

Untersuchung und Bewertung von Proben  
aus verschiedenen Umweltkompartimenten  
auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung  
der neuen WHO-Toxizitäts-  
äquivalenzfaktoren

---

Untersuchung und Bewertung von Proben aus  
verschiedenen Umweltkompartimenten auf  
PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung  
der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren

---

Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7000

01.03.2003 – 30.11.2005

im Auftrag des

**Bayerischen Staatsministeriums für  
Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz**

Bayerisches Landesamt für Umwelt



## **Augsburg, 2007**

Herausgeber: Bayerisches Landesamt für Umwelt  
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160, 86179 Augsburg  
Tel.: (0821) 90 71 - 0  
Fax: (0821) 90 71 - 55 56  
E-Mail: [poststelle@lfu.bayern.de](mailto:poststelle@lfu.bayern.de)  
Internet: <http://www.bayern.de/lfu>

Verfasser: PD Dr. Wolfgang Körner, Dr. Melanie Kerst, Ulrich Waller, Dr. Jutta Köhler, Suzanne van de Graaff, Dr. Silke Schädel

Stand: April 2007

Bayer. Landesamt für Umwelt  
Augsburg, 2007

Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) gehört zum Geschäftsbereich des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz (StMUGV).

© Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg, 2007

Gedruckt auf Recyclingpapier



## Kurzfassung

In diesem Projekt wurden verschiedene Umweltmatrices auf zwölf dioxinähnliche PCB-Kongenere nach WHO analysiert, zusätzlich zur Bestimmung der PCDD/PCDF und der sechs Indikator-PCB. Wesentlich war neben den absoluten Gehalten auch das Verhältnis der Toxizitätsäquivalentkonzentrationen (TEQ) von dioxinähnlichen PCB zu PCDD/PCDF. Weiterhin wurden auf Basis dieser Ergebnisse für diese Stoffgruppen zwei wichtige Transferprozesse zwischen Umweltkompartimenten quantitativ ermittelt.

Ein Schwerpunkt der analytischen Untersuchungen lag auf Pflanzenproben. Zu den untersuchten Proben gehörten sämtliche Proben der Weidelgras- und Grünkohlkulturen von 2002 und 2003 der acht immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) des LfU und ausgewählte Proben von Fichtennadeln vom Herbst 2001 und Frühjahr 2002 aus dem immissionsökologischen Messnetz.

Weitere Untersuchungen wurden an Fichten- bzw. Kieferntrieben aus der Umweltprobenbank des Bundes durchgeführt um Daten über den zeitlichen Verlauf und die räumliche Verteilung der Konzentrationen zu gewinnen. An zwei Standorten in Verdichtungsräumen in West- und Ostdeutschland wurde jeweils eine Probenserie als Zeitreihe untersucht. Im Vergleich dazu wurden Proben von Fichtentrieben von sieben ländlichen Hintergrundstandorten aus den letzten Jahren analysiert.

Die PCB- und PCDD/PCDF-Gehalte wurden in je 45 ausgewählten Proben aus dem wasserwirtschaftlichen Fischmonitoring aus bayerischen Gewässern aller Regierungsbezirke aus den Jahren 2002/03 bzw. 2003/04 bestimmt.

Weiterhin wurden Proben aus dem Reingas von bayerischen Hausmüll- und Sondermüllverbrennungsanlagen im Normalbetrieb analysiert.

Mit den Ergebnissen der Weidelgrasproben von den DBS Augsburg und Kulmbach aus den Jahren 2002 und 2003 und den Resultaten der im jeweils gleichen 28-Tages-Rhythmus an diesen Standorten genommenen Außenluftproben (im Rahmen des Projektes „Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern“) konnte eindeutig belegt werden, dass der Transfer Atmosphäre – Gras für die dioxinähnlichen PCB deutlich effizienter ist als für die PCDD/PCDF. Zwischen dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB gleichen Chlorierungsgrades zeigte sich kein wesentlicher Unterschied in den Transferfaktoren, wohl aber zwischen PCB-Kongeneren verschiedenen Chlorierungsgrades.

Um den weiteren Transfer der dioxinähnlichen PCB innerhalb einer wichtigen terrestrischen Nahrungskette zu quantifizieren, wurden von einem landwirtschaftlichen Betrieb an zwei verschiedenen Tagen Proben von frischem Futtergras und zeitgleich von Kuhmilch genommen und jeweils in Doppelbestimmung untersucht und daraus Transferraten Gras – Kuhmilch für dioxinähnliche PCB, Indikator-PCB und PCDD/PCDF ermittelt. Für die meisten Kongenere waren die Transferraten der dioxinähnlichen PCB annähernd so hoch wie die der PCDD/PCDF.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Einleitung, Kenntnisstand und Problemstellung</b> .....	<b>2</b>
<b>2 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1 Analytik und Qualitätssicherung</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2 Emissionsmessungen bei Müllverbrennungsanlagen</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3 Pflanzen</b> .....	<b>11</b>
2.3.1 Dauerbeobachtungsstationen .....	11
2.3.2 Bodennahe Gräser .....	25
2.3.3 Transfer Atmosphäre - Gras.....	34
2.3.4 Fichten- und Kieferntriebe .....	35
<b>2.4 Transfer Gras–Kuhmilch</b> .....	<b>36</b>
2.4.1 Untersuchungsstrategie und Analytik.....	37
2.4.2 Ergebnisse und Diskussion .....	38
<b>2.5 Fische aus bayerischen Gewässern</b> .....	<b>46</b>
2.5.1 Untersuchungsstrategie und Analytik.....	47
2.5.2 Ergebnisse 2002/03 und Diskussion .....	48
2.5.3 Ergebnisse 2003/04 und Diskussion .....	51
<b>2.6 Innenraumluft</b> .....	<b>55</b>
<b>3 Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>58</b>
<b>4 Danksagung</b> .....	<b>63</b>
<b>5 Literatur</b> .....	<b>64</b>

# 1 Einleitung, Kenntnisstand und Problemstellung

Technische Gemische von polychlorierten Biphenylen (PCB) wurden seit den 30er Jahren bis in die 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts für eine Vielzahl von technischen Zwecken in offenen und geschlossenen Systemen eingesetzt. Weltweit wurden insgesamt etwa eineinhalb Millionen Tonnen PCB produziert, die ihre Anwendung u.a. als Weichmacher, Isolierflüssigkeiten oder Hydrauliköle fanden oder zur Imprägnierung und Stabilisierung eingesetzt wurden [DFG 1988]. Von den insgesamt 209 möglichen PCB-Einzelverbindungen sind in den technischen PCB-Gemischen verschiedenen Chlorierungsgrades jeweils etwa 100 Kongenere enthalten (allgemeine Strukturformel s. Abb. 1).

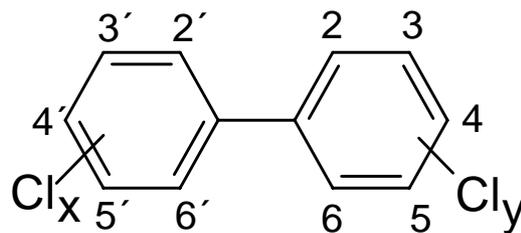


Abb. 1: Allgemeine Strukturformel der polychlorierten Biphenyle (PCB)

Gemeinsam ist allen PCB, dass sie sich in der Umwelt als persistent erwiesen haben. Aufgrund der hohen Stabilität und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften werden PCB durch atmosphärischen Ferntransport global verbreitet. Wegen der guten Fettlöslichkeit besitzen zahlreiche PCB-Kongenere eine ausgeprägte Fähigkeit zur Bioakkumulation, sodass sich in Lebewesen, welche die letzten Glieder der Nahrungsketten bilden, dazu gehört insbesondere der Mensch, erhebliche Konzentrationen dieser Schadstoffe anreichern können [Umweltbundesamt 2001]. In der Umwelt sind bisher 132 Kongenere nachgewiesen worden.

Die Hauptbestandteile der technischen PCB-Gemische sind Kongenere, bei denen an zwei oder mehr der Kohlenstoffatome Nr. 2, 2', 6 und 6' (ortho-Positionen zur Verknüpfung der beiden Phenylringe) an Stelle eines Wasserstoffatoms ein Chloratom gebunden ist. Aufgrund der räumlichen Hinderung durch die großen Chloratome ist die freie Drehbarkeit der beiden Phenylringe um die C-C-Einfachbindung stark eingeschränkt und die Einnahme einer planaren Konformation somit energetisch sehr ungünstig. Solche PCB-Kongenere besitzen *keine* dioxinähnliche Wirkung. Dazu gehören auch die sechs Leit- oder Indikatorkongenere, die in Umwelt- und Lebensmittelproben nach den bislang geltenden Vorschriften in Deutschland ausschließlich zu bestimmen sind (Tab. 1).

Zur näherungsweisen Ermittlung der PCB-Gesamtgehalte wird die Summe dieser sechs Indikatorkongenere mit dem Faktor 5 multipliziert (DIN EN 12766-2).

Tab. 1: Nach DIN EN 12766-2 und Schadstoff-Höchstmengenverordnung zu bestimmende Indikator-PCB

PCB 28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB 52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl

Im Gegensatz zu den PCB sind die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) nie industriell hergestellt worden, sondern treten ausschließlich als unerwünschte Produkte bei Verbrennungs- oder anderen thermischen Prozessen auf. Bei der Synthese der PCB sowie von Pentachlorphenol sind Dioxine und Furane als Nebenprodukte angefallen und in den Produkten enthalten [StMLU 1993]. Von den insgesamt 75 Dioxin- und 135 Furankongeneren sind 17 Verbindungen stark toxisch und bioakkumulierend. Dies sind die an den Kohlenstoffatomen 2, 3, 7 und 8 chlorierten Kongenere, die durch ihre Planarität und rechteckige Molekülgeometrie an den zellulären Arylhydrocarbon(Ah)-Rezeptor binden können [Abel 1987]. Dieser Rezeptor kommt beim Mensch und Wirbeltieren in verschiedenen Geweben vor, z.B. Leber, Lunge, Plazenta. Seit 1988 werden diese Kongenere international nach einem Vorschlag der NATO über Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) bewertet, die relativ zum 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD) vergeben wurden. 1998 wurden diese Faktoren von einer Expertengruppe der WHO neu bewertet, wodurch sich Änderungen für das 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin sowie für das Octachlordibenzodioxin und -furan ergeben haben [NATO/CCMS 1988, Van den Bergh et al. 1998]. Gleichzeitig wurde für Erwachsene die duldbare lebenslange tägliche Aufnahme an Toxizitätsäquivalenten (TEQ) – der tolerable daily intake, kurz TDI - für Erwachsene auf 1-4 pg TEQ pro kg Körpergewicht (KG) und Tag festgesetzt [Kommission 2001]. Vom Umweltbundesamt wird der untere Wert von 1 pg WHO-TEQ/kg KG pro Tag für einen verbesserten Schutz von Säuglingen und Kindern sowie des vorgeburtlichen Lebens für notwendig gehalten [Körner 2005].

PCB können vergleichbare biologische und toxische Wirkungen wie die Dioxine und Furane zeigen, wenn an den ortho-Kohlenstoffatomen des PCB-Gerüsts kein oder nur ein Chlorsubstituent vorhanden ist. Bei diesem Substitutionsmuster sind die beiden Phenylringe um die C-C-Einfachbindung frei drehbar und die Einnahme einer planaren Molekülgeometrie ist leicht möglich. Vier nicht-ortho- und acht mono-ortho-substituierten PCB-Kongeneren wurden daher von einer Expertengruppe der WHO Toxizitätsäquivalenzfaktoren relativ zum 2,3,7,8-TCDD zugewiesen (Tab. 2). PCB 126 ist mit einem TEF von 0.1 die toxikologisch bedenklichste Verbindung unter den dioxinähnlichen PCB [Van den Bergh et al. 1998].

Tab. 2: Derzeit geltende Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) für dioxinähnlich wirkende PCB-Kongenere nach WHO [Van den Berg et al. 1998]

Kongener		WHO-TEF
<b>Nicht-ortho-substituierte PCB</b>		
<b>PCB 77</b>	3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	0.0001
<b>PCB 81</b>	3,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl	0.0001
<b>PCB 126</b>	3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0.1
<b>PCB 169</b>	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	0.01
<b>Mono-ortho-substituierte PCB</b>		
<b>PCB 105</b>	2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl	0.0001
<b>PCB 114</b>	2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0.0005
<b>PCB 118</b>	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0.0001
<b>PCB 123</b>	2',3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0.0001
<b>PCB 156</b>	2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl	0.0005
<b>PCB 157</b>	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	0.0005
<b>PCB 167</b>	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	0.00001
<b>PCB 189</b>	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	0.0001

Aufgrund ihrer Persistenz, Fähigkeit zur atmosphärischen Verbreitung und ausgeprägten Bioakkumulation in terrestrischen wie aquatischen Nahrungsketten erfolgt die Exposition der Allgemeinbevölkerung mit Dioxinen/Furanen und PCB hauptsächlich durch den Konsum fetthaltiger Lebensmittel tierischen Ursprungs. Erste Untersuchungen von Lebensmitteln in Deutschland und anderen Ländern zeigten, dass der Beitrag dieser dioxinähnlich wirkenden PCB zum Gesamt-TEQ oft höher liegt als der TEQ der PCDD/PCDF [Alcock et al. 1998]. Trotz der deutlichen Abnahme der Belastung der Umwelt und der Nahrungsmittel mit PCDD/PCDF und auch der PCB in den letzten 15-20 Jahren in vielen europäischen Ländern liegt unter Berücksichtigung der dioxinähnlichen PCB aufgrund neuerer Untersuchungen [European Commission 2000a] die durchschnittliche ernährungsbedingte Aufnahme an Gesamt-TEQ in der EU im Bereich von 1.2–3 pg TEQ/kg KG pro Tag [European Commission 2000b]. Dies bedeutet, dass ein beträchtlicher Teil der deutschen wie der europäischen Bevölkerung gegenwärtig die duldbare tägliche Aufnahme an dioxinähnlichen Substanzen noch überschreitet.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit dioxinähnliche PCB in Umweltproben zu analysieren und verlässliche Daten zu erarbeiten. Nur so sind Aussagen über bislang möglicherweise unbekannte Quellen, zum Transport und zum Verbleib der dioxinähnlichen PCB in der Umwelt sowie zu den Eintragungspfad in die Nahrungsketten und der Biomagnifikation innerhalb der Nahrungsketten möglich. Diese Kenntnisse sind essentielle Voraussetzung um wirksame und ökonomisch vertretbare Maßnahmen zur mittel- und langfristigen Absenkung der Belastung von Mensch und Umwelt mit diesen Schadstoffen einleiten zu können.

Zu Beginn der ersten Phase des Projektes Ende 2000 waren nur relativ wenige Daten zu dioxinähnlichen PCB in der Umwelt und deren Beitrag zum Gesamt-TEQ (PCDD/PCDF + PCB) bekannt. Daher wurde im Zentrallabor des LfU (jetzt Ref. 74) die Analytik der zwölf dioxinähnlichen PCB etabliert und in die vorhandene Probenvorbereitung zur Bestimmung der PCDD/PCDF und Indikator-PCB integriert. Begleitet von Maßnahmen zur internen und externen Qualitätssicherung wurden dioxinähnliche PCB in verschiedenen

Umweltmatrices analysiert. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen bis Februar 2003 lag auf Pflanzenproben. Sämtliche Proben der Weidelgras- und Grünkohlkulturen von 2001 von den acht immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) des Referates 16 (ehemals LfU-PS3) wurden neben der routinemäßigen Untersuchung auf PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PAK auch auf dioxinähnliche PCB analysiert. Zusätzlich wurden ausgewählte Proben von Fichtennadeln aus dem immissionsökologischen Messnetz auf dioxinähnliche PCB untersucht. In allen Pflanzenproben lag der Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamttoxizitätsäquivalent aus PCDD/PCDF und PCB zwischen 20 und 80 %. Bei Weidelgras und Fichtennadeln war der PCB-TEQ im Durchschnitt sogar höher als der TEQ-Wert der PCDD/F. Auch bei Klärschlamm aus zehn kommunalen Kläranlagen hatten die dioxinähnlichen PCB im Mittel einen höheren Beitrag zum Gesamt-TEQ als die Dioxine/Furane. In Kompostproben aus 20 Kompostierungsanlagen hatten die dioxinähnlichen PCB einen Beitrag von 20 bis 50 % zum Gesamt-TEQ. In den verschiedenen untersuchten Matrices hatte jeweils das PCB 126 einen Beitrag von mindestens 2/3 zum PCB-TEQ. Der hohe Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ in Grasproben zeigt, dass offensichtlich bereits im ersten Glied der auch für Nutztiere und damit für die menschliche Ernährung relevanten terrestrischen Nahrungsketten die entscheidende Anreicherung der dioxinähnlichen PCB stattfindet.

Auf dem bundesweiten LfU-Statuskolloquium „Dioxinähnliche PCB in der Umwelt“ am 13./14. Januar 2003 wurde der aktuelle Kenntnisstand zu dioxinähnlichen PCB einschließlich der Belastung von Lebensmitteln und Innenraumluft sowie zu Humanexposition und Toxikologie ausführlich präsentiert. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser Fachtagung wurde im April 2005 publiziert [Körner 2005]; das Manuskript findet sich im Anhang B.

Die atmosphärische Belastung mit dioxinähnlichen PCB in Bayern wurde von Mitte 2002 bis Anfang 2004 im Projekt DIMM „Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern“ untersucht. Außenluftproben wurden kontinuierlich an drei DBS gesammelt. Dabei waren die TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB auch in der Wachstumsaison deutlich niedriger als die der PCDD/PCDF. Mit den im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Analysen der Weidelgrasproben von allen DBS aus den Jahren 2002 und 2003 (s. Kapitel 2.3.3) konnte eindeutig belegt werden, dass der Transfer Atmosphäre – Gras für die dioxinähnlichen PCB deutlich effizienter ist als für die PCDD/PCDF. Im Abschlussbericht des DIMM-Projektes [Körner et al. 2006] ist dies ausführlich beschrieben.

Basierend auf der von der WHO festgesetzten duldbaren täglichen Aufnahme (TDI) für dioxinähnliche Verbindungen von 1-4 pg TEQ/kg KG wurde nach einem Modell zur Anreicherung in der Nahrungskette ein Höchstwert nur für PCDD/PCDF von 0.1 ng TEQ/kg Trockensubstanz für Futtermittel abgeleitet [VDI 2004]. Betrachtet man die ermittelten TEQ-Werte in den Weidelgrasproben des Jahres 2001, so wird dieser Wert unter Einbeziehung der dioxinähnlichen PCB jedoch überschritten. In der zweiten Phase dieses Projektes sollte durch die Untersuchung von Aufwuchs der Wiesenflächen von zwei DBS neben den exponierten Weidelgraskulturen aus dem gleichen Zeitraum geklärt werden, ob durch die Ausbringung der Weidelgräser in 80 cm Höhe und somit veränderte Anströmbarkeit eine vergleichbare Anreicherung der PCB und PCDD/PCDF stattfindet wie dies bei Futterpflanzen auf dem Boden der Fall ist.

Im Rahmen einer Kooperation des Bayer. LfU mit dem Umweltbundesamt (UBA) wurden Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf und die räumliche Verteilung der Konzentrationen von dioxinähnlichen und nicht dioxinähnlichen PCB sowie PCDD/PCDF in repräsentativen Proben von einjährigen Fichten- und Kieferntrieben (*Picea abies* bzw. *Pinus sylvestris*) durchgeführt, die aus der Umweltprobenbank des Bundes stammen.

Um den weiteren Verbleib der dioxinähnlichen PCB innerhalb einer wichtigen terrestrischen Nahrungskette weiterzuverfolgen, wurden von einem landwirtschaftlichen Betrieb an zwei verschiedenen Tagen Proben von frischem Futtergras und zeitgleich von Kuhmilch genommen und untersucht und daraus Transferraten Gras – Kuhmilch für dioxinähnliche PCB, Indikator-PCB und PCDD/PCDF ermittelt.

Das Josef-Vogl-Technikum des LfU (Ref. 33) führte von 2003 bis 2005 an verschiedenen Müllverbrennungsanlagen Probenahmen von Roh- und Reingas im Anfahr- und Normalbetrieb durch. Durch die Analyse der dioxinähnlichen PCB neben PCDD/PCDF und Indikator-PCB in all diesen Proben konnte ein guter Überblick über die Emissionskonzentrationen der dioxinähnlichen PCB und deren Anteil am Gesamt-TEQ gewonnen werden.

Untersuchungen von Lebensmitteln tierischen Ursprungs in verschiedenen EU-Ländern haben gezeigt, dass in Fischen der PCB-TEQ wesentlich höher liegt als der PCDD/PCDF-Gehalt [Alcock et al. 1998; European Commission 2000]. Aus dem Fischmonitoring von Ref. 78 des LfU (ehemals Landesamt für Wasserwirtschaft) wurden deshalb aus den Zeiträumen 2002/03 und 2003/04 jeweils eine größere Zahl an Fischen (Muskelfleisch) aus bayerischen Gewässern auf dioxinähnliche PCB und Dioxine/Furane untersucht, um einen aktuellen Überblick über die Belastungssituation in Bayern zu erhalten.

In der ersten Phase des Projektes wurden Innenraumluftproben von zwei Gebäuden, bei denen eine erhebliche PCB-Belastung bekannt war, auf dioxinähnliche PCB untersucht. Entgegen der ursprünglichen Planung konnten aus zeitlichen Gründen und wegen des erheblichen Organisationsaufwandes keine weiteren Raumlftproben genommen werden. Zusammen mit dem Landesamt für Gesundheit und Arbeitssicherheit des Landes Schleswig-Holstein wurden jedoch von den eigenen Daten und denen von Schleswig-Holstein weitergehende Auswertungen durchgeführt, die relevante neue Erkenntnisse brachten.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Analytik und Qualitätssicherung

Die Analytik der dioxinähnlichen PCB neben der Bestimmung der PCDD/PCDF und der Indikator-PCB ist im Abschlussbericht zum ersten Teil dieses Projektes ausführlich beschrieben [Kerst & Körner 2003]. An der Methode wurden keine wesentlichen Änderungen vorgenommen. In Abb. 2 ist das Analysenverfahren im Überblick dargestellt und im folgenden kurz beschrieben.

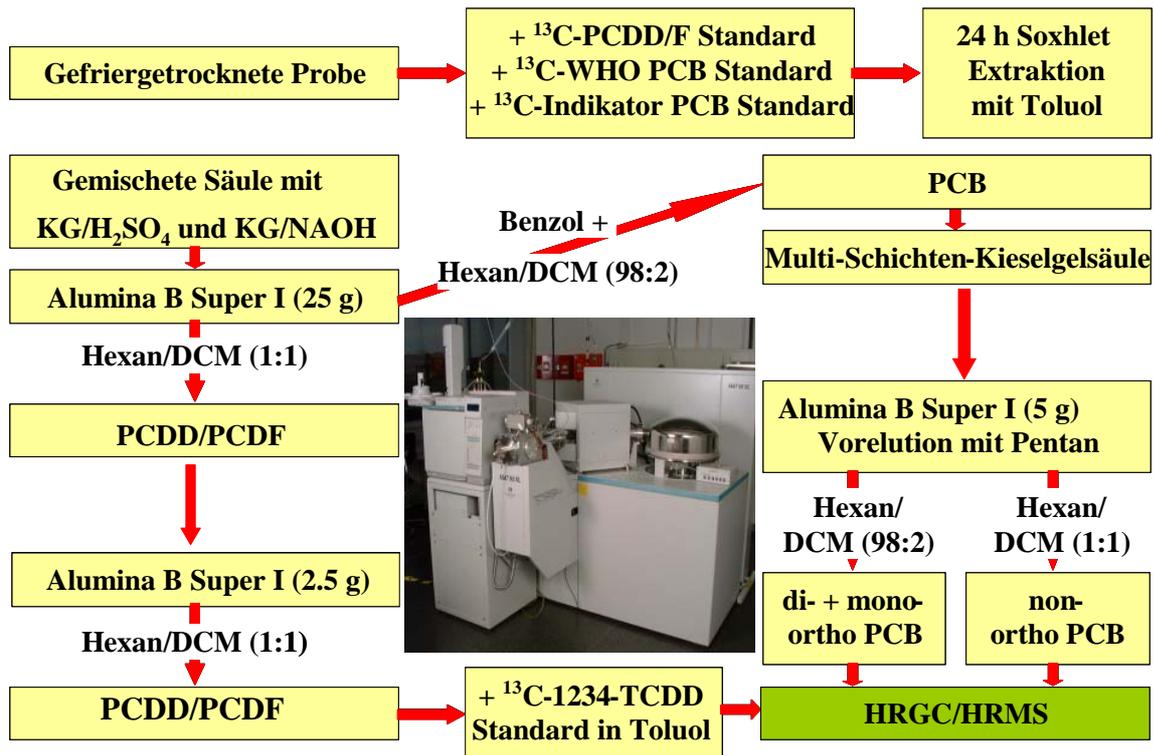


Abb. 2: Probenvorbereitung zur Bestimmung der PCDD/PCDF und PCB

Zur gefriergetrockneten und homogenisierten Probe werden ein Gemisch aller 2,3,7,8-substituierten  $^{13}\text{C}$ -markierten Dioxin- und Furan-Kongenere sowie  $^{13}\text{C}$ -markierte Standards aller sechs Indikator-PCB und aller zwölf dioxinähnlichen PCB zugesetzt. Anschließend wird die Probe 24 h im Soxhlet mit Toluol extrahiert. Die Aufreinigung erfolgt zunächst über eine Schwerkraftsäule mit saurem Kieselgel, gefolgt von einer Aluminiumoxidsäule, an der die PCB-Fraktion durch Vorelution von der PCDD/PCDF-Fraktion abgetrennt wird. Letztere wird weiter aufgereinigt und mittels hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) nach Zusatz eines Wiederfindungsstandards auf zwei verschiedenen GC-Säulen analysiert (bei Pflanzen- und Fischproben nur eine schwach polare DB-XLB Kapillarsäule).

Die PCB-Fraktion kann nach weiterer Aufreinigung über eine Mehrschichten-Kieselgelsäule an einer Aluminiumoxidsäule in zwei Fraktionen getrennt werden. Die erste Fraktion enthält alle ortho-substituierten PCB, die andere Fraktion die nicht-ortho-substituierten PCB. Diese Abtrennung ist aufgrund der geringen Konzentrationen der nicht-ortho PCB im Vergleich zu den ortho-PCB nötig. Anschließend werden beide

PCB-Fractionen mittels HRGC/HRMS auf der 60 m DB-XLB Kapillarsäule getrennt voneinander gemessen.

Für jeden Chlorierungsgrad der PCDD bzw. PCDF und PCB werden jeweils die Massenspuren der zwei intensivsten Molekülionenmassen für die nativen Verbindungen und die internen  $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgt über die internen  $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren.

Die Nachweisgrenze ist definiert als das Dreifache der mittleren Höhe des Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur. Die Bestimmungs- oder Quantifizierungsgrenze ist definiert als das Zehnfache der mittleren Höhe des Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur. Für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Einzelkongenere sind diese Bestimmungsgrenzen in den Ergebnistabellen angegeben.

Die Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) der PCDD/PCDF und der PCB ist jeweils ohne und mit Berücksichtigung der halben Nachweisgrenze für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Kongenere angegeben.

Die Empfindlichkeit der GC/MS-Analyse nimmt innerhalb einer Substanzgruppe mit steigendem Chlorierungsgrad ab, wodurch die Bestimmungsgrenzen entsprechend ansteigen. Von Probe zu Probe kann die Empfindlichkeit der Messung auch bei gleicher Probenmatrix und ähnlicher Probenmenge schwanken, so dass sich bei jeder Probe unterschiedliche Bestimmungsgrenzen ergeben.

Zur analytischen Qualitätssicherung wurden und werden eine Reihe von internen und externen Maßnahmen durchgeführt, die durch die Akkreditierung der PCDD/PCDF- und PCB-Analytik nach DIN EN ISO/IEC 17025 im Januar 2002 durch die Deutsche Akkreditierungsstelle Chemie (DACH) ohnehin vorgeschrieben sind. So wurde jährlich an mehreren nationalen und internationalen Ringversuchen mit verschiedenen Matrices teilgenommen. Der seit Januar 2002 als laborinternes Referenzmaterial verwendete Klärschlamm wurde im Sommer 2005 durch ein zertifiziertes Sedimentreferenzmaterial NWDX-3 ersetzt. Durch die mehrfache Analyse dieses Materials in den letzten Monaten des Projektes konnte gezeigt werden, dass auf TEQ-Basis sowohl für die PCDD/PCDF als auch für die dioxinähnlichen PCB eine Ergebnisunsicherheit von  $\pm 25\%$  eingehalten wird. Für einzelne Kongenere können die Abweichungen auch größer sein. Durch Doppelbestimmungen bei vier Proben von getrockneten und pulverisierten Fichten- und Kieferntrieben (s. Kap. 2.3.4) konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisunsicherheit des PCDD/PCDF-TEQ-Wertes von  $25\%$  auch für den Bereich niedriger Konzentrationen von etwa  $1\text{ ng TEQ/kg TS}$  eingehalten wird. Bei sehr gering belasteten Proben ( $<0.5\text{ ng TEQ/kg TS}$ ) bzw. Proben mit schlechterer Homogenität kann die Ergebnisunsicherheit auch höher liegen.

Für die Analytik von Lebensmittelproben tierischen Ursprungs, wo fast nur 2,3,7,8-substituierte PCDD/PCDF-Kongenere vorkommen, erfüllt das Verfahren des LfU die Qualitätskriterien der EU-Richtlinie 2002/69/EG vom 26. Juli 2002 zur Festlegung der Probenahme- und Untersuchungsverfahren für die amtliche Kontrolle von Dioxinen sowie zur Bestimmung von dioxinähnlichen PCB in Lebensmitteln. Demnach sollte bei einer Dioxinkontamination von etwa  $1\text{ pg WHO-TEQ/g Fett}$  die Richtigkeit im Bereich von  $\pm 20\%$  (nur für PCDD/PCDF) liegen. Bei geringerer Kontamination, wie z.B.  $0.50\text{ pg WHO-TEQ/g Fett}$

bzw. Erzeugnis, kann die Differenz zwischen Ober- und Untergrenze im Bereich zwischen 25 und 40 % liegen. Dies wurde durch die jährliche Teilnahme an dem internationalen Ringversuch „Dioxins in Food“ des Folkehelseinstituttet Oslo zwischen 2003 und 2006 belegt, bei dem auch die dioxinähnlichen PCB und seit 2005 auch die Indikator-PCB bestimmt wurden.

## 2.2 Emissionsmessungen bei Müllverbrennungsanlagen

Das Josef-Vogl-Technikum führte von 2003 bis 2005 an verschiedenen Hausmüll- und Sondermüllverbrennungsanlagen in Bayern Probenahmen von Roh- und Reingas im Anfahr- und Normalbetrieb durch. Durch die von Ref. 74 durchgeführten Analysen der dioxinähnlichen PCB neben PCDD/PCDF und Indikator-PCB in all diesen Proben konnte ein guter Überblick über die Emissionskonzentrationen der dioxinähnlichen PCB und deren Anteil am Gesamt-TEQ gewonnen werden. Anlass waren die Untersuchungen an einer Hamburger Müllverbrennungsanlage [Gass et al. 2002], die Hinweise gaben, dass im Anfahrbetrieb einer MVA der zulässige Grenzwert von 0.1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> auch im Reingas deutlich überschritten werden kann. Die Ergebnisse wurden vom Josef-Vogl-Technikum für jede einzelne Anlage in ausführlichen Messberichten dargestellt. Es zeigte sich, dass die Konzentrationen von PCDD/PCDF und PCB im Reingas und die emittierten Mengen während des Anfahrvorganges stark von der einzelnen Anlage und von der Art des Anfahrvorganges, insbesondere vom Zeitpunkt der Inbetriebnahme der Komponenten der Abgasreinigungsanlage, abhängen.

Im Rahmen dieses Projektes soll lediglich ein Überblick über die Konzentrationen im Reingas im Normalbetrieb erfolgen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 für die sieben untersuchten Hausmüllverbrennungsanlagen zusammengefasst. Davon wurden zwei Anlagen zweimal zu unterschiedlichen Zeitpunkten beprobt. Die ausführlichen Ergebnisse sind im Anhang in Tab. A 1 bis Tab. A 3 dargestellt. PCB sind in allen Reingasproben nachweisbar. Im Vergleich zu den Konzentrationen der Indikator-PCB waren die Gehalte der dioxinähnlichen non-ortho PCB stets viel höher als in technischen PCB-Gemischen. Auch relativ zu den mono-ortho PCB waren die Konzentrationen der non-ortho PCB hoch. Diese Verteilung der PCB ist charakteristisch für thermische Prozesse wie Müllverbrennungsanlagen [Luthardt et al. 2002] und ein deutlicher Hinweis, dass zumindest die dioxinähnlichen PCB ähnlich wie die PCDD/PCDF weitgehend durch eine de-novo-Synthese nach der Verbrennung entstanden sein müssen. Die Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB lagen mit einem Median- bzw. Maximalwert von 0.6 bzw. 82 pg WHO-TEQ/Nm<sup>3</sup> durchweg auf einem niedrigen Niveau. Das non-ortho Kongener PCB 126 hatte im Mittel einen Beitrag von 90 % zum PCB-TEQ. Auf TEQ-Basis waren die Gehalte der dioxinähnlichen auch im Vergleich zu den PCDD/PCDF-Konzentrationen relativ niedrig. Der Beitrag der PCB zum Gesamt-TEQ (PCDD/PCDF + PCB) lag zwischen 1.3 und 13 % mit einem Median von 8.4 %. Ähnliche Konzentrationsverhältnisse wurden im übrigen im Reingas auch während der Anfahrphasen gefunden.

Weiterhin wurde eine Sondermüllverbrennungsanlage zweimal beprobt. Die Ergebnisse der beiden Reingasproben vom Normalbetrieb sind in Tab. A 4 im Anhang dargestellt. Die Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB lagen mit 0.9 und 1.9 pg WHO-TEQ/Nm<sup>3</sup> ähnlich niedrig wie bei den Hausmüllverbrennungsanlagen. Auch der Anteil der PCB am Gesamt-TEQ (PCDD/PCDF + PCB) war mit 3.9 und 19 % ähnlich.

Vergleichbare niedrige Beiträge der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ von bis zu 18 % wurden im Abgas von Müllverbrennungsanlagen mit verschiedenen Reinigungstechniken in Deutschland und Korea sowie in Krematorien in Deutschland gefunden [Chang et al. 1999; Luthardt et al. 2002; Ehrlich et al. 1997]. Die Ergebnisse dieser drei Studien sind von Hiester [2003] zusammengefasst. Müllverbrennungsanlagen sind offensichtlich nur eine geringe Quelle für den Neueintrag von PCB in die Umwelt.

Die Resultate der Müllverbrennungsanlagen können weder quantitativ noch qualitativ (z.B. Verhältnis PCB zu PCDD/PCDF) auf das Emissionsverhalten anderer großer thermischer Anlagen übertragen werden. Zum einen sind die eingesetzten Materialien und der Verbrennungsvorgang bzw. thermische Prozess unterschiedlich, zum anderen ist Art und Umfang der Abgasreinigung i.d.R. nicht mit den umfangreichen und aufwändigen Reinigungsstufen einer Müllverbrennungsanlage vergleichbar. Daten zu Konzentrationen von PCB im Abgas anderer thermischer Anlagen sind bisher nur vereinzelt vorhanden; häufig fehlen sogar Messungen auf PCDD/PCDF. Um diese erheblichen Datenlücken zu schließen, führt das Josef-Vogl-Technikum seit 01.10.2005 im Rahmen eines Projektes entsprechende Probenahmen an verschiedenen Anlagen durch; die Analytik auf PCB und PCDD/PCDF erfolgt durch Ref. 74. Eine erste Probenahmeserie konnte bereits 2004 bei einem Zementwerk im Normalbetrieb an drei aufeinanderfolgenden Tagen entsprechend den Vorgaben der 17. BImSchV durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. A 4 im Anhang dargestellt. Der Gesamtgehalt der PCDD/PCDF und PCB lag mit jeweils etwa 1 pg WHO-TEQ/Nm<sup>3</sup> auf einem sehr niedrigen Niveau. Die dioxinähnlichen PCB hatten mit 17–26 % allerdings einen höheren Beitrag zum Gesamt-TEQ als im Abgas von Müllverbrennungsanlagen.

Bei Abgasuntersuchungen von sechs verschiedenen metallurgischen Anlagen sowie von einem Zementdrehrohren und einer Ziegelei lag der PCB-TEQ-Anteil bei 7–28 % [Ehrlich et al. 1997; Luthardt et al. 2002]. Bei einer Asphaltmischanlage und einer Kleinf Feuerungsanlage mit Braunkohle wurden in Sachsen-Anhalt Anteile von 52 bzw. 34 % gemessen, allerdings auf niedrigem Emissionsniveau [Ehrlich et al. 1997].

Tab. 3: Minima, Maxima und Mediane von PCB und PCDD/PCDF in Reingasproben von sieben bayerischen Müllverbrennungsanlagen im Normalbetrieb [ng/Nm<sup>3</sup> bzw. [pg/Nm<sup>3</sup>]].

	Minimum	Maximum	Median
	[ng/Nm <sup>3</sup> ]	[ng/Nm <sup>3</sup> ]	[ng/Nm <sup>3</sup> ]
<b>Summe Indikator-PCB</b>	0.413	24.9	3.06
<b>Summe dioxinähnl. PCB</b>	0.028	8.67	0.427
<b>PCB-WHO-TEQ [pg/Nm<sup>3</sup>]</b>	0.048	82.2	0.607
<b>Anteil PCB 126 am PCB-WHO-TEQ [%]</b>	45.1	99.7	90.5
<b>PCDD/PCDF-WHO-TEQ [pg/Nm<sup>3</sup>]</b>	0.963	850	10.0
<b>Anteil am Gesamt WHO-TEQ [%]</b>			
<b>PCB</b>	1.3	13.2	8.4
<b>PCDD/PCDF</b>	86.8	98.7	91.6

## 2.3 Pflanzen

### 2.3.1 Dauerbeobachtungsstationen

Im Rahmen des immissionsökologischen Biomonitorings luftgetragener Schadstoffe werden an acht Dauerbeobachtungsstationen (DBS) des LfU von Ref. 16 (vormals PS3) jährlich Weidelgras- und Grünkohlkulturen exponiert und von Ref. 74 auf PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PAK sowie von Ref. 72 auf Elemente (Schwermetalle) untersucht. Seit 2001 werden diese Pflanzenproben nun ebenfalls auf dioxinähnliche PCB untersucht. Die Ergebnisse von 2001 sind im Abschlussbericht zum ersten Teil des Projektes enthalten [Kerst & Körner 2003]. In diesem Kapitel sind die Untersuchungsergebnisse für sämtliche Proben von 2002 dargestellt. In den Tabellen im Anhang (Tab. A 5 bis Tab. A 15) sind neben den dioxinähnlichen PCB auch die Konzentrationen der Indikator-PCB sowie die WHO-TEQ-Werte der PCDD/PCDF angegeben. Die Ergebnisse der Weidelgrasanalysen 2003 werden in den Kapiteln 2.3.2 und 2.3.3 verwendet, aber nicht im Detail dargestellt-

Von Ref. 16 werden außerdem an ca. 30 ausgewählten Standorten in Bayern im Herbst und Frühjahr im zweijährigen Rhythmus Proben von Fichtentrieben genommen und die Fichtennadeln in den Laboren auf PCDD/PCDF, Indikator-PCB und Gesamt-Schwefel analysiert. Im Schlussbericht zum ersten Teil des Projektes wurden die Ergebnisse der dioxinähnlichen und Indikator-PCB von je fünf Proben der Herbstbeprobung 2001 und Frühjahrsbeprobung 2002 sowie die Daten der PCDD/PCDF zu den fünf Herbstproben dargestellt. In diesem Kapitel werden nun die kompletten Ergebnisse von insgesamt 13 Proben präsentiert.

Abb. 3 zeigt eine Übersichtskarte von Bayern, in der die Standorte der DBS markiert sind. Eingezeichnet sind in der Karte die DBS Weibersbrunn (205), Kulmbach (209), Eining (201), Scheyern (202), Augsburg (207), Bidingen (208), München (204), Grassau (203), an denen Weidelgras und Grünkohl exponiert werden. Fichtennadeln wurden bislang von elf ausgewählten Standorten – nämlich aus Anger, Scheyern (wird von der Signatur "DBS 202" überdeckt), Drosendorf, Boxbrunn, Bidingen, Bärnau, Schlüsselfeld, Weißenstadt, Arnstein, Kochel und Weihmichel - auf dioxinähnliche PCB untersucht.

Von der Herbstbeprobung 2003 konnten wegen der ungewöhnlichen Hitze und Trockenheit und dem damit verbundenen Stress der Bäume nur bei zwölf von 27 Standorten Fichtentriebe genommen werden. Die Ergebnisse von der Frühjahrsbeprobung 2004 lagen zum Zeitpunkt der Berichtserstellung noch nicht vollständig vor und werden im nächsten immissionsökologischen Bericht von Ref. 16 dargestellt.

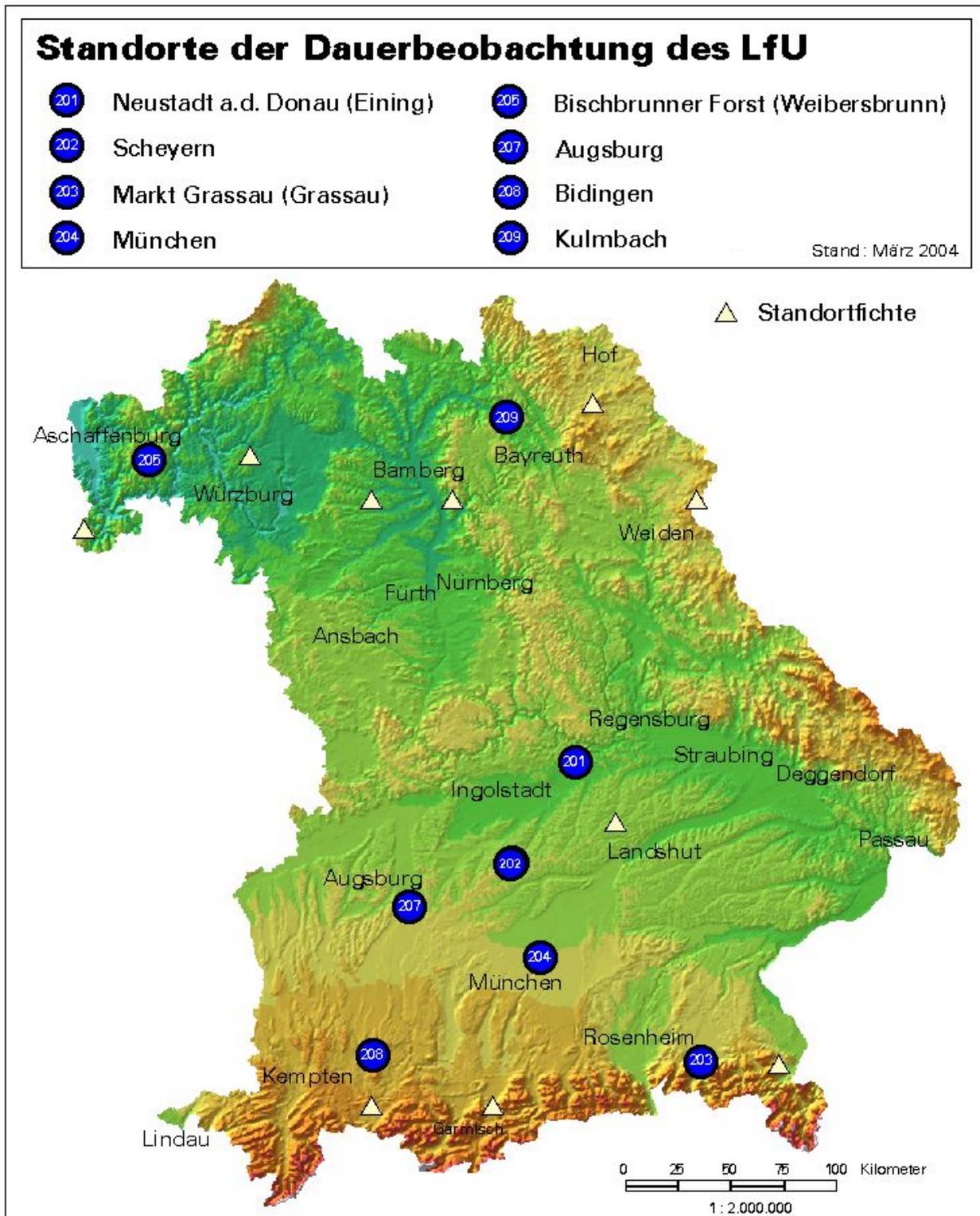


Abb. 3: Standorte der Dauerbeobachtungsstationen (DBS) des immissionsökologischen Biomonitorings in Bayern. Zusätzlich sind die Standorte, von denen Fichtennadelproben auf dioxinähnliche PCB untersucht wurden, hellgelb eingezeichnet.

## Weidelgras

Standardisierte Kulturen von Weidelgras werden in den Sommermonaten im aktiven Schadstoffmonitoring nach VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 eingesetzt [VDI 2003]. Dabei werden die unter definierten Bedingungen vorgezogenen Pflanzen ab Mai an den DBS für jeweils vier Wochen exponiert. Die ersten drei Grasproben einer Station (in diesem Fall vom 12.06., 10.07. und 07.08.2002) werden zu einer Mischprobe vereinigt. Dies ist aufgrund der geringeren Gehalte an Dioxinen/Furanen und PAK in den Sommermonaten nötig. Die Proben der beiden folgenden Probenahmen (für das Jahr 2002 am 04.09. und 02.10.) werden getrennt voneinander aufgearbeitet. Für jeden Standort liegen daher in der Regel Ergebnisse von drei Weidelgrasproben des jeweiligen Jahres vor. Die Proben aus München und Grassau der 5. Exposition wiesen für die Aufarbeitung und Bestimmung zu wenig Material auf, sodass keine Analysen durchgeführt werden konnten.

Im weiteren wird der TEQ-Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ aus PCDD/PCDF und PCB diskutiert. Die exakten Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB in den einzelnen Proben, sowie der TEQ der PCB und der PCDD/PCDF finden sich im Anhang in Tab. A 5 bis Tab. A 9.

Abb. 4 zeigt die WHO-TEQ der dioxinähnlichen PCB für die verschiedenen Probenahmestandorte. Dabei liegen die TEQ-Werte für die Probenserie relativ eng beieinander (0.1-0.2 ng WHO-TEQ/kg TS; 0.1-0.3 ng WHO-TEQ/kg TS; 0.1–0.2 ng WHO-TEQ/kg TS). Ausnahmen bilden dabei die Proben aus München und Bidingen, die deutlich höhere TEQ aufweisen.

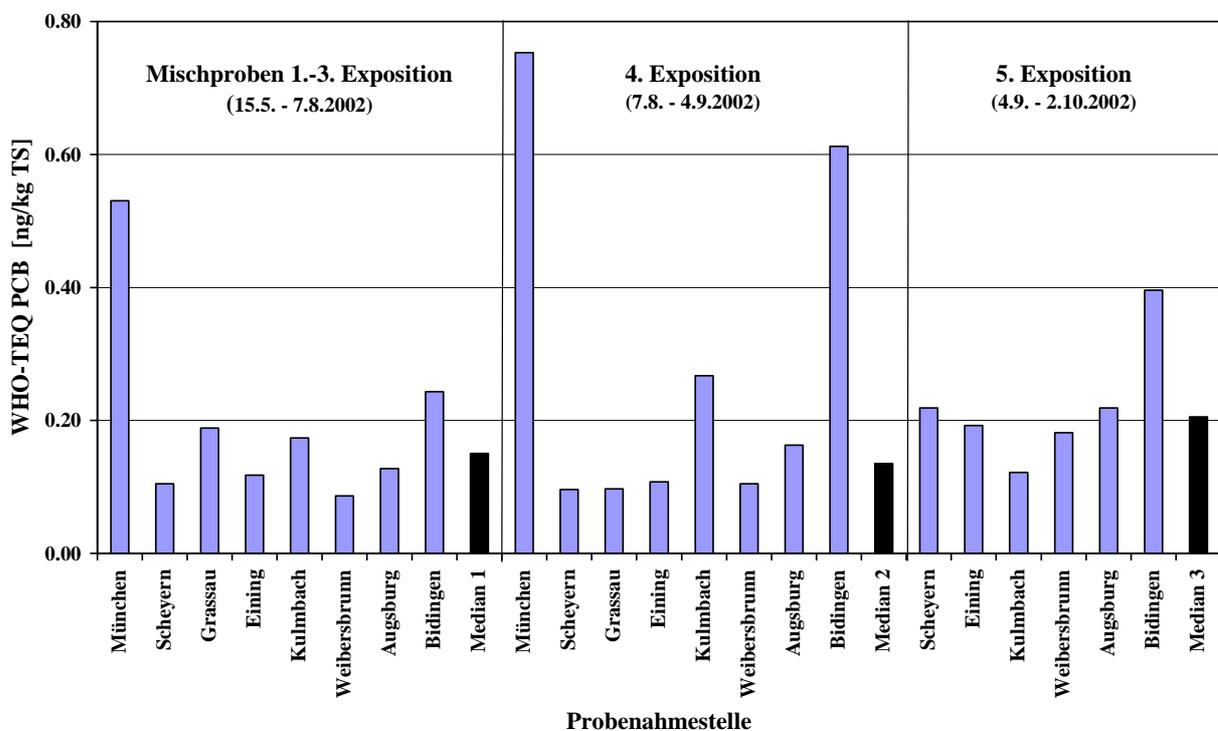


Abb. 4: WHO-TEQ der dioxinähnlichen PCB in Weidelgras [ng/kg TS]

Die Konzentrationen der Indikator-PCB in den Proben aus München liegen ebenfalls deutlich über denen in den Proben anderer Probenahmestellen (vgl. Abb. 5). Während die Konzentrationen in den Mischproben der ersten bis dritten Exposition für die verschiedenen Standorte relativ eng beieinander liegen, sind die Schwankungen bei den beiden anderen Expositionszeiträumen deutlich größer. Hier ist auch ein Anstieg der mittleren Konzentration im zeitlichen Verlauf zu verzeichnen. Dieser ist für die Proben der fünften Exposition auch bei den dioxinähnlichen PCB zu sehen, ist dort aber geringer ausgeprägt.

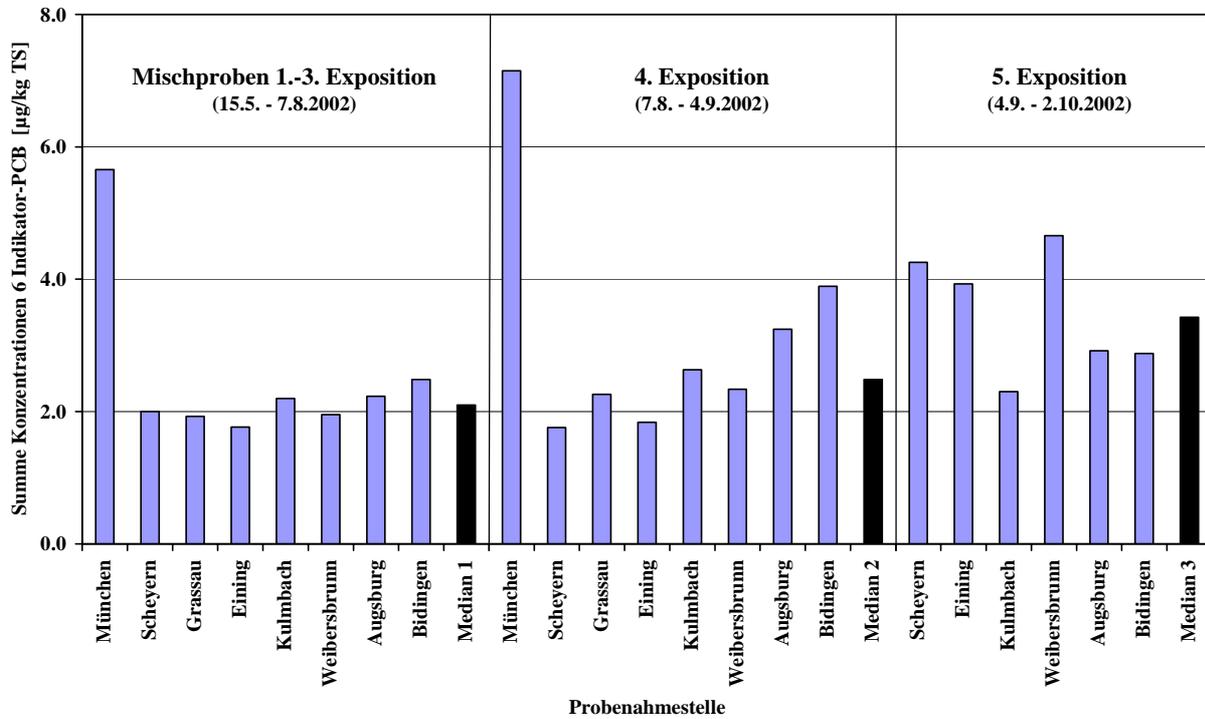


Abb. 5: Summe der Konzentrationen der sechs Indikator-PCB in Weidelgrasproben [ $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ]

Der durchschnittliche WHO-TEQ der PCB (Median) in den untersuchten Weidelgrasproben beträgt 0.18 ng/kg, der der PCDD/PCDF 0.15 ng/kg bezogen auf die Trockensubstanz (TS). Bei den PCDD/PCDF ist im Laufe des Sommers ein deutlicher Trend zu höheren TEQ-Werten zu verzeichnen (vgl. Abb. 6).

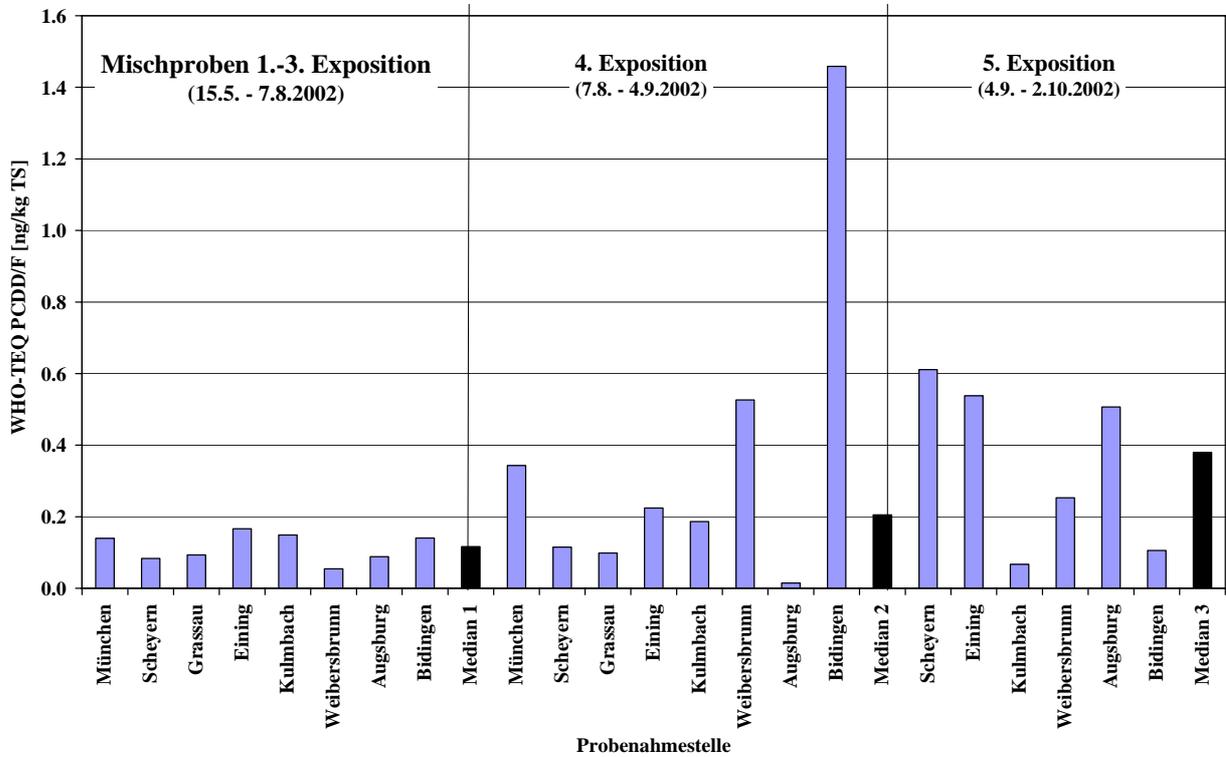


Abb. 6: WHO-TEQ der PCDD/PCDF in Weidelgrasproben [ng/kg TS]

In Abb. 7 zeigt sich, dass der Anteil des PCB-TEQ am Gesamt-TEQ in den hier untersuchten Weidelgrasproben sehr hoch ist und, insbesondere in den Proben der ersten bis dritten Exposition, oft sogar den TEQ der Dioxine und Furane übertrifft, generell aber deutlich von Probe zu Probe schwankt.

Betrachtet man alle Proben, so liegt der Beitrag zum Gesamt-TEQ zwischen 20 und 80 %, ist also teilweise sogar viermal so hoch wie der TEQ der Dioxine und Furane (Median 55 %).

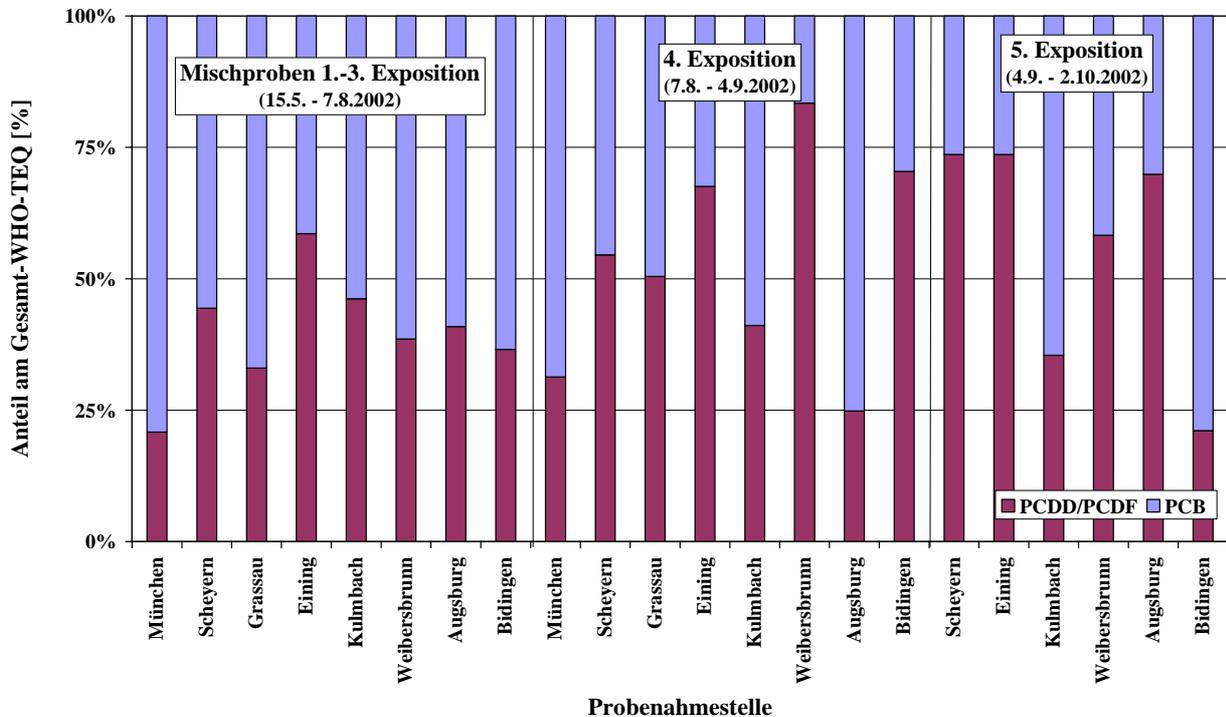


Abb. 7: Anteil der PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB am Gesamt-WHO-TEQ in Weidelgrasproben [%]

### Grünkohl

Im Herbst wird für das aktive Biomonitoring als frostresistente Pflanze Grünkohl nach VDI-Richtlinie 3957 Blatt 3 verwendet [VDI 2000]. Dieses Monitoring wird an den gleichen acht Standorten durchgeführt, an denen im Sommer die Weidelgräser exponiert werden. Die Probenahmen erfolgen nach einer Expositions-dauer von jeweils acht Wochen (2002 am 2.10. und 27.11.). Für jeden Standort liegen daher für 2002 zwei Grünkohlproben vor. Die Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB in den einzelnen Proben, sowie der TEQ der PCB und der PCDD/PCDF finden sich im Anhang in Tab. A 10 bis Tab. A 12.

In Abb. 8 sind die Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB als WHO-TEQ dargestellt. Dabei sind die Proben der ersten Exposition denen der zweiten gegenüber gestellt. Die meisten Proben haben einen TEQ <0.30 ng/kg TS. Deutlich höhere TEQ-Werte weisen die Proben aus München auf. Sie liegen bei der ersten Probenserie um mehr als das Dreifache und bei der zweiten Serie beim Doppelten des Medians der jeweiligen Serie. Auch der TEQ der Grünkohlprobe der zweiten Exposition aus Eining weicht deutlich nach oben vom Median ab. Die Mediane sind für beide Expositionszeiträume ähnlich (0.25 bzw. 0.23 ng/kg TS).

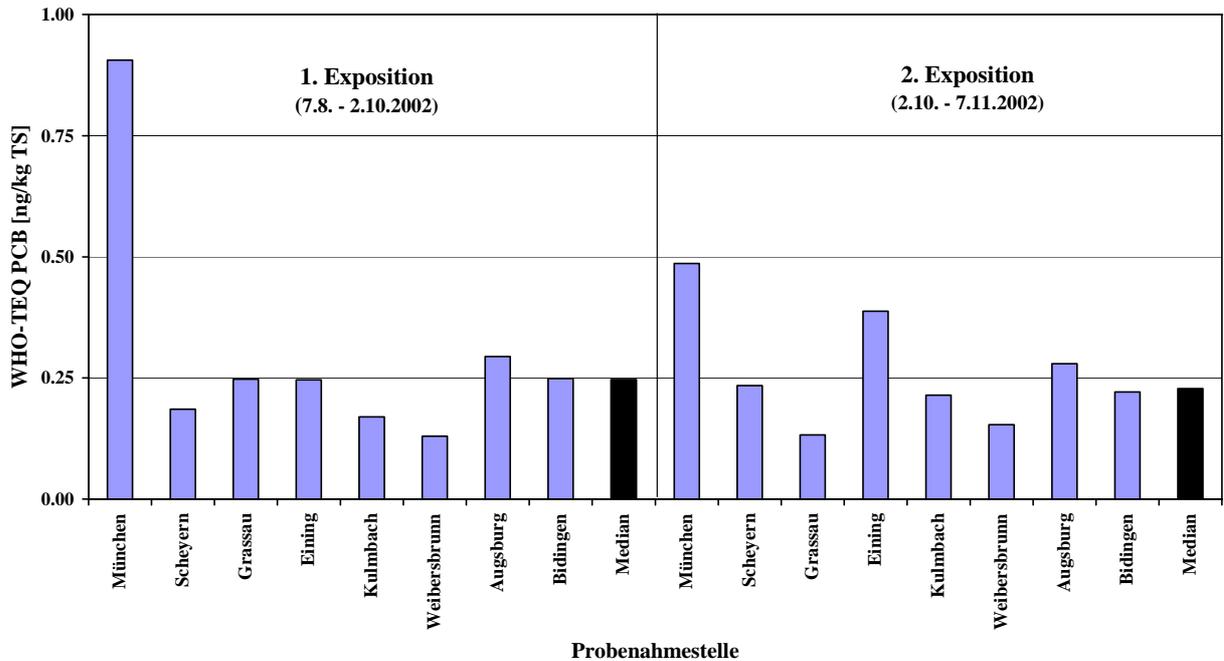


Abb. 8: WHO-TEQ der dioxinähnlichen PCB in Grünkohlproben 2002 [ng/kg TS]

Ein ähnliches Bild liefert die graphische Darstellung der Konzentrationen der sechs Indikator-PCB dieser Proben (vgl. Abb. 9). Auch hier weichen die Grünkohlproben aus München und eine Probe aus Einig von den jeweiligen Medianen (3.1 bzw. 3.9  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS) ab.

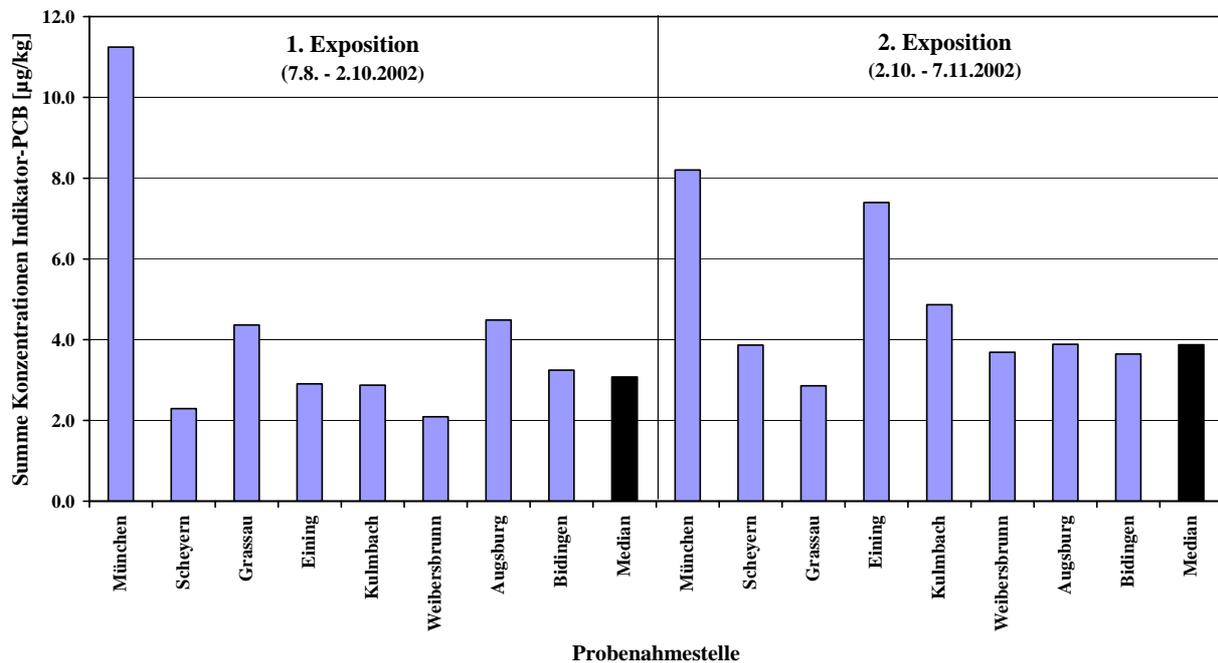


Abb. 9: Summe der Konzentrationen der sechs Indikator-PCB in Grünkohlproben 2002 [ $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS]

Die Darstellung der WHO-TEQ der PCDD/PCDF der untersuchten Grünkohlproben in Abb. 10 weist für die Proben der zweiten Exposition einen höheren Median auf als für die der ersten. Da in der ersten Serie mehrere Proben nicht auf PCDD/PCDF untersucht werden konnten, ist dieser Befund unter Vorbehalt zu sehen.

1999 und 2001 lagen die PCDD/PCDF-Gehalte der zweiten Grünkohlprobenserie an allen Standorten höher als die der ersten Serie. Allerdings waren 2000 die PCDD/PCDF-Gehalte der zweiten Grünkohlprobenserie an vier Standorten deutlich niedriger als die der ersten Serie [Bayer. Landesamt für Umweltschutz 2003].

Die PCDD/PCDF-Konzentrationen in der Außenluft steigen im Herbst und Winter stark an, wie u.a. eigene Messungen an den DBS Augsburg und Kulmbach seit Mai 2002 belegen [Körner et al. 2006].

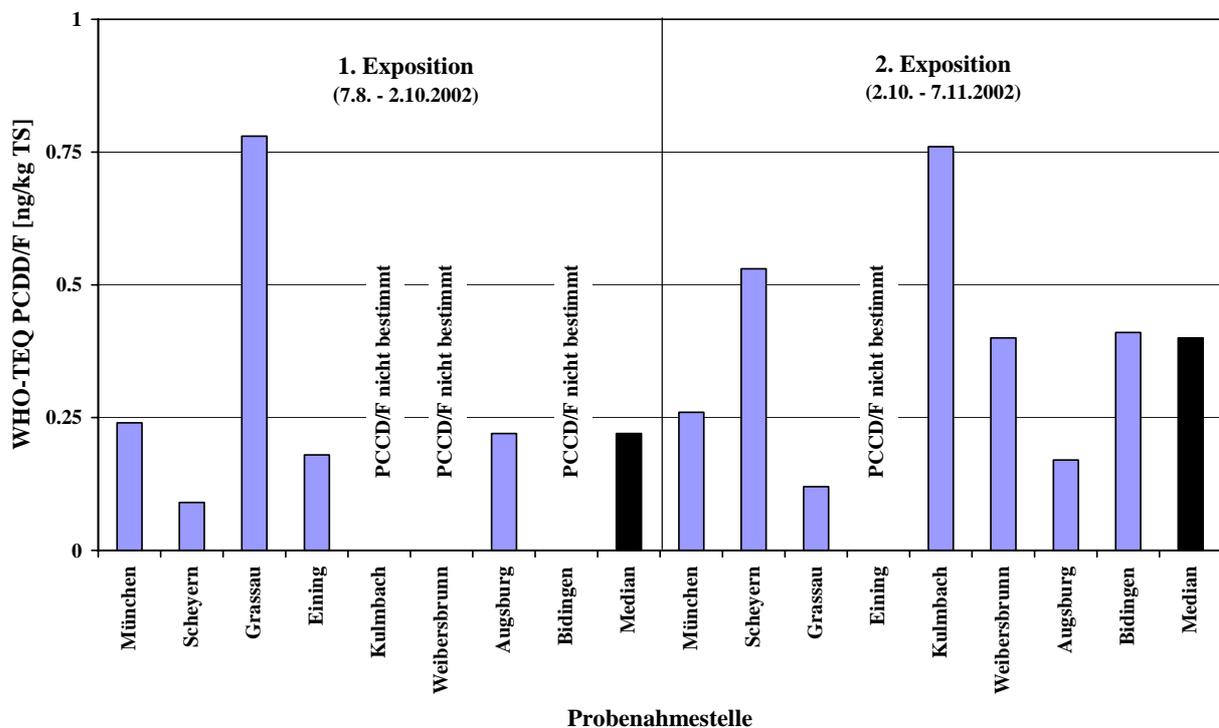


Abb. 10: WHO-TEQ der PCDD/PCDF in Grünkohlproben 2002 [ng/kg TS]

In Abb. 11 sind jeweils die zwei Proben, die zu einem Standort gehören, nebeneinander dargestellt. Bei den untersuchten Proben liegt der Anteil der PCB am Gesamt-TEQ zwischen 20 und 80 % (mittlerer PCB WHO-TEQ: 0.24 ng/kg TS; PCDD/PCDF WHO-TEQ: 0.29 ng/kg TS). Der Median des PCB-Anteils liegt bei 52 %.

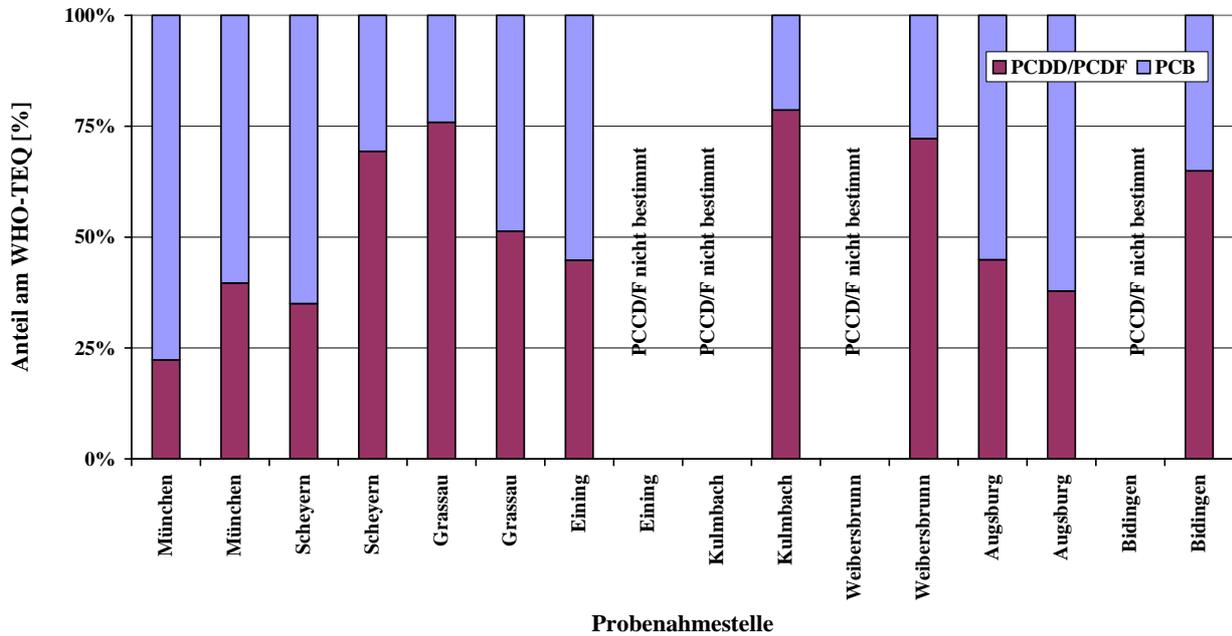


Abb. 11: Anteile der dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt-WHO-TEQ in Grünkohlblenden 2002 [%]

Anhand der 2002 vorliegenden Ergebnisse können keine verlässlichen Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Anteile der PCB am Gesamt-WHO-TEQ gemacht werden, da von den untersuchten Probenpaaren eines Standortes (1. und 2. Exposition) bei der Hälfte der Standorte jeweils nur von einer Probe der PCB-Anteil bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse 2001 zeigen, dass der Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ bei der zweiten Exposition niedriger liegt [Kerst & Körner 2003].

## Fichtennadeln

Fichtentriebe werden von Ref. 16 an 27 verschiedenen Standorten in Bayern zum passiven Langzeitmonitoring beprobt. Von jedem dieser Standorte wird eine Mischprobe von Nadeln des jüngsten Jahrganges von drei verschiedenen Bäumen hergestellt. Diese Probenahme findet sowohl im Herbst als auch im darauffolgenden Frühjahr in einem zweijährigen Rhythmus statt.

Auf dioxinähnliche PCB wurden bislang 13 Fichtennadelproben aus dem Herbst 2001 und dem Frühjahr 2002 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. A 13 bis Tab. A 15 im Anhang zusammengestellt und als PCB-WHO-TEQ in Abb. 12 gezeigt.

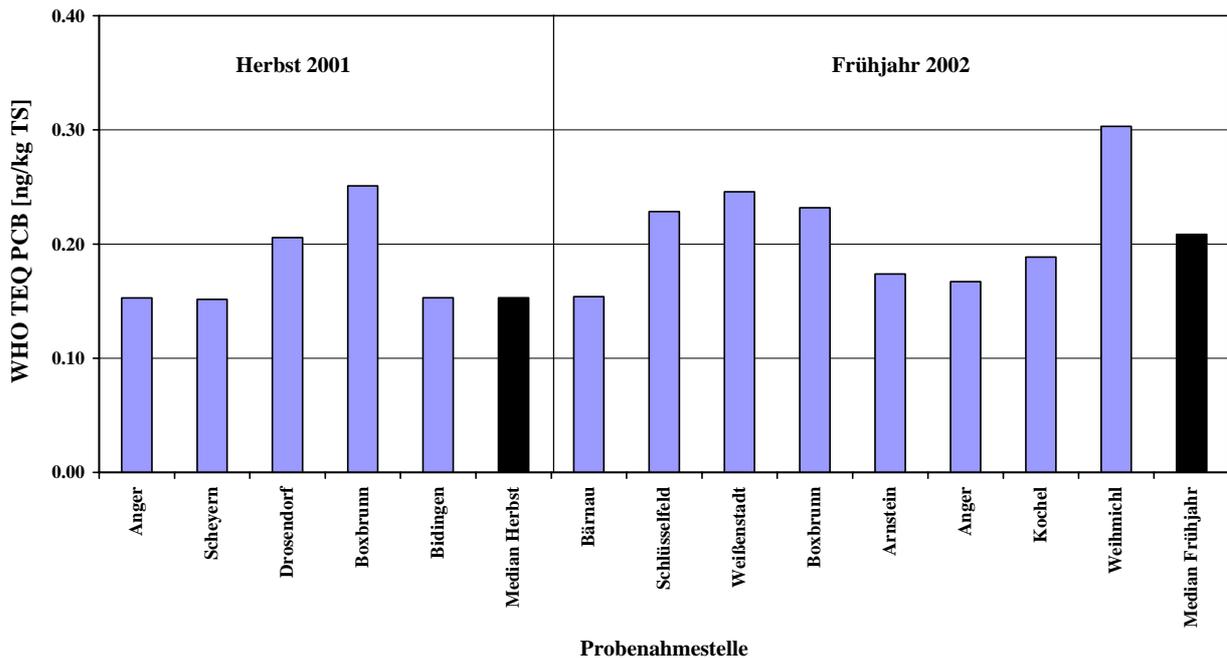


Abb. 12: WHO-TEQ der dioxinähnlichen PCB in Fichtennadeln [ng/kg TS]

In der graphischen Darstellung ist zu sehen, dass sich Herbst- und Frühjahr-Beprobung im Hinblick auf die Konzentrationen von dioxinähnlichen PCB voneinander unterscheiden. Der Median der TEQ-Werte liegt im Frühjahr etwa ein Drittel höher wie der der Herbstproben. Die Erhöhung der Konzentrationen in den Frühjahrsproben ist für die Indikator-PCB deutlicher zu sehen (s. Abb. 13). Bei den PCDD/PCDF (s. Abb. 14) sind die WHO-TEQ im Frühjahr etwa dreimal so hoch wie im Herbst.

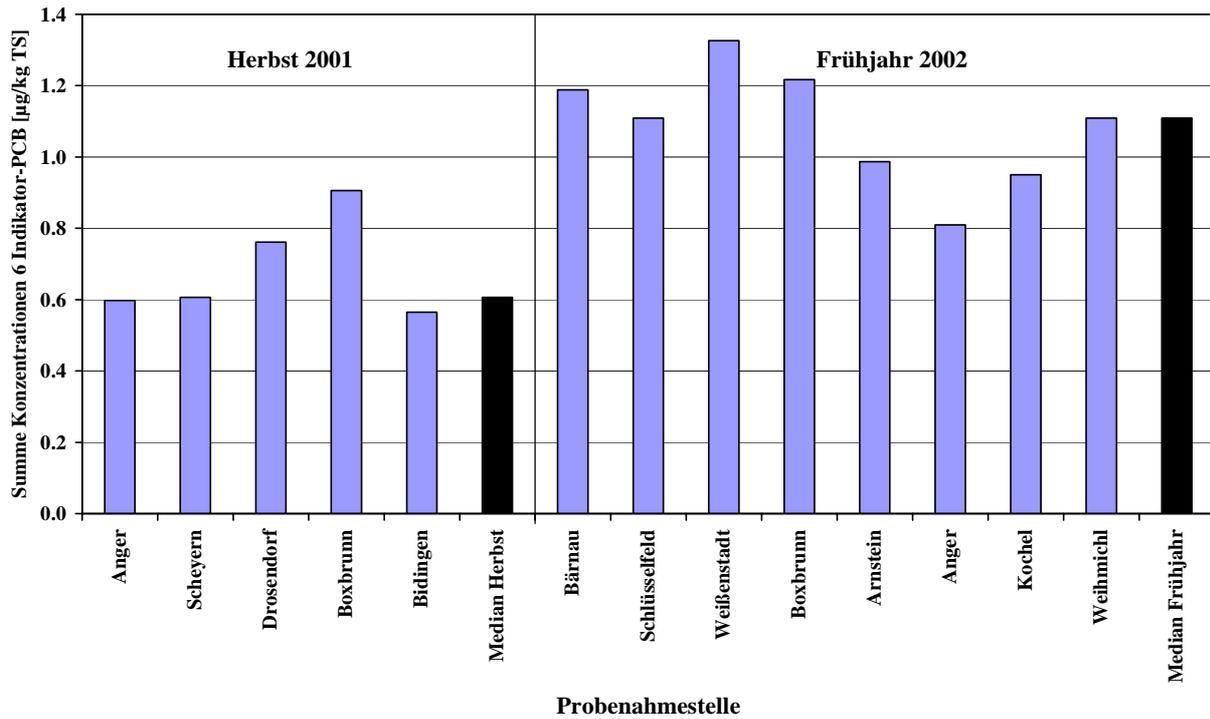


Abb. 13: Summe der Konzentrationen der sechs Indikator-PCB in Fichtennadeln [µg/kg TS]

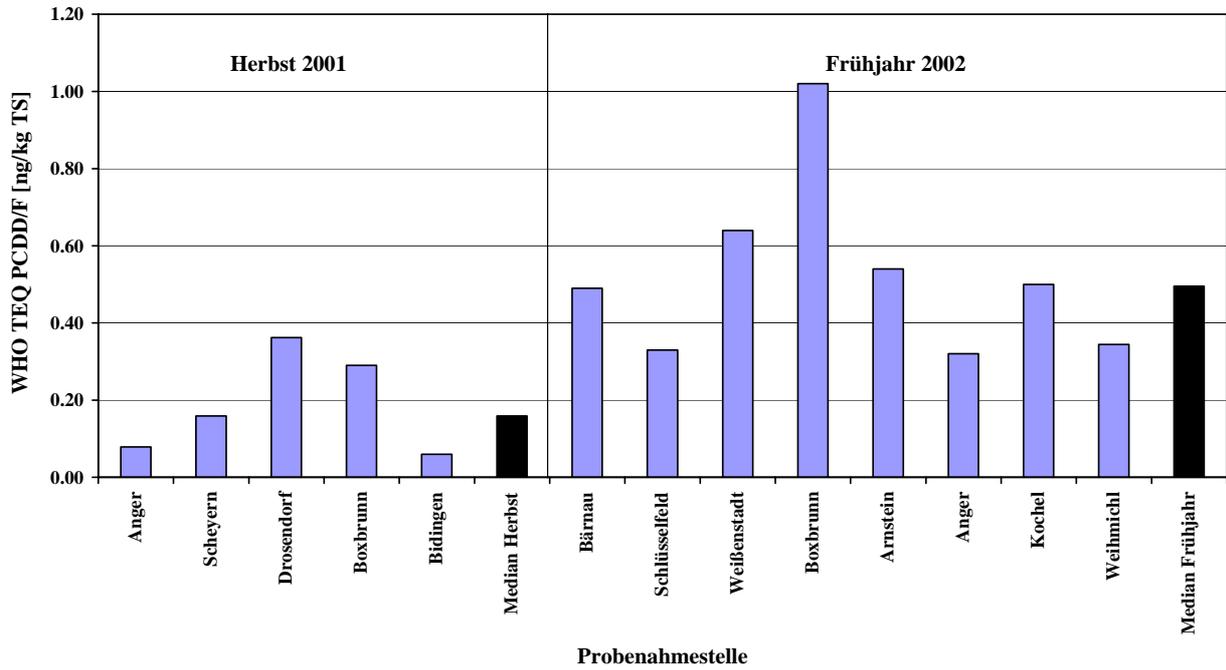


Abb. 14: WHO-TEQ der PCDD/PCDF in Fichtennadeln [ng/kg TS]

Wie auch schon in den anderen untersuchten Pflanzenmatrices Weidelgras und Grünkohl haben die dioxinähnlichen PCB in Fichtennadeln einen erheblichen Beitrag zum Gesamt-TEQ (s.Abb. 15). Im Mittel (Median) liegt der Anteil der PCB bei 35 % (zwischen 20 und 80 %).

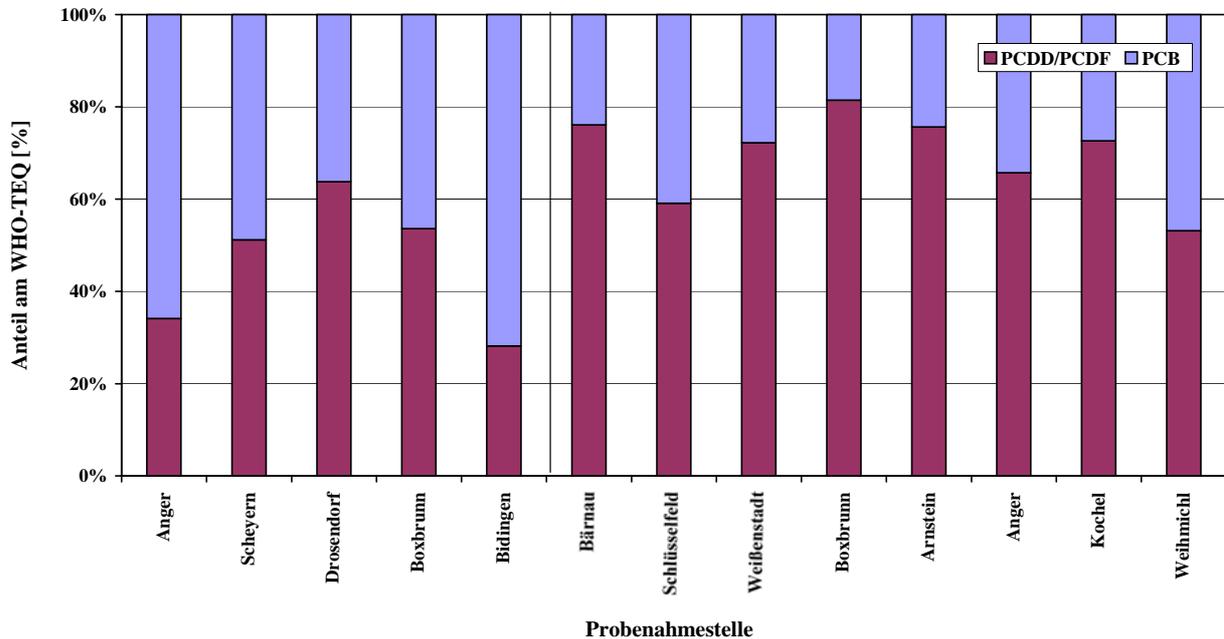


Abb. 15: Anteile der PCB und PCDD/PCDF am WHO-TEQ in Fichtennadeln (Herbst 2001 bzw. Frühjahr 2002)

Die im Frühjahr beprobten Nadeln sind die Austriebe des letzten Jahres und sind daher um etwa ein halbes Jahr länger luftgetragenen Schadstoffen exponiert als die im Herbst beprobten Nadeln. Da die Schadstoffe in diesem Zeitraum bei praktisch konstanter Biomasse von den Nadeln akkumuliert werden, müssen die auf die Trockenmasse bezogenen Konzentrationen im Frühjahr höher liegen als die im Herbst des Vorjahres.

Der Anstieg fällt bei den PCDD/PCDF höher aus als bei den PCB, da erstere in der Außenluft in den Wintermonaten in den höchsten Konzentrationen des Jahresverlaufs vorliegen (Hiester et al. 1997; Körner et al. 2006).

### Vergleich der Pflanzenproben

In allen untersuchten Pflanzenproben wurden dioxinähnliche PCB nachgewiesen. Es hat sich bestätigt, dass der Beitrag der dioxinähnlichen PCB in den Pflanzenproben keinesfalls zu vernachlässigen ist, sondern dass im Gegenteil in vielen Proben die dioxinähnlichen PCB den Gesamt-WHO-TEQ dominieren.

Abb. 16 zeigt die Anteile von PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB am Gesamt-WHO-TEQ [%] für Weidelgras- und Grünkohlproben aus den Jahren 2001 und 2002. Dargestellt sind jeweils die Medianwerte. Die mittleren TEQ-Anteile der PCB liegen bei den Weidelgräsern in beiden Jahren deutlich über 50 % am Gesamt-TEQ. Im Jahr 2002 wurde ein leichter Rückgang des PCB-Anteils von 62 % im Jahr 2001 auf 55 % festgestellt. Bei den untersuchten Grünkohlproben aus den Jahren 2001 und 2002 verhält es sich anders herum. Hier nimmt der TEQ-Anteil der PCB von 42 % auf 52 % zu.

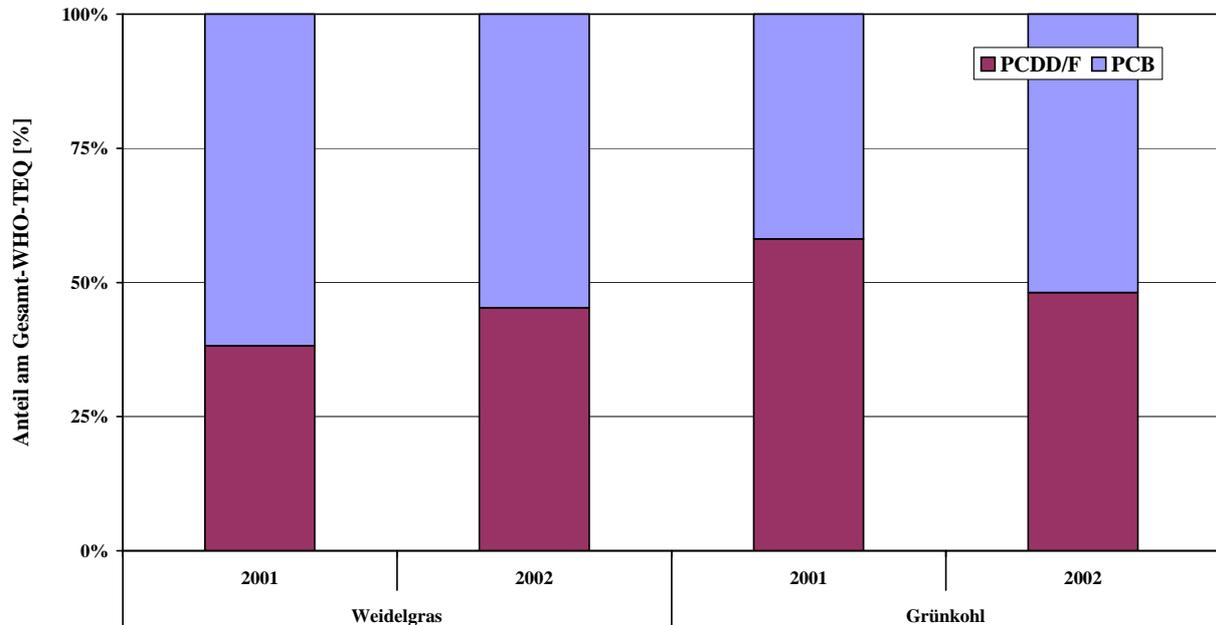


Abb. 16: Mittlere Anteile (Mediane) von PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB am Gesamt-WHO-TEQ [%] für Weidelgras- und Grünkohlproben aus den Jahren 2001 und 2002

In Tab. 4 sind die Mediane der WHO-TEQ-Werte von PCDD/PCDF und PCB und ihrer Anteile am Gesamt-WHO-TEQ sowie die Summe der Konzentrationen der sechs Indikator-PCB für die Weidelgras- und Grünkohlproben zusammengestellt.

Tab. 4: Vergleich der Mediane bei Weidelgras- und Grünkohlproben

	Weidelgras		Grünkohl	
	2001	2002	2001	2002
<b>Anzahl der Proben</b>	25 (27 Ind.-PCB)	22	18	12 (16 Ind.-PCB)
<b>WHO-TEQ PCDD/PCDF [ng/kg TS]</b>	0.12	0.15	0.26	0.29
<b>WHO-TEQ PCB [ng/kg TS]</b>	0.18	0.18	0.14	0.24
<b>Anteil der PCB am Gesamt-TEQ [%]</b>	61.8	54.7	41.9	51.9
<b>Anteil der PCDD/F am Gesamt-TEQ [%]</b>	38.2	45.3	58.1	48.1
<b>Summe Indikator-PCB [µg/kg TS]</b>	3.20	2.41	3.13	3.78

### 2.3.2 Bodennahe Gräser

#### Problemstellung

Die 2001 und 2002 in Weidelgraskulturen von den ländlichen immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) gemessenen Gesamt-TEQ-Gehalte sind zwar durchweg niedrig. Allerdings liegt der mittlere Gesamt-TEQ mit 0.3 ng/kg TS bereits über dem aus dem geltenden TDI-Wert (1 pg TEQ/kg KG/Tag) zunächst nur für PCDD/PCDF abgeleiteten Richtwert von 0.1 ng TEQ/kg Trockensubstanz (TS) für Futter [VDI 2004]. Nach diesen Ergebnissen würden die aktuell bereits sehr niedrigen PCDD/PCDF- und PCB-Konzentrationen in der Außenluft [Körner et al. 2006] über den Pfad Gras – Kuh – Milchfett immer noch zu einer zu hohen ernährungsbedingten Aufnahme an dioxinähnlichen Substanzen führen.

Allerdings ist nicht geklärt, ob die in den standardisierten Graskulturen gemessenen Gehalte auch im bodennahen Gras einer landwirtschaftlich genutzten Wiese am gleichen Standort gefunden werden. Aus zwei Gründen ist damit zu rechnen, dass im Gras einer Wiese niedrigere PCB- und PCDD/PCDF-Konzentrationen zu erwarten sind:

- 1) Am bodennahen Gras ist die Anströmung von luftgetragenen Schadstoffen geringer als in 80 cm Höhe.
- 2) Bei bodennahem Gras wachsen die Blätter vertikal übereinander und bedecken sich gegenseitig weshalb ein großer Teil der Pflanzen nicht mehr direkt der Immissionswirkung ausgesetzt ist. Außerdem ist das Verhältnis Biomasse zu bedeckter Bodenfläche höher als bei der Graskultur.

Andererseits könnten im bodennahen Gras auch höhere Konzentrationen zu finden sein, denn die Graskulturen werden nur vier Wochen exponiert während das Gras einer Wiese bis zum Mähen deutlich länger exponiert ist.

Im Rahmen dieses Projektes sollten deshalb folgende Fragen beantwortet werden:

- 1) Welche PCDD/PCDF- und PCB-Gehalte werden bei den aktuell gleichzeitig gemessenen Immissions- und Depositionskonzentrationen im bodennahen Gras gefunden, das im üblichen Rhythmus (dreimal im Jahr) gemäht wird?
- 2) Wie und in welchem Ausmaß unterscheiden sich die Gehalte in bodennahem Gras und der Graskultur am gleichen Standort bei Probenahme zum gleichen Zeitpunkt?
- 3) Welcher Beitrag zu diesen (erwarteten) Unterschieden ist auf die unterschiedliche Anströmung am Boden und in 80 cm Höhe zurückzuführen?

#### Probenahmestrategie: DBS Augsburg und Grassau (2003)

- Zusätzliche Exposition von standardisierten Weidelgraskulturen in Bodennähe in drei großen Töpfen (Beantwortung von Frage 3)

- Probenahme des Wiesenaufwuchses auf der Standortfläche (Beantwortung von Fragen 1 u. 2). Dazu wurde eine Fläche von ca. 1 m<sup>2</sup> abgesteckt, die möglichst nicht betreten wurde.

Die zusätzliche Beprobung an einem zweiten Standort erscheint sinnvoll um standortspezifische Unterschiede durch unterschiedliche Grasarten und Wachstumsverhalten aufgrund unterschiedlicher Böden, Morphologie und Klima zu erfassen. Weiterhin wäre Grassau als naturnaher Standort im intensiv landwirtschaftlich genutzten Voralpenland von besonderer Relevanz.

Vor dem Ausbringen der ersten Serie Graskulturen wurden die Standortflächen von Hr. Binniker (Ref. 16) gemäht. Das Schneiden des Wiesenaufwuchses in den abgesteckten Flächen erfolgte jeweils zum gleichen Zeitpunkt wie die Ernte der Graskulturen, d.h. die Probenahmezeitpunkte von natürlichem Gras und Graskultur waren identisch. Die übrigen Standortflächen wurden während der Wachstumsaison von Hr. Binniker noch dreimal gemäht. Obwohl die Wiesen auf den DBS seit Jahren nicht mehr gedüngt werden, ist offensichtlich durch die Stickstoffvorräte des (umliegenden) Bodens und durch die laufende Stickstoffdeposition der Boden so nährstoffreich, dass das Gras so stark wächst dass es dreimal im Jahr gemäht werden kann bzw. muss. Somit ist eine Vergleichbarkeit mit einer gedüngten und intensiv landwirtschaftlich genutzten Wiese in 1. Näherung durchaus gegeben.

## Ergebnisse und Diskussion

Die ausführlichen Ergebnisse sind in Tab. A 15 bis Tab. A 22 im Anhang dargestellt. Abb. 17 zeigt die WHO-TEQ-Werte der PCDD/PCDF in den verschiedenen Pflanzenproben von der DBS Augsburg aus dem Jahr 2003. Entgegen der Erwartung waren die PCDD/PCDF-Konzentrationen in der bodennahen Graskultur in zwei Fällen sogar höher als in der normalen in 80 cm Höhe exponierten Graskultur. Die PCDD/PCDF-Gehalte in den Proben vom Wiesenaufwuchs lagen zwischen den Werten der normalen und der bodennahen Graskultur. Wegen des extrem trockenen und heißen Sommers 2003 konnte Anfang Sept. (4. Serie) keine Aufwuchsprobe genommen werden, bei der 5. Serie Anfang Oktober war die Menge so gering, dass eine Aufteilung in Gräser und andere Pflanzen nicht möglich war.

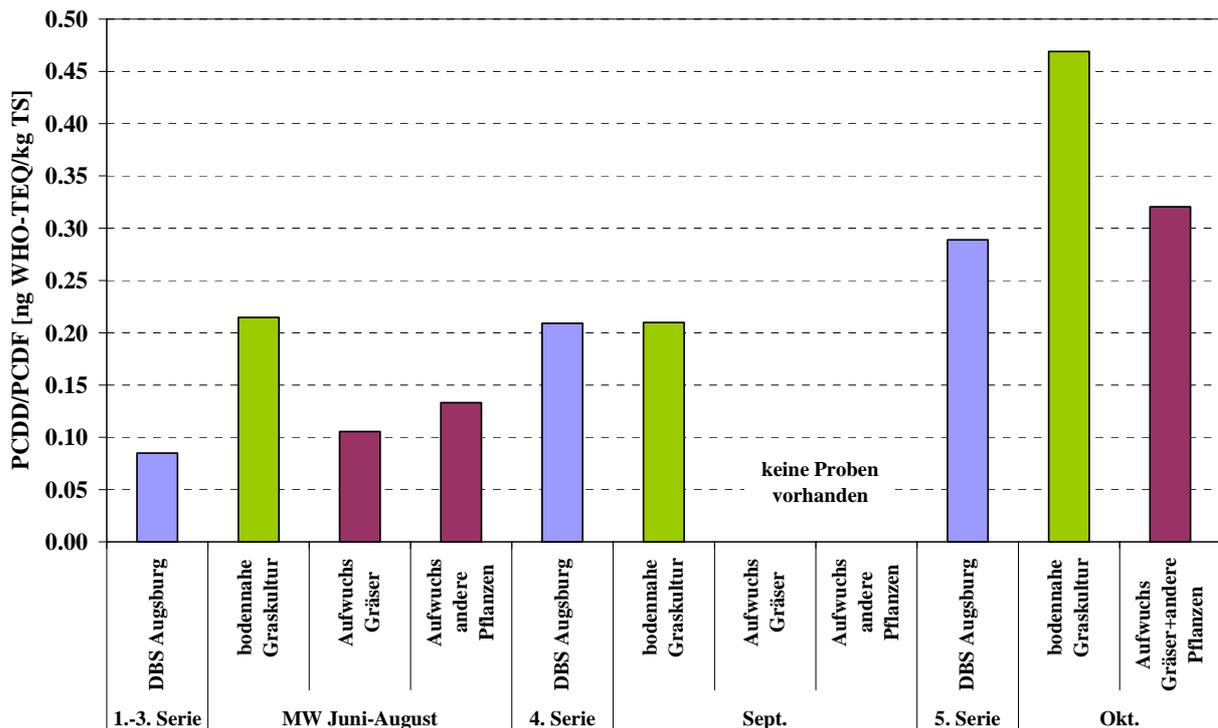


Abb. 17: Vergleich der PCDD/PCDF-TEQ-Werte [ng WHO-TEQ/kg TS] in Proben aus der Weidelgraskultur in 80 cm Höhe, der bodennahen Graskultur sowie aus Aufwuchsproben von der Dauerbeobachtungsstation Augsburg aus dem Jahr 2003

Die Ergebnisse der Indikator-PCB und der dioxinähnlichen PCB in den verschiedenen Pflanzenproben von der DBS Augsburg sind in Abb. 18 und Abb. 19 dargestellt. Die PCB-Konzentrationen waren, wie es theoretisch erwartet wurde, in den Proben der in 80 cm Höhe exponierten Graskultur bis zu zweieinhalb mal höher als in den Proben der bodennahen Kultur. Die PCB-Gehalte in den Proben vom Wiesenaufwuchs lagen höher als die Werte der bodennahen Graskultur.

Für die PCDD/PCDF ebenso wie für die PCB waren zwischen den reinen Gräsern und den übrigen Pflanzen des Aufwuchses keine Unterschiede in den Gehalten messbar.

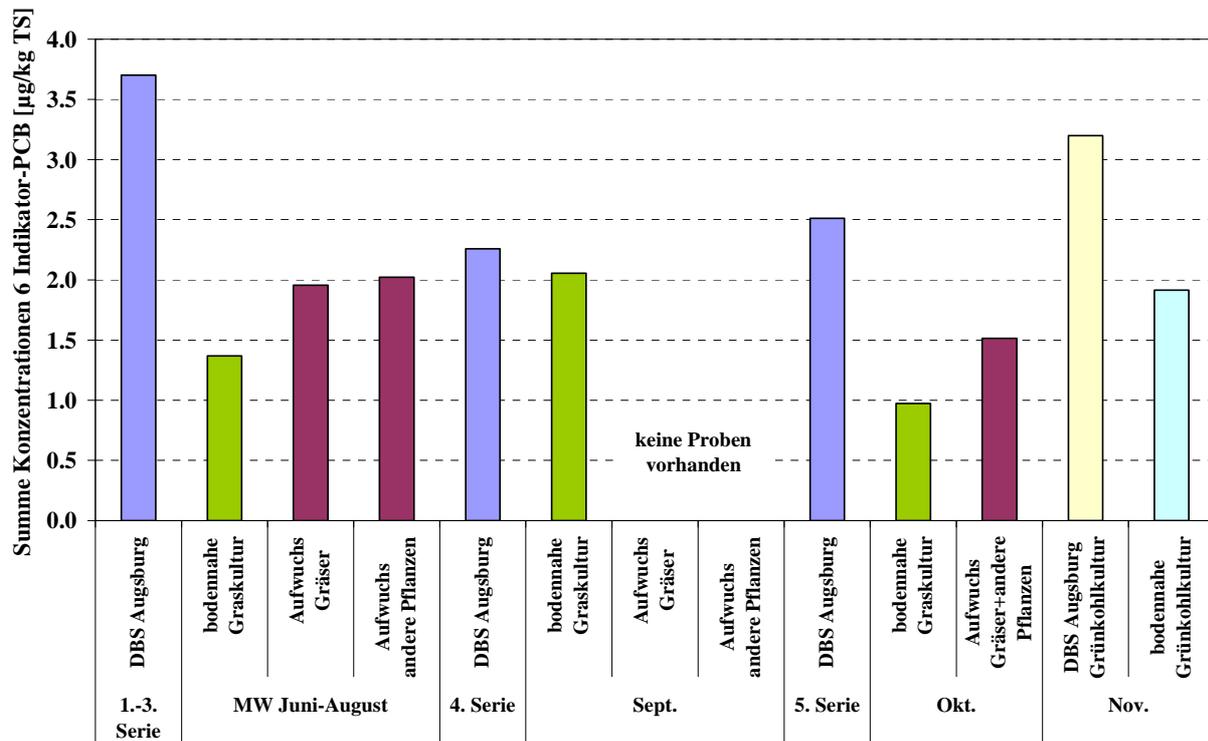


Abb. 18: Vergleich der Summe der Konzentrationen der sechs Indikator-PCB [ $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ] in Proben aus der Weidelgraskultur in 80 cm Höhe, der bodennahen Graskultur sowie aus Aufwuchsproben von der Dauerbeobachtungsstation Augsburg (2003)

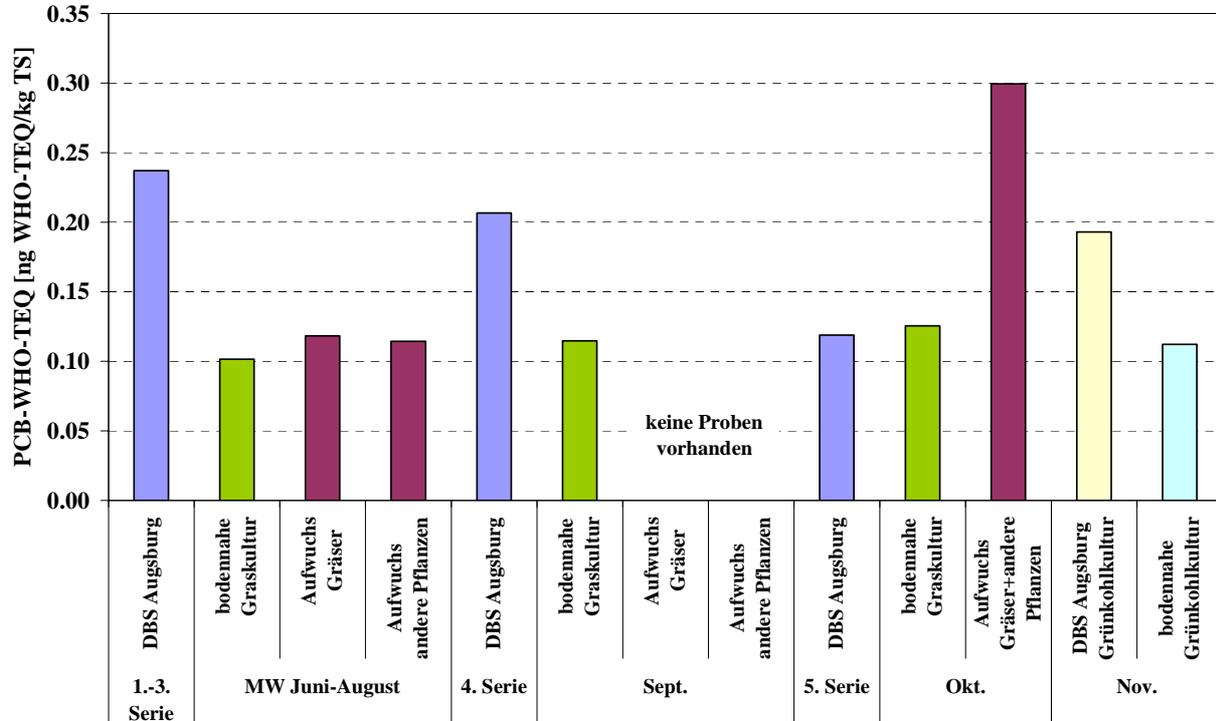


Abb. 19: Vergleich der PCB-WHO-TEQ-Werte [ $\text{ng WHO-TEQ}/\text{kg TS}$ ] in Proben aus der Weidelgraskultur in 80 cm Höhe, der bodennahen Graskultur sowie aus Aufwuchsproben von der Dauerbeobachtungsstation Augsburg (2003)

Die Anteile der dioxinähnlichen PCB und PCDD/PCDF am Gesamt-TEQ sind für die verschiedenen Pflanzenproben von der DBS Augsburg in Abb. 20 dargestellt. Der Anteil der PCB am Gesamt-TEQ war in den Graskulturen in 80 cm Höhe durchweg höher als in den bodennahen Kulturen.

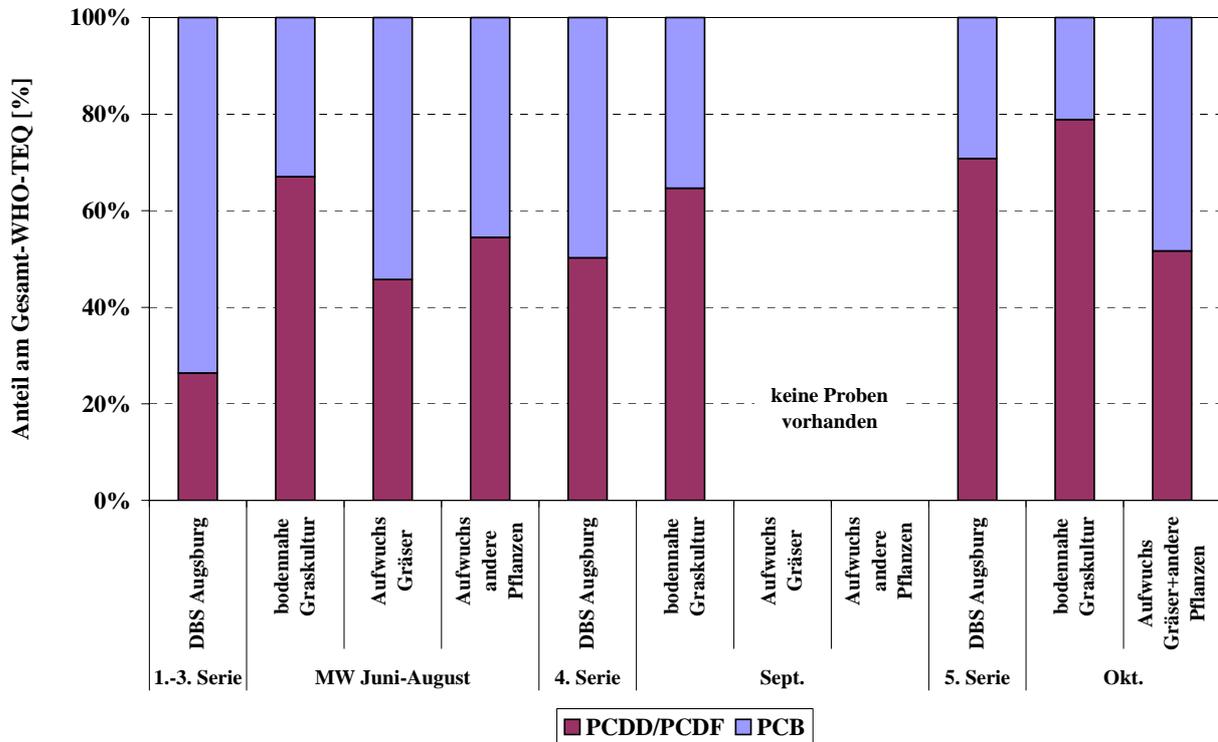


Abb. 20: Vergleich der Anteile von PCDD/PCDF und PCB am Gesamt-WHO-TEQ [%] in Proben aus der Weidelgraskultur in 80 cm Höhe, der bodennahen Graskultur sowie aus Aufwuchsproben von der Dauerbeobachtungsstation Augsburg (2003)

Von der DBS Grassau konnte wegen Hitze und Trockenheit ebenso wie an der DBS Augsburg Anfang Sept. (4. Serie) keine Aufwuchsprobe genommen werden, bei der 5. Serie Anfang Oktober war die Menge so gering, dass eine Aufteilung in Gräser und andere Pflanzen nicht möglich war. Die bodennahe Graskultur der 4. Serie wurde durch Schneckenfraß vernichtet.

In Abb. 21 sind die WHO-TEQ-Werte der PCDD/PCDF in den verschiedenen Pflanzenproben von der DBS Grassau dargestellt. Der Vergleich zwischen normaler und bodennaher Graskultur zeigt ein anderes Bild als an der DBS Augsburg. In Grassau waren in einem Fall die PCDD/PCDF-Gehalte in beiden Probenarten gleich, während bei der 5. Serie die Konzentrationen in der Probe der bodennahen Kultur wesentlich niedriger lagen was eigentlich der Erwartung entspricht. Die PCDD/PCDF-Gehalte in den Proben vom Wiesenaufwuchs waren in etwa mit den Werten in den Proben der bodennahen Graskultur vergleichbar.

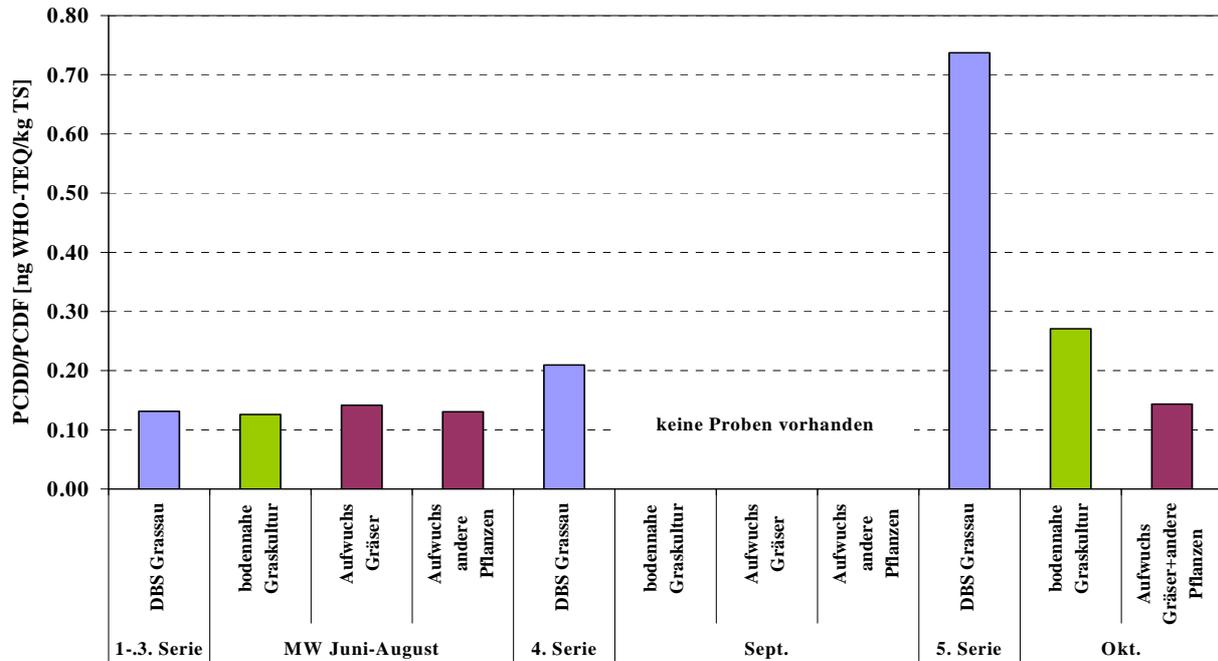


Abb. 21: Vergleich der PCDD/PCDF-TEQ-Werte [ng WHO-TEQ/kg TS] in Proben aus der Weidelgraskultur in 80 cm Höhe, der bodennahen Graskultur sowie aus Aufwuchsproben von der Dauerbeobachtungsstation Grassau (2003)

Die Ergebnisse der Indikator-PCB und der dioxinähnlichen PCB in den verschiedenen Pflanzenproben von der DBS Grassau sind in Abb. 22 und Abb. 23 dargestellt. Ebenso wie an der DBS Augsburg waren die PCB-Konzentrationen, wie es theoretisch erwartet wurde, in den Proben der in 80 cm Höhe exponierten Graskultur bis zu zweieinhalb mal höher als in den Proben der bodennahen Kultur. Die PCB-Gehalte in den Proben vom Wiesenaufwuchs entsprachen in etwa den Werten in den Proben der bodennahen Graskultur.

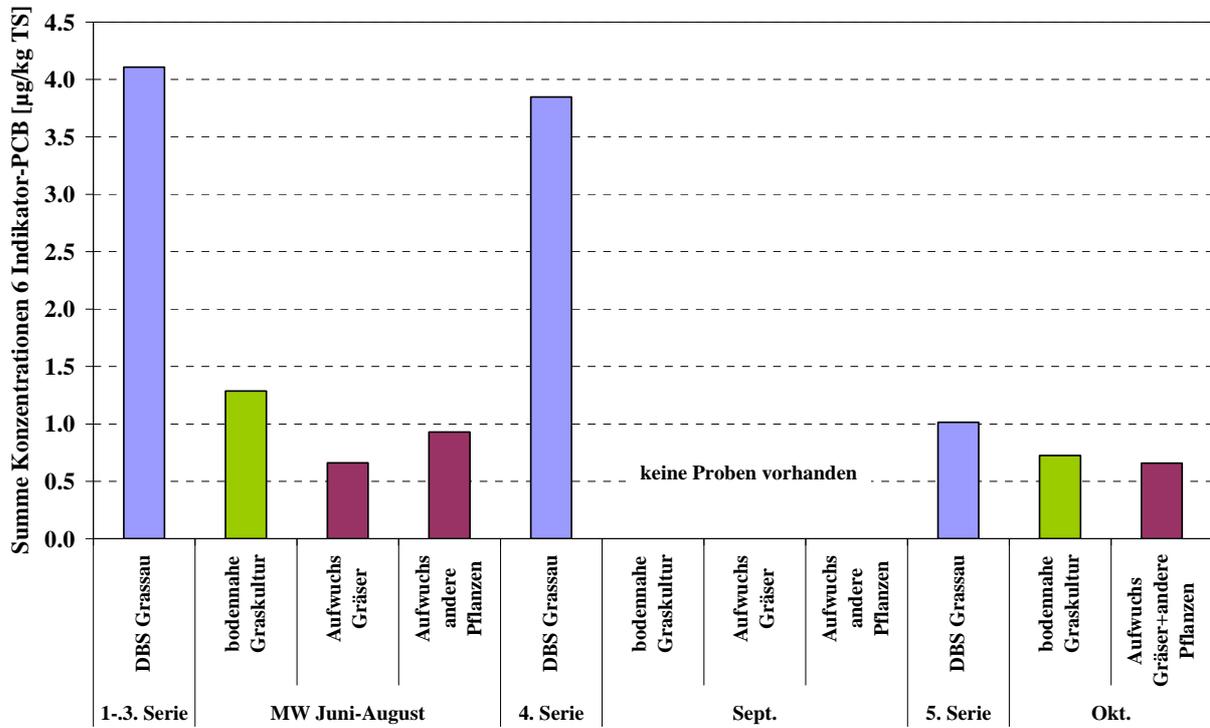


Abb. 22: Vergleich der Summe der Konzentrationen der sechs Indikator-PCB [ $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ] in Proben aus der Weidelgraskultur in 80 cm Höhe, der bodennahen Graskultur sowie aus Aufwuchsproben von der Dauerbeobachtungsstation Grassau (2003)

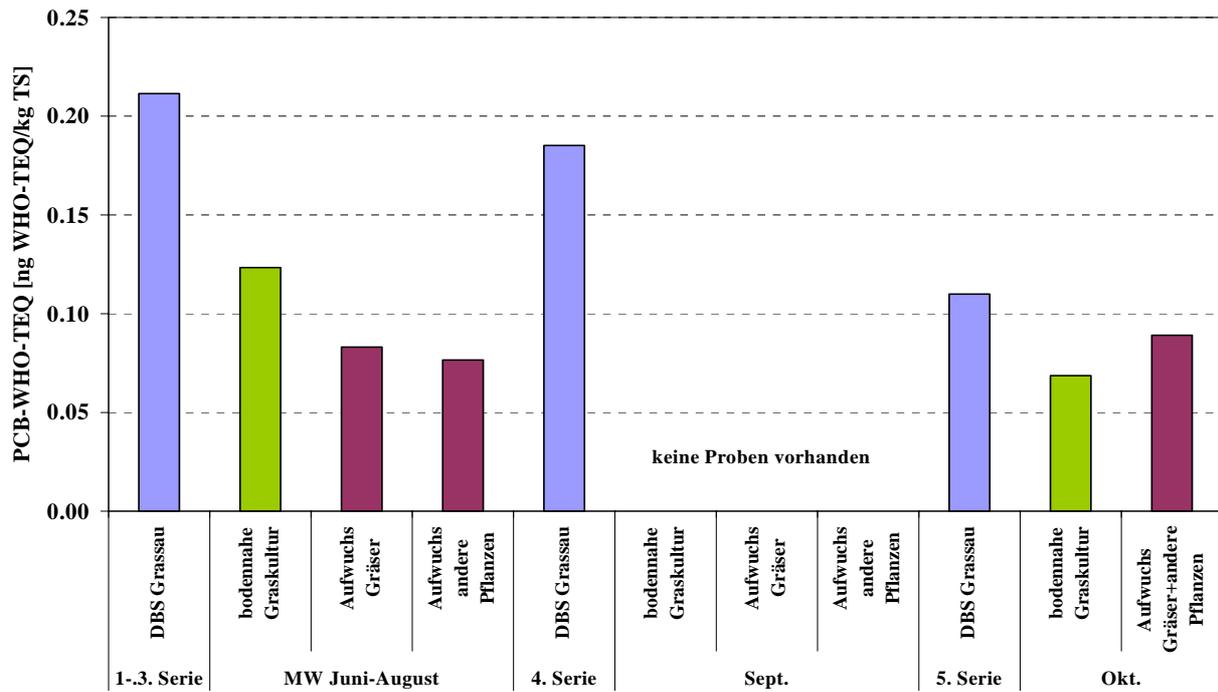


Abb. 23: Vergleich der PCB-WHO-TEQ-Werte [ng WHO-TEQ/kg TS] in Proben aus der Weidelgrasskultur in 80 cm Höhe, der bodennahen Graskultur sowie aus Aufwuchsproben von der Dauerbeobachtungsstation Grassau (2003)

Für die PCDD/PCDF ebenso wie für die PCB waren zwischen den reinen Gräsern und den übrigen Pflanzen des Aufwuchses keine Unterschiede in den Gehalten messbar.

Abb. 24 zeigt die Anteile der PCDD/PCDF und der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-WHO-TEQ in den Pflanzenproben aus Grassau. Für den PCB-Anteil am Gesamt-TEQ zeigen die Unterschiede zwischen bodennahen Graskulturen und denen in 80 cm Höhe keinen Trend.

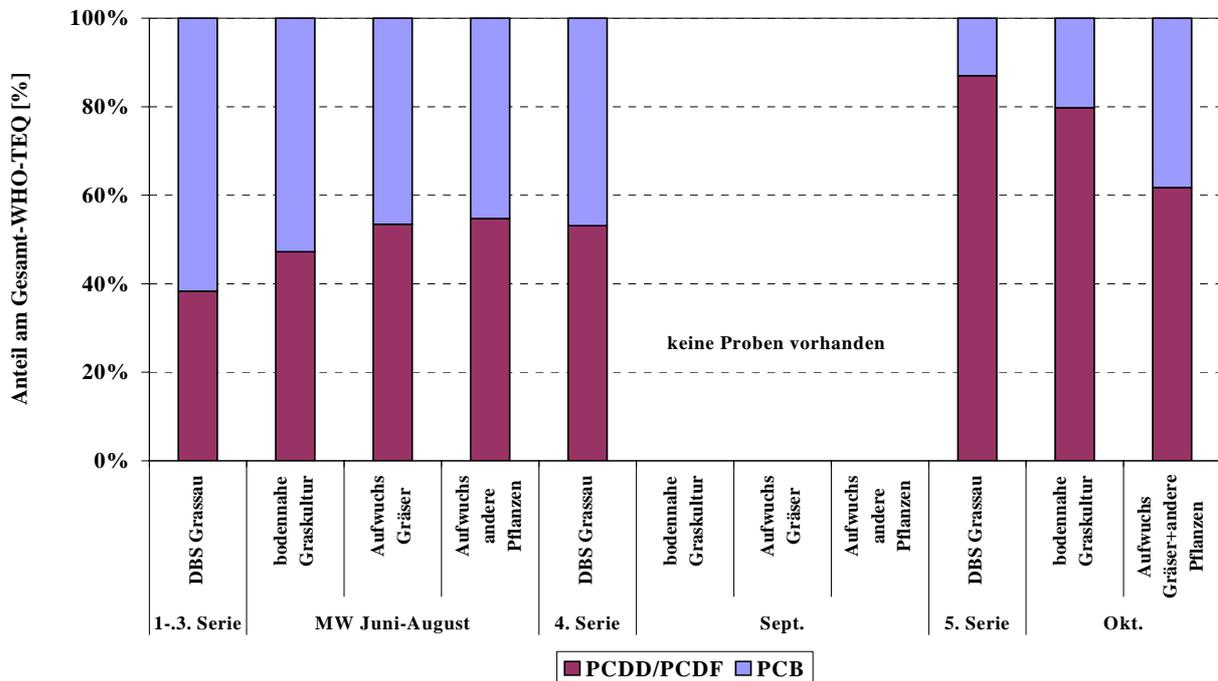


Abb. 24: Vergleich der Anteile von PCDD/PCDF und PCB am Gesamt-WHO-TEQ [%] in Proben aus der Weidelgraskultur in 80 cm Höhe, der bodennahen Graskultur sowie aus Aufwuchsproben von der Dauerbeobachtungsstation Grassau (2003)

Fasst man die Ergebnisse der Untersuchungen von beiden Dauerbeobachtungsstationen zusammen, so zeigt sich sowohl für die Indikator-PCB wie für die dioxinähnlichen PCB, dass die Konzentrationen in den in 80 cm Höhe exponierten Weidelgräsern höher sind als in den bodennahen Weidelgraskulturen. Bei den Dioxinen/Furanen zeigte sich hingegen kein klarer Trend. Die untersuchten tri- bis heptachlorierten PCB liegen bei den in der Wachstumsaison herrschenden Temperaturen ganz oder überwiegend in der Gasphase vor [Körner et al. 2006; Behre 1994; Kurokawa et al. 1996]. Somit ist die stärkere Anreicherung von PCB in Gräsern in 80 cm Höhe im Vergleich zu bodennahen Gräsern gleicher Art offensichtlich auf die bessere Anströmung dieser luftgetragenen Schadstoffe zurückzuführen. Die tetra- bis octachlorierten Dioxine und Furane liegen wegen ihrer im Vergleich zu den PCB gleichen Chlorierungsgrades niedrigeren Dampfdrücke in der Wachstumsaison mit Ausnahme der TetraCDF teilweise bis überwiegend partikelgebunden vor [Hippelein et al. 1996; Kurokawa et al. 1996], sodass für den Transfer Atmosphäre – Pflanze mindestens zwei Mechanismen der Deposition verantwortlich sind.

Die PCB- und PCDD/PCDF-Gehalte in bodennaher Graskultur und zeitgleich geschnittenem Wiesenaufwuchs waren jeweils ähnlich. Die bodennahe Graskultur wäre also ein gutes Modell für den Wiesenaufwuchs hinsichtlich des Transfers Atmosphäre – Pflanze dieser Schadstoffe. Allerdings wurde der Aufwuchs hier alle vier Wochen analog zu den Graskulturen geschnitten, während bei einer landwirtschaftlich genutzten Wiese das Mähen in größeren Abständen erfolgt. Interessanterweise zeigten sich in den Aufwuchsproben beider Standorte für die beiden Substanzgruppen keine nennenswerten Konzentrations-

unterschiede zwischen den reinen Gräsern und den übrigen Pflanzen. Wenngleich die Zahl der untersuchten Aufwuchsproben relativ klein war, so geben die Resultate dennoch einen deutlichen Hinweis, dass die Artenzusammensetzung der Wiesen für den Transfer Atmosphäre – Pflanze von PCB und Dioxinen/Furanen offensichtlich keine entscheidende Rolle spielt. Zu ähnlichen Ergebnissen kam eine Studie von Böhme et al. [1999].

Die für die immissionsökologische Dauerbeobachtung in 80 cm Höhe exponierten Weidelgraskulturen scheinen die PCB-Konzentrationen in Wiesenaufwuchs am gleichen Standort also tendenziell zu überschätzen. Dennoch sollte man mit der Einführung eines möglichen Extrapolationsfaktors vorsichtig sein, denn die tatsächlichen Verhältnisse könnten komplexer als angenommen bzw. räumlich und zeitlich variabel sein. Interessanterweise lagen in Aufwuchsproben einer landwirtschaftlich genutzten Wiese, die im Rahmen dieses Projektes Anfang Juli 2003 im Landkreis Augsburg genommen wurden, die PCB-TEQ-Werte vier- bzw. achtmal höher als die der PCDD/PCDF (s. Kap. 2.4.2). Während die PCB-Gehalte oberhalb des Medians der an acht Standorten in Bayern in 80 cm Höhe exponierten Weidelgraskulturen der Jahre 2001 und 2002 lagen, waren die PCDD/PCDF-TEQ-Werte am unteren Ende dieses Bereiches. Die im Rahmen der immissionsökologischen Dauerbeobachtung in standardisierten Weidelgraskulturen gemessenen Konzentrationen von PCDD/PCDF und PCB können in erster Näherung durchaus zur Abschätzung der Gehalte diese Schadstoffe im Aufwuchs landwirtschaftlich genutzter Wiesen verwendet werden.

### 2.3.3 Transfer Atmosphäre-Gras

Im Rahmen des LfU-Projektes DIMM „Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern“ [Körner et al. 2006] wurden von Ref. 74 in Kooperation mit Ref. 16 von Mitte 2002 bis Anfang 2004 kontinuierlich Außenluftproben an den drei immissionsökologischen DBS Augsburg, Kulmbach und Grassau gesammelt und analysiert. Der Probenahmezeitraum betrug jeweils 14 Tage. Zwei Kartuschen wurden im Labor zu jeweils einer 28-Tage-Probe zusammengefasst. Der Probenahmezeitraum der Außenluftproben entsprach in der Wachstumsaison jeweils nahezu exakt der Expositionszeit einer Serie Weidelgraskultur aus dem immissionsökologischen Biomonitoring. Somit war für 2002 und 2003 ein direkter Vergleich der in beiden Matrices gemessenen Konzentrationen an dioxinähnlichen PCB, Indikator-PCB und PCDD/PCDF möglich. Durch diesen Vergleich ließen sich Transferfaktoren Atmosphäre – Gras für die betrachteten Schadstoffgruppen bzw. Einzelverbindungen ermitteln. Da die Außenluftprobenahme an der DBS Grassau aus technischen Gründen nicht kontinuierlich möglich war, wurden Transferfaktoren nur für die DBS Augsburg und Kulmbach ermittelt. Die Ergebnisse sind im Abschlussbericht des Projektes DIMM ausführlich dargestellt und diskutiert [Körner et al. 2006]. Deshalb ist an dieser Stelle nur eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse gegeben. In Tab. 5 sind die Transferfaktoren Atmosphäre–Weidelgras für die PCB-TEQ, die PCDD/PCDF-WHO-TEQ-Werte und die Summen der sechs Indikator-PCB für die einzelnen Probenahmeserien an den DBS Augsburg und Kulmbach in den Jahren 2002 und 2003 zusammengestellt.

Tab. 5: Übersicht über die Transferfaktoren Atmosphäre–Weidelgras des PCB-TEQ, des PCDD/PCDF-WHO-TEQ und der Summe der sechs Indikator-PCB an den DBS Augsburg und Kulmbach 2002 und 2003

		Augsburg 2002	Augsburg 2003	Kulmbach 2002	Kulmbach 2003
		[m <sup>3</sup> /mg TS]			
<b>PCB-TEQ</b>	<b>1.-3. Serie</b>	0.073	0.094	0.098	0.104
	<b>4. Serie</b>	0.078	0.051	0.094	0.050
	<b>5. Serie</b>	0.214	0.119	0.104	0.050
	<b>Mittelwert</b>	0.122	0.088	0.099	0.068
	<b>Median</b>	0.078	0.094	0.098	0.050
<b>PCDD/F-TEQ</b>	<b>1.-3. Serie</b>	0.019	0.008	0.034	0.004
	<b>4. Serie</b>	0.021	0.014	0.026	0.015
	<b>5. Serie</b>	0.071	0.027	0.008	0.032
	<b>Mittelwert</b>	0.037	0.016	0.023	0.017
	<b>Median</b>	0.021	0.014	0.026	0.015
<b>Σ Indikator-PCB</b>	<b>1.-3. Serie</b>	0.038	0.036	0.037	0.054
	<b>4. Serie</b>	0.038	0.016	0.040	0.029
	<b>5. Serie</b>	0.083	0.048	0.060	0.037
	<b>Mittelwert</b>	0.052	0.033	0.046	0.040
	<b>Median</b>	0.38	0.036	0.040	0.037

Die Daten belegen eindeutig, dass auf TEQ-Basis der Transfer Atmosphäre–Gras für die dioxinähnlichen PCB deutlich effizienter ist als für die PCDD/PCDF. Zwischen dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB gleichen Chlorierungsgrades zeigte sich kein wesentlicher Unterschied in den Transferfaktoren, wohl aber zwischen PCB-Kongeneren verschiedenen Chlorierungsgrades.

Diese Ergebnisse zeigen, dass selbst geringe Konzentrationen dioxinähnlicher PCB in der Außenluft eine starke Anreicherung in Gras und damit in für die menschliche Ernährung wichtigen terrestrischen Nahrungsketten bewirken. Ähnliche Anreicherungen müssen auch für andere Futterpflanzen angenommen werden. In der Konsequenz bedeutet dies, dass die Exposition der Allgemeinbevölkerung gegenüber dioxinähnlichen PCB und auch Indikator-PCB nur dann umfassend verringert werden kann, wenn es gelingt die PCB-Konzentrationen in der Außenluft flächendeckend zu verringern.

### 2.3.4 Fichten- und Kiefertriebe

Im Rahmen einer Kooperation des Bayer. LfU mit dem Umweltbundesamt (UBA) wurden Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf und die räumliche Verteilung der Konzentrationen von dioxinähnlichen und nicht dioxinähnlichen PCB sowie PCDD/PCDF in repräsentativen Proben von einjährigen Fichten- und Kiefertrieben durchgeführt, die aus der Umweltprobenbank des Bundes stammen. Die Ergebnisse dieser Studie sind in einem eigenen Bericht auf der Homepage des Bayer. LfU veröffentlicht; eine Zusammenfassung ist zu finden unter [www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de). Die wesentlichen Ergebnisse wurden von Frau Rappolder (UBA) auf dem internationalen Symposium DIOXIN2004 vorgetragen. In einem speziellen Band der Zeitschrift Chemosphere ist dazu eine vollständige Publikation erschienen [Rappolder et al. 2007]. Im folgenden ist deshalb lediglich die Zusammenfassung aufgeführt:

Über den zeitlichen Verlauf und die räumliche Verteilung der Konzentrationen von dioxinähnlichen und nicht dioxinähnlichen PCB in Außenluft, Deposition und Pflanzen ist bislang in Deutschland wenig bekannt. Ziel der vorliegenden Studie war, in einem überwiegend retrospektiven Monitoring die Datenlage für den atmosphärischen Eintrag von PCDD/PCDF, dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB durch Untersuchung von Fichten- und Kieferntrieben von verschiedenen Standorten und Jahren zu verbessern.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines Kooperationsprojektes des Bayer. Landesamtes für Umweltschutz (LfU) mit dem Umweltbundesamt (UBA) an repräsentativen Proben von einjährigen Fichten- und Kieferntrieben (*Picea abies* bzw. *Pinus sylvestris*) durchgeführt, die aus der Umweltprobenbank des Bundes stammen.

Zwei Probenserien wurden an zwei Standorten in Verdichtungsräumen in West- und Ostdeutschland (Warndt bzw. Dübener Heide Mitte) als Zeitreihen untersucht. Im Vergleich dazu wurden Proben von Fichtentrieben von sieben ländlichen Hintergrundstandorten aus den letzten Jahren analysiert, um einen Überblick über die regionale Verteilung der betreffenden Substanzgruppen zu erhalten.

Die durchgeführten Analysen der Proben der beiden Verdichtungsräume zeigen deutlich, dass von etwa 1985 bis 1997 die atmosphärische Belastung mit chlorierten Dioxinen und Furanen um etwa 75 % (Warndt) bzw. ca. 40 % (Dübener Heide Mitte, zwischen 1991 und 1995) zurückgegangen ist. Von 1997 bis 2004 blieben die Konzentrationen an beiden Standorten allerdings nahezu unverändert bei etwa 1 ng WHO-TEQ/kg TS. Die Untersuchungen von Fichtentrieben der Hintergrundstandorte zwischen 2000 und 2004 lassen ebenfalls keinen zeitlichen Trend an einzelnen Standorten erkennen.

Bei den PCB zeigte sich sowohl für die sechs Indikator-kongenere als auch für die zwölf dioxinähnlichen PCB nach WHO von 1985 bis 1997 am Standort Warndt ein Rückgang um ca. 75 %. Nach 1997 blieben die PCB-Konzentrationen praktisch unverändert. Am Standort Dübener Heide wurde zwischen 1995 und 2002 ein Rückgang der PCB-Gehalte in Kieferntrieben um etwa 60 % festgestellt.

In allen untersuchten Fichtentrieben sämtlicher Standorte haben die dioxinähnlichen PCB einen relevanten Beitrag zum Gesamt-WHO-Toxizitätsäquivalent (PCDD/PCDF + PCB). In den meisten Proben lag der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zwischen 21 und 41 %. In den Proben von drei Hintergrundstandorten war der TEQ-Beitrag der PCB höher und entsprach in etwa dem TEQ-Wert der PCDD/PCDF.

In den untersuchten Kieferntrieben vom Verdichtungsraum Dübener Heide war der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ mit 15-28 % niedriger als in den Fichtentrieben der verschiedenen Standorte.

Der Beitrag des PCB 126 zum PCB-TEQ betrug in allen Proben mit einer Ausnahme mehr als 80 %.

## 2.4 Transfer Gras–Kuhmilch

Aus den Ergebnissen dieses Projektes zeigt sich, dass in den untersuchten Pflanzen (Weidelgras und Grünkohl) die dioxinähnlichen PCB bereits einen mittleren Anteil von ca. 50 % am Gesamttoxizitätsäquivalent nach WHO (WHO-TEQ) haben (vgl. 2.3.1 und Kerst & Körner [2003]). Betrachtet man die Datenlage zu verschiedenen Lebensmitteln tierischen Ursprungs (Ausnahme Fisch), so leisten die dioxinähnlichen PCB im Mittel einen gleich großen bis doppelt so hohen Beitrag zur Gesamttoxizität wie die PCDD/

PCDF [Alcock et al. 1998; European Commission 2000]. Somit liegt der Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ in Grünpflanzen ähnlich hoch wie in Lebensmitteln tierischen Ursprungs. Da in Deutschland Milch- und Milchprodukte durchschnittlich etwa zur Hälfte zur nahrungsbedingten Aufnahme von Dioxinen/Furanen und PCB beitragen, sollten die Carry Over Raten für den Pfad Grünpflanze–Kuhmilch für dioxinähnliche PCB und PCDD/PCDF in einem ähnlichen Bereich liegen, zumindest für die Kongenere, die in beiden Substanzgruppen jeweils die größten Beiträge zum Gesamt-TEQ liefern.

#### **2.4.1 Untersuchungsstrategie und Analytik**

Die Carry Over Rate ist der Anteil der mit dem Futter aufgenommenen Menge eines Schadstoffs, der mit der Milch (unmetabolisiert) wieder ausgeschieden wird. Zur Überprüfung der These, dass die Carry Over Raten für den Pfad Grünpflanze–Kuhmilch für dioxinähnliche PCB und PCDD/PCDF in einem ähnlichen Bereich liegen, wurden im Juli 2003 auf einem Bioland-Bauernhof in Bobingen (Landkreis Augsburg) zeitgleich frisches Grünfutter und Kuhmilchproben genommen. Während der Sommermonate bekommen die 26 Kühe im Stall (Fleckvieh, Alter 3-12 Jahre, Durchschnitt 6 Jahre) nur Gras von den umliegenden Wiesen zu fressen. In den Wintermonaten wird ausschließlich Heu und Getreideschrot verfüttert, also kein Futter bei dem mit einer höheren PCB- bzw. PCDD/PCDF-Belastung im Vergleich zu den Grasproben zu rechnen ist. Die genommenen Grasproben können daher als repräsentativ für das Futter dieser Herde gelten. Da die Kühe bis zur Probenahme über Jahre hinweg gleichartiges Futter vom gleichen Herkunftsort erhielten, kann zum Zeitpunkt der Probenahme von einem Gleichgewichtszustand Aufnahme – Ausscheidung ausgegangen werden.

Bei den beiden durchgeführten Probenahmen am 17. und 21. Juli 2003 wurden jeweils morgens ca. 1 kg Gras direkt aus dem Stall von verschiedenen Stellen der Grashaufen sowie 2 l Kuhmilch aus dem Milchtank des Stalls und somit eine Mischprobe von der Herde genommen.

Aus dem Material jeder dieser beiden Probenahmen wurden jeweils zwei Milch- und zwei Grasproben im Labor parallel aufgearbeitet und analysiert, um den analytischen Fehler zu minimieren. Zusätzlich wurde parallel zu diesen Proben jeweils eine Blindprobe im Labor aufgearbeitet, um evtl. Querkontaminationen auszuschließen bzw. zu erkennen.

Aufarbeitung und Analytik der Grasproben erfolgte wie im Schlussbericht im zum ersten Teil des Projektes beschrieben [Kerst & Körner 2003]. Von jeder gekühlten Milchprobe wurden zwei Zentrifugengläser mit jeweils ca. 230 g gefüllt und 20 Min. bei 3500 U/Min. zentrifugiert. Danach wurde die Magermilch von der darüberliegenden Fettschicht abgegossen und das vereinigte Fett einen Tag lang gefriergetrocknet. Anschließend wurde das Milchfett zur vollständigen Trocknung mit wasserfreiem, geglähtem Natriumsulfat verrieben, bis das Gemisch pulvrig und klumpenfrei war. Dieses Gemisch wurde nun in eine Glassäule gegeben, in welche unten und oben eine je 2 cm dicke Natriumsulfatschicht gefüllt wurde. Das Milchfett wurde nun mit 500 ml n-Hexan/Aceton (2:1, v/v) extrahiert. Nach dem Einengen der fetthaltigen Lösung zur Trockne erfolgte die Bestimmung des Fettgewichts. Nach dem Lösen des Milchfettes in n-Heptan erfolgten die Aufreinigung der Extrakte und die instrumentelle Analytik in gleicher Weise wie für Grasproben.

## 2.4.2 Ergebnisse und Diskussion

### PCDD/PCDF- und PCB-Gehalte in Grünfutter und Kuhmilch

Tab. 6 bis Tab. 10 geben einen Überblick über die Konzentrationen der PCDD/PCDF und PCB in den untersuchten Gras- und Kuhmilchproben.

Die PCDD/PCDF-Konzentrationen der Grasproben liegen mit 0.054 und 0.042 ng WHO-TEQ/kg TS (jeweils Mittelwert aus Doppelbestimmung) am unteren Ende der in den Weidelgraskulturen gemessenen Gehalte [Bayer. Landesamt für Umweltschutz 2003; Kerst & Körner 2003; Kerst et al. 2003] und eine Größenordnung unter dem in der EU für Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs geltenden PCDD/PCDF-Höchstgehalt von 0.75 ng WHO-TEQ/kg, bezogen auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 12 % (Richtlinie 2002/32/EG vom 7. Mai 2002).

Die Gehalte der dioxinähnlichen PCB liegen mit 0.24 und 0.36 ng WHO-TEQ/kg TS vier- bzw. achtmal höher als die der PCDD/PCDF. Vergleicht man die Konzentrationen der PCB in den hier untersuchten Grasproben mit den Gehalten in den von LfU-PS3 jeweils für vier Wochen an acht Standorten in Bayern exponierten standardisierten Weidelgraskulturen der Jahre 2001 und 2002 (Medianwerte: 0.18 und 0.17 ng WHO-TEQ/kg TS, n = 25 bzw. 23), so stimmen die Daten gut miteinander überein [Kerst & Körner 2003; Kerst et al. 2003; 2.3.1 dieses Berichtes].

Die Gehalte der sechs Indikator-PCB (Summe) liegen mit 3.6 und 4.1 µg/kg TS in den Grasproben ebenfalls sehr ähnlich wie die Medianwerte in den Proben der standardisierten Weidelgraskulturen von 2001 und 2002 (3.4 und 2.3 µg/kg TS).

Die PCDD/PCDF-Konzentrationen der beiden Milchproben liegen mit 0.41 und 0.44 ng WHO-TEQ/kg Fett einen Faktor 7 unter dem in der EU für Milch und Milcherzeugnisse geltenden Höchstgehalt von 3.0 ng WHO-TEQ/kg Fett (Verordnung (EG) Nr. 2375/2001, Anhang 1). Die Gehalte der dioxinähnlichen PCB liegen mit jeweils 1.8 ng WHO-TEQ/kg Fett etwa fünfmal so hoch wie die der PCDD/PCDF; der seit 04.11.2006 in der EU geltende Höchstwert für die Summe von PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB von 6.0 ng WHO-TEQ/kg Fett wäre dennoch weit unterschritten [Kommission 2006a].

Bei den Indikator-PCB waren nur die bekanntermaßen stark bioakkumulierenden hexa- und heptachlorierten Kongenere (PCB 138, 153 bzw. PCB 180) quantifizierbar. Die Gehalte der tri- bis pentachlorierten Kongenere PCB 28, 52 und 101 lagen mindestens eine Größenordnung niedriger und damit im Bereich des parallel bestimmten Laborblindwertes. Somit waren diese Kongenere nicht mehr quantifizierbar. Die Konzentrationen des PCB 138 betragen 3.6 und 2.9 µg/kg Fett, die des PCB 153 lagen bei 6.2 und 4.5 µg/kg Fett. Somit waren beide PCB-Kongenere eine Größenordnung unter dem nach der Schadstoffhöchstmengen-Verordnung geltenden Grenzwert von je 50 µg/kg Fett. Die Konzentrationen des PCB 180 lagen mit 1.5 und 1.2 µg/kg Fett noch deutlicher unter dem Grenzwert von 40 µg/kg Fett.

Tab. 6: Konzentrationen [ng/kg TS] der PCDD/PCDF, der Indikator-PCB und der dioxinähnlichen PCB in den untersuchten Grasproben

	Gras 1 17.07.03	Gras 2 17.07.03	Gras 1 21.07.03	Gras 2 21.07.03
	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]
<b>PCDD/PCDF</b>				
2378-TCDD	< 0.004	< 0.005	< 0.004	< 0.005
12378-PeCDD	0.009	0.013	0.013	< 0.007
123478-HxCDD	< 0.007	0.014	0.009	0.009
123678-HxCDD	0.013	0.015	0.016	0.012
123789-HxCDD	0.014	0.008	0.013	0.011
1234678-HpCDD	0.18	0.25	0.21	0.17
OCDD	0.61	1.31	0.73	0.75
2378-TCDF	0.069	0.073	0.070	0.074
12378-PeCDF	0.020	0.028	0.004	0.026
23478-PeCDF	0.031	0.052	0.026	0.033
123478-HxCDF	0.021	0.035	0.026	0.035
123678-HxCDF	0.017	0.021	0.017	0.020
123789-HxCDF	< 0.005	< 0.004	< 0.004	< 0.009
234678-HxCDF	0.022	0.030	0.017	0.013
1234678-HpCDF	0.080	0.13	0.079	0.073
1234789-HpCDF	0.012	< 0.010	0.010	< 0.019
OCDF	0.14	0.16	0.11	0.096
<b>Indikator-PCB</b>				
PCB 28	217	481	393	328
PCB 52	262	425	347	358
PCB 101	655	699	740	808
PCB 138	671	666	784	831
PCB 153	1220	1180	1400	1490
PCB 180	357	335	380	416
<b>Summe [µg/kg TS]</b>	<b>3.38</b>	<b>3.78</b>	<b>4.05</b>	<b>4.23</b>
<b>Non-ortho-PCB</b>				
PCB 77	0.0003	0.0006	0.0007	0.0007
PCB 81	0.0114	0.0144	0.0150	0.0160
PCB 126	0.0018	0.0017	0.0028	0.0028
PCB 169	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002
<b>Mono-ortho PCB</b>				
PCB 105	0.21	0.24	0.258	0.279
PCB 114	0.045	0.065	0.063	0.061
PCB 118	0.028	0.028	0.034	0.036
PCB 123	0.059	0.060	0.071	0.073
PCB 156	0.006	0.006	0.007	0.007
PCB 157	0.008	0.007	0.009	0.009
PCB 167	0.015	0.019	0.017	0.018
PCB 189	0.002	0.004	0.002	0.004

Tab. 7: Konzentrationen [ng/kg Fett] der PCDD/PCDF und der dioxinähnlichen PCB in den untersuchten Milchproben

	Milch 1 17.07.03	Milch 2 17.07.03	Milch 1 21.07.03	Milch 2 21.07.03
	[ng/kg Fett]	[ng/kg Fett]	[ng/kg Fett]	[ng/kg Fett]
<b>PCDD/PCDF</b>				
2378-TCDD	0.030	0.030	0.039	0.045
12378-PeCDD	0.088	0.15	0.16	0.13
123478-HxCDD	0.049	0.082	0.055	0.079
123678-HxCDD	0.14	0.27	0.16	0.24
123789-HxCDD	0.059	0.15	0.060	0.055
1234678-HpCDD	0.21	0.44	0.38	0.15
OCDD	0.31	0.76	0.39	0.21
2378-TCDF	0.033	0.069	0.089	0.079
12378-PeCDF	0.018	0.064	0.041	0.031
23478-PeCDF	0.28	0.36	0.35	0.33
123478-HxCDF	0.095	0.19	0.11	0.11
123678-HxCDF	0.10	0.18	0.14	0.12
123789-HxCDF	< 0.008	< 0.083	< 0.036	< 0.027
234678-HxCDF	0.086	0.19	0.15	0.091
1234678-HpCDF	0.044	0.20	0.12	0.067
1234789-HpCDF	< 0.010	n.b.	< 0.064	< 0.050
OCDF	0.054	0.40	0.13	< 0.065
<b>Non-ortho-PCB</b>				
PCB 77	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
PCB 81	0.40	0.81	1.3	1.2
PCB 126	14	15	15	15
PCB 169	1.6	1.7	1.4	1.2
<b>Mono-ortho PCB</b>				
PCB 105	295	357	244	225
PCB 114	20	29	23	15
PCB 118	1460	1750	1220	1210
PCB 123	< 10.4	< 16.1	44	38
PCB 156	208	207	228	211
PCB 157	22	22	34	31
PCB 167	109	116	126	114
PCB 189	18	13	25	18

n.b. = nicht bestimmbar wegen Interferenz

n.a. = nicht quantifizierbar da Laborblindwert in gleicher Größenordnung

Tab. 8: Konzentrationen [ $\mu\text{g}/\text{kg}$  Fett] der Indikator-PCB in den untersuchten Milchproben

	Milch 1 17.07.03	Milch 2 17.07.03	Milch 1 21.07.03	Milch 2 21.07.03
	[ng/kg Fett]	[ng/kg Fett]	[ng/kg Fett]	[ng/kg Fett]
<b>Indikator-PCB</b>				
<b>PCB 28</b>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<b>PCB 52</b>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<b>PCB 101</b>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<b>PCB 138</b>	3.55	3.65	3.06	2.77
<b>PCB 153</b>	5.83	6.61	4.79	4.30
<b>PCB 180</b>	1.59	1.32	1.27	1.18
<b>Summe [<math>\mu\text{g}/\text{kg}</math> TS]</b>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = nicht quantifizierbar da Laborblindwert in gleicher Größenordnung

Betrachtet man die aus den Konzentrationen der einzelnen PCDD/PCDF-Kongenere bzw. PCB-Kongenere errechneten WHO-TEQ-Werte für PCDD/PCDF und PCB, so ergibt sich – sowohl für die Grasproben als auch für die Kuhmilchproben – ein dominierender Beitrag der PCB zum Gesamt-WHO-TEQ.

Tab. 9: WHO-TEQ der untersuchten Grasproben

	Gras 1 17.07.03	Gras 2 17.07.03	Gras 1 21.07.03	Gras 2 21.07.03
	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]	[ng/kg TS]
<b>PCDD/PCDF</b>	0.045	0.065	0.047	0.040
<b>PCB</b>	0.24	0.24	0.36	0.36
<b>PCB 105+118</b>	0.026	0.031	0.032	0.034
<b>PCB Beitrag [%]</b>	84	79	88	90

Tab. 10: WHO-TEQ der untersuchten Kuhmilchproben

	Milch 1 17.07.03	Milch 2 17.07.03	Milch 1 21.07.03	Milch 2 21.07.03
	[ng/kg Fett]	[ng/kg Fett]	[ng/kg Fett]	[ng/kg Fett]
<b>PCDD/PCDF</b>	0.32	0.49	0.46	0.42
<b>PCB</b>	1.75	1.88	1.84	1.75
<b>PCB 105+118</b>	0.18	0.21	0.15	0.14
<b>PCB Beitrag [%]</b>	85	79	80	81

Dies bestätigt die obige These, die sich auf die Ergebnisse der Immissionsmessungen und der exponierten Pflanzenkulturen stützte, dass nämlich der relevanteste Anreicherungsprozess der PCB innerhalb der Nahrungskette bereits auf dem Pfad Atmosphäre-Pflanze stattfindet. Die hier aus dem gleichen Zeitraum und vom gleichen Bauernhof stammenden Gras- und Milchproben zeigen einen identischen Beitrag der PCB zum Gesamt-TEQ, d.h. auf dem Pfad Pflanze – Kuhmilch ist die weitere Anreicherung der dioxin-ähnlichen PCB ähnlich wie die der 2,3,7,8-substituierten PCDD- und PCDF-Kongenere.

### Carry Over Grünfutter - Kuhmilch

Die Carry Over Raten für die einzelnen PCDD/PCDF- und PCB-Kongenere berechnen sich nach Hapke [2003] nach der folgenden Gleichung.

$$\begin{aligned}\text{Carry Over Rate} &= \text{Ausscheidung [ng/Kuh/Tag]} / \text{Aufnahme [ng/Kuh/Tag]} \\ &= (\text{Konzentration im Milchfett [ng/kg Fett]} \times \text{Milchfettmasse/Tag}) \\ &\quad / (\text{Konzentration im Futter [ng/kg TS]} \times \text{Futtermasse/Tag})\end{aligned}$$

Dabei beträgt die durchschnittlich aufgenommene Menge an Gras pro Kuh und Tag etwa 17.5 kg Trockenmasse und die mittlere ausgeschiedene Milchfettmenge pro Kuh und Tag ca. 1 kg. Diese mittleren Werte werden auch im Entwurf der VDI-Richtlinie 2310 Blatt 46 vom Mai 2004 (Maximale Immissionswerte für Dioxine zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere) verwendet [VDI 2004].

Aus den Analyseergebnissen wurden mit Hilfe der Gleichung die in Tab. 11 und Tab. 12 dargestellten Carry Over Raten für die einzelnen Kongenere bzw. für den WHO-TEQ berechnet.

Tab. 11: Carry Over Raten für die einzelnen PCDD/PCDF und PCB Kongenere

	17.07.03	21.07.03	Mittelwert
<b>PCDD/PCDF</b>			
2378-TCDD	>0.37	>0.53	>0.45
12378-PeCDD	0.61	0.82	0.72
123478-HxCDD	0.35	0.42	0.39
123678-HxCDD	0.83	0.80	0.81
123789-HxCDD	0.55	0.28	0.41
1234678-HpCDD	0.085	0.081	0.083
OCDD	0.032	0.023	0.028
2378-TCDF	0.041	0.067	0.054
12378-PeCDF	0.099	0.139	0.12
23478-PeCDF	0.44	0.67	0.55
123478-HxCDF	0.29	0.21	0.25
123678-HxCDF	0.43	0.41	0.42
123789-HxCDF	n.b.	n.b.	n.b.
234678-HxCDF	0.30	0.44	0.37
1234678-HpCDF	0.067	0.070	0.068
1234789-HpCDF	n.b.	n.b.	n.b.
OCDF	0.086	0.051	0.069
<b>Non-ortho-PCB</b>			
PCB 77	<0.017	<0.031	<0.024
PCB 81	0.074	0.099	0.087
PCB 126	0.49	0.31	0.40
PCB 169	0.65	0.35	0.50
<b>Mono-ortho PCB</b>			
PCB 105	0.34	0.22	0.28
PCB 114	0.50	0.39	0.44
PCB 118	0.41	0.26	0.33
PCB 123	0.045	0.13	0.089
PCB 156	0.20	0.17	0.19
PCB 157	0.22	0.26	0.24
PCB 167	0.23	0.20	0.21
PCB 189	0.12	0.14	0.13

n.b. = nicht bestimmbar da Gehalte in beiden Matrices unter der Bestimmungsgrenze

Tab. 12: Carry Over Raten für PCDD/PCDF-WHO-TEQ und PCB-WHO-TEQ

	17.07.03	21.07.03	Mittelwert
<b>PCDD/PCDF</b>	0.42	0.58	0.50
<b>PCB</b>	0.43	0.29	0.36

Während bei den PCDD/PCDF die ermittelten Carry Over Raten bei beiden Probenahmen gut übereinstimmen, zeigten sich bei den PCB Unterschiede von bis zu 40 %.

Für die dioxinähnlichen PCB wurden die höchsten Carry Over Raten für das PCB 169 mit einem Mittelwert von 0.50 gefunden. Die weitere Reihenfolge betrug:

#169 > #114 > #126 > #118 > #105 > #157 > #167 > #156 > #189

Die niedrigsten Carry Over Raten mit jeweils <0.1 wurden für das PCB 123 und für die beiden tetrachlorierten Kongenere #77 und #81 ermittelt. Dies ist offensichtlich auf den relativ schnellen Metabolismus dieser Kongenere zurückzuführen. Für PCB 77 und 81 ist die schnelle Metabolisierung in Säugetieren bekannt [Safe 1994; Van den Bergh et al. 1998]. PCB 126, mit dem höchsten Beitrag zum PCB-TEQ, zeigte eine mittlere Carry Over Rate von 0.40. Ausgedrückt in Gesamt-WHO-TEQ lag der Carry Over der dioxinähnlichen PCB im Mittel bei 0.36 (s. Tab. 4) und damit etwas niedriger als die Carry Over Rate der PCDD/PCDF (mittlerer Wert von 0.50).

Ein Zusammenhang der Carry Over Raten mit strukturellen oder physikalisch-chemischen Eigenschaften der PCB-Kongenere ließ sich nicht erkennen. Während bei den non-ortho PCB der Wert für das hexachlorierte PCB 169 höher lag als für das pentachlorierte PCB 126, nahmen bei den mono-ortho PCB die Carry Over Raten von den penta- zu den heptachlorierten Kongeneren ab (Ausnahme: PCB 123).

Die Werte der di-ortho-substituierten Hexachlorbiphenyle #138 und #153 lagen ähnlich wie die der mono-ortho PCB gleichen Chlorierungsgrades (#156, #157, #167). Bei den Heptachlorbiphenylen zeigte das di-ortho Kongener #180 allerdings einen höheren Carry Over als das mono-ortho-substituierte PCB 189.

Slob et al. (1995) bestimmten in den Niederlanden in einer Feldstudie mit Kuhherden an zwei Standorten für die non-ortho PCB 77, 126 und 169 Carry Over Raten von 0.012, 0.35 und 0.31 und somit ähnliche Werte wie in dieser Studie.

Thomas et al. (1998) untersuchten in den Jahren 1996 und 1997 in England den Transfer verschiedener PCB-Kongenere bei Kühen, die mit hintergrundbelasteter Silage gefüttert wurden. Für die WHO-TEQ-Summe der beiden mono-ortho Kongenere PCB 105 und 118 ermittelten sie sogenannte *Transferfaktoren*, die den Carry Over in ng/kg Milchfett pro 1 ng/kg TS Pflanze ausdrücken. Ihre Werte von 13.7 bzw. 11.0 ng/kg Milchfett pro 1 ng/kg TS Pflanze liegen etwa doppelt so hoch wie in der vorliegenden Studie (s. Tab. 5 und auch die zugehörigen Konzentrationen in Tab. 9 und Tab. 10).

Tab. 13: Transferfaktoren [ng/kg Milchfett pro 1 ng/kg TS Pflanze] für PCDD/PCDF WHO-TEQ und PCB WHO-TEQ sowie für die Summe der PCB-Kongenere 105 und 118

WHO TEQ [ng/kg Fett]	TF 17.07.03	TF 21.07.03	TF Mittel
PCDD/PCDF	7.4	10.1	8.7
PCB	7.5	5.0	6.3
PCB 105 + 118	6.9	4.4	5.6

Die Carry Over Rate des WHO-TEQ der PCDD/PCDF lag mit einem mittleren Wert von 0.50 etwas höher als die der dioxinähnlichen PCB. Während am 17.7. für beide Stoffgruppen nahezu identische Werte gefunden wurden, lag der Carry Over am 21.7. für die PCDD/PCDF höher und für die PCB niedriger. Die

Carry Over Raten der PCDD/PCDF lagen tendenziell höher als die bisher in der Literatur publizierten Werte ohne dass dafür eine Ursache bekannt ist.

Die Carry Over Raten der einzelnen PCDD/PCDF-Kongenere zeigen erhebliche Unterschiede. Die höchsten Werte wurden für die Tetra- bis HexaCDD und das 2,3,4,7,8-PentaCDF gefunden, also diejenigen Kongenere, welche in Milch- und Milchprodukten die größten Beiträge zum PCDD/PCDF-TEQ liefern. Sehr niedrige Werte von jeweils deutlich  $<0.1$  wurden für 2,3,7,8-TetraCDF, 1,2,3,7,8-PentaCDF und alle hepta- und octachlorierten Kongenere ermittelt.

Zum Transfer Futter–Kuhmilch von PCDD/PCDF sind in der Literatur mehrere Studien publiziert. Die Carry Over Raten der einzelnen Kongenere aus den wichtigsten Publikationen sind in Tab. 14 den eigenen Werten gegenübergestellt.

Die veröffentlichten Studien und die eigenen Ergebnisse stimmen hinsichtlich der Carry Over Raten der einzelnen Kongenere relativ zueinander sehr gut überein. Auffällig ist, dass die eigenen Werte tendenziell höher liegen als die Angaben aus der Literatur. Dies ist insbesondere für das 1,2,3,7,8-PeCDD sowie die HexaCDD-Isomere ausgeprägt. 1,2,3,7,8-PeCDD und 1,2,3,6,7,8-HexaCDD zeigen mit 0.72 bzw. 0.81 von allen Kongeneren die höchsten Carry Over Raten. Andererseits unterscheiden sich die Werte der einzelnen Studien beträchtlich. Die von Malisch [2000] ermittelten Carry Over Raten liegen deutlich höher als die der anderen Studien und sind ähnlich wie die eigenen Werte, wenngleich für die Hexa- bis OctaCDD keine Vergleichswerte vorliegen. Der von Malisch für den WHO-TEQ errechnete Carry Over von 0.44 ist ebenfalls mit dem eigenen Wert von 0.50 gut vergleichbar.

Beim Vergleich der Studien ist zu berücksichtigen, dass diese Untersuchungen mit unterschiedlichem Futter, verschiedenen Viehassen und auch unterschiedlich hoch belastetem Futter durchgeführt wurden. Die Studie von McLachlan [1992] wurde mit einer einzigen Kuh durchgeführt, sodass hier auch noch individuelle Unterschiede eine Rolle spielen.

Tab. 14: Carry Over Raten Futter–Kuhmilch für PCDD/PCDF aus verschiedenen Studien im Vergleich mit den eigenen Werten

	Olling et al. 1991	McLachlan 1992	Schuler et al. 1997	Malisch 2000	Diese Studie
<b>PCDD/PCDF</b>					
<b>2378-TCDD</b>	0.30	0.36	0.3	0.58	>0.45
<b>12378-PeCDD</b>	0.28	0.32	0.2	0.49	0.72
<b>123478-HxCDD</b>		0.16	0.08		0.39
<b>123678-HxCDD</b>	0.27	0.15			0.81
<b>123789-HxCDD</b>		0.15			0.41
<b>1234678-HpCDD</b>	0.016	0.03	0.02		0.083
<b>OCDD</b>		0.04	0.008		0.028
<b>2378-TCDF</b>	0.013	0.07	0.02	0.028	0.054
<b>12378-PeCDF</b>		0.05	0.04	0.038	0.12
<b>23478-PeCDF</b>	0.36	0.33	0.5	0.58	0.55
<b>123478-HxCDF</b>	0.18	0.15	0.07	0.33	0.25
<b>123678-HxCDF</b>		0.15		0.30	0.42
<b>123789-HxCDF</b>		0.14		0.19	0.37
<b>234678-HxCDF</b>	0.017	0.03	0.01	0.031	0.068
<b>1234678-HpCDF</b>		0.02	0.01	0.004	0.069
<b>1234789-HpCDF</b>	0.013	0.07	0.02	0.028	0.054
<b>OCDF</b>		0.05	0.04	0.038	0.12

Für die Berechnung der Carry Over Raten wurde nach Literaturangaben [Hapke 2003, Verein Deutscher Ingenieure 2004] eine mittlere ausgeschiedene Milchfettmenge pro Kuh und Tag von ca. 1 kg verwendet. In anderen Studien [Blüthgen et al. 1996] wird mit einer täglichen Milchmenge von 22 kg und einem Fettgehalt von 4.3 %, also einer Milchfettmenge pro Kuh und Tag von 0.946 kg gerechnet. Nach den Angaben der Bäuerin hatte die in dieser Studie untersuchte Kuhherde eine mittlere Milchleistung von 20 l pro Kuh und Tag, was bei einer Dichte der Rohmilch von 1.0325 kg/l einer durchschnittlichen täglichen Milchfettmenge von 0.888 kg entspricht. Würde man diese Milchfettmenge für die Ableitung der Carry Over Raten verwenden, so würden die Werte dieser Studie um 11 % niedriger liegen.

Insgesamt zeigen die ermittelten Carry Over Raten dieser Studie, dass sich bezüglich des Transfers Grünfütter – Kuhmilch die dioxinähnlichen PCB nicht signifikant von den PCDD/PCDF unterscheiden. Dieser Befund spricht für die Festlegung von gemeinsamen Grenz- und Auslösewerten für Dioxine/Furane und dioxinähnlichen PCB in Lebens- und Futtermitteln. Für Lebensmittel wurden von der EU Kommission am 04.02.2006 Grenzwerte für den Gesamt-TEQ (PCDD/PCDF + PCB) veröffentlicht, die seit 04.11.2006 gelten [Kommission 2006a]. Gleichzeitig wurden für dioxinähnliche PCB in Lebens- und Futtermitteln Auslösewerte als Empfehlung veröffentlicht [Kommission 2006b].

## 2.5 Fische aus bayerischen Gewässern

Untersuchungen von Lebensmitteln tierischen Ursprungs in verschiedenen EU-Ländern haben gezeigt, dass der PCB-TEQ gleich hoch oder sogar höher liegt als der PCDD/PCDF-TEQ. In Fischen liegt der

PCB-TEQ allerdings wesentlich höher als der PCDD/PCDF-Gehalt; der Unterschied beträgt meist das Vier- bis Fünffache [Alcock et al. 1998; European Commission 2000]. Das ehemalige Landesamt für Wasserwirtschaft (LfW), jetzt LfU Ref. 78, führt seit vielen Jahren mit Fischen aus bayerischen Gewässern jährlich ein Biomonitoring auf Schwermetalle und ausgewählte persistente organische Schadstoffe, wie z.B. Hexachlorbenzol und auch Indikator-PCB, durch. Dabei werden Muskelfleisch und Leber analysiert. Dioxinähnliche PCB und Dioxine/Furane werden dabei wegen der wesentlich aufwändigeren Analytik nicht erfasst. Aus diesem Fischmonitoring wurden deshalb aus den Zeiträumen 2002/03 und 2003/04 jeweils eine größere Zahl an Fischen (Muskelfleisch) auf dioxinähnliche PCB und Dioxine/Furane untersucht, um einen aktuellen Überblick über die Belastungssituation in Bayern zu erhalten.

### 2.5.1 Untersuchungsstrategie und Analytik

Für die Untersuchung von Fischen auf dioxinähnliche PCB und Dioxine/Furane konnte Frau Dipl.-Biol. van de Graaff (Ref. 78) von den Probenahmen im Herbst 2002 (2002/03) und im Herbst 2003 (2003/04) pro Tier eine komplette Muskelseite präparieren und zur Verfügung stellen. In Absprache mit Frau van de Graaff wurde folgendes Konzept festgelegt:

Als Fischart sollte primär die Barbe als grundlebende, mittelfette und standorttreue Spezies untersucht werden. Dort, wo keine Barben gefangen werden können, sollten ersatzweise Brachsen oder eine andere Spezies herangezogen werden. Weiterhin sollte der Aal, dort wo er vorkommt, untersucht werden. Als Mindestmenge pro Probe waren 50 g Frischgewicht notwendig.

Insgesamt sollten Fische von 35 der 49 Beprobungsstellen analysiert werden, darunter sollten von fünf Stellen des Mains Aale untersucht werden.

Für die Beprobungsstellen wurden folgende Auswahlkriterien festgelegt:

- Sowohl belastete Fließgewässer (Ballungsgebiete, industrielle Einleiter, erhöhte Gehalte von Indikator-PCB bei früheren Beprobungen) als auch gering belastete Gewässer
- Gewässer verschiedener Größe
- Berücksichtigung aller Regierungsbezirke

In der Regel sollte pro Beprobungsstelle ein Fisch untersucht werden. Bei einer begrenzten Zahl von Untersuchungsstellen sollen zur Absicherung der Ergebnisse zwei Fische der gleichen Art (Aal bzw. Barbe) analysiert werden. Somit ergab sich eine Gesamtzahl von 45 Proben, darunter 20 Aalproben. Diese Gesamtprobenzahl wurde jeweils für 2002/03 und 2003/04 untersucht. An einigen Probenahmestellen wurden weder Barben noch Brachse gefangen, sodass in diesen Fällen auf andere Fischarten (s. Tabellen im Anhang) ausgewichen wurde.

Da die PCDD/PCDF-Konzentrationen auf TEQ-Basis im Vergleich zu den Gehalten der dioxinähnlichen PCB vergleichsweise niedrig waren, wurde bei den Proben von 2003/04 die Analytik der Dioxine und Furane auf die 17 Aalproben beschränkt.

Die gefriergetrockneten und homogenisierten Proben wurden mit Hilfe der beschleunigten Lösemittelextraktion (ASE) mit Toluol unter den folgenden Extraktionsbedingungen extrahiert:

300 s Spülzeit, 5 statische Cyclen à 5 min, Extraktionsdruck 140 bar, Extraktionstemperatur 175 °C

Die weitere Aufarbeitung und Messung erfolgte nach dem üblichen Analysenverfahren.

## 2.5.2 Ergebnisse 2002/03 und Diskussion

### PCDD und PCDF

In 40 der 45 untersuchten Fischproben wurden die Gehalte der PCDD und PCDF bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. A 23 bis Tab. A 27 zusammengestellt.

Die Toxizitätsäquivalentkonzentrationen (TEQ) lagen zwischen 0.04 und 2.7 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht (FG) bzw. zwischen 0.03 und 2.3 ng I-TEQ/kg FG. Aufgrund des höheren WHO-TEF für 1,2,3,7,8-PentaCDD von 1.0 statt 0.5 lagen die WHO-TEQ-Werte um etwa 10–15 % höher als die entsprechenden I-TEQ-Werte. Gehalte über 2.0 ng WHO-TEQ/kg FG wurden in vier von fünf untersuchten Aalproben aus dem Main sowie in den beiden Aalproben aus der Regnitz (Probenahmestelle 35) gefunden. Ein relativ hoher Wert von 1.7 ng WHO-TEQ/kg FG wurde in der Barbe Nr. 2 aus dem Inn (Probenahmestelle 5) gefunden. Dort wurden in der Vergangenheit erhöhte PCDD/PCDF-Gehalte im Sediment nachgewiesen (persönliche Mitteilung Frau van de Graaff). Die niedrigsten PCDD/PCDF-Konzentrationen wurden mit 0.04 ng WHO-TEQ/kg FG in einem Aitel-Pool vom Brombachsee (Probenahmestelle 49) gemessen.

Damit liegen bei allen untersuchten Fischen die Gehalte unter dem seit 01.07.2002 EU-weit geltenden Höchstwert von 4 ng WHO-TEQ/kg FG [Verordnung (EG) Nr. 2375/2001, Anhang 1, und Kommission 2006a], bei dessen Überschreitung Fische nicht mehr für den menschlichen Verzehr zulässig sind. Auch der in der EU geltende Auslösewert von 3 ng WHO-TEQ/kg FG wird in keiner der analysierten Fischproben überschritten [Kommission 2006b]. In früheren Untersuchungen wurden PCDD/PCDF in insgesamt 111 Fischen bestimmt, die zwischen 1992 und 1995 in bayerischen Gewässern gefangen wurden [Mayer 2002]. Die Gehalte der meisten Proben lagen auch damals unter 2 ng WHO-TEQ/kg FG, jedoch wurden bei einigen Fischen (Brachse: 11.7; zwei Barben: 11.2 und 5.4; zwei Karpfen: 5.2 und 6.3 ng WHO-TEQ/kg FG) deutliche Überschreitungen des seit 1.7.02 gültigen Höchstwertes von 4 ng WHO-TEQ/kg FG gefunden. Der höchste Gehalt in Aalen lag bei 3.6 ng WHO-TEQ/kg FG.

Bei Aalen aus anderen deutschen Flüssen kann der Höchstwert der EG-Verordnung auch aktuell überschritten werden. So wurde bei 24 Aalen aus der Elbe, die nach dem Hochwasser im August 2002 am 19.9.2002 bei Gorleben gefangen wurden, in 13 Fällen (54 %) eine Überschreitung des Höchstwertes von 4 ng WHO-TEQ/kg FG gemessen [Solbach 2003].

### Dioxinähnliche PCB

In allen 45 untersuchten Fischproben wurden die Gehalte der zwölf dioxinähnlichen PCB nach WHO bestimmt (s. Tab. A 28 bis Tab. A 32).

Bei den mono-ortho PCB wurde bei allen Fischen jeweils für das Kongener PCB 118 die höchste Konzentration gemessen mit einem Maximalwert von 90.9 µg/kg FG im Aal Nr. 3 aus der Regnitz (Probenahmestelle 35). Die zweithöchsten Gehalte wurden bei der Mehrzahl der Fische für das Kongener PCB 105 gefunden, gefolgt vom PCB 156 (Maximalwerte von 26.1 bzw. 20.3 µg/kg FG in o.g. Probe). Z.T. lagen die Konzentrationsverhältnisse aber auch umgekehrt, wobei sich keine Korrelation mit Fischart oder Gewässer erkennen ließ.

Eine deutliche Speziesabhängigkeit ließ sich bei der Kongenerenverteilung der non-ortho PCB erkennen. Bei sämtlichen Aalen wurden die höchsten Gehalte für das PCB 126 gefunden und lagen um einen Faktor 2-10 höher als die Konzentrationen von PCB 77 und PCB 169 die jeweils ähnlich waren. Bei allen anderen Fischarten wurden bis auf drei Fälle (Barben von Probenahmestellen 25 Naab und 12 Donau; Hecht-Pool von Probenahmestelle 30 Wondreb) die höchsten Konzentrationen für das PCB 77 gemessen; die Gehalte lagen oft um ca. eine Größenordnung höher als die des PCB 126. Die Konzentrationen von PCB 169 waren im Vergleich zum PCB 126 nochmals um etwa eine Größenordnung niedriger und lagen in vier Proben unter der Bestimmungsgrenze (0.1 – 0.7 ng/kg FG). Besonders deutlich wird dies, wenn man die Gehalte der Aale von den Probenahmestellen 5 Inn, 74 Paar, 12 Donau, 18 Isar und 68 Lech mit denen der dort gefangenen Barben bzw. Brachsen vergleicht: Dort lagen in den untersuchten Aalen die Gehalte von PCB 77 durchweg niedriger als bei den Barben und Brachsen der gleichen Fangstelle, während die Konzentrationen von PCB 126 in den Aalen stets höher waren.

Bei sechs Probenahmestellen (5 Inn, 7 Salzach, 3 Isar, 74 Paar, 35 Regnitz, 68 Lech) wurden von der gleichen Spezies jeweils zwei Fische bzw. Poolproben untersucht. Mit Ausnahme der beiden Barben aus der Isar (Fangstelle 3) waren die TEQ-Werte der beiden Fischproben jeweils ähnlich, die Unterschiede betragen weniger als einen Faktor 2. Auch bei der Mehrzahl der Konzentrationen der Einzelkongenere war nicht mehr als ein Faktor 2 Unterschied.

Die TEQ-Gehalte lagen zwischen 0.14 und 75.0 ng WHO-TEQ/kg FG und damit stets wesentlich höher als die TEQ-Werte der PCDD/PCDF. Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ (PCB + PCDD/PCDF) lag zwischen 61 und 98 % mit einem Median von 92 %. Der PCB-TEQ lag also im Mittel elfmal höher als der PCDD/F-TEQ. Von allen PCB-Kongeneren hatte das PCB 126 bei sämtlichen Proben mit Abstand den größten Beitrag zum PCB-TEQ, was den Verhältnissen in anderen Umweltmatrices entspricht [Kerst & Körner 2003]. Der Anteil des PCB 126 am PCB-TEQ lag zwischen 45 und 94 % (Median: 68 %).

Im Rahmen der Untersuchung von Lebensmitteln in verschiedenen EU-Staaten wurde in den vergangenen Jahren festgestellt, dass in Fischen, im Gegensatz zu anderen Lebensmitteln tierischen Ursprungs, der PCB-TEQ-Gehalt im Mittel um ein Vierfaches über dem der PCDD/PCDF liegt [European Commission 2000]. Frühere Daten aus Deutschland, die mit den TEF-Faktoren von 1993 berechnet wurden [Ahlborg et al. 1994], zeigten, dass die PCB-TEQ-Werte die I-TEQ-Gehalte der PCDD/PCDF bei Fischen sogar um den Faktor 8.7 (Bereich 2.7 bis 23.2) überstiegen [Malisch 1996].

Wie für die PCDD/PCDF wurden auch für die dioxinähnlichen PCB die höchsten Konzentrationen bei vier von fünf Aalproben aus dem Main und den beiden Aalproben aus der Regnitz (Probenahmestelle 35) mit 40.6 bis 75.0 ng WHO-TEQ/kg FG gefunden. Auch bei den Aalen aus anderen Gewässern lagen die

TEQ-Werte im zweistelligen Bereich, lediglich in den beiden Aalen aus der Salzach (Probenahmestelle 7) wurden mit 3.6 und 7.1 ng WHO-TEQ/kg FG niedrigere PCB-Gehalte gefunden. Hohe Gehalte an dioxinähnlichen PCB wurden auch in den Barben aus Paar und Naab gemessen (16.7 und 27.7 ng WHO-TEQ/kg FG).

Für Lebensmittel wurden von der EU Kommission am 04.02.2006 Grenzwerte für den Gesamt-TEQ (PCDD/PCDF + PCB) veröffentlicht, die seit 04.11.2006 gelten [Kommission 2006a]. Gleichzeitig wurden für dioxinähnliche PCB in Lebens- und Futtermitteln Auslösewerte als Empfehlung veröffentlicht [Kommission 2006b]. Für Muskelfleisch aller Fische außer Aal gilt ein Höchstgehalt von 8.0 ng WHO-TEQ/kg FG, für Aal ein Höchstgehalt von 12.0 ng WHO-TEQ/kg FG.

Würde man hinsichtlich einer möglichen Eignung für den menschlichen Verzehr diese seit 04.11.2006 geltenden Grenzwerte als Bewertungsgrundlage für die untersuchten Fische anwenden, so hätten allein die Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB in nahezu allen untersuchten Aalen zu einer erheblichen Überschreitung des Höchstwertes geführt, bei den Aalen aus Fränkischer Saale, Main und Regnitz sogar um etwa das Fünffache. Lediglich bei den bei den Aalen aus der Salzach wäre der Höchstgehalt unterschritten, in einem Fall wäre aber der empfohlene Auslösewert für dioxinähnliche PCB von 6.0 ng WHO-TEQ/kg FG überschritten.

Auch bei Berücksichtigung der analytischen Ergebnisunsicherheit von  $\pm 20\%$  für den TEQ-Wert (nur PCDD/PCDF) gemäß der EU-Richtlinie 2002/69/EG vom 26. Juli 2002 handelt es sich in allen Fällen eindeutig um Überschreitungen des Höchstwertes. Die von der Richtlinie geforderte Bestätigung des Ergebnisses durch eine zweite Analyse konnte mangels Rückstellmaterial nicht unmittelbar durchgeführt werden. Allerdings ergab sich aus den jeweils ähnlichen Resultaten der Aalproben vom Monitoring 2003/04 (s. Kap. 2.5.3) eine klare Bestätigung der Ergebnisse.

Bei zwei Barben aus dem Inn, je einer Barbe aus Isar, Paar und Naab, einer Brachse aus dem Lech und einem Güster aus der Regnitz wäre der künftige Höchstgehalt 8.0 ng Gesamt-WHO-TEQ/kg FG überschritten, davon in zwei Fällen um das Dreifache. Von den weiteren 18 Proben anderer Fischarten lagen vier Proben über dem Auslösewert von 3.0 ng WHO-TEQ/kg FG.

Auch bei 24 Aalen, die nach dem Hochwasser im August 2002 am 19.9.2002 aus der Elbe bei Gorleben gefangen wurden, waren allein die TEQ-Gehalte der dioxinähnlichen PCB meist über dem Höchstwert von 12 ng Gesamt-WHO-TEQ/kg FG [Solbach 2003]. Die Konzentrationen der PCB lagen zwischen 8.4 und 47 ng WHO-TEQ/kg FG und damit im gleichen Bereich wie die Aale aus den bayerischen Flüssen. Dies weist auch darauf hin, dass für die gegenwärtige PCB-Belastung in Fischen in erster Linie diffuse Quellen bzw. die ubiquitäre Verteilung der PCB verantwortlich sind. Wesentlich niedrigere PCB-Gehalte (1.8–5.7 ng WHO-TEQ/kg FG) wurden im Oktober 2002 in zwei Weißfischarten (zwei Döbel und fünf Alande) aus dem Oberlauf der Elbe bei Meißen bzw. Schmilka gefunden [Solbach 2003]. Ebenso wie bei den Fischen aus bayerischen Gewässern lagen in allen drei Fischarten aus der Elbe die TEQ-Gehalte der PCB um ein Vielfaches über denen der PCDD/PCDF.

### **Indikator-PCB**

Da bei der Aufreinigung der Extrakte alle ortho-substituierten PCB in einer Fraktion anfallen, wurden aus der GC/HRMS-Messung dieser Fraktionen außer den dioxinähnlichen mono-ortho PCB auch die sechs nicht-dioxinähnlichen Indikator-Kongener 28, 52, 101, 138, 153 und 180 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. A 33 bis Tab. A 37 aufgeführt. Da die Bestimmung dieser Indikator-PCB vom LfW i.R. des jährlichen Fischmonitorings seit vielen Jahren durchgeführt wird, soll an dieser Stelle nicht näher auf die Ergebnisse eingegangen werden.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass erhöhte Gehalte der Indikator-PCB auch mit höheren Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB korrelieren, d.h. dass Probenahmestellen, die sich im bisherigen Fischmonitoring als Belastungsschwerpunkte für PCB erwiesen haben, auch Schwerpunkte der Belastung mit dioxinähnlichen PCB darstellen (und umgekehrt).

### **2.5.3 Ergebnisse 2003/04 und Diskussion**

#### **PCDD und PCDF**

Die PCDD/PCDF-Konzentrationen der 17 untersuchten Aalproben sind in den Tab. A 38 und Tab. A 39 im Anhang dargestellt. Die TEQ-Werte lagen zwischen 0.38 und 3.5 ng WHO-TEQ/kg FG mit einem Median von 1.3 ng WHO-TEQ/kg FG und damit in einem ähnlichen Bereich wie beim Monitoring 2002/03. Zwei Aalproben (Regnitz und Main, Probenahmestellen 35 und 54) zeigten mit 3.1 bzw. 3.5 ng WHO-TEQ/kg FG eine Überschreitung des EU-weit geltenden Auslösewertes von 3 ng WHO-TEQ/kg FG [Kommission 2006b]. Der geltende Höchstgehalt für PCDD/PCDF von 4 ng WHO-TEQ/kg FG [Verordnung (EG) Nr. 2375/2001, Anhang 1, und Kommission 2006a] wurde in keiner Aalprobe erreicht.

#### **Dioxinähnliche PCB**

In allen 45 untersuchten Fischproben wurden die Gehalte der zwölf dioxinähnlichen PCB nach WHO bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. A. 40 bis Tab. 44 im Anhang dargestellt.

Die Gehalte der dioxinähnlichen PCB waren für die Aale ähnlich wie beim Monitoring 2002/03. Für die anderen Fischarten wurden tendenziell niedrigere PCB-Gehalte gefunden. Bei den mono-ortho PCB wurde bei allen Fischen jeweils für das Kongener PCB 118 die höchste Konzentration gemessen. Der Maximalwert (114 µg/kg FG) wurde wieder in der Aalprobe aus der Regnitz (Probenahmestelle 35) gefunden.

Eine deutliche Speziesabhängigkeit ließ sich wiederum bei der Kongenerenverteilung der non-ortho PCB erkennen. Bei sämtlichen Aalen wurden die höchsten Gehalte für das PCB 126 gefunden und lagen um einen Faktor 4-10 höher als die Konzentrationen von PCB 77 und PCB 169 die jeweils ähnlich waren. Bei allen anderen Fischarten wurden die höchsten Konzentrationen für das PCB 77 gemessen; die Gehalte lagen oft um ca. eine Größenordnung höher als die des PCB 126. Die Konzentrationen von PCB 169 waren im Vergleich zum PCB 126 nochmals um etwa eine Größenordnung niedriger und lagen in drei Proben unter der Bestimmungsgrenze von 0.1 ng/kg FG).

Bei sechs Probenahmestellen (3 Isar, 7 Salzach, 74 Paar, 63 Donau, 68 Lech, 52 Main) wurden von der gleichen Spezies jeweils zwei Fische untersucht. Bei den beiden Barben aus der Isar und bei den beiden Aalen aus der Salzach waren die PCB-Gehalte um jeweils mehr als einen Faktor drei unterschiedlich. Bei den anderen Probenpaaren waren die Gehalte jeweils ähnlich, die Konzentrationsunterschiede betragen auch bei den meisten Einzelkongeneren weniger als einen Faktor zwei.

Die TEQ-Gehalte der dioxinähnlichen PCB lagen zwischen 0.07 und 42.8 ng WHO-TEQ/kg FG. Bei den 17 untersuchten Aalen wurden PCB-TEQ-Werte von 4.0-42.8 ng WHO-TEQ/kg FG mit einem Median von 24.2 ng WHO-TEQ/kg FG gefunden. Die Gesamt-TEQ-Werte (PCB + PCDD/PCDF) der Aalproben lagen zwischen 4.6 und 46.3 ng WHO-TEQ/kg FG mit einem Median von 26.3 ng WHO-TEQ/kg FG. Die PCB-TEQ-Gehalte lagen also wesentlich höher als die TEQ-Werte der PCDD/PCDF. Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ (PCB + PCDD/PCDF) lag zwischen 86 und 99 % mit einem Median von 93 %. Der PCB-TEQ lag also wie beim Monitoring 2002/03 im Mittel etwa elfmal höher als der PCDD/F-TEQ. Von allen PCB-Kongeneren hatte das PCB 126 bei sämtlichen Aalproben mit Abstand den größten Beitrag zum PCB-TEQ, was den Ergebnissen des Monitorings 2002/03 entspricht.

Würde man hinsichtlich einer möglichen Eignung für den menschlichen Verzehr den seit 04.11.2006 geltenden Grenzwert für den Gesamt-TEQ PCDD/PCDF + PCB von 12.0 ng WHO-TEQ/kg FG als Bewertungsgrundlage für die untersuchten Aale anwenden [Kommission 2006a], so wäre dieser in 13 von 17 Proben um bis zum Dreifachen überschritten, darunter in allen fünf Proben vom Main. In einer der anderen drei Aalproben wäre der empfohlene Auslösewert für dioxinähnliche PCB von 6.0 ng WHO-TEQ/kg FG überschritten [Kommission 2006b].

Hohe Gehalte an dioxinähnlichen PCB bei den anderen untersuchten Fischarten wurden in einer der beiden Barben aus der Isar (Probenahmestelle 3) mit 7.1 ng WHO-TEQ/kg FG gemessen. Hier wäre auch der in der EU mittlerweile geltende Höchstgehalt für den Gesamt-TEQ in Muskelfleisch für alle Fischarten außer Aal von 8.0 ng WHO-TEQ/kg FG erreicht [Kommission 2006a]. Die im Monitoring 2002/03 gefundenen hohen PCB-Gehalte in je einer Barbe aus Paar und Naab konnten hingegen ein Jahr später nicht bestätigt werden. Der empfohlene Auslösewert für dioxinähnliche PCB von 3.0 ng WHO-TEQ/kg FG wäre noch in einer Barbe von Probenahmestelle 18 der Isar mit 3.1 ng WHO-TEQ/kg FG überschritten [Kommission 2006b].

Aufgrund der gefundenen Belastung von Fischen aus bayerischen Gewässern mit dioxinähnlichen PCB besteht also Anlass, den Eintrag von PCB in die Umwelt künftig weiter zu verringern. Für das künftige Fischmonitoring in Bayern erscheint es sinnvoll, die Bestimmung der dioxinähnlichen PCB nach WHO und auch der PCDD/PCDF bei den Aalen sowie an einigen Belastungsschwerpunkten auch bei Barben weiterzuführen.

In Tab. 15 und Tab. 16 sind die Mediane, Minima und Maxima der Konzentrationen von PCDD/PCDF und PCB in Fischproben (Aale und andere Arten) aus den Fangperioden 2002/2003 bzw. 2003/2004 zusammengestellt.

Tab. 15: Mediane, Minima und Maxima der Konzentrationen von PCDD/PCDF und PCB in Fischproben (Aale und andere Arten) aus der Fangperiode 2002/2003

	2002 / 2003					
	Aal (n = 20)			andere Arten (n = 25)		
	Median	Minimum	Maximum	Median	Minimum	Maximum
	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]
<b>Σ 6 Indikator-PCB</b>	<b>160</b>	<b>25.8</b>	<b>824</b>	<b>28.6</b>	<b>1.86</b>	<b>425</b>
PCB 105	6.54	0.72	26.1	0.744	0.021	9.25
PCB 114	0.322	0.022	1.45	0.039	0.005	0.464
PCB 118	19.9	2.75	90.9	2.37	0.196	27.3
PCB 123	1.2	0.203	4.96	0.254	0.006	2.74
PCB 156	4.64	0.728	22.1	0.704	0.043	12.1
PCB 157	0.742	0.146	3.41	0.116	0.004	1.79
PCB 167	2.63	0.416	14.9	0.484	0.021	7.5
PCB 189	0.515	0.091	2.46	0.114	0.003	1.8
<b>Σ mono-ortho PCB</b>	<b>36.1</b>	<b>5.08</b>	<b>159</b>	<b>4.95</b>	<b>0.341</b>	<b>63</b>
PCB 77	0.023	0.005	0.414	0.047	0.006	0.877
PCB 81	0.002	0.001	0.024	0.002	0.0003	0.05
PCB 126	0.137	0.027	0.494	0.015	0.001	0.161
PCB 169	0.024	0.003	0.061	0.002	0.0003	0.02
<b>Σ non-ortho PCB</b>	<b>0.208</b>	<b>0.038</b>	<b>0.591</b>	<b>0.067</b>	<b>0.007</b>	<b>0.968</b>
PCB-TEQ (1/2 NG) [ng/kg FG]	<b>20.7</b>	<b>3.61</b>	<b>75</b>	<b>2.20</b>	<b>0.145</b>	<b>27.7</b>
Anteil PCB 126 am PCB-TEQ [%]	<b>66.9</b>	<b>52.1</b>	<b>84.7</b>	<b>68.6</b>	<b>45.1</b>	<b>93.5</b>
PCDD/F-TEQ [ng/kg FG]	<b>1.13</b>	<b>0.349</b>	<b>2.72</b>	<b>0.283</b>	<b>0.038</b>	<b>1.72</b>
Gesamt-WHO-TEQ [ng/kg FG]	<b>23.3</b>	<b>4.60</b>	<b>77.7</b>	<b>3.33</b>	<b>0.182</b>	<b>28.7</b>
Anteil PCB am Gesamt WHO-TEQ [%]	<b>94.5</b>	<b>87.8</b>	<b>96.5</b>	<b>88.4</b>	<b>60.8</b>	<b>97.7</b>

Tab. 16: Mediane, Minima und Maxima der Konzentrationen von PCDD/PCDF und PCB in Fischproben (Aale und andere Arten) aus der Fangperiode 2003/2004

	2003 / 2004					
	Aal (n = 17)			andere Arten (n = 28)		
	Median	Minimum	Maximum	Median	Minimum	Maximum
	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]	[µg/kg FG]
<b>Σ 6 Indikator-PCB</b>	<b>264</b>	<b>28.1</b>	<b>575</b>	<b>12.4</b>	<b>1.88</b>	<b>116</b>
<b>PCB 105</b>	9.39	0.92	21.8	0.278	0.030	2.33
<b>PCB 114</b>	0.411	0.054	1.10	0.017	0.002	0.128
<b>PCB 118</b>	28.8	2.83	64.8	0.844	0.109	8.34
<b>PCB 123</b>	1.58	0.251	3.95	0.093	0.014	0.924
<b>PCB 156</b>	5.56	0.531	13.1	0.238	0.013	3.87
<b>PCB 157</b>	0.925	0.075	2.25	0.043	0.002	0.384
<b>PCB 167</b>	3.92	0.472	8.78	0.194	0.012	1.38
<b>PCB 189</b>	0.766	0.070	1.60	0.045	0.004	0.603
<b>Σ mono-ortho PCB</b>	<b>50.5</b>	<b>5.21</b>	<b>114</b>	<b>1.73</b>	<b>0.208</b>	<b>15.9</b>
<b>PCB 77</b>	0.023	0.008	0.093	0.025	0.001	0.286
<b>PCB 81</b>	0.001	0.0005	0.007	0.001	0.0002	0.011
<b>PCB 126</b>	0.152	0.032	0.274	0.004	0.0002	0.046
<b>PCB 169</b>	0.021	0.004	0.036	0.0004	0.0001	0.003
<b>Σ non-ortho PCB</b>	<b>0.193</b>	<b>0.044</b>	<b>0.409</b>	<b>0.031</b>	<b>0.002</b>	<b>0.345</b>
<b>PCB-TEQ (1/2 NG) [ng /kg FG]</b>	<b>24.2</b>	<b>3.95</b>	<b>42.8</b>	<b>0.788</b>	<b>0.068</b>	<b>7.13</b>
<b>Anteil PCB 126 am PCB-TEQ [%]</b>	<b>67.4</b>	<b>46.4</b>	<b>80.2</b>	<b>62.0</b>	<b>13.5</b>	<b>75.9</b>
<b>PCDD/F-TEQ [ng/kg FG]</b>	<b>1.32</b>	<b>0.379</b>	<b>3.48</b>	<b>n.b.*</b>	<b>n.b.</b>	<b>n.b.</b>
<b>Total-TEQ [ng/kg FG]</b>	<b>26.3</b>	<b>4.58</b>	<b>46.3</b>			
<b>Anteil PCB am Gesamt WHO-TEQ [%]</b>	<b>92.7</b>	<b>86.4</b>	<b>98.8</b>			

\* n.b. PCDD/F wurden nicht bestimmt

Die Ergebnisse der Analysen von Aalmuskelfleisch auf dioxinähnliche PCB aus den Jahren 2002/03 und 2003/04 zeigen übereinstimmend, dass an allen Probenahmestellen des Mains (unterhalb von Bamberg) sowie an der Regnitz bei Hausen massive Überschreitungen des für den menschlichen Verzehr seit 04.11.2006 geltenden Grenzwertes für den Gesamt-TEQ PCDD/PCDF + PCB von 12.0 ng WHO-TEQ/kg vorliegen. In Aalen aus anderen bayerischen Gewässern sind die Gehalte dioxinähnlicher PCB deutlich niedriger. Aus dem jahrelangen Fischmonitoring des ehemaligen LfW hat sich für die Indikator-PCB bereits ein ähnliches Bild abgezeichnet. Die vergleichsweise hohe PCB-Belastung des Mains zumindest flussabwärts von Bamberg ist damit ein weit verbreitetes Phänomen und kann durch einzelne Punktquellen nicht erklärt werden. Eine indirekte Ursache könnte der im Vergleich zu anderen bayerischen Fließgewässern frühzeitige Einbau zahlreicher Staustufen im Main sein. Die durch die langsamere Fließgeschwindigkeit verstärkte Sedimentbildung führt auch zur vermehrten Adsorption hydrophober organischer Spurenstoffe wie der PCB, die bei Fischen mit sedimentgebundener Lebensweise (Aal, Barbe) über die

Aufnahme benthischer Invertebraten in die aquatischen Nahrungsketten gelangen und dort der entsprechenden Biomagnifikation unterliegen. In diesem Zusammenhang sind aber auch die Ergebnisse des flächendeckenden Bodenmonitorings des ehemaligen Bayerischen Geologischen Landesamtes auf persistente organische Spurenstoffe interessant (Joneck 2006). In den Auflagen von Waldböden, welche in erster Linie den immissionsbedingten Eintrag widerspiegeln, waren die PCB-Gehalte im Nordosten, Nordwesten und Südwesten Bayerns am höchsten. Andererseits wurden bei direkten Außenluft- und Gesamtdepositionsmessungen des LfU an einer Freifläche in Kulmbach von 2002 – 2004 für PCB ähnliche Werte gemessen wie an einer ländlichen und einer städtischen Hintergrundstation in Südbayern (Körner et al. 2006). Eine Identifizierung von PCB-Quellen für den Main erscheint nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand aufgrund des diffusen, weit verbreiteten Eintrages ausgesprochen schwierig. Wirksame Maßnahmen zur Absenkung der PCB-Belastung des Mains sind somit z.Z. kaum möglich.

Der Besatz mit Aalen und damit die Fangmengen sind im Main aufgrund der gestiegenen Beschaffungskosten seit etwa 1988 stark rückläufig. Über einige Berufsfischer gelangen jedoch nach wie vor Aale aus dem Main in den Handel, die aufgrund ihrer Belastung mit dioxinähnlichen PCB nach der seit 4.11.2006 geltenden Rechtslage offensichtlich in der Regel nicht verkehrsfähig sind. Bei den Fischern ist ein entsprechendes Problembewusstsein vorhanden, da Aale aus dem Main von der staatlichen bayerischen Lebensmittelüberwachung seit langem auf Indikator-PCB untersucht werden und es bereits hier in der Vergangenheit zu Überschreitungen der Grenzwerte der Schadstoff-Höchstmengen-Verordnung kam. Auch im Rahmen des LfW/LfU-Fischmonitorings wurden wiederholt Überschreitungen der festgesetzten Grenzwerte für Indikator-PCB bei Mainaalen festgestellt. Eine Ausweitung des Parameterumfangs von Indikator-PCB auf dioxinähnliche PCB (und Dioxine/ Furane) durch die vom LGL untersuchten Stichproben ist künftig angezeigt. Ob Einschränkungen des Verkaufs der Aale erforderlich sind, ist diskussionswürdig, wenn man bedenkt, dass für die EU-Mitgliedstaaten Schweden und Finnland die Dioxingrenzwerte für Fischprodukte bis 2011 aufgehoben sind, weil Fische aus der Ostsee und dem Bottnischen Meerbusen erhöhte Dioxinwerte aufweisen.

## 2.6 Innenraumluft

In der ersten Phase des Projektes wurden Innenraumluftproben von zwei Hochschulgebäuden, bei denen eine erhebliche PCB-Belastung durch den flammenschutzhemmenden Anstrich von Deckenplatten (Wilhelmi-Platten) bekannt war, auf dioxinähnliche PCB und PCDD/PCDF untersucht. Für den PCB-Gesamtgehalt (Summe der sechs Indikator-kongenere \* 5 nach DIN EN 12766-1) wurden 1250 bzw. 1380 ng/m<sup>3</sup> gemessen. Der nach der PCB-Richtlinie [1995] für einen täglichen 24-stündigen Aufenthalt von Erwachsenen geltende Gefahrenwert von 3000 ng/m<sup>3</sup> Gesamt-PCB war also zu etwa 40 % ausgeschöpft. Das Maximum der Gehalte lag in einer Probe beim hexachlorierten PCB 153 während in der anderen Probe die tetra- bis hexachlorierten Kongenere 52, 101 und 153 etwa gleich verteilt waren. Dieses Ergebnis ist plausibel, denn in den Wilhelmi-Deckenplatten wurden hochchlorierte PCB-Mischungen als Flammenschutzmittel in den Anstrichen verwendet. Die Gesamt-TEQ-Gehalte in beiden Proben lagen bei 5.9 und 4.8 pg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>, wobei die dioxinähnlichen PCB einen Anteil von über 80 % hatten.

Der von der WHO empfohlene TDI-Wert von 1 pg WHO-TEQ/kg KG für die maximale tägliche Aufnahme von dioxinähnlichen Verbindungen wäre für einen Erwachsenen allein durch die inhalative Aufnahme bei

einem 24-stündigen Aufenthalt in einem Raum mit einer Raumlufkonzentration von 4.7 pg TEQ/m<sup>3</sup> ausgeschöpft (Annahmen: 70 kg KG, Atemvolumen: 20 m<sup>3</sup>, pulmonale Resorptionsrate: 0.75). In den beiden untersuchten Räumen wäre die tolerierbare tägliche Aufnahme an dioxinähnlichen Verbindungen allein durch die Raumlufkonzentrationen überschritten, obwohl der Gefahrenwert für Gesamt-PCB nur zu 40 % erreicht ist. Eine Raumlufkonzentration von 1000 ng Gesamt-PCB entsprach etwa einer TEQ-Belastung von 3-3.5 pg/m<sup>3</sup>. In einer Studie aus der Schweiz (EMPA) [Kohler et al. 2002] wurde allerdings gefunden, dass 1000 ng Gesamt-PCB nur 0.3 bis 1.2 pg TEQ/m<sup>3</sup> entsprechen. Allerdings wurden in dieser Studie nur Raumlufproben von Gebäuden untersucht die durch PCB-haltige dauerelastische Fugendichtungsmassen belastet waren. Diese Fugendichtungsmassen enthalten nieder chlorierte PCB-Gemische.

Für das Verhältnis der TEQ-Werte zu Gesamt-PCB-Gehalt in der Raumluf von PCB-belasteten Gebäuden ist also offensichtlich der Chlorierungsgrad der verwendeten technischen PCB-Gemische entscheidend. Um dies besser zu belegen, wurden in der zweiten Phase des Projektes die eigenen Daten zusammen mit den Ergebnissen des Landesamtes für Gesundheit und Arbeitssicherheit Schleswig-Holstein von je drei Raumlufmessungen in zwei PCB-belasteten Gebäuden ausgewertet. Je eines der dort untersuchten Gebäude war mit einer hoch bzw. einer nieder chlorierten PCB-Mischung belastet. Die Auswertungen bestätigten die eigenen Ergebnisse und die von Kohler et al. [2002]: Bei Räumen mit PCB-haltigen Fugendichtungsmassen entsprach eine PCB-Gesamt-Konzentration von 1000 ng/m<sup>3</sup> einem Gesamt-TEQ-Gehalt von 0.3–0.6 pg/m<sup>3</sup>. In Räumen mit PCB-haltigen Deckenplatten wurden jedoch 1.8–4.7 pg Gesamt-TEQ/m<sup>3</sup> pro 1000 ng Gesamt-PCB/m<sup>3</sup> gefunden. Das Profil der Indikator-Kongeneren in der Luft von Räumen mit PCB-haltigen Fugendichtungsmassen wurde bei weitem von den tri- und tetrachlorierten Kongeneren (PCB 28 und PCB 52) bestimmt. Dass in solchen Räumen vergleichsweise niedrige TEQ-Raumlufkonzentrationen resultieren ist plausibel, denn von den dioxinähnlichen PCB sind die meisten Kongeneren penta- und hexachloriert.

Unter gesundheitlichen Aspekten führen die Raumlufkonzentrationen der dioxinähnlichen PCB in Räumen mit Belastung durch hoch chlorierte PCB-Gemische also zu einer strengeren Bewertung als die bisher übliche Betrachtung des Gesamt-PCB-Gehaltes. Daher muss bei der Beurteilung der PCB-Belastung von Innenräumen auf jeden Fall nach der Art der PCB-Quelle im Gebäude unterschieden werden, was bisher nicht Praxis ist.

Die weitergehende Auswertung durch Herrn Dr. Heinzow vom LGAS Schleswig-Holstein und uns ergab, dass sich unabhängig von der vorhandenen PCB-Quelle eine brauchbare Korrelation zwischen der Summe der vier PCB-Indikator-Kongeneren 101, 138, 153 and 180 und dem PCB-TEQ-Gehalt in der Raumluf mit folgender Regressionsformel ergibt:

$$\text{PCB-TEQ [pg/m}^3\text{]} = 0.018 \times (\text{PCB } 101 + 138 + 153 + 180) + 0.034 \text{ [ng/m}^3\text{]}$$

Mit dieser Gleichung kann zum einen bei ersten Übersichtsanalysen von Raumlufproben in Gebäuden mit vermuteter PCB-Belastung der Konzentrationsbereich der dioxinähnlichen PCB schnell abgeschätzt werden. Zum anderen können retrospektiv bei früher durchgeführten PCB-Raumlufmessungen von Gebäuden mit bekannter PCB-Belastung die Gehalte der dioxinähnlichen PCB näherungsweise ermittelt werden. Dadurch können die Fälle, bei denen eine detaillierte Analytik der dioxinähnlichen PCB (und der PCDD/PCDF) in Innenraumluf mit GC-HRMS für eine angemessene gesundheitsbezogene Risikoab-

schätzung notwendig ist, von denen unterschieden werden, bei denen eine solche zusätzliche Analytik keinen wesentlichen Erkenntnisgewinn bringen würde.

Es muss allerdings an dieser Stelle klar gesagt werden, dass eine solche Korrelation kein Ersatz für eine experimentelle Analytik der dioxinähnlichen PCB in Raumluft ist. Auch wenn die Korrelation an einer größeren Probenzahl bestätigt würde, wird die Ergebnisunsicherheit voraussichtlich im Bereich von 100-200 % bleiben, während die analytische Ergebnisunsicherheit der TEQ-Werte unter  $\pm 25$  % liegt (s. Kap. 2.1).

Die hier beschriebenen Ergebnisse wurden von Dr. Heinzow auf dem internationalen Symposium DIOXIN2004 vorgetragen [Heinzow et al. 2004]. In einem speziellen Band der Zeitschrift Chemosphere ist dazu eine vollständige Publikation erschienen [Heinzow et al. 2007]. Das Manuskript findet sich im Anhang B. Die wesentlichen hier beschriebenen Ergebnisse wurden inzwischen in einer Studie mit einer größeren Probenzahl bestätigt (Kieper & Hemminghaus 2005).

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Projekt wurden verschiedene Umweltmatrices auf zwölf dioxinähnliche PCB nach WHO analysiert, zusätzlich zur Bestimmung der PCDD/PCDF und der sechs Indikator-PCB. Weiterhin wurden auf Basis dieser Ergebnisse für diese Stoffgruppen zwei wichtige Transferprozesse zwischen Umweltkompartimenten quantitativ ermittelt.

Ein Schwerpunkt der analytischen Untersuchungen lag auf Pflanzenproben. Sämtliche Proben der Weidelgras- und Grünkohlkulturen von 2002 und 2003 von den acht immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) des Referates 16 (ehemals LfU-PS3) wurden neben der routinemäßigen Untersuchung auf PCDD/PCDF, Indikator-PCB und PAK auch auf dioxinähnliche PCB analysiert. Zusätzlich wurden ausgewählte Proben von Fichtennadeln vom Herbst 2001 und Frühjahr 2002 aus dem immissionsökologischen Messnetz auf dioxinähnliche PCB untersucht. In allen Pflanzenproben lag der Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamttoxizitätsäquivalent aus PCDD/PCDF + PCB zwischen 20 und 80 %. Bei Weidelgras und Fichtennadeln war der PCB-TEQ im Durchschnitt sogar höher als der TEQ-Wert der PCDD/PCDF. Der Beitrag des PCB 126 zum PCB-TEQ war in allen Proben dominierend. Für Weidelgras und Grünkohl wurden alle wesentlichen Ergebnisse von 2001 bestätigt.

Mit den Ergebnissen der Weidelgrasproben von den DBS Augsburg und Kulmbach aus den Jahren 2002 und 2003 und den Resultaten der im jeweils gleichen 28-Tages-Rhythmus an diesen Standorten genommenen Außenluftproben (im Rahmen des Projektes DIMM „Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern“) konnte eindeutig belegt werden, dass der Transfer Atmosphäre – Gras für die dioxinähnlichen PCB deutlich effizienter ist als für die PCDD/PCDF. Zwischen dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB gleichen Chlorierungsgrades zeigte sich kein wesentlicher Unterschied in den Transferfaktoren, wohl aber zwischen PCB-Kongeneren verschiedenen Chlorierungsgrades. Diese Ergebnisse zeigen, dass selbst geringe Konzentrationen dioxinähnlicher PCB in der Außenluft eine starke Anreicherung in Gras und damit in für die menschliche Ernährung wichtigen terrestrischen Nahrungsketten bewirken. Ähnliche hohe Anreicherungen der PCB müssen auch für andere Futterpflanzen angenommen werden. In der Konsequenz bedeutet dies, dass die Exposition der Allgemeinbevölkerung gegenüber dioxinähnlichen PCB und auch Indikator-PCB nur dann umfassend verringert werden kann, wenn es gelingt die PCB-Konzentrationen in der Außenluft flächendeckend zu verringern.

Basierend auf der von der WHO festgesetzten duldbaren täglichen Aufnahme (TDI) für dioxinähnliche Verbindungen von 1 pg TEQ/kg KG wurde nach einem Modell zur Anreicherung in der Nahrungskette ein Höchstwert nur für PCDD/PCDF von 0.1 ng TEQ/kg Trockensubstanz für Futtermittel abgeleitet [VDI 2004]. Betrachtet man die ermittelten TEQ-Gehalte in den Weidelgrasproben, so wird dieser Wert unter Einbeziehung der dioxinähnlichen PCB jedoch überschritten. Im Jahr 2003 wurde durch die zeitgleiche Beprobung von Gras der Wiesenflächen von zwei DBS sowie bodennahen Graskulturen neben den in 80 cm Höhe exponierten Weidelgraskulturen untersucht, ob zum einen durch die Ausbringung der Weidelgräser in 80 cm Höhe und somit veränderte Anströmbarkeit eine vergleichbare Anreicherung der PCB und PCDD/PCDF stattfindet wie dies bei Gräsern auf dem Boden der Fall ist, und ob zum anderen die

Artenzusammensetzung des Aufwuchses zu anderen Schadstoffkonzentrationen als in bodennahen Weidelgräsern führt. Die Ergebnisse zeigten sowohl für die Indikator-PCB wie für die dioxinähnlichen PCB, dass die Konzentrationen in den in 80 cm Höhe exponierten Weidelgräsern höher sind als in den bodennahen Weidelgraskulturen. Bei den Dioxinen/Furanen zeigte sich hingegen kein klarer Trend. Die PCB- und PCDD/PCDF-Gehalte in bodennaher Graskultur und zeitgleich geschnittenem Wiesenaufwuchs waren jeweils ähnlich. Interessanterweise zeigten sich in den Aufwuchsproben beider Standorte für die beiden Schadstoffgruppen keine nennenswerten Konzentrationsunterschiede zwischen den reinen Gräsern und den übrigen Pflanzen. Trotz der begrenzten Probenzahl geben die Resultate einen deutlichen Hinweis, dass die Artenzusammensetzung der Wiesen für den Transfer Atmosphäre – Pflanze von PCB und Dioxinen/Furanen offensichtlich keine entscheidende Rolle spielt. Die i.R. der immissionsökologischen Dauerbeobachtung in den nach VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 exponierten Weidelgraskulturen gemessenen Konzentrationen von PCDD/PCDF und PCB können in erster Näherung durchaus zur Abschätzung der Gehalte diese Schadstoffe im Aufwuchs landwirtschaftlich genutzter Wiesen verwendet werden.

Im Rahmen einer Kooperation des LfU mit dem Umweltbundesamt (UBA) wurden Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf und die räumliche Verteilung der Konzentrationen von dioxinähnlichen und nicht dioxinähnlichen PCB sowie PCDD/PCDF in repräsentativen Proben von einjährigen Fichten- und Kieferntrieben (*Picea abies* bzw. *Pinus sylvestris*) durchgeführt, die aus der Umweltprobenbank des Bundes stammen. Zwei Probenserien wurden an zwei Standorten in Verdichtungsräumen in West- und Ostdeutschland (Warndt bzw. Dübener Heide Mitte) als Zeitreihen untersucht. Im Vergleich dazu wurden Proben von Fichtentrieben von sieben ländlichen Hintergrundstandorten aus den letzten Jahren analysiert, um einen Überblick über die regionale Verteilung der betreffenden Substanzgruppen zu erhalten. Die Analyseergebnisse der Proben der beiden Verdichtungsräume zeigen deutlich, dass von etwa 1985 bis 1997 die atmosphärische Belastung mit PCDD/PCDF um etwa 75 % (Warndt) bzw. ca. 40 % (Dübener Heide Mitte, zwischen 1991 und 1995) zurückgegangen ist. Von 1997 bis 2004 blieben die Konzentrationen an beiden Standorten allerdings nahezu unverändert bei etwa 1 ng WHO-TEQ/kg TS. Die Untersuchungen von Fichtentrieben der Hintergrundstandorte zwischen 2000 und 2004 lassen ebenfalls keinen zeitlichen Trend erkennen.

Bei den PCB zeigte sich sowohl für die Indikatorkongenere als auch für die dioxinähnlichen PCB von 1985 bis 1997 am Standort Warndt ein Rückgang um ca. 75 %. Nach 1997 blieben die PCB-Konzentrationen praktisch unverändert. Am Standort Dübener Heide wurde zwischen 1995 und 2002 ein Rückgang der PCB-Gehalte in Kieferntrieben um etwa 60 % festgestellt. In den untersuchten Fichtentrieben sämtlicher Standorte hatten die dioxinähnlichen PCB einen Beitrag von 21–41 % zum Gesamt-WHO-TEQ (PCDD/PCDF + PCB). In den Proben von drei Hintergrundstandorten entsprach der TEQ-Beitrag der PCB etwa dem TEQ-Wert der PCDD/PCDF. In den Kieferntrieben vom Verdichtungsraum Dübener Heide war der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ mit 15-28 % niedriger als in den Fichtentrieben der verschiedenen Standorte. Der Beitrag des PCB 126 zum PCB-TEQ betrug in allen Proben mit einer Ausnahme mehr als 80 %.

Um den weiteren Transfer der dioxinähnlichen PCB innerhalb einer wichtigen terrestrischen Nahrungskette zu quantifizieren, wurden von einem landwirtschaftlichen Betrieb an zwei verschiedenen Tagen Proben von frischem Futtergras und zeitgleich von Kuhmilch genommen, jeweils in Doppelbestimmung un-

tersucht und daraus Transferraten Gras–Kuhmilch für dioxinähnliche PCB, Indikator-PCB und PCDD/PCDF ermittelt. Während bei den PCDD/PCDF die ermittelten Carry Over Raten bei beiden Probenahmen gut übereinstimmten, zeigten sich bei den PCB Unterschiede von bis zu 40 %. Für die dioxinähnlichen PCB wurden die höchsten Carry Over Raten für das PCB 169 mit einem Mittelwert von 0.50 gefunden. Die weitere Reihenfolge betrug: #169 > #114 > #126 > #118 > #105 > #157 > #167 > #156 > #189. Die niedrigsten Carry Over Raten mit jeweils <0.1 wurden für PCB 123, PCB 77 und PCB 81 ermittelt, offensichtlich wegen dem relativ schnellen Metabolismus dieser Kongenere. PCB 126, mit dem höchsten Beitrag zum PCB-TEQ, zeigte eine mittlere Carry Over Rate von 0.40. Ausgedrückt in WHO-TEQ lag der Carry Over der dioxinähnlichen PCB im Mittel bei 0.36 und damit etwas niedriger als die Carry Over Rate der PCDD/PCDF (mittlerer Wert von 0.50). Ein Zusammenhang der Carry Over Raten mit strukturellen oder physikalisch-chemischen Eigenschaften der PCB-Kongenere ließ sich nicht erkennen. Die Werte der di-ortho-substituierten Hexachlorbiphenyle #138 und #153 lagen ähnlich wie die der mono-ortho PCB gleichen Chlorierungsgrades (#156, #157, #167). Bei den Heptachlorbiphenylen zeigte das di-ortho Kongener #180 allerdings einen höheren Carry Over als das mono-ortho-substituierte PCB 189.

Die PCDD/PCDF-Gehalte in 45 untersuchten Fischen aus bayerischen Gewässern aller Regierungsbezirke von 2002/03 lagen zwischen 0.04 und 2.7 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht (FG). Gehalte über 2.0 ng WHO-TEQ/kg FG wurden in vier von fünf untersuchten Aalproben aus dem Main sowie in den beiden Aalproben aus der Regnitz gefunden. Die PCDD/PCDF-Konzentrationen der 2003/04 untersuchten 17 Aalproben lagen mit 0.38-3.5 ng WHO-TEQ/kg FG (Median: 1.3 ng WHO-TEQ/kg FG) in einem ähnlichen Bereich wie beim Monitoring 2002/03. Zwei Aalproben (Regnitz und Main, Probenahmestellen 35 und 54) zeigten mit 3.1 bzw. 3.5 ng WHO-TEQ/kg FG eine Überschreitung des in der EU geltenden Auslösewertes von 3 ng WHO-TEQ/kg FG. Der EU-weit festgelegte Höchstgehalt für PCDD+PCDF von 4 ng WHO-TEQ/kg FG, bei dessen Überschreitung Fische nicht mehr für den menschlichen Verzehr zulässig sind, wurde in keiner Aalprobe erreicht.

Die TEQ-Gehalte der dioxinähnlichen PCB lagen 2002/03 zwischen 0.14 und 75.0 ng WHO-TEQ/kg FG und damit stets wesentlich höher als die TEQ-Werte der PCDD/PCDF. Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ (PCB + PCDD/PCDF) lag zwischen 61 und 98 % mit einem Median von 92 %. Der PCB-TEQ lag also im Mittel elfmal höher als der PCDD/PCDF-TEQ. Von allen PCB-Kongeneren hatte das PCB 126 bei sämtlichen Proben mit 45 - 94 % (Median: 68 %) mit Abstand den größten Beitrag zum PCB-TEQ, was den Verhältnissen in anderen Umweltmatrices entspricht. Wie für die PCDD/PCDF wurden auch für die dioxinähnlichen PCB die höchsten Konzentrationen in vier von fünf Aalproben aus dem Main und den beiden Aalproben aus der Regnitz mit 40.6 bis 75.0 ng WHO-TEQ/kg FG gefunden. Mit Ausnahme der beiden Proben aus der Salzach lagen auch bei den Aalen aus anderen Gewässern die PCB-TEQ-Werte im zweistelligen Bereich. Würde man hinsichtlich einer möglichen Eignung für den menschlichen Verzehr den seit 04.11.2006 geltenden EU-weiten Höchstgehalt von 12.0 ng Gesamt-WHO-TEQ/kg FG als Bewertungsgrundlage für die untersuchten Aale anwenden, so würden allein die Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB in nahezu allen untersuchten Aalen zu einer Überschreitung des Höchstwertes um bis zum Fünffachen führen. Bei 24 Aalen, die im September 2002 nach dem Hochwasser aus der Elbe bei Gorleben gefangen wurden, wurden ähnliche Gehalte der dioxinähnlichen PCB gefunden wie in den Aalen aus den bayerischen Flüssen. Dies weist darauf hin, dass für die gegenwärtige PCB-Belastung in Fischen diffuse Quellen bzw. die ubiquitäre Verteilung der PCB verantwortlich sind.

Bei den übrigen 2002/03 untersuchten Fischarten wäre bei zwei Barben aus dem Inn, je einer Barbe aus Isar, Paar und Naab, einer Brachse aus dem Lech und einem Güster aus der Regnitz der künftige Höchstgehalt von 8.0 ng Gesamt-WHO-TEQ/kg FG überschritten.

Die Gehalte der dioxinähnlichen PCB der 2003/04 untersuchten 45 Fische waren tendenziell etwas niedriger als beim Monitoring 2002/03. Die TEQ-Werte lagen zwischen 0.07 und 42.8 ng WHO-TEQ/kg FG. Bei den 17 untersuchten Aalen wurden PCB-TEQ-Werte von 4.0-42.8 ng WHO-TEQ/kg FG (Median: 23.9 ng WHO-TEQ/kg FG) gefunden. In 13 der 17 Proben wäre der für den menschlichen Verzehr seit 04.11.2006 geltende Grenzwert für den Gesamt-TEQ von 12.0 ng WHO-TEQ/kg FG überschritten. Erhöhte Gehalte dioxinähnlicher PCB bei anderen untersuchten Fischarten wurden in zwei Barben aus der Isar gemessen (7.1 und 3.1 ng WHO-TEQ/kg FG). Die 2002/03 gefundenen hohen PCB-Gehalte in je einer Barbe aus Paar und Naab konnten nicht bestätigt werden.

Aus dem Fischmonitoring des ehemaligen LfW war für die Indikator-PCB die vergleichsweise hohe PCB-Belastung des Mains zumindest flußabwärts von Bamberg bereits bekannt. Hierbei handelt es sich um eine weit verbreitete Belastung die durch einzelne Punktquellen nicht erklärt werden kann. Zeitnah wirksame Maßnahmen zur wünschenswerten Absenkung der PCB-Belastung des Mains erscheinen somit derzeit kaum möglich. Eine indirekte Ursache könnte der frühzeitige Einbau zahlreicher Staustufen im Main sein. Die durch die langsamere Fließgeschwindigkeit verstärkte Sedimentbildung führt auch zur vermehrten Adsorption hydrophober organischer Spurenstoffe wie der PCB.

Aufgrund der gefundenen Belastung mit dioxinähnlichen PCB sollte i.R. des künftigen Fischmonitorings in Bayern die Bestimmung der dioxinähnlichen PCB (und der PCDD/PCDF) bei Aalen aus Main und Regnitz und evtl. an wenigen Belastungsschwerpunkten auch bei Barben alle zwei bis drei Jahre durchgeführt werden um den mittel- und langfristigen Trend zu erfassen.

Das Josef-Vogl-Technikum des LfU führte von 2003 bis 2005 an verschiedenen Hausmüll- und Sondermüllverbrennungsanlagen in Bayern Probenahmen von Roh- und Reingas im Anfahr- und Normalbetrieb durch. Durch die Analysen der dioxinähnlichen PCB neben PCDD/PCDF und Indikator-PCB in all diesen Proben konnte ein guter Überblick über die Emissionskonzentrationen der dioxinähnlichen PCB und deren Anteil am Gesamt-TEQ im Reingas im Normalbetrieb gewonnen werden. Die Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB lagen bei 7 Hausmüllverbrennungsanlagen mit einem Median- bzw. Maximalwert von 0.6 bzw. 82 pg WHO-TEQ/Nm<sup>3</sup> durchweg auf einem niedrigen Niveau. Das non-ortho Kongener PCB 126 hatte im Mittel einen Beitrag von 90 % zum PCB-TEQ. Auf TEQ-Basis waren die Gehalte der dioxinähnlichen PCB auch im Vergleich zu den PCDD/PCDF-Konzentrationen niedrig: Der Beitrag der PCB zum Gesamt-TEQ (PCDD/PCDF + PCB) lag zwischen 1.3 und 13 % mit einem Median von 8.4 %. Ähnliche Resultate ergaben sich bei zwei Beprobungen an einer Sondermüllverbrennungsanlage. Zu Emissionen dioxinähnlicher PCB von anderen großen thermischen Anlagen gibt es nur vereinzelt Daten. Die Resultate der Müllverbrennungsanlagen können weder quantitativ noch qualitativ (z.B. Verhältnis PCB zu PCDD/PCDF) auf andere thermische Anlagen übertragen werden. Das Josef-Vogl-Technikum führt seit 01.10.2005 i.R. eines Projektes Abgasprobenahmen an verschiedenen thermischen Anlagen durch; die Analytik auf PCB und PCDD/PCDF erfolgt durch Ref. 74.

Wie die durchgeführten Untersuchungen verschiedener biotischer Umweltmatrices und Kompartimenttransferprozesse zeigen, sollte aus Gründen des vorsorgenden Umwelt- und Gesundheitsschutzes eine weitere Absenkung der Belastung von Außenluft und damit der verschiedenen Nahrungsketten und letztlich der Allgemeinbevölkerung mit dioxinähnlichen PCB, Indikator-PCB und auch chlorierten Dioxinen und Furanen angestrebt werden. Dazu müssen aber die verschiedenen Pfade bekannt sein, über die diese Schadstoffe aktuell in die Atmosphäre eingetragen werden. Der Anteil des atmosphärischen Ferntransportes an den PCB-Konzentrationen in Außenluft in Bayern bzw. Deutschland wird sich in absehbarer Zeit aufgrund grundsätzlicher Limitierungen bei mathematischen Modellen und experimentellen Methoden nicht hinreichend genau abschätzen lassen. Einfacher dürfte es sein, belastbare Daten zu den im eigenen Land vorhandenen PCB-Primär- und Sekundärquellen zu erarbeiten. In einem seit Juli 2005 laufenden Projekt versuchen mehrere Referate des LfU zu klären, ob und inwieweit Emissionen von Schredderanlagen und diffuse Emissionen von Abfalldeponiegasen relevante Quellen für (dioxinähnliche) PCB und verwandte persistente Schadstoffe sein können. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass durch die in letzter Zeit deutlich zunehmende Holzverbrennung in Haushalten aufgrund gestiegener Energiepreise die Emissionen von Dioxinen/Furanen, PAK und vermutlich auch PCB aus Hausbrand in den nächsten Jahren wieder steigen werden, was in messbar höheren Immissionskonzentrationen dieser Schadstoffe im Winterhalbjahr resultieren könnte. Ref. 74 führte von Mitte 2002 bis Ende 2006 an der DBS Augsburg kontinuierlich Probenahmen und Analysen von Außenluft auf PCB und PCDD/PCDF durch und kann somit für diesen Standort in Ergänzung zur immissionsökologischen Dauerbeobachtung (Ref. 16) auch Daten für Zeiträume liefern in denen die Exposition von Indikatorpflanzen nicht durchgeführt wird.

Die bis Mai 2004 gemessenen Konzentrationen sind im Schlussbericht des Projektes DIMM veröffentlicht [Körner et al. 2006]. Die weiteren Ergebnisse werden in einem gesonderten Bericht publiziert.

## 4 Danksagung

Frau Christa Büker, Frau Alexandra Fischer, Frau Sabine Geisthardt, Frau Andrea Kotnig, Frau Brigitte Krischke und Frau Sandra Rössler danken wir sehr herzlich für die Durchführung der Probenaufarbeitungen.

Unser ausdrücklicher Dank gilt Frau Irmgard Lachenmair für die Durchführung und Auswertung der GC/HRMS-Messungen der PCB.

Herrn Heiner Binniker (LfU-16) sei an dieser Stelle für die wertvolle und tatkräftige Unterstützung bei den Probenahmen der Graskulturen und des Wiesenaufwuchses herzlich gedankt.

Den Kolleginnen und Kollegen des Josef-Vogl-Technikums danken wir für die gute und kooperative Zusammenarbeit.

Dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz möchten wir sehr herzlich für die Finanzierung dieses Projektes danken.

## 5 Literatur

Abel J. (1987): 2,3,7,8-TCDD-Intoxikation beim Menschen. *VDI Berichte* Nr. **634**, 487-501

Ahlborg U.G. et al. (12 Autoren) (1994): Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs – Report on a WHO-ECEH and ICPS consultation, December 1993. *Chemosphere* **28**, 1049–1067

Alcock R.E., Behnisch P.A., Jones K.C., Hagenmaier H. (1998): Dioxin-like PCBs in the environment – human exposure and the significance of sources. *Chemosphere* **37**, 1457-1472

Bayer. Landesamt für Umweltschutz (2003), Immissionsökologischer Bericht 2000-2001

Behre F. (1994). Untersuchung zur Gasphasen/Partikel-Verteilung von polychlorierten Biphenylen in Innenräumen. Diplomarbeit, Universität Kassel, FB 19, Abt. Analytische Chemie

Blüthgen A., Ruoff U., Ubben E.-H. (1996): Polychlorierte Dibenzo-para-dioxine und -furane im Milchfett in der Bundesrepublik Deutschland. *Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte* **48**, 99-129

Böhme F., Welsch-Pausch K., McLachlan M.S. (1999). Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: field measurements of interspecies variability. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1805-1813

Chang Y.-S., Kang S.-B., Ikononou M.G. (1999): PCBs contributions to the total TEQ release from Korean municipal and industrial waste incinerators. *Chemosphere* **39**, 2629-2640

DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft (1988): Polychlorierte Biphenyle – Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie, VCH Weinheim

DIN EN 12766-1: Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten, Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB-Congeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektreneinfang-Detektors (ECD), November 2000

DIN EN 12766-2: Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten, Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB), Dezember 2001

Ehrlich C., Kalkoff W.D., Albrecht W. (1997): Ergebnisse des anlagenbezogenen Dioxinmessprogramms im Land Sachsen-Anhalt. *Immissionsschutz* **4**, 156-165

EU (2004): Bericht des Ländervertreeters über die Sitzung des EU-Kommissionsgremiums: Expertenkomitee – Arbeitsgruppe „Dioxine und PCBs“ am 11.06.2004 in Brüssel

European Commission (2000a). European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General, Report on tasks for scientific cooperation. Report of experts participating in task 3.2.5: Assessment of dietary intake of dioxins and related PCB by the population of EU member states. [http://europa.eu.int/comm/dgs/health\\_consumer/library/pub/pub08\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/dgs/health_consumer/library/pub/pub08_en.pdf)

European Commission (2000b). European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General, Directorate C, Scientific Committee on Food. Opinion of the SCF on the risk assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food.

[http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out78\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out78_en.pdf)

Gass H.C., Lüder K., Wilken M. (2002): PCDD/F-Emissions during cold start-up and shut-down of a municipal waste incinerator, *Organohalogen Compounds* **56**, 193-196

Hapke H.-J. (2003): Schwellenwerte für Dioxine in der Nahrungskette. In: Tagungsband zur Fachtagung *Dioxinähnliche PCB in der Umwelt*, 19-28, LfU Augsburg 13./14. Januar 2003

Heinzow B., Mohr S., Ostendorp G., Kerst M., Körner W. (2004): Dioxin-like PCB in indoor air contaminated with different PCB sources. *Organohalogen Compounds* **66**, 2441-2447

Heinzow B., Mohr S., Ostendorp G., Kerst M., Körner W. (2007): PCB and dioxin-like PCB in indoor air of public buildings contaminated with different PCB sources – deriving toxicity equivalent concentrations from standard PCB congeners. *Chemosphere* **67**, 1746-1753.

Hiester E. (2003). Immissionsbelastung durch PCB und PCDD/PCDF in Nordrhein-Westfalen (NRW). In: Tagungsband zur Fachtagung *Dioxinähnliche PCB in der Umwelt*, 11-12, LfU Augsburg 13./14. Januar 2003

Hiester E, Bruckmann P, Böhm R, Eynck P, Gerlach A, Müller W, Ristow H (1997): Pronounced Decrease of PCDD/PCDF Burden in Ambient Air, *Chemosphere* **34**, 1231-1243

Hippelein, M., Kaupp, H., Dörr, G., McLachlan, M. S., Hutzinger, O. (1996): Baseline contamination assessment for a new resource facility in Germany. Part II: Atmospheric concentrations of PCDD/F. *Chemosphere* **32**, 1605-1616

Joneck M. (2006): Vorbeugender Bodenschutz. Vortrag auf der Dienstbesprechung Chemie/Biologie/Laborleiter des Bayerischen Landesamtes für Umwelt und der Bayerischen Wasserwirtschaftsämter, Feuchtwangen, 12.7.2006.

Kerst M., Körner W. (2003): Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7000 (01.12.2000 – 28.02.2003). LfU Augsburg

Kerst M., Waller U., Peichl L., Bittl T., Reifenhäuser W., Körner W. (2003): Dioxin-like PCB in environmental samples in southern Germany. *Fres. Environ. Bull.* **12**, 511-516

Kieper H., Hemminghaus H.-J. (2005): PCB-Untersuchungen in Innenräumen: Untersuchungen zur PCB-Belastung der Luft in Innenräumen unter Einschluss der Verbindungen, für die toxisch besonders bedeutsame TEQ-Werte ermittelt worden sind. Umweltbundesamt: WaBoLu-Hefte Nr. 03/2005, ISSN 0175-4211. <http://www.umweltbundesamt.org/fpdf-1/2943.pdf>

- Kohler M., Zennegg M., Waeber R. (2002): Coplanar polychlorinated biphenyls (PCB) in indoor air. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4735-4740
- Kommission (2001): Kommission der Europäischen Gemeinschaften. Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament und den Wirtschafts- und Sozialausschuss. Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle. Brüssel, 24.10.2001
- Kommission (2006a): Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften. Verordnung (EG) Nr. 199/2006 der Kommission vom 3. Februar 2006. Amtsblatt der Europäischen Union L32/34-38 vom 04.02.2006
- Kommission (2006b): Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften. Empfehlung 2006/88/EG der Kommission vom 6. Februar 2006 zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln. Amtsblatt der Europäischen Union L42/26-28 vom 14.02.2006
- Körner W. (2005). Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Umwelt. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* **17**, 115-121
- Körner W., Schädel S., Bahner S., Kerst M., Waller U., Köhler J. (2006). Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7050. LfU Augsburg
- Kurokawa Y., Matsueda T., Nakamura M., Takada S., Fukamachi K. (1996). Characterization of Non-ortho coplanar PCBs, Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in the atmosphere. *Chemosphere* **32**, 491-500
- Luthardt P., Mayer J., Fuchs J. (2002): Total TEQ emission (PCDD/F and PCB) from industrial sources. *Chemosphere* **46**, 1303–1308
- Malisch R. (1996): Dioxin-like PCB in food and breast milk samples, *Organohalogen Compounds* **28**, 271-276
- Malisch R. (2000): Increase of the PCDDs/PCDFs-contamination of milk, butter, and meat samples by use of contaminated citrus pulp. *Chemosphere* **40**, 1041-1053
- Mayer R. (2002): PCDD/PCDF levels in freshwater fish from southern Germany. *Organohalogen Compounds* **57**, 181-184
- McLachlan M.S. (1992): Dissertation, Universität Bayreuth. Zitiert in: McLachlan M.S. (1997): A simple model to predict accumulation of PCDDs/Fs in an agricultural food chain. *Chemosphere* **34**, 1263-1276
- NATO/CCMS (1988): North Atlantic Treaty Organization/Committee on the Challenges of Modern Society: Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds. International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds. Report Number 176, August 1988.

- Olling M., Derks H.J.G.M., Berende P.L.M., Liem A.K.D., de Jong A.P.J.M. (1991): Toxicokinetics of eight <sup>13</sup>C-labelled polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans in lactating cows. *Chemosphere* **23**, 1377-1385
- PCB-Richtlinie (1995): ARGE BAU Mitteilungen des Deutschen Instituts für Bautechnik, Berlin 2/1995
- Rappolder M., Schröter-Kermani C., Schädel S., Waller U., Körner W. (2007): Temporal trends and spatial distribution of PCDD, PCDF, and PCB in pine and spruce shoots. *Chemosphere, Special Issue DIOXIN2004*, im Druck
- Safe S.H. (1994): Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. *Crit. Rev. Toxicol.* **24**,. 87-149
- Schuler F., Schmid P., Schlatter C. (1997): Transfer of airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans into dairy milk. *J. Agricul. Food Chem.* **45**, 4162-4167
- Slob W., Olling M., Derks H. J. G. M., de Jong A. P. J. M. (1995): Congener-specific bioavailability of PCDDs/PCDFs and coplanar PCBs in cows: laboratory and field measurements. *Chemosphere* **31**, 3827-3838
- Solbach (2003). Anlage 2 zum Ergebnisprotokoll der 15. Sitzung der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE, Bonn, 25.6.2003
- StMLU (1993): Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. Dioxine und Furane
- Thomas G. O., Sweetman A. J., Lohman R., Jones K. C. (1998): Derivation and field testing of air-milk and feed-milk transfer factors for PCBs. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3522-2538
- Umweltbundesamt (2001): Daten zur Umwelt 2000. Umweltbundesamt (Hrsg.). Erich Schmidt Verlag, Berlin, ISBN 3-503-05973-3
- Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld ATC, Brunström B, Cook P, Feeley M et al. (1998): Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health. Persp.* **106**, 775-792
- VDI (2003): VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2. Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) – Verfahren der standardisierten Graskultur
- VDI (2000): VDI-Richtlinie 3957 Blatt 3. Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) – Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl (Immissionsbelastung)
- VDI (2004): VDI-Richtlinie 2310 Blatt 46 (Entwurf). Maximale Immissions-Werte für Dioxine zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a