt aussagekräftig. Bei altersnormierter Betrachtung lässt sich abschätzen, dass die einzelnen Stillperioden im Mittel mit etwa 2,3 - 3,3 ng I-TEq/kg Fett zur Reduzierung der Körperlast der Mutter beitragen. Die Dioxingehalte in Milchproben von Frauen, die ihr 2. Kind stillen, sind im Mittel um ca. 20 % und von Frauen, die ihr 3. oder 4. Kind stillen, um ca. 30-40 % geringer im Vergleich zu Milchproben von Müttern, die ihr erstes Kind stillen. Diese aktuellen Daten bestätigen Ergebnisse früherer Untersuchungen (7, 8).

### **Kongenerenspezifische Datenanalyse**

In der Tab. 22 sind beispielhaft für die Untersuchungsjahre 1986-90, 1994 und 1998 die Gehalte der 2,3,7,8-substituierten Kongenere (Mittelwert, Minimum, Maximum) sowie ihre prozentualen Beiträge zu den Dioxin-Äquivalenten zusammengefasst.

**Tabelle 22: Gehalte der 2,3,7,8-substituierten Kongenere in der Frauenmilch**

	1986-90 (N=728)		1994 (N=90)		1998 (N=69)		
	ng /kg Fett MW (Minimum- Maximum)	% I-TEq	ng /kg Fett MW (Minimum- Maximum)	% I-TEq	ng /kg Fett MW (Minimum- Maximum)	% I-TEq	% WHO TEq
2,3,7,8-TCDF	1,8 (0,15-12,0)	0,6	0,5 (0,1-1,4)	0,3	0,4 (0,1-1,5)	0,3	0,3
2,3,7,8-TCDD	3,2 (0,5-10,0)	10,0	1,9 (0,1-4,2)	10,9	1,5 (0,4-3,9)	11,5	9,9
1,2,3,7,8-PeCDF	0,6 (0,1-21,5)	0,1	0,2 (0,1-0,7)	0,1	0,2 (0,04-0,6)	0,1	0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	28,3 (0,4-10,4)	46,0	16,4 (5,97-45,6)	46,7	12,1 (3,2-38,7)	47,0	40,5
1,2,3,7,8-PeCDD	10,4 (1,7- 35,0)	17,0	6,1 (0,1-14,6)	17,4	4,3 (1,4-7,8)	16,7	28,8
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7,7 (1,1-28,0)		5,0 (1,6-15,4)	2,9	3,2 (1,2-7,7)	2,5	2,2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7,3 (1,0-24,0)		4,2 (1,6-12,5)	2,4	3,0 (1,2-8,0)	2,3	2,0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3,5 (0,1-16,0)		1,7 (0,2-4,3)	1,0	1,2 (0,2-2,6)	0,9	0,8
S(2,3,7,8)-HxCDF	18,5 (3,1-55,0)	6,0		6,3		5,8	5,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8,5 (1,2-33,0)		4,0 (0,3-9,3)	2,3	3,2 (0,6-6,1)	2,5	2,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	37,9 (3,0-126)		20,9 (5,5-45,1)	12,0	15,2 (5,1-29,2)	11,8	10,2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7,0 (0,4-21,0)		3,1 (0,8-10,2)	1,8	2,5 (0,6-4,3)	1,9	1,7
S(2,3,7,8)-HxCDD	53,4 (3,2-178)	17,0		16,0		16,2	14,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7,3 (0,5-106)	0,2	3,6 (1,2-19,0)	0,2	2,2 (0,8-10,8)	0,2	0,2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	47,2 (6,4-161)	1,5	25,9 (5,6-111,8)	1,5	19,0 (4,4-36,8)	1,5	1,3
OCDF	2,2 (0,1-232)	0,0	0,6 (0,1-5,5)	0,0	0,3 (0,02-0,7)	0,0	0,0
OCDD	226 (19,0-1300)	0,7	112,9 (32,2-444,8)	0,7	100,6 (28,2-224,0)	0,8	0,1
I-Teq	30,5 (5,6-87,1)		17,5 (4,9-43,9)		12,9 (4,7-28,9)		
PCDF		53,0		53,6		54,8	46,0
PCDD		47,0		46,4		45,3	54,0

Wie bei den I-TEq-Werten, sind auch bei diesen 17 Kongeneren die mittleren und die Maximalgehalte rückläufig. Der prozentuale Beitrag der einzelnen Kongenere zum Gesamt-Dioxingehalt (I-TEq-Werte) ist bei Berücksichtigung der analytischen Streuung in dem betrachteten Zeitraum jedoch gleich. Mit ca. 45 % trägt das 2,3,4,7,8-PeCDF am stärksten zum Gesamt-Dioxingehalt (I-TEq-Wert) bei. Größere Anteile sind mit jeweils 17 % auf das 1,2,3,7,8-PeCDD und die Gruppe der Hexadioxine und mit ca. 10 % auf das TCDD zurückzuführen. Der Anteil der Furane auf der Basis der internationalen Toxizitätsäquivalente dominiert mit ca. 55 % gegenüber dem Anteil der Dioxine mit ca. 45 %.

Legt man für die Berechnung des Gesamt-Dioxingehalts und der prozentualen Beiträge der einzelnen Kongeneren die WHO-TEF zu Grunde, so verschiebt sich der Anteil einzelner Kongenere. Der Beitrag des 1,2,3,7,8-PeCDD steigt auf ca. 29 % während der Anteil des 2,3,4,7,8-PeCDF auf ca. 40 % zurückgeht. Dies wirkt sich auf das Dioxin/Furan-Verhältnis aus. In der Summe dominieren nunmehr die Dioxine mit ca. 55 %. Die entsprechenden Daten, beispielhaft berechnet für 1998, sind der Tab. 22 zu entnehmen.

### **Dioxin-Exposition des Säuglings**

Entsprechend den rückläufigen Dioxingehalten in Frauenmilch ist auch die mit dem Stillen verbundene tägliche Dioxin-Aufnahme des Säuglings gesunken. Für einen 4 Monate alten Säugling, der ausschließlich mit Muttermilch gestillt wird, berechnet sich auf der Basis des 1998 ermittelten durchschnittlichen Dioxingehaltes in Frauenmilch, einer mittleren Milchaufnahmemenge von 821 ml (9), einem mittleren Körpergewicht von 6,5 kg (10) und einem angenommenen Fettgehalt in der Milch von 3,5 % die mittlere Dioxin-Aufnahme zu 57 pg I-TEq/kg KG und Tag. Im Vergleich zu Erwachsenen (1996-98: 0,7 pg I-TEq/kg KG und Tag) ist die tägliche, auf das Körpergewicht bezogene Dioxin-Aufnahme des gestillten Säuglings um fast 2 Größenordnungen höher. Der 1998 von der WHO für die Aufnahme von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB abgeleitete TDI von 1 - 4 pg WHO-TEq/kg KG und Tag gilt für eine lebenslange Aufnahme und ist daher nicht Grundlage, um die Dioxin-Aufnahme während der kurzen Zeit des Stillens bewerten zu können (11). Da andererseits das Stillen nachweislich positiv auf die Entwicklung des Säuglings wirkt, wird sowohl von der WHO als auch der Nationalen Stillkommission trotz der erhöhten Dioxin-Belastung das Stillen empfohlen.

Gleichwohl werden von der WHO und anderen Expertenkommissionen weitere Maßnahmen zur Kontrolle und Minimierung des Dioxin-Eintrags in die Umwelt gefordert (11, 12).

#### 6.6.4.2 Dioxingehalte in Frauenmilch aus einem kontaminierten Gebiet

Untersuchungen zu Dioxinen in Milch von Frauen, die in einem industriell belasteten Gebiet lebten, wurden vom BgVV in den Jahren 1990/91 durchgeführt. Eine zweite Messreihe wurde 1997 vorgenommen. Eine Kupferrecyclinghütte mit Kabelverschmelungsanlage hatte über viele Jahre zu hohen Dioxinmissionen und -depositionen in dieser Region geführt. Die Anlage wurde vor ca. 10 Jahren geschlossen.

**Tabelle 23: PCDD/PCDF-Gehalte in Frauenmilch aus einem industriell belasteten Gebiet (\* Mutter lebt seit einem Jahr in der Region und stammt aus den alten Bundesländern) (16, 17)**

Jahr	n	ng I-TEq/kg Fett		
		Minimum	Mittelwert.	Maximum
1990/91	9	36	59	86
1997	10	11*/19	41	81

In der Tab. 23 sind die Mittelwerte, Minima und Maxima der in den Frauenmilchproben ermittelten Dioxingehalte beider Untersuchungsreihen zusammengefasst. Die ersten Untersuchungen in den Jahren 1990/91 bestätigten die Annahme, dass die langjährigen Dioxin-Emissionen zu auffällig hohen Dioxingehalten in Frauenmilchproben aus dieser Region geführt haben.

Die 1990/91 ermittelten Werte liegen zwar in der Spannweite der vor 1990 in den alten Bundesländern beobachteten Dioxingehalte, alle 9 Proben sind jedoch überdurchschnittlich belastet. Der für diese Region berechnete Mittelwert liegt um den Faktor 2 höher als in den alten Bundesländern. Im Verteilungsmuster der Kongenere fallen die deutlich erhöhten Anteile der HxCDF, des 2,3,4,7,8-PeCDF, aber auch des 1,2,3,7,8-PeCDD und des TCDD auf, was auf die spezifische Kontaminationsquelle hinweist. Hauptkontaminationspfad für die Anwohner war insbesondere die damals bevorzugt regionale Lebensmittelversorgung und der traditionell höhere Anteil an Eigenversorgung mit solchen Lebensmitteln, wie z. B. Eier, Hühnerfleisch, Obst und Gemüse. Diese waren auf Grund der langjährigen Dioxinmissionen deutlich belastet. Entsprechende Verzehrsempfehlungen wurden an die Bevölkerung dieser Region weitergegeben.

Die Folgeuntersuchung im Jahr 1997 zeigt trotz der Schließung des Emittenten, der empfohlenen Umstellung der Ernährungsgewohnheiten und der zunehmend überregionalen

Lebensmittelversorgung für alle Proben von Müttern, die seit längerem in dieser Region leben, überdurchschnittliche Dioxingehalte in der Milch. Der niedrigste Wert aus der Messreihe des Jahres 1997 stammt von einer Mutter, die erst 1 Jahr dort lebt und aus den alten Bundesländern zugezogen ist. Eine Analyse der auf dem Fragebogen dokumentierten Expositionsfaktoren weist eine positive Korrelation sowohl mit den traditionellen Ernährungsgewohnheiten (Eigenversorger) als auch mit der Wohndauer in Emittentennähe nach. Die höchsten Dioxingehalte sind bei den Frauen festgestellt worden, die selbstproduzierte Lebensmittel verzehrten und seit langem (tlw. lebenslang) in Emittentennähe (< 4 km) leben.

## **6.6.5 Auswertung der Daten zu Dioxinen im Blut von 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg**

### **6.6.5.1 Probengewinnung und Probenzusammensetzung**

Die Untersuchungen im Rahmen des Projektes „Beobachtungsgesundheitsämter in Baden-Württemberg“ werden als wiederholte Querschnittsuntersuchungen bei Viertklässlern in festgelegten Untersuchungsarealen im Zuständigkeitsbereich dieser Beobachtungsgesundheitsämter durchgeführt. Grundlage für die Auswahl der Beobachtungsgesundheitsämter waren eine hinreichende Datenlage über die verschiedenen Umweltkompartimente (z. B. der Luft) und Aspekte der räumlichen Differenzierung (Raumordnungskategorien nach dem Landesentwicklungsplan). Die vier ausgewählten Beobachtungsgesundheitsämter Mannheim, Stuttgart (ab 1995/96), Ortenaukreis und Ravensburg decken den Bereich der in Baden-Württemberg vorkommenden Belastungen und räumlichen Strukturen weitgehend ab. Mannheim und Stuttgart stellen die größten Verdichtungsräume Baden-Württembergs dar, die durch hohe Industrie- und Verkehrsdichte gekennzeichnet sind. Der Ortenaukreis (Untersuchungsareal Kehl) ist ein Verdichtungsraum im ländlichen Raum und weist im Raum Kehl einen Bereich hoher industrieller Dichte auf. Der Gesundheitsamtsbezirk Ravensburg (Untersuchungsareal Aulendorf/Bad Waldsee charakterisiert den ländlichen Raum ohne industrielle Verdichtungsräume.

Das Untersuchungskollektiv besteht aus 9- bis 11-jährigen Kindern. Die Sammelblutproben sind aus den Einzelproben von Kindern zusammengesetzt, die mindestens seit 2 Jahren am jeweiligen Wohnort wohnen und in Deutschland geboren sind. Die Teilnehmerate der Kinder an den Untersuchungen von 1993/94 bis 1998/99 lag bei insgesamt 78,3 %.

Die Zusammenstellung der Sammelblutproben erfolgte in den einzelnen Untersuchungsjahren nach unterschiedlichen Kriterien. Während 1993/94 keine Differenzierungskriterien berücksichtigt wurden, erfolgte ab 1994/95 teilweise eine Differenzierung nach dem Geschlecht.

1998/99 wurden zusätzlich Proben zusammengestellt, die nach dem Stillstatus differenziert wurden. Eine Übersicht zur Zusammensetzung der Proben gibt Tab. 24.

**Tabelle 24: Charakterisierung der Sammelblutproben von 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg**

	<b>Untersuchungs- jahr</b>	<b>Untersuchungsort</b>	<b>Spezifikation der Probe</b>	<b>Anzahl Einzelproben in der Sammelprobe</b>
1	1993/94	Mannheim	Jungen und Mädchen	79
2	1993/94	Kehl	Jungen und Mädchen	44
3	1993/94	Aulendorf/Bad Waldsee	Jungen und Mädchen	33
4	1994/95	Mannheim	Jungen	125
5	1994/95	Mannheim	Mädchen	120
6	1994/95	Kehl	Jungen	83
7	1994/95	Aulendorf/Bad Waldsee	Jungen	69
8	1994/95	Aulendorf/Bad Waldsee	Mädchen	55
9	1995/96	Stuttgart	Mädchen	86
10	1995/96	Stuttgart	Jungen	97
11	1996/97	Aulendorf/Bad Waldsee	Mädchen	54
12	1996/97	Aulendorf/Bad Waldsee	Jungen	48
13	1996/97	Stuttgart	Mädchen	53
14	1996/97	Stuttgart	Jungen	50
15	1996/97	Kehl	Jungen und Mädchen	105
16	1996/97	Mannheim	Jungen und Mädchen	97
17	1998/99	Kehl	Mädchen	39
18	1998/99	Kehl	Jungen	35
19	1998/99	Kehl	Gestillte Kinder	48
20	1998/99	Kehl	Nicht gestillte Kinder	18
21	1998/99	Mannheim	Mädchen	58
22	1998/99	Mannheim	Jungen	75
23	1998/99	Mannheim	Gestillte Kinder	89
24	1998/99	Mannheim	Nicht gestillte Kinder	41
25	1998/99	Aulendorf/Bad Waldsee	Mädchen	54
26	1998/99	Aulendorf/Bad Waldsee	Jungen	51
27	1998/99	Aulendorf/Bad Waldsee	Gestillte Kinder	88
28	1998/99	Aulendorf/Bad Waldsee	Nicht gestillte Kinder	16
29	1998/99	Stuttgart	Mädchen	46
30	1998/99	Stuttgart	Jungen	46
31	1998/99	Stuttgart	Gestillte Kinder	66
32	1998/99	Stuttgart	Nicht gestillte Kinder	28

### 6.6.5.2 Betrachtung verschiedener Einflussfaktoren

Basis der folgenden Auswertungen sind gemäß der Absprache in der UAG Referenzmessprogramm die I-TEq-Werte, wobei Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze mit dem halben Wert der Bestimmungsgrenze einbezogen wurden. Bei allen Ergebnissen muss berücksichtigt werden, dass ein individueller Ausreißer die in einer Sammelblutprobe ermittelte Konzentration stark beeinflussen kann.

Wichtige Einflussfaktoren auf die Dioxingehalte der Blutproben bei Kindern der untersuchten Altersgruppe werden im folgenden diskutiert.

#### **Einfluss des Geschlechts**

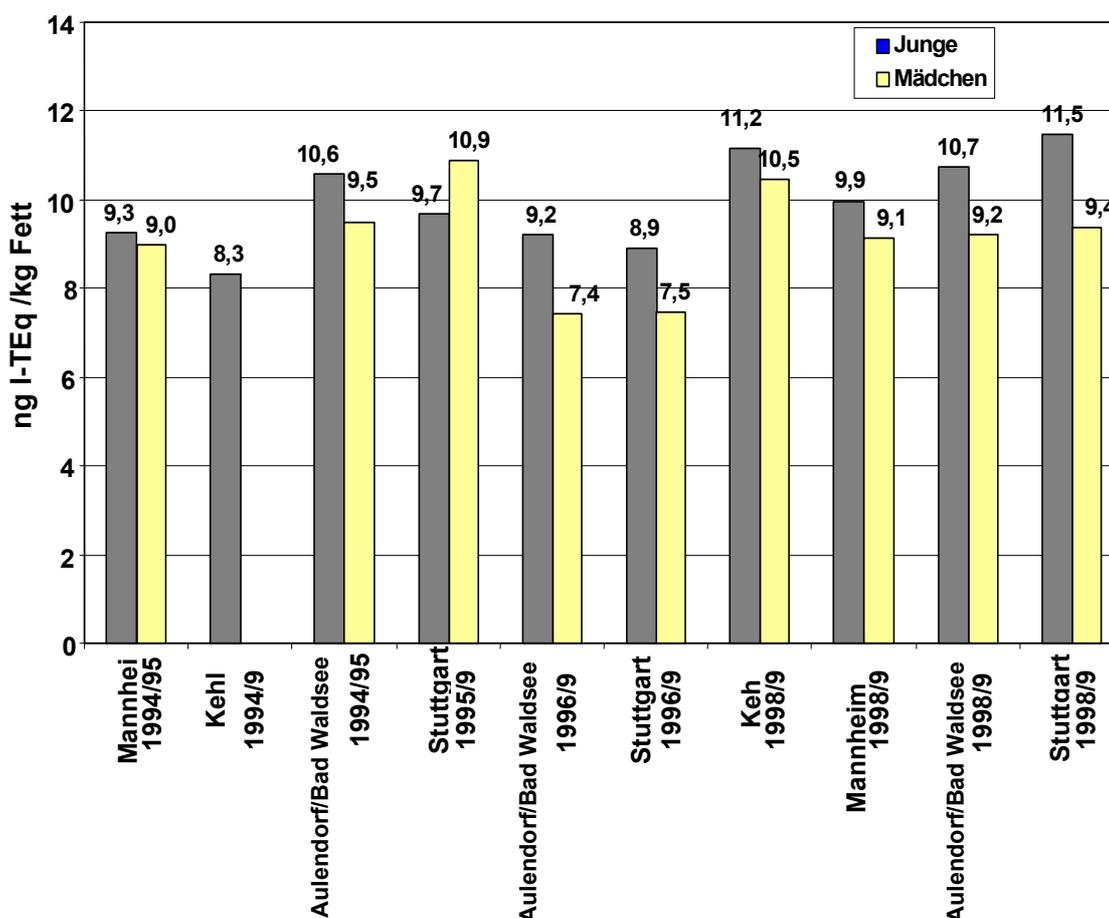
Die Dioxingehalte in den nach Geschlecht differenzierten Sammelblutproben sind in Tab. 25 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass - mit Ausnahme von Stuttgart 1995/96 – das Blut von Jungen höhere Werte aufweist als das Blut von Mädchen. Der Unterschied beträgt im Mittel 11 %.

**Tabelle 25: Vergleich der Dioxingehalte (I-TEq) in Sammelblutproben von 9 - 11-jährigen Jungen und Mädchen**

Jahr	Untersuchungsort	Jungen ng I-TEq /kg Fett	Mädchen ng I-TEq/kg Fett	Erhöhung bei Jungen um %
1994/95	Ballungsgebiet 1 (Mannheim)	9,3	9,0	2,8%
1994/95	Verdichtungsraum im ländlichen Raum (Kehl)	8,3		
1994/95	Ländlicher Raum (Aulendorf/Bad Waldsee)	10,6	9,5	11,2%
1995/96	Ballungsgebiet 2 (Stuttgart)	9,7	10,9	-11,2%
1996/97	Ländlicher Raum (Aulendorf/Bad Waldsee)	9,2	7,4	24,3%
1996/97	Ballungsgebiet 2 (Stuttgart)	8,9	7,5	18,9%
1998/99	Verdichtungsraum im ländlichen Raum (Kehl)	11,2	10,5	6,9%
1998/99	Ballungsgebiet 1 (Mannheim)	9,9	9,1	8,7%
1998/99	Ländlicher Raum (Aulendorf/Bad Waldsee)	10,7	9,2	16,5%
1998/99	Ballungsgebiet 2 (Stuttgart)	11,5	9,4	22,4%
Mittelwert				11,2%

Die Verteilung des Stillstatus ist in der Regel bei Jungen und Mädchen ausgeglichen, differiert jedoch im Anteil je nach Untersuchungsort und Jahr um bis zu 15 %. Ein schwankendes Verhältnis im Stillstatus bzw. der Stilldauer der verschiedenen Gruppen könnte auch die große Streuung der Werte erklären (Streubreite: 2,8 % - 24,3 %). Trotzdem ist die qualitative Aussage (bei 8 von 9 Datenpaaren weist das Blut von Jungen höhere Gehalte auf) belegt (Abb. 51).

**Abb. 51: Einfluss des Geschlechts auf die Dioxingehalte (ng I-TEq/kg Fett) in Sammelblutproben von 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg, differenziert nach Standort und Probenahmezeitraum**

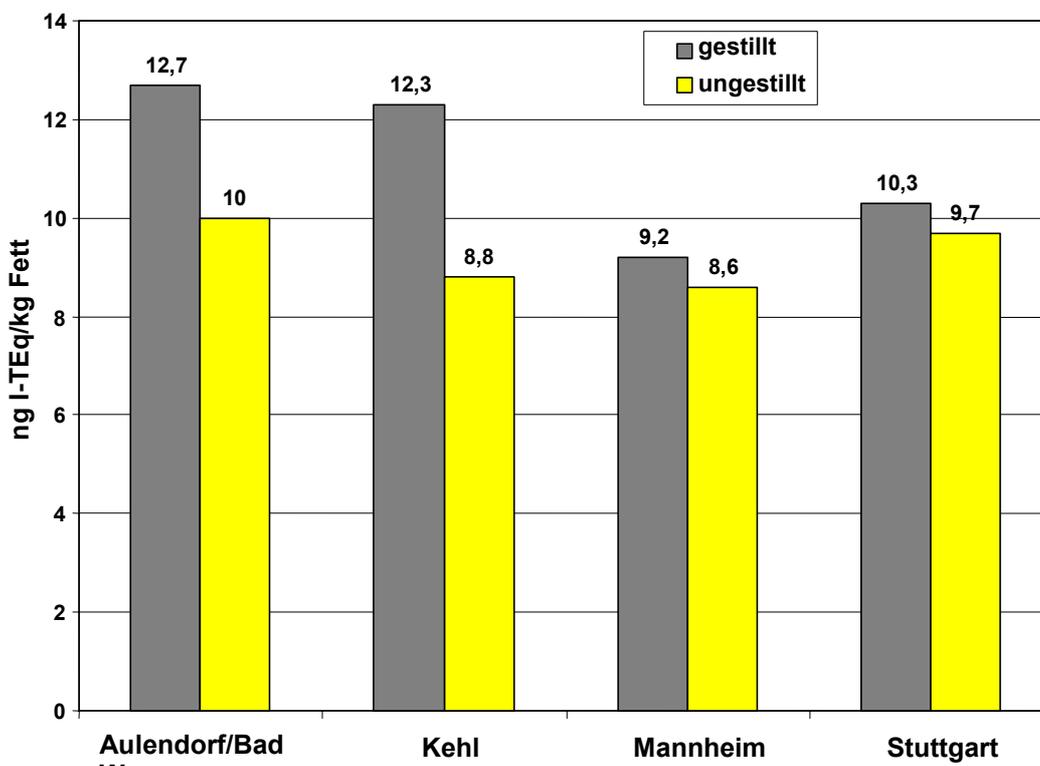


Ein Einflussfaktor, der zu geschlechtsspezifischen Unterschieden führen kann, sind die unterschiedlichen Ernährungsgewohnheiten von Jungen und Mädchen. Entsprechend der VERA-Studie (Verbundstudie Ernährungserhebung, Risikofaktoren, Analytik) nehmen Jungen im Alter von 10-12 Jahren täglich durchschnittlich 103,8 g Fett auf, während gleichaltrige Mädchen nur 92,3 g Fett täglich verzehren (Unterschied 10 %). Darüber hinaus haben Mädchen einen höheren prozentualen Körperfettanteil als Jungen, was in bezug auf die gefundenen Dioxingehalte zu einem "Verdünnungseffekt" führt. Analoge Unterschiede sind auch bei aktuellen Untersuchungen zu PCB-Gehalten im Blut von Erwachsenen festzustellen. Frauen haben im Mittel geringere PCB-Gehalte im Blut als Männer, wobei bei Frauen der Einfluss des Stillens berücksichtigt werden muss.

## Einfluss des Stillens

Eine Differenzierung nach dem Stillstatus erfolgte in den Blutproben des Jahres 1998/99. Mit dem Stillen ist eine zusätzliche Dioxinaufnahme im Säuglingsalter verbunden, diese ist in der hier untersuchten Altersgruppe von 9-11 Jahren noch gut nachweisbar. Bei den untersuchten Blutsammelproben weist die Gruppe der gestillten Kinder im Mittel um 20 % höhere Dioxingehalte auf (Tab. 26, Abb. 52). Der Stillstatus hat offenbar in dieser Altersgruppe einen stärkeren Einfluss als das Geschlecht.

Abb. 52: Einfluss des Stillens auf die Dioxingehalte (ng I-TEq/kg Fett) in Sammelblutproben von 9 - 11-jährigen Kindern; Daten von 1998/99



Die Geschlechtsverteilung in den nach Stillstatus differenzierten Sammelblutproben ist in Kehl und Aulendorf/Bad Waldsee ausgeglichen. In Mannheim ist dagegen der Anteil an Mädchen sowohl bei den gestillten als auch bei den nicht gestillten Kindern deutlich höher. In Stuttgart ist bei den gestillten Kindern ebenfalls der Anteil der Mädchen höher, bei den nicht gestillten Kindern ist der Anteil der Mädchen jedoch deutlich niedriger.

**Tabelle 26: Einfluss des Stillens auf die Dioxingehalte im Blut (ng I-TEq/kg Fett) bei 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg; Daten von 1998/99**

<b>Einfluss des Stillens</b>	<b>Ländlicher Raum (Aulendorf/ Bad Waldsee)</b>	<b>Verdichtungsraum im ländlichen Raum (Kehl)</b>	<b>Ballungsgebiet 1 (Mannheim)</b>	<b>Ballungsgebiet 2 (Stuttgart)</b>	<b>Mittelwert</b>
gestillt	12,7	12,3	9,2	10,3	11,1
ungestillt	10,0	8,8	8,6	9,7	9,3
Zusätzlicher Beitrag durch das Stillen	27,0 %	39,8 %	7,0 %	6,2 %	19,9 %

Durch diese ungleiche Geschlechtsverteilung in den Sammelblutproben der Kinder aus Stuttgart wird der Einfluss des Stillens auf die Dioxingehalte im Ballungsgebiet 2 eher unterschätzt. Bei Berücksichtigung der Geschlechtsverteilung kann (unter der Voraussetzung gleicher Stilldauer bzw. eines ähnlichen Zeitmusters bezüglich des Zufütterns) daher angenommen werden, dass der Einfluss des Stillens eher in der Größenordnung liegt, die für Kehl und Aulendorf/Bad Waldsee ermittelt wurde.

Es ist zu erwarten, dass die Dioxinaufnahme von Kindern außer vom Geschlecht auch von der Stilldauer beeinflusst wird. Daten von 1996/97 belegen, dass Mütter aus Mannheim etwas eher mit dem Stillen aufhören als Mütter aus den anderen Untersuchungsorten. Die geringeren Dioxingehalte in den Sammelblutproben der gestillten Kinder aus Mannheim könnten daher auf eine kürzere Stilldauer der Kinder zurückzuführen sein.

### 6.6.5.3 Zeitliche Trends

#### **Einflussfaktoren und Vergleichbarkeit der Untersuchungskollektive**

Voraussetzung für die Bewertung der zeitlichen Trends ist die Vergleichbarkeit der Untersuchungskollektive hinsichtlich wichtiger Einflussfaktoren wie Untersuchungsort, Geschlecht und Stillstatus. Anmerkungen zur Vergleichbarkeit dieser Faktoren werden im folgenden kurz aufgeführt.

#### *Untersuchungsort:*

Die Ausführungen in den vorangehenden Abschnitten weisen auf Unterschiede zwischen den Untersuchungsorten hin, für die auf der Grundlage der vorliegenden Angaben nicht abschließend geklärt werden kann, ob diese ausschließlich auf unterschiedlich stark

ausgeprägte Einflüsse des Stillstatus bzw. Unterschiede im Stillverhalten zurückgeführt werden können. Um diesen Faktor auszuschließen, werden für die Trendergebnisse nur Vergleiche innerhalb der einzelnen Untersuchungsorte durchgeführt.

#### *Geschlecht:*

Im Rahmen der Untersuchungen wurden u. a. Sammelblutproben gewonnen, bei denen Blut von Mädchen und Jungen gemischt wurde. Das Geschlechterverhältnis in diesen Proben war ausgeglichen. Für die Untersuchungsjahre, in denen nach Geschlecht differenzierte Sammelblutproben vorliegen, wurden pro Untersuchungsort und Untersuchungszeitraum die Dioxingehalte als Mittelwerte aus den Gehalten der Probenpools der Jungen und den Probenpools der Mädchen berechnet (nicht gewichtet, um ein 1:1 Verhältnis abzubilden).

#### *Stillstatus:*

In Aulendorf/Bad Waldsee und Stuttgart wird durchgängig eine um ca. 10 % höhere Stillquote beobachtet als in den anderen Untersuchungsorten. Der Anteil gestillter Kinder bleibt an den vier Untersuchungsorten über die Zeit nahezu unverändert. Diese Angaben beziehen sich allerdings jeweils auf das Gesamtkollektiv und nicht auf das Teilkollektiv, aus dem die Sammelblutproben zusammengestellt wurden. Die Übertragbarkeit der Angaben auf das Teilkollektiv wird jedoch angenommen. Für die zeitliche Betrachtung kann daher auf die Berücksichtigung des Stillens verzichtet werden.

### **Trendbewertung**

Bei den Aussagen zur Trendbewertung ist wegen der oben dargestellten Aspekte eine gewisse Vorsicht angemessen. Die Aussagen sind daher eher als Hinweise zu verstehen. In die Trendbewertungen wurden alle Datensätze der gemischten Sammelblutproben von Mädchen und Jungen und der geschlechtsspezifischen Sammelblutproben einbezogen.

Die zeitliche Entwicklung der Dioxin-Konzentrationen im Blut ist in Abb. 53 dargestellt. Hierbei zeigt sich bis 1996/97 ein leicht abnehmender Trend und anschließend ein Anstieg im Untersuchungsjahr 1998/99. Dieser Trend ist bei allen 4 Untersuchungsstandorten festzustellen (Tab. 29) und wird auch durch separate Trendbetrachtungen der Dioxingehalte in Sammelblutproben von Jungen und von Mädchen belegt (Tab. 27 und 28).

**Tabelle 27: PCDD/PCDF-Konzentrationen in Sammelblutproben von Jungen, differenziert nach Untersuchungsort und Untersuchungsjahr (ng I-TEq /kg Fett)**

<b>Jungen</b>	<b>1994/95</b>	<b>1995/96</b>	<b>1996/97</b>	<b>1998/99</b>	<b>Veränderung 1996/97 bis 1998/99</b>
Ballungsraum 1 (Mannheim)	9,3			9,9	
Ballungsraum 2 (Stuttgart)		9,7	8,9	11,5	29,2 %
Verdichtungsraum im ländlichen Raum (Kehl)	8,3			11,2	
Ländlicher Raum (Aulendorf/Bad Waldsee)	10,6		9,2	10,7	16,3 %

**Tabelle 28: PCDD/PCDF-Konzentrationen in Sammelblutproben von Mädchen, differenziert nach Untersuchungsort und Untersuchungsjahr (ng I-TEq /kg Fett)**

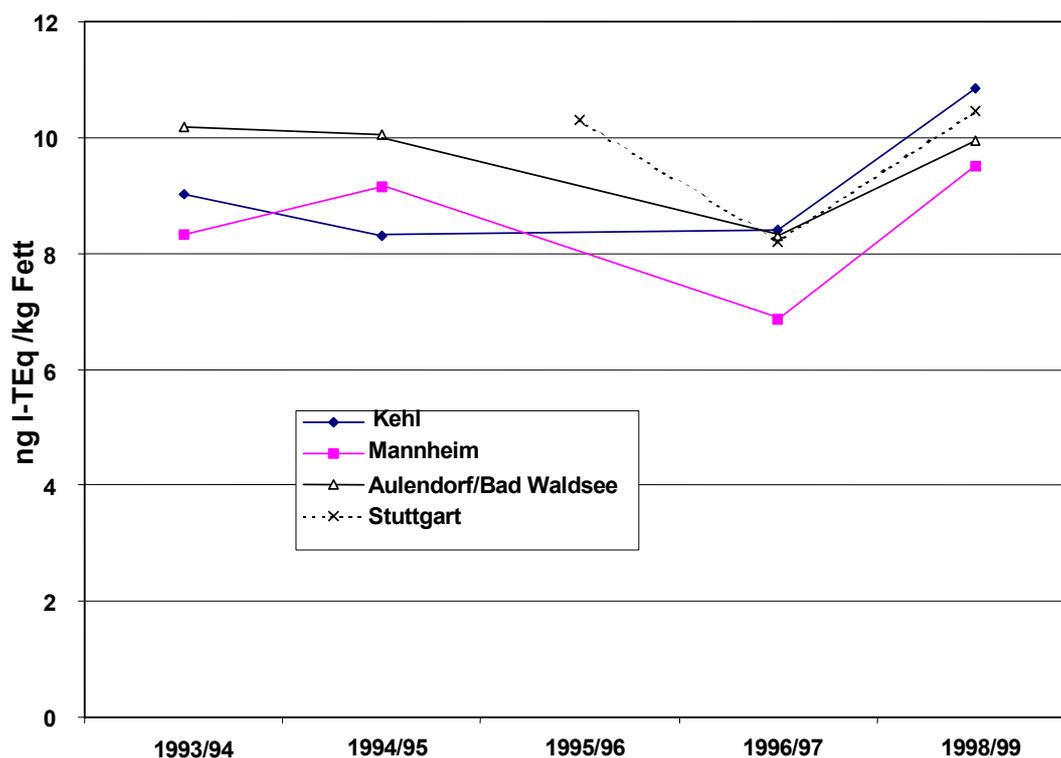
<b>Mädchen</b>	<b>1994/95</b>	<b>1995/96</b>	<b>1996/97</b>	<b>1998/99</b>	<b>Veränderung 1996/97 bis 1998/99</b>
Ballungsraum 1 (Mannheim)	9,0			9,1	
Ballungsraum 2 (Stuttgart)		10,9	7,5	9,4	25,3 %
Verdichtungsraum im ländlichen Raum (Kehl)				10,5	
Ländlicher Raum (Aulendorf/Bad Waldsee)	9,5		7,4	9,2	24,3 %

Der bis 1996/97 beobachtete Rückgang der Dioxingehalte im Blut der 9 - 11-jährigen Kinder entspricht insgesamt abnehmenden Hintergrundbelastung der Bevölkerung in Deutschland, wie es auch die Ergebnisse in Blutproben Erwachsener und Frauenmilchproben sowie Dioxin-Intake-Abschätzungen bis 1997 belegen.

**Tabelle 29: PCDD/PCDF-Konzentrationen in Sammelblutproben, Daten von Jungen und Mädchen zusammengefasst (teilweise berechnet als Mittelwert) nach Untersuchungsort und Untersuchungsjahr (ng I-TEq /kg Fett)**

Untersuchungsort	Untersuchungsjahr					Veränderung 1996/97 bis 1998/99
	1993/94	1994/95	1995/96	1996/97	1998/99	
Ballungsraum 1 (Mannheim)	8,3	9,2		6,9	9,5	38,2 %
Ballungsraum 2 (Stuttgart)			10,3	8,2	10,5	28,0 %
Verdichtungsraum im ländlichen Raum (Kehl)	9,0	8,3		8,4	10,9	29,3 %
Ländlicher Raum (Aulendorf/Bad Waldsee)	10,2	10,1		8,3	10,0	20,2 %

**Abb. 53: Zeitliche Trends der Dioxingehalte in Sammelblutproben (Jungen und Mädchen) an den 4 Untersuchungsorten (ng I-TEq/kg Fett)**



Dem bis 1996/97 beobachteten Rückgang der Dioxingehalte steht ein Anstieg im Jahr darauf entgegen. Der an allen 4 Untersuchungsorten synchrone Trendverlauf deutet darauf hin, dass die beobachteten Erhöhungen von 1996/97 zu 1998/99 nicht nur allein auf zufallsbedingte Variabilitäten in der Zusammensetzung der Untersuchungskollektive hinsichtlich der genannten Confounder (Störgrößen) zurückzuführen sind, sondern möglicherweise auch andere Faktoren zu diesem Anstieg beigetragen haben.

Ein möglicher Faktor, der zu einer Beeinflussung aller ermittelten Dioxingehalte eines Untersuchungszeitraums führen könnte, ist die Analytik. Die Proben wurden unmittelbar nach den einzelnen Untersuchungszeiträumen, also in mehreren Messzyklen vom gleichen Labor analysiert. Es sollte grundsätzlich berücksichtigt werden, dass die gemessenen Konzentrationen vieler Kongenere nur leicht oberhalb der Nachweisgrenze liegen, die zwischen den Messzyklen schwanken kann.

Parallelen mit dem 1998 beobachteten Anstieg der Dioxingehalte in Frauenmilchproben aus Baden-Württemberg (ca. 20 % Erhöhung) und aus Nordrhein-Westfalen (ca. 15 % Erhöhung) können auf einen Zusammenhang mit der Zitrustrester-Problematik hindeuten.

#### **6.6.6 Zusammenhang zwischen Dioxin-kontaminierten Zitrustrestern und Dioxingehalten in Humanproben**

In den Jahren 1990-97 wurde sowohl in Frauenmilch als auch im Blut ein kontinuierlicher Rückgang der Dioxingehalte festgestellt. Im Jahr 1998 deutet sich hingegen eine Erhöhung an. So liegen 1998 die mittleren Dioxingehalte (I-TEq) in Frauenmilch aus den Ländern Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen um ca. 22 bzw. 16 % höher als im Vorjahr. Die Zahl der in diesem Zeitraum untersuchten Proben ist jedoch gering. Auf mögliche Variabilitäten bezüglich der verschiedensten Einflussfaktoren bei der Zusammensetzung der Untersuchungskollektive wurde bereits im Abschnitt 6.6.4.1 verwiesen.

Auch bei den Dioxingehalten im Blut von 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg fällt eine zeitlich parallel ansteigende Tendenz auf. An allen 4 Untersuchungsstandorten ist im letzten Untersuchungszeitraum 1998/99 im Vergleich zum vorhergehenden Zeitraum (1996/97) eine Erhöhung der Dioxingehalte (I-TEq) um im Mittel 20 bis 40 % zu beobachten. In Blutproben von Erwachsenen zur Hintergrundbelastung mit Dioxinen wird ein analoger Trend festgestellt.

Die verschiedenen Untersuchungen in Frauenmilch und Blut wurden unabhängig und von verschiedenen Laboren durchgeführt. Eine laborbedingte Beeinflussung der Ergebnisse ist daher wenig wahrscheinlich. Die Frage, ob 1998 ein zusätzliches Inkrement in der Exposition vorgelegen haben kann, soll hier anhand der berichteten Dioxin-Daten in Frauenmilch aus Baden-Württemberg und NRW sowie der Dioxingehalte in Sammelblutproben von Kindern aus Baden-Württemberg diskutiert werden.

Im zeitlichen Zusammenhang mit dem beobachteten Anstieg der Dioxinbelastung steht die Zitrustrester-Problematik. Dioxin-kontaminierter Zitrustrester aus Brasilien, eingesetzt als Futtermittelbestandteil, wies seit September 1997 und auch im Frühjahr 1998 bis zu 10-fach

höhere Dioxingehalte und charakteristische Verschiebungen im Kongenerenmuster von Kuhmilch und Milchprodukten, Rind- und Kalbfleisch auf. Am auffälligsten waren die Erhöhung des TCDD und des 1,2,3,7,8-PeCDD. Ferner waren die Gehalte an Hexafuranen und 2,3,4,7,8-PeCDF im Vergleich zur üblichen Hintergrundbelastung leicht erhöht (siehe Kap. 6.5.8, Abb. 42). Wie hoch der Anteil der auf den Markt gelangten höher belasteten Lebensmittel war, ist nicht bekannt.

Die Erhöhungen der Dioxingehalte betrafen mit Kuhmilch und Milchprodukten sowie Rind- und Kalbfleisch Produkte, die in erheblichen Anteilen zur täglichen Dioxin-Aufnahme beitragen. Diese Erhöhungen waren zudem über einen längeren Zeitraum (mehrere Monate) in vielen Bundesländern und europäischen Staaten feststellbar, wobei die üblichen Handelswege ab Hauptimporthafen Rotterdam regionale Unterschiede zur Folge hatten. Es stellt sich daher die Frage, ob diese in wichtigen Lebensmitteln tierischer Herkunft nachweisbare Kontamination zu einer geringfügigen vorübergehenden Trendumkehr auch bei Humanproben geführt haben kann.

Verbunden mit dem Anstieg der Dioxingehalte in den Humanproben aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen könnten somit Veränderungen im Kongenerenmuster Aufschluss über einen möglichen Zusammenhang mit dem Verzehr derartig kontaminierter Lebensmittel geben. Kongenerenspezifische Verschiebungen sollten im Gegensatz zum Gesamt-Dioxingehalt (I-TEq) durch Faktoren wie Alter und Anzahl der Stillperioden (Frauenmilch) bzw. Geschlecht und Stillstatus (Blut) weniger beeinflusst sein.

In den Frauenmilchproben aus NRW und aus Baden-Württemberg lassen die Veränderungen in den Gehalten der für die Zitrustrester-Kontamination relevanten Kongenere ein einheitliches Grundmuster erkennen: Kontinuierlich rückläufige Werte von 1994 bis 1997 sowie ein Anstieg ab 1998 um 12 - 30 % je nach Kongener (Tab. 30). Auffällig erhöht sind vor allem 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD (Abb. 54) und 2,3,4,7,8-PeCDF (Abb. 55), weniger auffällig sind die Hexadioxine. In Baden-Württemberg sind darüber hinaus die Hexafurangehalte etwas erhöht. Ein erhöhter Beitrag des TCDD zum Gesamt-Dioxingehalt, wie in Kuhmilch beobachtet, war in den Frauenmilchproben jedoch nicht erkennbar.

Abb. 54: Zeitliche Trends des Gehalts von TCDD und von 1,2,3,7,8-PeCDD in Frauenmilchproben aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen

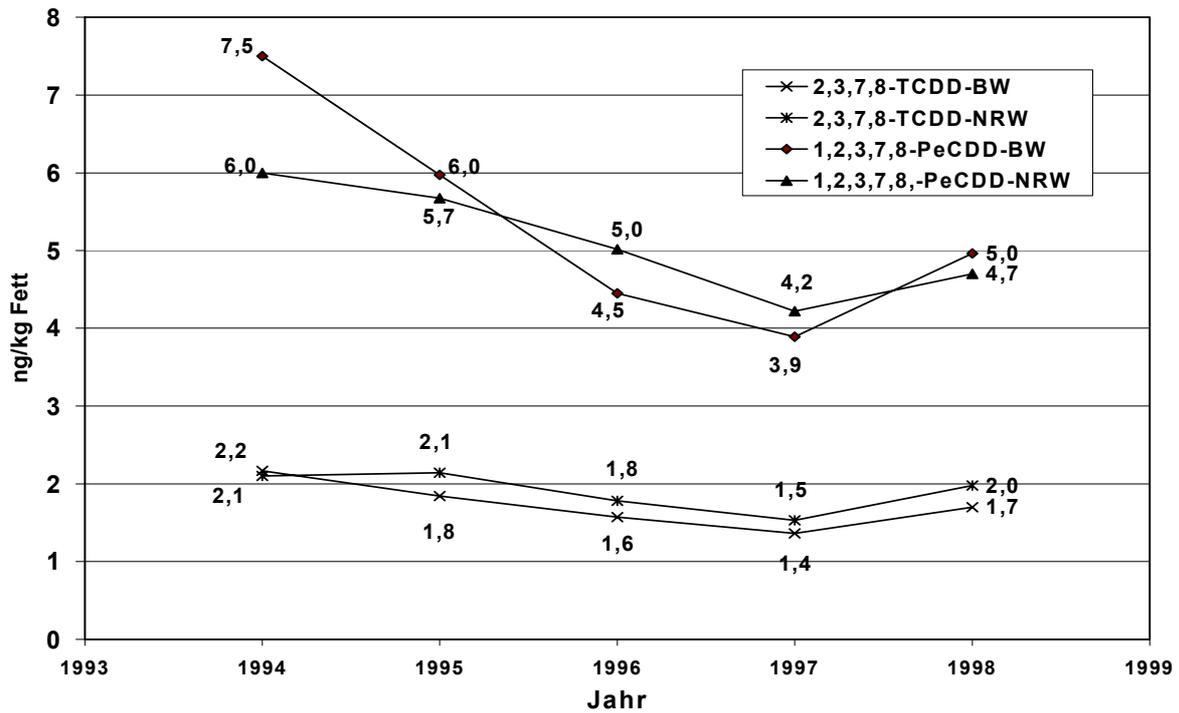
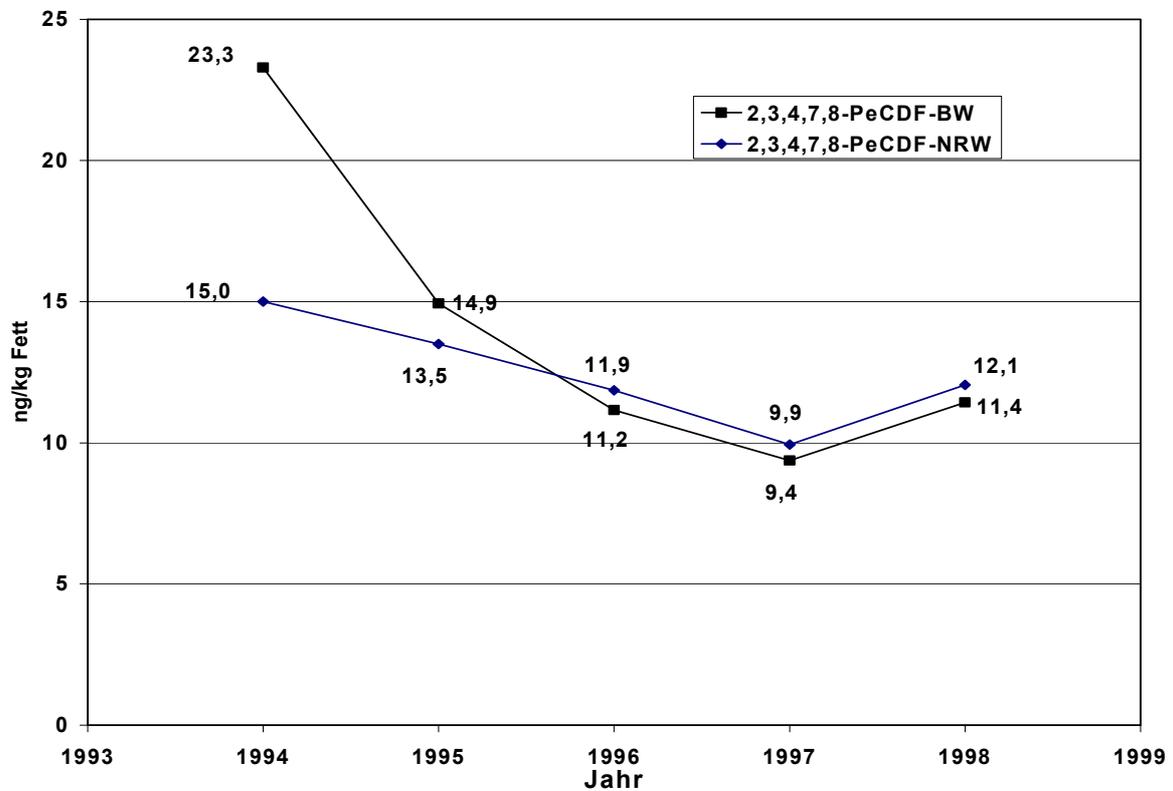


Abb. 55: Zeitliche Trends des Gehalts von 2,3,4,7,8-PeCDF in Frauenmilchproben aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen

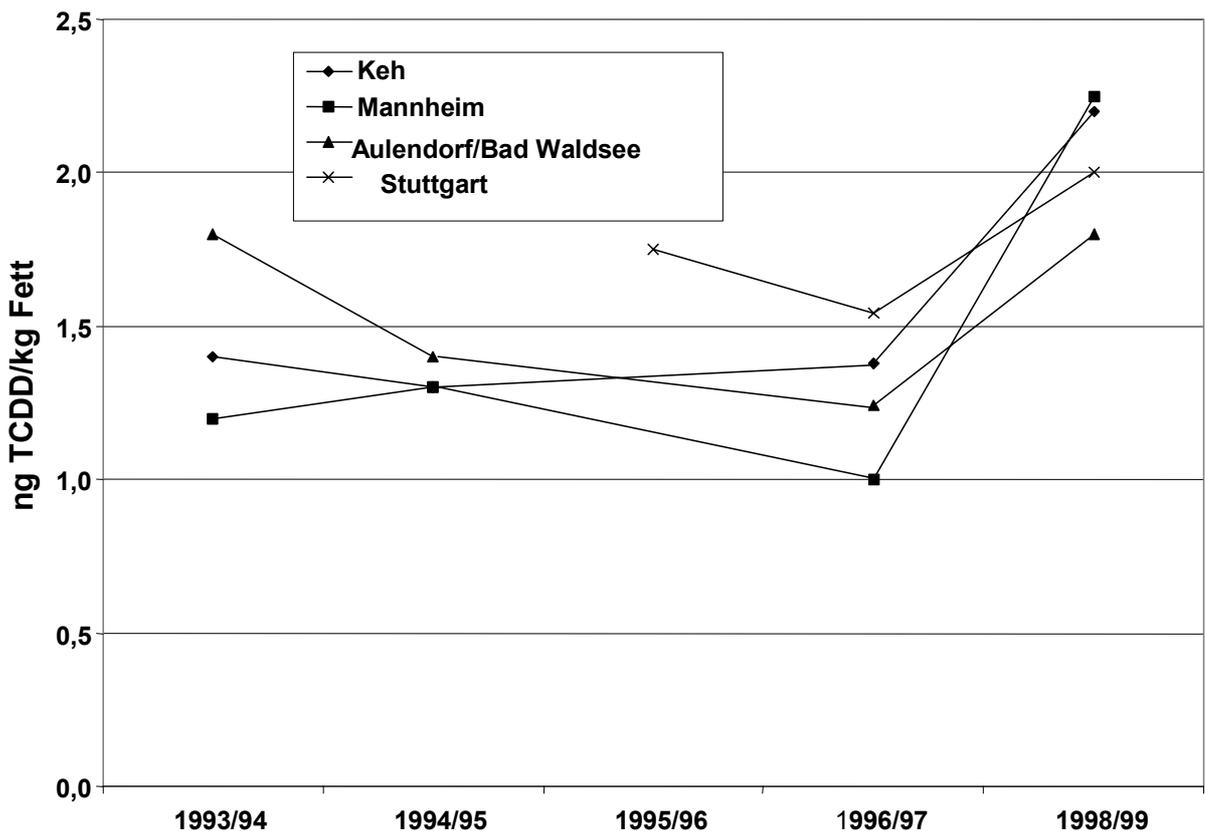


**Tabelle 30: Gehalte verschiedener Kongeneren in Frauenmilch aus NRW, BW und NS für den Zeitraum 1994-98 (Angaben in ng/kg Fett)**

	Jahr	2,3,7,8 -TCDF	<b>2,3,7,8 -TCDD</b>	1,2,3,7,8 -PeCDF	<b>2,3,4,7,8 -PeCDF</b>	<b>1,2,3,7,8 -PeCDD</b>	1,2,3,4,7,8 -HxCDF	1,2,3,6,7,8 -HxCDF	2,3,4,6,7,8 -HxCDF	1,2,3,4,7,8 -HxCDD	1,2,3,6,7,8 -HxCDD	1,2,3,7,8,9 -HxCDD	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	1,2,3,4,6,7,8,9 -OCDD	<b>I-TEq</b>
NRW	1998	0,70	2,0	0,20	12,0	4,7	3,8	3,0	1,3	3,4	17,4	2,1	2,3	16,7	100,1	13,8
NRW	1997	0,58	1,5	0,24	9,9	4,2	4,0	2,9	1,4	3,6	14,6	2,2	2,2	21,6	109,6	11,9
NRW	1996	0,67	1,8	0,21	11,9	5,0	4,0	3,2	1,4	4,0	18,9	2,8	5,5	19,2	98,6	14,1
NRW	1995	0,56	2,1	0,26	13,5	5,7	4,9	3,7	1,7	4,8	21,8	2,9	2,8	21,9	121,8	16,1
NRW	1994	0,60	2,1	0,20	15,0	6,0	5,3	4,0	1,9	4,9	22,1	3,2	3,0	23,6	110,4	17,2
<b>Anstieg 1997/98</b>		21,3%	<b>29,6%</b>	-19,2%	<b>21,3%</b>	<b>11,4%</b>	-6,1%	2,2%	-5,8%	-4,9%	19,6%	-7,5%	7,7%	-22,6%	-8,7%	<b>16,3%</b>
BW	1998	0,51	1,7	0,27	11,4	5,0	3,5	3,2	1,4	4,0	16,6	3,2	2,4	21,9	113,5	13,5
BW	1997	0,44	1,4	0,22	9,4	3,9	3,0	2,8	1,2	3,3	13,0	3,1	3,0	20,3	85,8	11,0
BW	1996	0,57	1,6	0,32	11,2	4,4	3,4	3,0	1,4	3,7	13,8	3,7	2,7	26,6	103,7	12,8
BW	1995	1,35	1,8	1,24	14,9	6,0	6,6	4,8	2,5	5,5	19,1	4,3	5,6	34,8	117,8	17,5
BW	1994	0,74	2,2	0,33	23,3	7,5	7,0	5,7	2,6	6,3	27,4	5,6	6,2	50,6	213,1	23,9
<b>Anstieg 1997/98</b>		14,7%	<b>24,6%</b>	22,0%	<b>21,9%</b>	<b>27,5%</b>	15,9%	16,8%	15,4%	22,1%	27,1%	2,2%	-19,5%	8,0%	32,2%	<b>22,6%</b>
NI	1998	0,24	1,1	0,17	13,6	3,6	2,7	3,0	0,8	2,2	12,8	2,0	1,6	14,9	69,0	12,3
NI	1997	0,28	1,3	0,14	12,5	4,0	3,0	3,2	1,0	2,2	16,3	2,4	2,4	19,4	107,17	12,7
NI	1996	0,38	1,6	0,22	17,6	5,0	3,8	3,9	1,4	3,3	18,5	2,6	2,9	23,9	122,2	16,6
NI	1995	0,38	2,2	0,32	19,1	6,7	6,0	5,8	1,5	4,0	13,2	2,4	5,0	22,3	88,8	18,7
NI	1994	0,29	1,6	0,16	17,1	5,9	4,3	4,4	1,2	2,3	18,2	2,5	4,2	24,8	98,9	16,8
<b>Anstieg 1997/98</b>		-14,6%	<b>-18,1%</b>	20,6%	<b>8,7%</b>	<b>-9,1%</b>	-8,3%	-6,2%	-13,7%	4,0%	-21,6%	-19,6%	-32,0%	-22,9%	-35,6%	<b>-3,3%</b>
BY	1998	0,25	1,1	0,25	8,6	3,8	2,6	2,3	1,4	3,0	14,5	2,9	3,4	30,5	184,9	10,5
BY	1997	0,25	1,2	0,25	11,3	4,9	3,0	2,8	1,7	4,3	15,2	2,8	2,8	23,8	109,7	12,8
<b>Anstieg 1997/98</b>		0%	<b>-11,3%</b>	0%	<b>-25,9%</b>	<b>-22,5%</b>	-13,3%	-17,9%	-17,7%	-30,3%	-4,6%	3,6%	21,4%	28,2%	68,6%	<b>-18,0%</b>

Auch in den Sammelblutproben der 9 - 11-jährigen Kinder konnten analoge Veränderungen des Kongenerenmusters nachgewiesen werden. An allen 4 Untersuchungsorten ist für TCDD ein gleichsinniger Trend über die Untersuchungszeiträume - relative Konstanz im Rahmen der analytischen Streuung bzw. Erniedrigung der Gehalte zwischen 1993/94 und 1996/97 und Anstieg um 30 - 125 % im Jahr 1998/99 - festzustellen (Tab. 31, Abb. 56). Dieser deutliche Anstieg des TCDD schlägt sich auch in einem höheren Beitrag des TCDD an den I-TEq nieder. Er steigt 1998/99 an allen 4 Untersuchungsorten auf ca. 18-24 % an. Auch für das 1,2,3,7,8-Pentadioxin, das 2,3,4,7,8-Pentafuran und die Hexafurane ist an allen 4 Standorten ein vergleichbarer Anstieg der Gehalte von 1996/97 zu 1998/99 zu beobachten (Tab. 31). Die aktuellen Gehalte liegen jedoch meist im Bereich vorangegangener Untersuchungszeiträume, so dass das Bild bei diesen Kongeneren weniger eindeutig ist.

**Abb. 56: Zeitliche Trends des Gehalts von TCDD in Sammelblutproben von 9-11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg, differenziert nach den 4 Untersuchungsorten**



**Tabelle 31: Gehalte wesentlicher Kongenere in Sammelblutproben von 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg (Angaben in ng/kg Fett)**

Standort	Jahr	2,3,7,8 -TCDD	2,3,4,7,8 -PeCDF	1,2,3,7,8 -PeCDD	1,2,3,4,7,8 -HxCDF	1,2,3,6,7,8 -HxCDF	2,3,4,6,7,8 -HxCDF	1,2,3,4,7,8 -HxCDD	1,2,3,6,7,8 -HxCDD	1,2,3,7,8,9 -HxCDD	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	OCDD	I-TEq	Anteil TCDD an I-TEq
Ländlicher Raum	93/94	1,8	5,5	3,6	3,8	3,5	1,9	2,7	13,0	4,6	13,7	30,2	247,2	10,2	17,7%
Aulendorf/	94/95	1,4	5,7	3,6	4,7	3,7	2,4	2,7	13,7	3,6	17,0	36,9	235,6	10,0	14,0%
Bad Waldsee	96/97	1,2	5,2	3,0	3,1	2,9	1,5	1,7	11,5	2,7	11,3	25,4	189,8	8,3	14,9%
	98/99	1,8	5,3	4,0	5,1	3,2	2,0	3,1	9,1	3,5	12,2	34,9	236,2	10,0	18,0%
<b>Anstieg 96/97 zu 98/99</b>		<b>45%</b>	<b>3%</b>	<b>31%</b>	66%	11%	33%	80%	-21%	28%	8%	37%	24%	<b>20%</b>	
Verdichtungsraum im ländlichen Raum	93/94	1,4	4,9	3,2	4,5	2,9	1,9	2,8	12,2	4,0	12,3	26,3	180,5	9,0	15,5%
	94/95	1,3	4,9	3,4	4,1	3,2	2,9	0,7	7,8	2,3	7,2	29,7	209,9	8,3	15,6%
	96/97	1,4	5,3	2,9	3,3	2,9	1,7	2,1	9,7	3,1	9,0	25,1	151,1	8,4	16,5%
Kehl	98/99	2,2	6,4	3,7	4,4	4,0	2,8	3,0	10,0	3,2	10,5	29,9	247,5	10,8	20,3%
<b>Anstieg 96/97 zu 98/99</b>		<b>59%</b>	<b>20%</b>	<b>28%</b>	33%	38%	62%	43%	3%	2%	16%	19%	64%	<b>29%</b>	
Ballungsraum 1 Mannheim	93/94	1,2	4,8	2,7	3,9	2,3	1,8	2,3	11,0	3,8	11,7	31,5	237,6	8,3	14,4%
	94/95	1,3	4,8	3,0	4,9	3,4	2,5	2,3	13,2	4,0	12,0	36,5	281,4	9,1	14,2%
	96/97	1,0	3,9	2,4	3,2	2,8	2,0	2,0	8,3	2,4	8,7	24,9	184,8	6,9	14,5%
	98/99	2,3	5,5	3,0	4,3	3,6	2,6	2,2	6,9	2,7	9,2	27,5	252,3	9,5	23,6%
<b>Anstieg 96/97 zu 98/99</b>		<b>125%</b>	<b>40%</b>	<b>25%</b>	34%	27%	30%	10%	-17%	13%	5%	10%	36%	<b>39%</b>	
Ballungsraum 2 Stuttgart	95/96	1,8	6,3	3,8	4,6	3,3	2,4	2,8	12,1	3,4	8,9	20,4	186,6	10,3	17,0%
	96/97	1,5	5,0	2,7	3,3	2,7	2,0	2,0	9,2	2,6	9,8	22,8	184,5	8,2	18,9%
	98/99	2,0	6,5	3,7	4,7	4,2	2,7	2,1	9,7	2,8	10,5	24,9	226,6	10,4	19,2%
<b>Anstieg 96/97 zu 98/99</b>		<b>29%</b>	<b>29%</b>	<b>35%</b>	43%	58%	38%	5%	5%	10%	8%	9%	23%	<b>27%</b>	

Die qualitativen Veränderungen im Kongenerenmuster von Humanproben aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen zeigen Analogien mit den für kontaminierte Kuhmilch und Milchprodukte beschriebenen und durch Zitrustrester bedingten spezifischen Veränderungen. Auch der relative Anteil der durch Zitrustrester zusätzlich kontaminierten Kuhmilchproben ist in diesen beiden Bundesländern am höchsten (siehe Kap 6.5.8, Tab. 17). Dies weist neben dem zeitlichen Zusammentreffen auf einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Verzehr von Lebensmitteln, bei denen brasilianischer Zitrustrester in Futtermitteln zu höheren Dioxingehalten in Lebensmitteln führte, und dem beobachteten Anstieg der Dioxingehalte in Frauenmilch und Blut aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen hin.

Es stellt sich die Frage, warum die 1998 ermittelten Dioxingehalte und beobachteten Kongenerenmuster in Frauenmilchproben aus Niedersachsen keine entsprechenden Auffälligkeiten zeigen. Unterschiedliche regionale und zeitliche Verteilungen des dioxin-kontaminierten brasilianischen Zitrustresters in den verschiedenen Bundesländern können ein Erklärungsansatz sein. Die Daten zum Anteil der dadurch höher belasteten Kuhmilchproben in den einzelnen Bundesländern weisen in diese Richtung.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass der durch brasilianische Zitrustrester europaweit erhöhte Dioxin-Eintrag in die Nahrungskette zu dem 1998 beobachteten leichten Anstieg der Dioxingehalte in Humanproben aus verschiedenen Bundesländern beigetragen hat. Zwar lässt sich dieser Zusammenhang nicht zweifelsfrei beweisen - auch die in diesem Zeitraum geringen Probenzahlen sind hierbei zu berücksichtigen, aber verschiedene Indizien deuten darauf hin. Als Konsequenz sind weiterhin Bemühungen zu unterstützen, mögliche Eintragspfade für Dioxine in die Nahrungskette zu erfassen und zu unterbinden.

#### **6.6.7 Bewertung der Humandaten**

Die in der Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank vorliegenden Daten erlauben eine fundierte Trendbewertung der Belastung des Menschen mit Dioxinen. Die Dioxindaten belegen, dass seit 1990 die Gehalte in Frauenmilch um ca. 60 % zurückgegangen sind. Das trifft sowohl für die mittleren als auch die Maximalbelastungen zu (1998: MW = 12,9 ng I-TEq/kg Fett, Maximum. = 28,9 ng I-TEq/kg Fett). Sinkende Dioxingehalte sind auch in Blutproben von 9 - 11-jährigen Kindern aus Baden-Württemberg festzustellen.

Die in Humanproben nachgewiesene rückläufige Belastung mit Dioxinen ist auf sinkende Dioxingehalte in Lebensmitteln und eine daraus resultierende geringere Dioxin-Aufnahme

zurückzuführen. Dieser Trend verdeutlicht die positive Auswirkung und den Erfolg zahlreicher Maßnahmen zur Minimierung der Dioxin-Emission in die Umwelt und zur Reduzierung der Exposition der Bevölkerung.

Trotz der bisherigen Erfolge liegt die mittlere tägliche Dioxinaufnahme eines 4 Monate alten gestillten Säuglings mit 57 pg I-TEq/kg KG um fast 2 Größenordnungen höher als die von Erwachsenen. Die mit dem Stillen verbundene erhöhte Dioxinaufnahme führt dazu, dass bei 9 - 11-jährigen gestillten Kindern noch eine durchschnittlich um 20 % höhere Dioxinbelastung vorliegt. Trotz der Belastung der Frauenmilch mit Dioxinen wirkt das Stillen nachweislich positiv auf die Entwicklung des Säuglings und wird von der WHO und der beim BgVV angesiedelten Nationalen Stillkommission empfohlen.

Die vorliegenden Daten belegen darüber hinaus, dass immer noch einzelne lokale Quellen (industrielle Altlasten) bzw. andere Faktoren (z.B. Zitrustrester) zu erhöhten Dioxingehalten in Humanproben führen.

Die Suche nach möglichen Ursachen für höhere Dioxingehalte in Humanmatrices, wie der Frauenmilch, setzt weitergehende Begleitinformationen zu den einzelnen Datensätzen voraus. Angaben der Mutter wie z. B. zu Industrieansiedlungen in Wohnnähe, zu besonderen Ernährungsgewohnheiten (Vegetarier, hoher Fischverzehr, Eigenversorgung mit Lebensmitteln) oder zu möglichen beruflichen Expositionen sind hierzu, aber auch für die Prüfung der Vergleichbarkeit von Untersuchungskollektiven unabdingbar. Die Untersuchungen von Frauenmilchproben aus einem industriell belasteten Gebiet unterstreichen, dass die Erfassung der verschiedensten Einfluss- bzw. Expositionsfaktoren auf der Basis des abgestimmten Fragebogens ein hilfreiches Instrument für die Ursachenermittlung bei auffällig hohen Dioxingehalten in Frauenmilch ist. Zielgerichtete, quellenbezogene Maßnahmen sind nur durch Klärung der Expositionsfaktoren und Ermittlung der Transferpfade möglich.

Die Diskussion der Humandaten, die eine über die derzeitige Hintergrundbelastung hinausgehende zusätzliche Exposition erkennen oder vermuten lassen, zeigt die besondere Notwendigkeit für kompartiment-übergreifende Betrachtungen. Dass die Transferpfade „kontaminierte Futtermittel - Lebensmittel Mensch“ bzw. „erhöhte Dioxinmission - Deposition - Lebensmittel Mensch“ auch heutzutage noch für die Rückverfolgung und Klärung höherer Dioxinbelastungen des Menschen relevant sind, wurde in der Diskussion aufgezeigt.

Durch die Dokumentation der Daten zu Dioxinen in Frauenmilch und anderen Humanproben auf der Basis des abgestimmten und harmonisierten Fragebogens in der Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank und deren Verknüpfung mit der Dioxin-Datenbank (Umwelt- und

Lebensmitteldaten) sind die notwendigen Voraussetzungen für diese medienübergreifenden Betrachtungen der Transferpfade geschaffen.

Weitere Maßnahmen zur Quellenidentifizierung sowie Reduzierung der Dioxin-Exposition und damit zur Reduzierung der Dioxin-Körperlast sind notwendig. Diese Forderung wird auch von der WHO erhoben. Sie leitet sich aus dem Minimierungsgebot hinsichtlich der postnatalen Exposition des gestillten Säuglings als auch aus Hinweisen auf mögliche subtile Beeinflussungen der Entwicklung des Kindes, die auf die pränatale Exposition im Bereich der Hintergrundbelastung zurückgeführt werden, ab. Zur Erfolgskontrolle als auch zum Aufzeigen zusätzlicher Expositionen bieten sich Frauenmilch- bzw. Blutuntersuchungen an.

### 6.6.8 Literatur zu Kapitel „Humandaten“

1. H. Beck, A. Droß, M. Ende, Chr. Fürst, P. Fürst, A. Hille, W. Mathar, K. Wilmers, Polychlorierte Dibenzofurane und -dioxine in Frauenmilch, Bundesgesundhbl. 34 (1991) 564-568
2. WHO-Regional Office for Europe, Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in breast-milk, (1989) Environmental Health Series No. 34
3. J. Wittsiepe, P. Schrey, U. Ewers, F. Selenka, M. Wilhelm, Hintergrundbelastung mit PCDD/F im Zeitraum 1989-99, Umweltmed Forsch Prax 4 (1999) 347-353
4. O. Pöpke, Background of Humans with Dioxins and Dioxin-like PCBs, Organohalogen Compounds 44 (1999) 5-8
5. Deutscher Beitrag zum SCOOP-Report Task 3.2.5, "Assessment of dietary intake of dioxins and related PCBs by the population of EU member states"
6. O. Pöpke in Handbuch Dioxine, Hrsg.: Michael Oehme, Spektrum Akademie Verlag Heidelberg - Berlin, 1998, 267
7. Chr. Fürst, P. Fürst, K. Wilmers, PCDD/PCDF in Frauenmilch 1984-1991, Wesentliche Ergebnisse der Auswertung von über 600 Proben, Organohalogen Compounds 6 (1991) 145-165
8. H. Beck, A. Droß, W. Mathar, Dependence of PCDD/PCDF-levels in human milk on various parameters in Germany II, Chemosphere 25 (1992) 1015-1020
9. Wallgren, Acta Pediatr. 32 (1945) 778
10. I. Brandt, Perzentilkurven für die Gewichtsentwicklung bei Früh- und Reifgeborenen in den ersten fünf Lebensjahren, Der Kinderarzt 10 (1979) 713-718
11. WHO: Consultation on assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI): Executive Summary, Food Additives 17 (2000) 223-240
12. Beschluss der Nationalen Stillkommission vom 30.11.1995: Rückstände in Frauenmilch, Bundesgesundheitsblatt 30 (1996) 87
13. R. Malisch, Increase of the PCDD/F-contamination on milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp, Chemosphere 40 (2000) 1041-1053
14. Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg, Jahresbericht 1998
15. Chemisches Landes- und Staatliches Veterinäruntersuchungsamt Münster, Jahresbericht 1998
16. L. Alder, H. Beck, W. Mathar, R. Palavinkas, Persistente Organochlorverbindungen in Frauenmilchproben aus einem industriell belasteten Gebiet, Tätigkeitsbericht des BGA (1992) 222-226
17. K. Abraham, R. Palavinkas, U. Wahn, H. Helge, W. Mathar, Still relatively high PCDD/PCDF concentrations in human milk of mothers living in a contaminated area in Germany, Organohalogen Compounds 38 (1998) 33-37

## 7 Zusammenfassung

Das Dioxin-Referenzmessprogramm basiert auf einem Beschluss der 37. Umweltministerkonferenz vom 21./22. November 1991. Seinerzeit wurden Untersuchungen zur Verbesserung der Datenlage von Dioxinen in Boden, Wasser, Luft, Lebensmitteln und Futtermitteln, die Initiierung und Koordination zukünftiger Messprogramme des Bundes und der Länder, sowie eine zentrale Dokumentation und Auswertung von Ergebnissen gefordert. Zur Umsetzung wurde im Rahmen der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE u.a. vereinbart, bundesweit ein mehrjähriges Dioxin-Messprogramm durchzuführen. Die Beobachtung der Dioxin-Kontaminationen in der Umwelt über einen längeren Zeitraum sollte Trendaussagen ermöglichen. Insbesondere sollte festgestellt werden, wie sich die seinerzeit eingeleiteten Reduzierungsmaßnahmen bei Dioxinmissionen auf die Immission, die Dioxindeposition, die Kontamination von Futter- und Lebensmitteln und letztendlich auf die Muttermilch als letztes Glied der Nahrungskette für den Säugling auswirken. Mit dem Dioxin-Referenzmessprogramm wurde Mitte 1994 begonnen. Für einzelne Kompartimente (Luft, Kuhmilch und Frauenmilch) wurde bei der Auswertung auch auf ältere Daten bis zum Jahr 1989 zurückgegriffen. Dies ermöglicht es, den zeitlichen Verlauf der Dioxin-Kontamination auch über längere Zeiträume hinweg zu dokumentieren. Eine Auswertung der einzelnen Komponenten ergab folgendes Bild:

### Luft

Die Datenbank Dioxine enthält für das Kompartiment „Luft“ Messwerte aus mehreren Bundesländern über die Dioxinbelastung der Luft (Konzentrationswerte) und über die Dioxindeposition. Im Allgemeinen handelt es sich bei den Datenkollektiven je Standort nicht um Einzelmessungen, sondern um Messreihen, die es erlauben, für das jeweilige Messjahr die mittlere Dioxinbelastung bzw. Dioxindeposition zu beschreiben. Die Standorte der Dioxinmessungen liegen überwiegend in Gebieten mit hoher Industriedichte oder in Siedlungsschwerpunkten mit hoher Emissionsdichte; die vorliegenden Ergebnisse der Dioxinmessungen sind daher weniger geeignet, die mittlere Dioxinbelastung in den Ländern abzuschätzen, sondern beschreiben vor allem die Situation in Belastungsschwerpunkten.

Für das Kompartiment „Luft“ sind in der Datenbank DIOXINE Dioxinmessungen seit 1990 dokumentiert. Für einzelne Messstandorte liegen langjährige homogene Messreihen vor, die Aussagen über die Entwicklung der Dioxinbelastung erlauben. Beispielhaft wurde auf Basis von Jahresmittelwerten die Entwicklung der Dioxinkonzentration an Stationen aus Hessen und Thüringen im Messzeitraum 1990 - 1999 dargestellt (Abb. 4, S. 14). Die Messungen zeigen, dass die Dioxinbelastung der Luft seit Beginn der Messungen im Jahr 1990 deutlich zurückgegangen ist, in industriellen Ballungsgebieten im Jahresmittel von über 100 fg I-TEq/m<sup>3</sup> auf unter 50 fg I-TEq/m<sup>3</sup> und in ländlich geprägten Gebieten von über 40 fg I-TEq/m<sup>3</sup> auf unter 20 fg I-TEq/m<sup>3</sup>.

Der mit einer mehrjährigen Messreihe nachweisbare Rückgang der Dioxinbelastung wird überlagert mit kleineren Belastungsschwankungen. Letztere sind im Wesentlichen durch unterschiedliche meteorologische Bedingungen in den Messjahren zu erklären; sie können aber auch durch besondere Emissionssituationen im Umfeld der Messstation beeinflusst sein. Weitere Auswertungen gehen auf jahreszeitliche Unterschiede der Dioxinkonzentration ein. Dargestellt werden auch Beispiele für mittlere Homologenprofile der Dioxinkonzentration und der Dioxindeposition.

### **Boden**

Der Boden stellt ein Verbindungsglied zwischen den Umweltkompartimenten und der Ernährungskette dar. Die Dioxingehalte in Böden sind im wesentlichen auf Einträge über den Luftpfad sowie den Einträgen von Klärschlamm und Kompost zurückzuführen. Böden, als Substrat für Pflanzen, können einen Einfluss auf die Dioxin-Kontamination von pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln haben.

Die im Rahmen des Dioxin-Referenzmessprogramms erhaltenen Daten über die Dioxingehalte in Böden aus 5 Ländern eignen sich wegen des kurzen Untersuchungszeitraums nicht für Trendaussagen; sie geben aber ein Bild zur Gesamtsituation der Dioxin-Kontamination in der Umwelt wieder. Im Rahmen des Dioxin-Referenzmessprogramms wurde zwischen drei siedlungsstrukturellen Gebietstypen unterschieden: Ballungsraum, Ballungsrand und ländlicher Raum. Die Vielzahl der Messergebnisse zeigen deutliche Unterschiede zwischen diesen drei Gebietstypen. Erwartungsgemäß sind die Dioxin-Kontaminationen im Ballungsraum höher als am Ballungsrandgebiet und dort höher als im ländlichen Raum.

Ohne Nutzungsdifferenzierung liegen die Mediane der PCDD/F-Gehalte im Boden im Ballungsraum bei 1,08 ng I-TEq/kg TS, am Ballungsrand bei 0,49 ng I-TEq/kg TS und im ländlichen Raum bei 0,24 ng I-TEq/kg TS (Abb. 11, S. 29). Auflagen im Wald haben die höchsten Konzentrationen im ländlichen Raum mit einem Median von 12,12 ng I-TEq/kg TS, während die Belastung des Oberbodens von Acker- und Grünland unter 1 ng I-TEq/kg TS liegt. Bei den Werten ist zu beachten, dass bei der Berechnung der TEq keine Nachweisgrenze und keine Unterschiede bei der Höhe der Nachweisgrenzen berücksichtigt wurden.

### **Sedimente und Schwebstoffe**

Ähnlich wie beim Boden ist der Untersuchungszeitraum nicht ausreichend, um eine Aussage zur Entwicklung der Dioxinbelastung von Sedimenten/Schwebstoffen zu ermöglichen. Unter anderem dürften Resuspensionen dafür verantwortlich sein, dass der im Luftbereich zu verzeichnende Rückgang der Dioxin-Konzentrationen sich in Oberflächengewässern noch nicht in gleicher Weise nachweisen lässt. Rhein und Elbe zeigen Dioxin-Belastungen in gleicher Größenordnung.

## **Bioindikatoren**

Das Biomonitoring erlaubt mit Hilfe von Bioindikatoren eine Beobachtung des zeitlichen Verlaufs von Umwelteinflüssen auf die pflanzliche Umwelt. Für die Untersuchung der Dioxin-Kontamination in der Umwelt sind Fichtennadeln, Grünkohl, Kopfsalat und Grasproben besonders geeignet. Grünkohl stellt auf Grund seiner großen Oberfläche und besonderen Blattstruktur sowie der langen Standzeit auf der Produktionsfläche eine geeignete Indikatorpflanze für luftgetragene Schadstoffe dar. An einigen Standorten sind saisonale Schwankungen der Dioxingehalte deutlich zu erkennen; der Einfluss von verstärktem Hausbrand in den Wintermonaten auf die Dioxinmissionen und letztendlich auf Bioindikatoren ist ausgeprägt.

## **Kuhmilch**

Im Rahmen des Dioxin-Referenzmessprogramms wurden Molkerei- und Tankwagenmilch, Hofsammelmilch sowie Molkereiprodukte untersucht. Durch die Untersuchung von Molkereimilch und Molkereiprodukten werden größere Einzugsgebiete erfasst; die Untersuchung von Hofsammelmilch, also die Milch eines Hofes, ermöglicht hingegen die Beobachtung lokaler Einflüsse.

Auf Grund des enormen Datenumfangs, der sich zum Teil auf eine Zeitspanne von über 10 Jahren erstreckt, sind gesicherte Aussagen insbesondere zum zeitlichen Trend der Dioxinkontamination in der Kuhmilch, zu den jahreszeitlichen Schwankungen sowie zu dem Einfluss von kontaminierten Futtermitteln (Zitrustrester) möglich.

Die Dioxingehalte in der Kuhmilch sind im gesamten Untersuchungszeitraum um mehr als 60 % zurückgegangen. Dieser Trend wurde lediglich durch Verfütterung von kontaminiertem Zitrustrester 1997/98 vorübergehend unterbrochen. In dieser Zeit stiegen die Dioxinkonzentrationen um durchschnittlich mehr als das Doppelte an.

Der Rückgang der Dioxin-Kontamination ist gleichermaßen in Ballungsräumen wie auch in ländlichen Räumen zu beobachten. Erwartungsgemäß sind die Dioxingehalte in der Milch aus Ballungsräumen höher als die in Milch aus dem ländlichen Raum. In beiden Gebietstypen sind allerdings die Dioxin-Kontaminationen rückläufig. Die Höhendifferenz der Konzentrationsniveaus zwischen Ballungsraum und ländlichem Raum ist ebenfalls rückläufig. Es ist allerdings nicht zu erwarten, dass sie sich völlig angleicht, da die diffuse Dioxin-Kontamination in Ballungsräumen, bedingt durch die Siedlungsdichte, auch künftig höher sein wird als im ländlichen Raum.

Die Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE hat in ihrem 2. Bericht 1993 für Dioxinkonzentrationen in Milch eine anzustrebende Zielgröße in Höhe von 0,9 pg I-TEq/g Fett vorgeschlagen, die durch Senkung der Dioxin-Einträge in die Umwelt langfristig erreicht bzw. unterschritten werden sollte. Anfang der 90er Jahre erreichten bis zu 95 % der Milchproben die Zielgröße nicht. Hingegen sind in den letzten Jahren – auf Grund des allgemeinen Rückgangs der Dioxineinträge in die Umwelt -

Überschreitungen des Zielwertes für Milch und Milchprodukte nur noch in Einzelfällen vorgekommen.

Bezogen auf einen Standort, weisen die Dioxingehalte in der Kuhmilch jahreszeitliche Schwankungen auf. Am Ende der Winterfütterung ist der Gehalt in den meisten Fällen am höchsten; am geringsten ist er während des Weidegangs im Sommer. Diese Schwankungen wurden bei der Auswertung der Zeitreihen berücksichtigt.

### **Humandaten**

Das in der Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank vorliegende Datenmaterial weist für die letzten 10 Jahren einen Rückgang sowohl der mittleren als auch der maximalen Dioxingehalte in Frauenmilch aus Deutschland um ca. 60% aus. Die mittlere Hintergrundbelastung ist seit dem Ende der achtziger Jahre von 30 - 32 ng I-TEq/kg Fett kontinuierlich auf 13 ng I-TEq/kg Fett im Jahre 1998 gesunken (Abb. 48, S. 87). Auch bei einem in Baden-Württemberg laufenden Untersuchungsprogramm, bei dem u. a. die Dioxingehalte in Blutproben von 9 – 11-jährigen Schulkindern gemessen wurden, war bis 1996/97 ein Rückgang feststellbar.

Die vorliegenden Daten belegen jedoch auch, dass immer noch einzelne lokale Quellen (industrielle Altlasten) und andere Faktoren (z.B. kontaminierter Zitrustrester) zu erhöhten Dioxingehalten in der Nahrungskette und letztendlich in der Frauenmilch bzw. im Blut führen.

4 Monate alte Säuglinge, die voll gestillt werden, nehmen über die Muttermilch im Mittel 57 pg I-TEq/kg Körpergewicht (KG) und Tag auf. Die mittlere tägliche Dioxinaufnahme ist somit deutlich höher als die von Erwachsenen und überschreitet den von der WHO – allerdings für den Erwachsenen und für die lebenslange Aufnahme - abgeleiteten TDI-Wert in Höhe von 1 - 4 pg WHO-TEq/kg KG und Tag. Die mit dem Stillen verbundene erhöhte Dioxinaufnahme führt dazu, dass bei 9-11-jährigen gestillten Kindern eine im Durchschnitt um 20 % höhere Körperlast vorliegt als bei ungestillten Kindern. Da andererseits das Stillen nachweislich positiv auf die Entwicklung des Säuglings wirkt, wird sowohl von der WHO als auch der Nationalen Stillkommission trotz der relativ hohen Dioxin-Belastung der Muttermilch das Stillen empfohlen.

## 8 Schlussfolgerungen

Die mit der Erhebung der Daten zur „Dioxinbelastung der Umwelt“ (3. Bericht) sowie dem „Dioxin-Referenzmessprogramm“ (4. Bericht) angestrebten Ziele,

- ein Gesamtbild zur Kontamination von Mensch und Umwelt durch Dioxine zu erstellen, Aussagen zu Trends der Dioxin-Kontaminationen von Umweltmedien, Biota und des Menschen zu treffen und somit
- den Erfolg eingeleiteter umweltpolitischer Maßnahmen zur Minderung des Dioxineintrags in die Umwelt und der Dioxinexposition des Menschen zu kontrollieren und zu dokumentieren,

konnten dank der vor allem von den Ländern erhobenen Daten und der vom Umweltbundesamt sowie vom Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin betriebenen zentralen Datenbank DIOXINE weitgehend erreicht werden.

Die vorliegenden Berichte belegen, dass die Dioxin-Kontamination von Mensch und Umwelt in den letzten 10 Jahren erheblich zurückgegangen ist. Die vor über einem Jahrzehnt eingeleiteten administrativen und technischen Maßnahmen haben nachhaltig gegriffen.

Auf Grund der umfangreichen Datenerhebung können die für einzelne Kompartimente ermittelten Medianwerte bzw. Mittelwerte als Vergleichswerte herangezogen werden, um z.B. Aussagen zu außergewöhnlichen Belastungen treffen zu können.

Die in der Datenbank DIOXINE erfassten Daten spiegeln den Zustand der Belastung mit Dioxinen wieder. Es ist möglich, die Exposition von der Quelle bis zum Menschen anhand der Daten zu Emission, Immission, Deposition, Futtermittel, Lebensmitteln und Humandaten zu verfolgen. Futtermittel wurden im Rahmen des Dioxin-Referenzmeßprogramms nicht untersucht, da dieses Kompartiment für Trendaussagen nicht geeignet ist. Sie sind jedoch ein wesentliches Glied der Transferkette.

Die Belastung des Menschen konnte seit Anfang der 90er Jahre um ca. 60 % vermindert werden. Die aktuellen Dioxingehalte in den verschiedenen Kompartimenten weisen jedoch auf eine Verlangsamung bzw. Stagnation des Rückgangs hin. Es sind weiterhin Anstrengungen erforderlich, um Mensch und Umwelt vor Dioxinen hinreichend zu schützen.

Zur weiteren Verfolgung der Trends und um frühzeitig Störfälle, außergewöhnliche Belastungen sowie kontaminierte Futter- und Lebensmittel entdecken und Schaden abwehren zu können, schlägt die Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE vor,

- das Dioxin-Referenzmessprogramm punktuell und zielgerichtet fortzuführen,
- konsequenterweise die Pflege der Datenbank DIOXINE (Dateneingabe, Auswertung und Berichterstattung) aufrechtzuerhalten und
- die Öffentlichkeit auch zukünftig über die Ergebnisse zu informieren.

## 9 Summary

The dioxin reference program is founded on a decision by the 37th conference of Federal and Länder Ministers for the Environment of the Federal Republic of Germany, 21-22 November 1991. At that time, there were calls for further studies to improve the data on dioxins in soil, water, air, foodstuffs and feedingstuffs, for the initiation and coordination of future government and Länder measuring programs and for a centralized documentation and evaluation of the results. To implement this it was agreed within the framework of the Government/Länder working group on DIOXINS, *inter alia*, to carry out a nationwide dioxin measuring program of several years duration. By observing dioxin contamination in the environment over a longer period it should be possible to make statements on the trend. In particular, the effects on contamination in foodstuffs and in the different environmental media of the dioxin emitters' reduction measures, then introduced, were to be determined. The dioxin reference-measuring program was started in mid 1994. For the individual compartments (ambient air, cow milk, women's milk) the evaluation also referred to data up to the year 1989. This also allows the temporal progress of dioxin contamination to be documented for longer periods.

### Air emissions

For the compartment air emissions, the database DIOXINS contains measurements from several Länder on the dioxin concentrations in the air and on dioxin deposition. In general the data groups for each location are not from individual samples but from a series of samples which allow the average dioxin concentrations or dioxin deposition to be described for the respective year. The locations for the dioxin sampling are primarily in areas with a high industrial density or in centres of population with high emission density; these results from the dioxin samples are therefore less suited for estimating the average dioxin concentrations in the Länder, but describe primarily the situation in focal areas of impact.

Dioxin measurements for the compartment air emissions have been documented in the database DIOXINS since 1990. For individual sampling locations there are homogenous series of samples covering many years, enabling statements to be made on the development of dioxin concentrations. An example of this is the presentation of the development of dioxin concentrations at stations in Hessen and Thüringen for the sampling period 1990-1999, based on the annual average values (fig. 4, p.14). This reveals that there has been a clear decline in the dioxin concentrations in the air since sampling began in 1990; in industrial centres the annual average decreased from over 100 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> to below 50 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>, and in rural areas the annual average dropped from over 40 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> to below 20 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>.

Small fluctuations in concentration levels overlie the decrease in dioxin concentrations evidenced by the series of samples taken over several years. These can essentially be explained by variations in meteorological conditions occurring during the years of sampling; they can, however, also be influenced by particular emissions circumstances in the area of the sampling station. Further evaluations consider seasonal differences in dioxin concentrations. Examples are included for average homology profiles for dioxin concentration and the dioxin deposition.

## **Soil**

Soil represents a link between the environmental compartments and the food chain. Dioxin concentrations in soils can essentially be traced to inputs via air pathways and inputs from sewage sludge and compost. Soils are the substrate for plants, and as such can influence the dioxin concentrations of vegetable and animal foodstuffs.

Due to the short time-period covered by the study, the data obtained under the dioxin reference measurement program concerning the dioxin concentrations in soils is not suitable for statements on the trend; they do, however, give a good overall picture of the dioxin contamination situation. The dioxin reference measurement program distinguished between 3 area types of settlement structures: urban centres, urban fringe and rural areas. The large number of sample results shows clear differences between these three area types. As expected, the dioxin concentrations in urban centres are higher than those at the urban fringe, which in turn are higher than those in rural areas.

If no distinctions are made between uses, the median of the PCDD/F concentrations in soil is 1.08 ng I-TEQ/kg dry matter (dm) in urban centres, 0.49 ng I-TEQ/kg dm at the urban fringe, and 0.24 ng I-TEQ/kg dm in rural areas (fig 11 p. 28). In rural areas, the topmost layer of soil in woodland has the highest concentrations, with a median of 12.12 ng I-TEQ/kg dm, while topsoil concentrations in arable land and pasture is below 1 ng I-TEQ/kg dm. It should be noted that for these values the calculation of the TEQ did not take a detection limit into account.

## **Sediments and suspended matter**

As in the case for soil, the duration of the study is not sufficient to allow a statement on the development of dioxin concentrations in sediments /suspended matter. Resuspensions are probably one of the reasons why the recordable decline of dioxin concentrations in the air cannot yet be similarly observed in surface waters. The rivers Rhine and Elbe show dioxin concentrations of the same magnitude.

## **Bioindicators**

Biomonitoring allows us, with the help of bioindicators, to observe the temporal progress of environmental influences on the plant environment. Spruce needles, green cabbage, lettuce and grass samples are particularly suited for studying dioxin contamination in the environment. Green cabbage is a suitable indicator plant for airborne pollutants, due to its large surface and special leaf structure, and its long growing period. In some locations, seasonal fluctuations in dioxin concentrations are clearly apparent; the increase in the burning of fuel during the winter months has a notable influence on dioxin emissions and ultimately on the bioindicators.

## **Cow's milk**

Under the dioxin reference measurement program, studies were made on dairy and collecting tank milk, farm milk and dairy products. The study of dairy milk and other dairy products takes in larger catchment areas, while studying farm milk permits the observation of local influences.

Due to the vast extent of the data, which in some cases covers more than ten years, it is possible to make definite statements on the temporal trend of dioxin contamination in cow's milk, on seasonal fluctuations and on the influence of contaminated feedingstuffs (citrus pulp).

The dioxin concentrations in cow's milk have declined by more than 60% over the total study period. This trend was only interrupted temporarily by the use of contaminated citrus pulp as feedingstuff in 1997/97. At this time dioxin concentrations on average more than doubled.

The decline of dioxin contamination is to be observed equally in urban centres and rural areas. As expected, the dioxin concentrations in milk from urban centres are higher than those in milk from rural areas. In both area types, however, dioxin contaminations are in decline. The difference in concentration levels between urban centres and rural areas is also becoming smaller, although a total equality in the levels is not to be expected. This is because the diffuse dioxin contamination in urban centres arising from the population density will continue in future to be higher than in rural areas.

The Government/Länder working group on DIOXINS proposed in its 2<sup>nd</sup> report 1993 that for dioxin concentrations in milk, the target parameter of 0.9 pg I-TEQ/g fat should be aimed for. This should be achieved or undercut in the long term by reducing dioxin inputs into the environment. At the beginning of the 90s, 95% of the milk samples failed to meet this parameter. In recent years, however – due to the general decline of dioxin inputs into the environment – the target value for milk and milk products has only been exceeded in isolated cases.

Based on a location, the dioxin concentrations in cow's milk reveal seasonal fluctuations, depending on feeding. Concentrations are highest at the end of the winter feeding, and lowest after the summer grazing. These fluctuations were taken into consideration during the evaluation of the time series.

### **Human data**

The data available in the database on „Dioxins in Women's Milk and Blood Plasma“ indicates a decline of about 60% in the past ten years of both the average and the maximum dioxin concentrations in women's milk from Germany. The average background concentration has been continuously decreasing since the end of the 1980s, from 30-32 ng I-TEQ/kg of fat to 13 ng I-TEQ/kg of fat in 1998 (figure 48 p. 87). A study program in Baden-Württemberg, which measured *i.a.* the dioxin concentrations in blood samples of school children between 9 and 11 years, also ascertained a decline.

4-month-old infants being breast-fed take in 57 pg I-TEQ/kg body weight via the mother's milk. The average daily dioxin intake is therefore clearly higher than that of adults, and exceeds the TDI values derived by the WHO of 1-4 pg WHO-TEQ/kg body weight and day – although these apply to adults and refer to intake over a lifetime. The increased dioxin intake connected with breast-feeding leads to children of 9-11 years who were breast-fed having on average 20% higher levels of dioxin in the body than children who were not breast fed. Since, on the other hand, breast-feeding has been proven to have a positive effect on infant development, it is nevertheless still recommended both by the WHO and Germany's National Commission for Breast-feeding.

## 10 Conclusions

The aims of data collection on “Dioxin concentrations in the environment” (see 3<sup>rd</sup> report of the Government/Länder working group on DIOXINS), and those of the “Dioxin reference measuring program” (cf 4<sup>th</sup> Report) were achieved to a large degree. This was mainly owing to the data collected by the Länder and to the central database DIOXINS run by the Federal Environmental Agency (UBA) and the Federal Institute for Consumer Health and Veterinary Medicine (BgVV). The aims in question were:

- to create an overview of the level of environmental pollution and contamination of humans from dioxins,
- to make statements on trends of dioxin contamination of environmental media, biota and humans,
- to control and document the success of environmental protection measures taken to reduce the input of dioxins into the environment, and the exposure of humans.

These reports show that the dioxin contamination of humans and the environment has declined considerably over the past ten years. The administrative and technical measures introduced over a decade ago have had a lasting effect.

The median levels that were determined for the individual compartments could be used as comparative values in order to make statements on possible environmental impacts in the case of hazardous incidents.

Data collected in the database DIOXINS reflect the status of environmental pollution by dioxins. It is possible to trace exposure from the source to humans by using the information on emissions, immissions, deposition, feedstuffs, foodstuffs and human data. However, there are almost no data at all on feedstuffs. Feedstuffs were not investigated within the “Dioxine reference measuring program”, because this compartment is not sufficient to make statements on trend of dioxin contamination of the environment. On the other hand, feedstuffs are an essential link in the chain. Implementation of the pilot project “dioxin-feedstuffs monitoring” (resolution of the Conference of Agricultural Ministers, 23 March 2001) would remedy the existing deficit.

Although pollution of humans was reduced by approx. 60%, further efforts are necessary in order to ensure sufficient protection from dioxins for humans and the environment. In order to promptly identify incidents, contaminated feedstuffs and foodstuffs and to avert damage, the Government/Länder working group on DIOXINS proposes

- to continue the reference measuring program,
- to continue the operation of the database DIOXINS (data input, evaluation, reporting),
- and to inform the public also in future about the results.