



Fachtagung am 13./14. Januar 2003

Dioxinähnliche PCB in der Umwelt

Quellen, Verbleib, Exposition und gesundheitliche Bewertung

Augsburg, 2002 – ISBN 3-936385-28-9

Herausgeber: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160, 86179 Augsburg
Tel.: (0821) 90 71 – 0
Fax: (0821) 90 71 – 55 56
eMail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: <http://www.bayern.de/lfu>

Zitiervorschlag:

Bayer. Landesamt für Umweltschutz (Veranst.):

Dioxinähnliche PCB in der Umwelt – Quellen, Verbleib, Exposition und gesundheitliche Bewertung (Augsburg 13./14.01.2003), Augsburg, 2003

Das Bayerische Landesamt für Umweltschutz (LfU) gehört zum Geschäftsbereich des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU).

© Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg, 2002

Gedruckt auf Recyclingpapier

Inhaltsverzeichnis

Dioxine, PCB und dioxinähnliche PCB – alter Wein in neuen Schläuchen?	3
Dr. Wolfgang Körner, LfU	
Regulierung der PCB in Deutschland im Kontext der EU	7
Dr. Wolfgang Mathar, Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin	
Schwellenwerte für Dioxine in der Nahrungskette	10
Prof. Dr. Hans-Jürgen Hapke, Tierärztliche Hochschule, Hannover	
Entwarnung durch die Neubewertung der Dioxine und dioxinähnlichen PCB?	12
Dr. Günther Neumeier, Umweltbundesamt, Berlin	
PCB in der Umwelt und ihre Analytik – Rückblick und Gegenwart	14
Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter, Lehrstuhl Analytische Chemie und Umweltchemie, Universität Ulm	
Immissionsbelastung durch PCB und PCDD/PCDF in Nordrhein-Westfalen (NRW)	18
Dr. Ernst Hiester, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen	
PCB und PCDD/PCDF in Pflanzen und anderen Umweltmatrices in Bayern	28
Dr. Melanie Kerst, Dr. Werner Reifenhäuser, Ulrich Waller, Dr. Thomas Bittl, Dr. Ludwig Peichl, Simone Bahner, Dr. Wolfgang Körner, LfU	
Belastung von Lebens- und Futtermitteln und des Menschen mit dioxinähnlichen PCB	30
Dr. Rainer Malisch, Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg	
Toxikologie der dioxinähnlich und nicht-dioxinähnlich wirkenden PCBs	35
Prof. Dr. Dr. Dieter Schrenk, Lebensmittelchemie und Umwelttoxikologie, Universität Kaiserslautern	
Vor- und nachgeburtliche Belastung mit PCB und Auswirkung auf die kindliche Entwicklung	37
Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Winneke, Medizinisches Institut für Umwelthygiene an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf	
Bewertung von Innenraumluftbelastungen durch polychlorierte Biphenyle	39
Prof. Dr. Michael Schwenk, Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg	
Dioxinähnliche PCB in belasteter Innenraumluft	41
Dr. Wolfgang Körner, Dr. Melanie Kerst, LfU	

Innere PCB-Belastung von Schülern und Lehrern in einer PCB-kontaminierten Schule in Bayern	42
Dr. Th. Schettgen, Dr. G. Kerscher*, Prof. Dr. H. Drexler, Prof. Dr. rer. nat. J. Angerer, Institut und Poliklinik für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin der Universität Erlangen-Nürnberg, *Bayerisches Staatsministerium für Gesundheit, Ernährung und Verbraucherschutz	
Globales Verbot der PCB und anderer persistenter organischer Schadstoffe	44
Dr. Heide Lore Fiedler, UNEP Chemicals, Schweiz	
Datenbank DIOXINE des Bundes und der Länder	47
Marianne Rappolder, Umweltbundesamt	
Referenten	49

Dioxine, PCB und dioxinähnliche PCB – alter Wein in neuen Schläuchen?

Dr. Wolfgang Körner, LfU

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 mehr als eine Million Tonnen PCB produziert; ein großer Teil davon ist in die Umwelt gelangt. Von den 209 möglichen PCB-Einzelverbindungen (Kongenere) sind in den technischen PCB-Gemischen verschiedenen Chlorierungsgrades jeweils etwa 100 Kongenere enthalten, in der Umwelt sind bisher 132 Kongenere nachgewiesen worden (allgemeine Strukturformel s. Abb. 1).

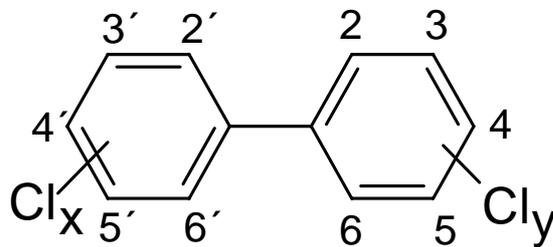


Abb. 1: Allgemeine Strukturformel der polychlorierten Biphenyle (PCB)

Aufgrund der hohen Stabilität unter Umweltbedingungen und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften werden PCB durch atmosphärischen Ferntransport global verbreitet. Wegen der guten Fettlöslichkeit (Lipophilie) besitzen zahlreiche PCB-Kongenere eine ausgeprägte Fähigkeit zur Bioakkumulation, sodass sich in Lebewesen welche die letzten Glieder von Nahrungsketten bilden, dazu gehört insbesondere der Mensch, erhebliche Konzentrationen dieser Schadstoffe anreichern können.

In Deutschland wurde in den alten Bundesländern die Verwendung von PCB in offenen Systemen 1978 untersagt, 1983 wurde per Rechtsverordnung die PCB-Produktion verboten. Seit dem 1.1.1989 dürfen nach der PCB-Verbotsverordnung Produkte und Geräte, die mehr als 50 mg Gesamt-PCB (nach DIN 51527) pro kg enthalten, weder hergestellt, verwendet, importiert noch exportiert werden. Während in Deutschland im vergangenen Jahrzehnt ein Rückgang der PCB-Konzentrationen in terrestrischen Umweltmatrices messbar war, scheint dies für den marinen Bereich nicht der Fall zu sein. So zeigten die PCB-Gehalte in den Eiern von Silbermöwen von der deutschen Nordseeküste von 1990 bis 1998 keinen erkennbaren Trend (Umweltbundesamt 2001).

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 zur näherungsweise Ermittlung der PCB-Gesamtgehalte (Multiplikation mit dem Faktor 5) in Umwelt- und Lebensmittelproben nach den bislang geltenden Vorschriften in Deutschland ausschließlich zu bestimmen sind (Tab. 1).

Tab. 1: Nach DIN 51527 und Schadstoff-Höchstmengenverordnung zu bestimmende Leit- oder 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

Sind an den ortho-Kohlenstoffatomen keine Chlorsubstituenten vorhanden so sind die beiden Phenylringe um die C-C-Einfachbindung frei drehbar und die Einnahme einer planaren Molekülgeometrie ist leicht möglich. Auch bei mono-ortho-substituierten PCB ist die Energiebarriere für eine planare Konformation noch relativ niedrig. Solche nicht- und mono-ortho-substituierten PCB zeigen vergleichbare biologische und toxische Wirkungen wie die planar gebauten polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF), die aus 75 bzw. 135 Einzelverbindungen bestehen (Abb. 2). Ähnlich wie für die als besonders toxisch geltenden 17 2,3,7,8-substituierten PCDD- und PCDF-Kongenere (Tab. 2) wurden von einer Expertengruppe der WHO für vier nicht-ortho- und acht mono-ortho-substituierte PCB-Kongenere Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) festgelegt (Van den Bergh et al. 1998), welche die dioxinähnliche Wirksamkeit (Potenz) relativ zum 2,3,7,8-TCDD gewichten (Tab. 3).

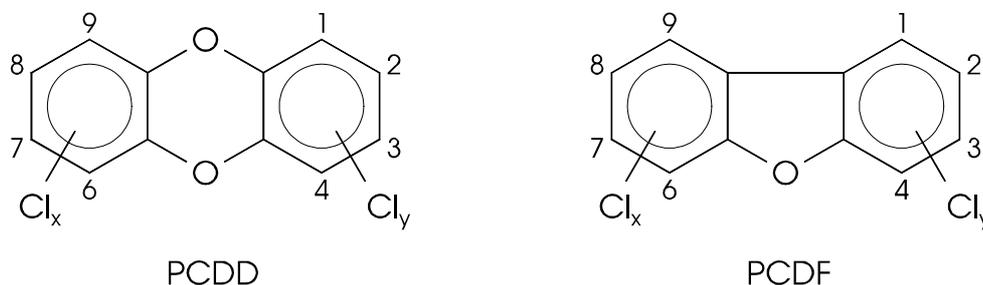


Abb. 2: Allgemeine Strukturformeln der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und polychlorierten Dibenzofurane (PCDF)

Tab. 2: Internationale Toxizitätsäquivalenzfaktoren (I-TEF) für PCDD und PCDF nach NATO/CCMS (1988). Die von der WHO vorgeschlagenen Änderungen (Van den Bergh et al. 1998) sind fett gedruckt

PCDD-Kongener	TEF	PCDF-Kongener	TEF
2,3,7,8-TetraCDD	1	2,3,7,8-TetraCDF	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5 / 1	1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05
		2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1
		2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01
OctaCDD	0,001 / 0,0001	OctaCDF	0,001 / 0,001

Tab. 3: Derzeit geltende Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) für dioxinähnlich wirkende PCB-Kongenere nach WHO (Van den Bergh et al. 1998)

Nicht-ortho-substituierte PCB		WHO-TEF
PCB 81	3,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl	0,0001
PCB 77	3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	0,0001
PCB 126	3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0,1
PCB 169	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	0,01
Mono-ortho-substituierte PCB		WHO-TEF
PCB 105	2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl	0,0001
PCB 114	2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0,0005
PCB 118	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0,0001
PCB 123	2',3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	0,0001
PCB 156	2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl	0,0005
PCB 157	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	0,0005
PCB 167	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	0,00001
PCB 189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	0,0001

Erste Untersuchungen von tierischen Lebensmitteln in Deutschland und anderen Ländern zeigten, dass der Beitrag dieser dioxinähnlich wirkenden PCB zum Gesamt-Toxizitätsäquivalent (TEQ) erheblich ist und oft gleich hoch oder, insbesondere bei Fischen, höher liegt als der TEQ der PCDD/PCDF (Übersicht s. Alcock *et al.* 1998). Trotz der deutlichen Abnahme der Belastung der Umwelt und der Nahrungsmittel mit PCDD/PCDF in den letzten 15 Jahren in vielen europäischen Ländern, insbesondere in Deutschland um mehr als 50% (Malisch 1998), liegt bei Berücksichtigung der dioxinähnlichen PCB aufgrund neuerer Untersuchungen die durchschnittliche ernährungsbedingte Aufnahme an Gesamt-TEQ in der EU im Bereich von 1,2 – 3 pg TEQ/kg KG pro Tag (Kommission 2001). Von der WHO wurde 1998 für die duldbare tägliche Aufnahme an Gesamt-TEQ (tolerable daily intake, TDI) ein Bereich von 1 – 4 pg TEQ/kg KG festgelegt. Von den deutschen Bundesbehörden wird der untere Wert von 1 pg WHO-TEQ/kg KG pro Tag vorgeschlagen. Dies bedeutet, dass ein beträchtlicher Teil der deutschen wie der europäischen Bevölkerung gegenwärtig die duldbare tägliche Aufnahme an dioxinähnlichen Substanzen noch überschreitet.

Aufgrund der in Deutschland bereits umgesetzten weitreichenden und wirksamen Maßnahmen zur Verringerung der Emissionen von PCDD/PCDF in die Umwelt ist es fraglich ob künftig noch nennenswerte Erfolge bei der Verringerung der Belastung von Futter- und Nahrungsmitteln mit PCDD und PCDF und damit eine Reduzierung der Dioxinbelastung der Bevölkerung erreicht werden können.

Wegen des bereits seit 1989 geltenden PCB-Verbotes ist es ebenso fraglich, ob es darüber hinaus wirksame Möglichkeiten gibt die Belastung der Menschen mit PCB und damit auch mit dioxinähnlichen PCB zu verringern. Für die Beantwortung dieser zentralen Frage fehlt aber bislang zu wichtigen Teilfragen eine ausreichende Datengrundlage:

- Gibt es neben der bereits erfolgten Freisetzung von PCB aus technischen Gemischen weitere relevante Primär- und Sekundärquellen?
- Wie hoch sind die PCB-Emissionen aus diversen thermischen Prozessen?
- Welcher Anteil der aktuellen PCB-Umweltbelastung in Deutschland ist auf atmosphärischen Ferntransport zurückzuführen?
- Ist der Beitrag der einzelnen dioxinähnlichen PCB-Kongenere zum PCB-TEQ in den verschiedenen Umweltmedien gleich oder gibt es wesentliche Unterschiede?

- Wie hoch ist der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ in Grünpflanzen? oder: An welchen Stellen der (terrestrischen) Nahrungsketten finden die wesentlichen Anreicherungen der dioxinähnlichen PCB statt?

Das Statuskolloquium versucht, zu diesen und anderen Fragen den aktuellen Kenntnisstand für den deutschsprachigen Raum im internationalen Kontext zusammenzufassen, weiteren Forschungsbedarf zu identifizieren sowie Möglichkeiten aufzuzeigen wie die Belastung der Bevölkerung mit PCB künftig weiter verringert werden könnte.

Darüber hinaus existiert seit der Festlegung von Toxizitätsäquivalenzfaktoren für dioxinähnlich wirkende PCB-Kongenere ein völlig neues Konzept für die toxikologische Bewertung der PCB. Gleichzeitig erfolgt derzeit auf internationaler Ebene eine toxikologische Neubewertung der nicht dioxinähnlichen PCB. Der gegenwärtige Wissensstand zur Toxikologie der PCB sowie die möglichen Konsequenzen für die derzeit geltenden Richt- und Grenzwerte werden im Kolloquium dargestellt und diskutiert. Dabei wird auch auf die Bewertung der inhalativen Exposition durch den Aufenthalt in PCB-belasteten Gebäuden ausführlich eingegangen.

PCB und PCDD/PCDF und andere persistente organische Schadstoffe werden durch atmosphärischen Ferntransport global verbreitet. Deshalb ist jede nationale Diskussion über eine Verringerung der Belastung von Umwelt und Mensch letztlich nur im globalen Kontext vollständig und sinnvoll. Dieser globale Bezugsrahmen soll in dieser Veranstaltung angemessen berücksichtigt werden.

Literatur

Alcock RE, Behnisch PA, Jones KC, Hagenmaier H (1998). Dioxin-like PCBs in the environment – human exposure and the significance of sources. *Chemosphere* **37**, 1457–1472.

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.

Malisch R (1998). Update of PCDD/PCDF-intake from food in Germany. *Chemosphere* **37**, 1687–1698.

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.

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 et al. (1998). Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Persp.* **106**, 775–792.

Regulierung der PCB in Deutschland im Kontext der EU

Dr. Wolfgang Mathar, Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin

Mit der Verordnung EG 466/2001, zuletzt geändert durch Verordnung EG 563/2002 und geändert durch Verordnung 2375/2001 sind seit dem 1.7.02 in der EU für Lebensmittel Höchstgehalte für Dioxine (PCDD/F) als Dioxinäquivalente mit den Äquivalentfaktoren der WHO (WHO-PCDD/F-TEQ) festgelegt worden. Die Höchstgehalte sollen bis Ende 2004 überprüft werden und dann auch die dioxinähnlichen PCB einschließen, die neben den PCDD/F Bestandteil der WHO-TEQ (= WHO-PCDD/F-TEQ + WHO-PCB-TEQ) sind.

Neben den Höchstgehalten für WHO-PCDD/F-TEQ sind in der Empfehlung der Kommission vom 4.3.2002 Auslösewerte festgelegt, die 25 – 33 % unterhalb der entsprechenden Höchstwerte liegen. Während Lebensmittel mit WHO-PCDD/F-TEQ-Gehalten über den Höchstgehalten nicht in den Verkehr gebracht werden dürfen, wird beim Überschreiten der Auslösewerte empfohlen, Untersuchungen zur Ermittlung der Kontaminationsquellen einzuleiten und Maßnahmen zur Beschränkung oder Beseitigung der Kontaminationsquellen zu treffen. Die Auslösewerte sollen spätestens Ende 2004 überprüft werden und dann auch die dioxinähnlichen PCB einschließen. In dieser Zeit sollten darüber hinaus Zielwerte festgelegt werden, die so berechnet sind, dass der vom SCF festgelegte TWI von 14 pg WHO-TEQ/kg KG und Woche nicht überschritten wird.

Die für Lebensmittel festgelegten Höchstgehalte an WHO-PCDD/F-TEQ schneiden nur unzumutbare Spitzenbelastungen ab. Sie sind damit insgesamt als recht hoch anzusehen und nur in Verbindung mit Auslöse- und Zielwerten zu begrüßen. Denn derzeit liegt die tolerierbare tägliche Aufnahme an WHO-TEQ für große Teile der Bevölkerung oberhalb des vom SCF festgelegten TWI. Dies gilt erst recht für den TDI von 1 – 4 pg WHO-TEQ der WHO, wenn man – wie das BfR – den unteren Wert des Bereichs als anzustrebendes Ziel ansieht.

Da die Regelungen der EU sich zukünftig auf die beide Substanzklassen umfassenden WHO-TEQ erstrecken sollen und es bisher sehr wenig Proben gibt, die entsprechend untersucht wurden, wird seitens der EU ein Monitoring durchgeführt, in dessen Rahmen in einem ersten Schritt in über 1.600 Lebensmittelproben WHO-TEQ von den 15 Mitgliedsstaaten und den EFTA-Staaten Island und Norwegen zu bestimmen sind. Für Deutschland bedeutet die Teilnahme, dass zunächst 159 in 18 Lebensmittelgruppen unterteilte Lebensmittel zu analysieren sind.

Zwischen 1998 und 2002 sind bisher in Deutschland von zwei Laboratorien der amtlichen Lebensmittelüberwachung und von einer Bundesforschungsanstalt ca. 100 Lebensmittelproben vollständig auf beide Stoffgruppen untersucht worden. Diese nicht allzu hohe Probenzahl zeigt, dass die Analytik der WHO-TEQ, die die Bestimmung der PCDD/F und dioxinähnlichen PCB umfasst, besonders aufwändig und damit schwierig ist. Die EU hat sich dieses Problems angenommen und in der Richtlinie 2002/69/EG der Kommission vom 26.7.2002 an die Analytik hohe Anforderungen gestellt.

Insgesamt wird seitens der EU zur Minimierung der WHO-TEQ-Belastung eine flexible und vorausschauende Vorgehensweise angewandt und weiterentwickelt. Neben den für Lebensmittel festgelegten, empfohlenen oder geplanten Höchstgehalten, Auslöse- und Zielwerten ist eine entspre-

chende Vorgehensweise bei den Futtermitteln vorgesehen, die als Ursache für die Belastung der Lebensmittel anzusehen sind. Ebenso wichtig sind Maßnahmen zur Ermittlung von Kontaminationsquellen sowie deren Eindämmung und Beseitigung.

Im Gegensatz zu Höchstgehaltsregelungen für Dioxine gibt es schon lange Höchstmengenregelungen für PCB. In Deutschland ist die Schadstoff-Höchstmengenverordnung (SHmV) seit 1988 in Kraft. In ihr sind für sechs PCB-Kongeneren Höchstgehalte in tierischen Lebensmitteln festgelegt. Die Auswahl der Kongeneren erfolgte unter analytischen Gesichtspunkten: Die Kongeneren sollten möglichst ungestört durch andere mit HRGC-ECD bestimmbar sein. Dazu waren die relevanten Chlorierungsgrade zu berücksichtigen und eher persistente Kongeneren auszuwählen. Toxikologische Aspekte konnten nicht berücksichtigt werden. Die sechs ausgewählten PCB repräsentieren den Gehalt an Gesamt-PCB in den Proben, wenn man voraussetzen kann, dass das Kongenerenmuster in den Lebensmittel-Proben konstant ist, was weitgehend der Fall ist. Damit ist allerdings ein Bezug zur Toxikologie gegeben, denn der TDI für Gesamt-PCB war auf 1 µg PCB/kg KG und Tag festgelegt worden.

Die sechs für die SHmV ausgewählten PCB-Kongeneren sind sog. nicht-dioxinähnliche PCB, die einen Anteil von ca. 90 % an Gesamt-PCB haben. Da zudem einige der dioxinähnlichen PCB auch nicht-dioxinähnliche Eigenschaften haben und damit in die Summe der nicht-dioxinähnlichen PCB eingehen, kann man Gesamt-PCB und die Summe der nicht-dioxinähnlichen PCB als überschlägig fast gleich ansehen.

Bei den PCB werden inzwischen unterschiedliche toxikologische Bewertungen durchgeführt. Für die dioxinähnlichen PCB führt diese zusammen mit den PCDD/F z. B. zu einem TDI der WHO bzw. TWI des SCF. Der letztere ist in den nächsten Jahren bei der EU Bezugspunkt für Höchstgehalte, Auslöse- und Zielwerte. Für nicht-dioxinähnliche PCB ist die toxikologische Bewertung, an der sich auch die EU beteiligt, noch nicht abgeschlossen. Es kann derzeit nicht ausgeschlossen werden, dass nicht-dioxinähnliche PCB als toxikologisch bedenklicher anzusehen sind als dioxinähnliche PCB. Da beide Arten von PCB in einem bestimmten (Mengen-)Verhältnis zueinander stehen, ist es daher z. Z. nicht abschätzbar bzw. voraussehbar, ob aus dem TDI der WHO (oder TWI des SCF) abgeleitete Höchstgehalte für dioxinähnliche oder noch abzuleitende Höchstgehalte für nicht-dioxinähnliche PCB zuerst wirksam werden. Ob man sich deshalb zukünftig in praxi für Regelungen basierend auf einer PCB-Gruppe beschränken kann, ist damit derzeit noch nicht zu beantworten.

Die Umsetzung des TDI der WHO für TEQ in Höchstgehalte ist insofern problematisch, als die Analytik der dioxinähnlichen PCB zusammen mit PCDD/F schwierig und teuer ist. Dies ist gleichbedeutend mit einer geringen Probenzahl und eingeschränktem Verbraucherschutz. Um einen höheren Probendurchsatz in den Laboren zu gewährleisten, sollte vor dem Hintergrund, dass 2 – 3 dioxinähnliche PCB-Kongeneren (126, 118, 156) den wesentlichen Beitrag an den WHO-PCB-TEQ leisten, überdacht werden, ob auf die Bestimmung der restlichen 9 – 10 dioxinähnlichen PCB-Kongeneren teilweise verzichtet werden kann. Weiterhin ist zu bedenken, dass Höchstgehalte auf Basis der WHO-TEQ zwei unterschiedliche Substanzklassen (PCDD/F und dioxinähnliche PCB) zusammen – also nicht getrennt – erfassen und damit regulativ schwer umsetzbar sind.

Für die leicht bestimmbaren Kongeneren der SHmV werden seit langem jährlich Tausende von Proben untersucht. Der große Vorteil der SHmV besteht in der vergleichsweise leichten und preiswerten Durchführbarkeit, denn die sechs zu bestimmenden Indikator-Kongeneren sind unter analytischen Aspekten ausgewählt worden. Zur SHmV fehlt jedoch derzeit der Bezug zur Toxikologie, denn durch Einführung des TDI für WHO-TEQ ist inzwischen einem TDI für Gesamt-PCB die Grundlage entzogen worden bzw. die Bewertung der nicht-dioxinähnlichen PCB steht noch aus.

Ein weiterer Nachteil der SHmV liegt derzeit in den insgesamt unter heutigen Maßstäben als zu hoch anzusehenden Höchstgehalten. Dies zeigt sich beispielsweise darin, dass zukünftige Regelungen für WHO-TEQ Untersuchungen im Rahmen der SHmV in der derzeit gültigen Form überflüssig werden, da aufgrund des relativ konstanten Verhältnisses zwischen WHO-TEQ und Indikator-Kongeneren die Höchstgehalte an WHO-TEQ weit vor den Höchstgehalten an den Indikator-Kongeneren der SHmV überschritten werden.

Insgesamt bleibt festzustellen, dass die Konzepte für Höchstgehaltsregelungen für PCB noch umfassend diskutiert werden müssen. Eine wesentliche Voraussetzung dazu ist die noch ausstehende toxikologische Bewertung für nicht-dioxinähnliche PCB.

Schwellenwerte für Dioxine in der Nahrungskette

Prof. Dr. Hans-Jürgen Hapke, Tierärztliche Hochschule, Hannover

Zahlreiche chemisch persistente und lipophile Umweltkontaminanten sammeln sich in Abhängigkeit von Dosis und Zeit in einzelnen Gliedern der Nahrungskette an. Obwohl in den ersten Gliedern Luft, Wasser und Boden geringste Mengen vorkommen, werden in höheren Gliedern der Kette, wie den Pflanzen, die den Menschen oder Nutztieren als Nahrung dienen, höhere Konzentrationen gefunden. Zwischen Luft, Wasser, Boden und den exponierten Pflanzen besteht hinsichtlich der Konzentrationen ein numerischer Zusammenhang, der im Einzelfall nur schwer zu ermitteln ist. Zahlreiche Faktoren sind an den Übergängen von einem Glied der Nahrungskette in das nächst höhere beteiligt.

Ebenso sind Beziehungen zwischen den Mengen an unerwünschten Stoffen in der pflanzlichen oder von Tieren stammenden Nahrung und dem Menschen anzunehmen. Hier spielt auch der zeitliche Ablauf des Geschehens eine Rolle: ältere Konsumenten weisen in ihrem Fettgewebe oder Blutfett größere Mengen an persistenten lipophilen Stoffen auf als junge Menschen.

Das gleiche gilt für Nutztiere, von denen Lebensmittel für den menschlichen Verzehr gewonnen werden: je älter ein Schlachttier ist, desto höher steigt die Konzentration.

Die Arbeitsgruppe „Wirkungen von Luftverunreinigungen auf landwirtschaftliche Nutztiere“ der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN berücksichtigt bei der Festsetzung von MI (maximale Immissions)–Werten von Elementen oder Verbindungen im Tierfutter die dosisabhängige Wirkungsschwelle für die Beeinflussung der Gesundheit und der spezifischen Leistungsfähigkeit der Nutztiere (Fleisch- und Fettansatz, Fruchtbarkeit, Milch- und Eilegeleistung). Darüber hinaus sind auch Beeinträchtigungen der Qualität der Lebensmittel durch die Ablagerung unerwünschter Stoffe in verschiedenen Geweben, vorwiegend Leber, Niere oder Fettgewebe, Beurteilungskriterien.

Dabei sind die für den Menschen zumutbaren maximalen Gehalte an unvermeidbaren Kontaminanten in Lebensmitteln tierischer Herkunft und die Vorgänge des Übergangs dieser Stoffe aus der den Tieren zur Verfügung stehenden Vegetation von Bedeutung (Lebensmittel liefernde Tiere sind Pflanzenfresser).

Die vom Menschen mit von Tieren stammenden Lebensmitteln verzehrten Mengen an Umweltkontaminanten hängen somit zum allergrößten Teil von den den Tieren zur Verfügung stehenden Mengen im Tierfutter ab. Die Relation der Konzentrationen in tierischen Geweben und derjenigen im Futter ist für einzelne Substanzen, wie für Schwermetalle Blei und Cadmium, vergleichsweise einfach im Experiment zu ermitteln. Im Falle von zusammengesetzten Substanzgruppen wie die Summe der PCB oder der Dioxine und dioxinähnlichen PCB sind diese Beziehungen aber praktisch nicht sicher zu ermitteln. Wegen der sehr unterschiedlichen toxikokinetischen Eigenschaften der einzelnen Kongenere werden ganz verschiedene Transferraten festgestellt.

Es müssten hierfür die Carry-over-Vorgänge oder Transfer-Mechanismen jeder einzelnen Komponente des Gemisches und ihrer Summe bekannt sein.

Die KRdL im VDI und DIN hat sich trotz dieser Unzulänglichkeiten der Aufgabe unterzogen, für die Summe der wichtigsten Dioxine (zunächst ohne dioxinähnliche PCB) Transferfaktoren von Futter (Weidegras) •/• tierisches Fett (Milchfett) abzuschätzen. Daraus kann dann ermittelt werden, **welche Σ -Dioxin-Konzentration im Tierfutter nicht überschritten werden soll, damit eine bestimmte Menge im tierischen Fettgewebe (bzw. Milchfett) eingehalten wird, um so zu gewährleisten, dass eine tägliche Aufnahmemenge von 1 pg/kg Körpergewicht Σ -Dioxine für den Konsumenten nicht überschritten wird.** Der Hauptpfad der Dioxin-Belastung ist die von Tieren stammende Nahrung und hier wieder das Milchfett.

Mengenmäßig überwiegen im Weidegras und dann auch im Rinderfett die Kongenere D48 (2,3,7,8-TCDD), D54 (1,2,3,7,8-PeCDD) und F114 (2,3,4,7,8-PeCDF). Andere Kongenere machen 10 bis 30 % der Belastung aus. Als Transferfaktoren wurden in diesem Modell (SCAN) für die drei genannten Kongenere mit gewisser Streuung 0,28 bis 0,35 erkannt. Daraus lässt sich nun eine für das Futter (einer Milchkuh) abschätzbare Konzentration ableiten, bei deren Einhaltung das Milchfett und schließlich die Nahrung des Menschen unterhalb einer gesundheitlich tolerierbaren Belastungsschwelle bleiben.

Ausgehend von einer tolerierbaren Tagesdosis von 70 pg/Mensch, der Annahme, dass die Hälfte davon (35 pg) mit 50 g Milchfett/Tag (=35 pg/50 g = 0,7 ng/kg) aufgenommen und dieser Menge in 1 kg Milchfett/Tag vorkommt, und bei weiterer Annahmen eines Carry over von 35 % ergibt sich schließlich die tolerierbare Tagesmenge von 2 ng/Milchkuh, die dann in 17,5 kg Trockenmasse/Tag vorhanden sein darf. Daraus leitet sich rechnerisch eine tolerierbare Konzentration von 0,1 ng/kg Milchkuhfuttertrockenmasse ab.

Dieses (Rechen-)Modell wird (noch) weiter diskutiert. Seine Schwächen sind unverkennbar:

1. Die für den Menschen tolerierbare maximale Tagesmenge an Σ -Dioxinen ist als Vorsorgewert eine Schätzung;
2. das Modell reduziert die Dioxin-Belastung auf ein bestimmtes Lebensmittel mit allerdings hohem Anteil an der gesamten Exposition;
3. die individuell unterschiedlichen Verzehrsmengen werden auf Mittelwerte vergrößert, ebenso Körpergewicht, Milchfettverzehr, Tierfutteraufnahme und Milchleistung der Kuh;
4. die Milchfettausscheidung der Kühe ist in Abhängigkeit vom Laktationszustand variabel;
5. es werden nur bestimmte Kongenere ausgewählt, mit allerdings großem Einfluss auf den Gesamt-Transfer der wichtigsten Dioxine von Weidegras auf Milchfett;
6. die Transferfaktoren dieser Substanzen sind uneinheitlich ermittelt worden;
7. die Schwächen des Modells werden aber ausgeglichen durch den sehr niedrigen Vorsorgewert von 1 pg/kgxTag, der wohl weit unterhalb einer Wirkungsschwelle liegen dürfte.

Im Falle einer künftigen breiteren Datenlage und im Zuge zunehmender Kenntnisse müssen die Ableitungen überprüft und ggf. korrigiert werden. Das Modell lässt aber die Abschätzung einer humantoxikologischen und wirkungsbezogenen, nach wissenschaftlichen Kriterien abgeleiteten maximalen Immissionsdosis (MID) für Tierfutter zu.

Entwarnung durch die Neubewertung der Dioxine und dioxinähnlichen PCB?

Dr. Günther Neumeier, Umweltbundesamt, Berlin

Die Geschichte der gesundheitlichen Bewertung und Festsetzung von tolerierbaren oder zu akzeptierenden Grenzwerten/ Belastungen für die tägliche Aufnahme von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen umspannt nun schon einen Zeitraum von etwa 20 Jahren. Trotz unterschiedlicher toxikologischer Endpunkte die zur Bewertung herangezogen wurden lagen/liegen alle vorgeschlagenen Grenzwerte im Bereich von 1 bis 10 pg TEQ/ kg KGW/d. Schon 1985 haben das Umweltbundesamt und das damalige Bundesgesundheitsamt einen Grenzwertbereich von 1 – 10 pg TEQ /kg KGW/d vorgeschlagen, wobei der 10 pg – Wert als ‚Gefahrenwert‘ und der 1 pg-Wert als ‚Vorsorgewert‘ angesehen wurden.

1996 wurde erstmals ein Grenzwert (1 pg TEQ) – unter Einbeziehung der dioxinähnlichen PCB – vom niederländischen Gesundheitsrat vorgeschlagen. Mit der Neubewertung der Dioxine unter Einbeziehung der dioxinähnlichen PCB durch die WHO 1998 wurde ein TDI –Wert von 1 – 4 pg WHO-TEQ/kg KGW/d vorgeschlagen und damit zugleich die integrale Bewertung von Dioxinen und dioxinähnlichen Substanzen auf internationaler Ebene fortgeführt (WHO, 2000).

Im November 2000 hat dann das „Scientific Committee on Food“ (SCF) auf Anfrage der EU-Kommission eine ‚Meinung‘ zum Risk – Assessment von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB veröffentlicht, in der ein t-TWI (temporary tolerable weekly intake) von 7 pg WHO-TEQ/kg KGW/d vorgeschlagen wurde (SCF, 2000). Das Umweltbundesamt hat die Vorschläge der WHO und des SCF begrüßt, wenngleich die verwendeten ‚Sicherheitsfaktoren‘ für die Übertragung der tierexperimentellen Befunde auf den Menschen als zu klein angesehen wurden. Der untere Wert von 1 pg WHO-TEQ wurde vom UBA als Basis für die Ableitung von Grenzwerten und Maßnahmen zur Risikominderung vorgeschlagen. Zugleich wies das UBA – wie auch die WHO und das SCF – auf die Notwendigkeit einer weiteren Reduzierung der Dioxinbelastung im Hinblick auf die aktuelle prä-, peri- und postnatale kindliche Belastung hin.

Durch die neuerliche Bewertung der Dioxine und dioxinähnlichen PCB durch das SCF im Mai 2001, wurde der im November 2000 vorgeschlagene Wert von 1 pg WHO-TEQ auf 2 pg WHO-TEQ bzw. 14 pg WHO-TEQ/kg KGW/Woche verdoppelt (SCF, 2001). Da die tägliche Belastung in der Bundesrepublik Deutschland bei etwa 1 bis 1,5 pg WHO-TEQ/kg/d liegt, „entspannt“ sich die Situation im Hinblick auf den vorgeschlagenen Grenzwert teilweise. Die im Nachgang zu dieser Bewertung von der EU vorgeschlagenen und verabschiedeten Grenzwerte für Futter- und Lebensmittel werden zwar im Prinzip begrüßt –insbesondere die für Futtermittel – sind jedoch in ihrer Höhe nicht geeignet um die Belastungssituation zu verbessern. Sie können sogar zu einer Verschlechterung der Situation führen und damit den mit viel Mühe und finanziellem Engagement von Regierung und Wirtschaft erreichten Erfolg bei der Reduzierung der Dioxinbelastung gefährden.

Das Umweltbundesamt hat sich mit dem SCF-Vorschlag vom Mai 2001 auseinandergesetzt und seine Kritik in einem Kommentar vom Dezember 2001 geäußert (UBA, 2001).

Die Argumente für einen TDI-Wert von 1 pg WHO-TEQ/kg KGW/d werden dargestellt, sowie die Notwendigkeit einer weiteren Reduktion der ‚Dioxin-Belastung‘ von Erwachsenen im Hinblick auf einen verbesserten Schutz der Kinder und des vorgeburtlichen Lebens diskutiert.

Literatur

SCF (2000) Scientific Committee on Food. Opinion of the SCF on the risk assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food. Adopted on November 2000. European Commission, Brussels.

http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out78_en.pdf.

SCF (2001) Scientific Committee on Food. Opinion of the SCF on the risk assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food. Update based on new scientific information available since the adoption of the SCF opinion of 22. November 2000.

http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out90_en.pdf.

Umweltbundesamt (UBA) 20 December 2001:

Comments on

The Opinion of the Scientific Committee on Food on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCB in Food.

Update dated 30 May 2001 of the SCF Opinion of 22 November 2000.

CS/CNTM/DIOXIN/20 final.

WHO (2000). Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI):

Executive Summary. Food Add. Contam., **17**, 223–240.

PCB in der Umwelt und ihre Analytik – Rückblick und Gegenwart

Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter, Lehrstuhl Analytische Chemie und Umweltchemie, Universität Ulm

Die durch Chlorierung des Biphenyls bis zu definierten Chlorgehalten entstehenden komplexen Gemische von Chlorbiphenylen (PCB), $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, haben wegen ihrer technischen Eigenschaften als inerte und langzeitstabile technische Öle und Dielektrika von ca. 1930 an steigende Bedeutung erlangt. Aktuell ist das Vorkommen der PCB in Fugenmassen und Anstrichfarben, da es zu einer unmittelbaren Belastung von Innenräumen führt. Erst zu Beginn der 80er Jahre wurde wegen der sich zeigenden Allgegenwart der chlorierten Biphenyle in Umweltproben, die von S. Jensen 1966 zuerst beobachtet wurde, in den USA, in Japan und in der Bundesrepublik Deutschland die Produktion eingestellt. Die PCB sind ein Synonym für die globale chemische Umweltbelastung geworden. Ihre gewünschte Stabilität im technischen Einsatz macht andererseits einen natürlichen Abbau wie auch eine Beseitigung als Abfallstoff schwierig. Ein Abbau in der Umwelt ist bisher nur für wenige definierte Verbindungen von den insgesamt 209 zu unterscheidenden PCB-Komponenten beobachtet worden.

Für die Einzelverbindungen der PCB hat sich der Begriff „Kongenere“ (engl. congeners) durchgesetzt. Er fasst die Einordnung in Chlorhomologe und Strukturisomere zusammen. Zur vereinfachten Charakterisierung der PCB wurde von Ballschmiter und Zell 1980 eine systematische, strukturspezifische Nummerierung der 209 möglichen PCB-Kongenere eingeführt, die sich international durchgesetzt hat. Die US-EPA hat in einer umfangreichen, im Internet abrufbaren Dokumentation über PCBs diese strukturdefinierende Bezifferung der Kongenere als Ordnungsprinzip aufgenommen: http://www.epa.gov/toxteam/pcb/aroclor_comp_frame.htm.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der PCB überstreichen wegen des Unterschiedes im Chlorierungsgrad von 1 bis 10 Chloratomen pro Biphenyl einen sehr weiten Bereich: Molekulargewicht 188,65 – 498,66; Siedebereich 275 – 450°C; Dampfdruck 20°C 10^3 – 10^{-2} Pa; 200°C 10^4 – 10^2 Pa.

Die chlorierten Biphenyle sind unter zahlreichen Handelsnamen in den Gebrauch gekommen. Die Unterscheidung der verschiedenen Typen einer Handelsmarke (z.B. Clophen (Bayer AG), Aroclor (Monsanto), Kaneclor (Mitsubishi) und weitere) erfolgte über ihre technischen Eigenschaften wie Viskosität, Siedepunkt, Zündtemperatur. Diese wiederum werden durch den mittleren Chlorgehalt der Mischung (PCB-Type) bestimmt.

Produktionsziffern für PCB sind weitgehend geschätzt. Die US Produktion von 1930 bis 1971 wird mit 500 000 t angenommen, wobei allein im Zeitraum 1960 bis 1971 340 000 t produziert wurden. Die Weltproduktion von 1930 bis 1971 wird auf 1 500 000 t geschätzt. Die Abgabe in die Umwelt aus diffusen Quellen wie Kleinkondensatoren, Abfall, Klärschlamm und nicht sachgerechter Entsorgung wird ohnehin voraussichtlich noch lange andauern und eher an Bedeutung für weite Teile der Welt gewinnen. Die PCB sind eine Gruppe, die von der Stockholmer POP Konvention 2001 erfasst wird.

Die Analyse der PCB erfordert wegen der hohen Zahl von Einzelkomponenten in den technischen Gemischen konsequenterweise die Anwendung der hochauflösenden Kapillar-Gaschromatographie. Als Detektoren löst der massenselektive Detektor (MSD) den Elektroneneinfangdetektor (ECD) bei besserer Selektivität und vergleichbarer Nachweistärke im Picogramm-Bereich absolut

ab. Die Variabilität der Ansprechfaktoren der einzelnen Kongeneren ist für eine quantitative Bestimmung zu beachten. Auf unpolaren bis schwach polaren Silikonphasen zeigen die PCB eine streng korrelierte Strukturabhängigkeit der Trennabfolge, die unabhängig vom Chlorierungsgrad ist.

Als pragmatischer Ansatz eine komplexe PCB-Belastung orientierend zu erfassen, was vor allem auch bei Überwachungsaufgaben einen hohen Probendurchsatz ermöglicht, ist die Übereinkunft anzusehen, nach clean-up und Vortrennung mittels hochauflösender Kapillar-Gaschromatographie mit ECD-Detektion nur sechs bzw sieben repräsentative PCB-Kongeneren PCBs 28, 52, 101, -118-, 138, 152, 180 (Ballschmitter-Mischung, Indikatorkongeneren) aus den in der Regel 100 – 140 in einer Probe vorliegenden Kongeneren zu bestimmen. Die Indikatorkongeneren wurden nach den Kriterien Persistenz in der Umwelt, typische Hauptkomponenten in den verschiedenen Standardtypen der PCB der unterschiedlichen Hersteller und einer vergleichsweise eindeutigen Bestimmungsmöglichkeit nach hochauflösender Kapillar-Gaschromatographie ausgewählt. Diese Palette von 6 (7) Kongeneren ist von vielen Institutionen als eine vereinfachende Darstellung einer komplexen PCB Belastung übernommen worden. Sie ist mit einer Vielzahl entsprechender Bezeichnungen bzw. Kürzel belegt worden. Die Indikatorkongeneren haben eine Stellvertreterfunktion für die Gesamtheit einer komplexen PCB Belastung eines Umweltkompartiments.

Die Polychlorbiphenyle lassen sich trotz ihrer Schwerflüchtigkeit und geringen Wasserlöslichkeit und trotz der Tatsache, dass sie nie bewusst direkt an die Umwelt bei ihren Anwendungen abgegeben wurden, in allen Umweltbereichen nachweisen. Sie stellen einen Modellfall für das ubiquitäre Vorkommen einer ganzen Stoffklasse mit eindeutig anthropogenem Ursprung dar. Dieses Vorkommen kann als ein gewaltiges globales Experiment zur Verteilung einer Umweltchemikalie im geochemischen Kreislauf der Kohlenstoffverbindungen gesehen werden.

PCB werden in der Luft der unteren Troposphäre im Bereich von $0,1 - 10 \text{ ng m}^{-3}$ gefunden. Das Muster lässt sich am ehesten durch ein Gemisch von PCB 54% Chlor und 60% Chlor (1 : 1) mit wechselnden Gehalten an PCB 42% Chlor simulieren. PCBs werden vom Menschen bevorzugt über die Nahrung aufgenommen (Lorenz und Neumeier 1983). In Humanfett werden Gehalte von $1 - 10 \text{ mg/kg}$ Lipide gefunden; dem entsprechen Werte, die im Human-Knochenmark gefunden wurden. Das PCB Muster im Humanfett exponierter und auch nicht direkt exponierter Personen lässt sich in der Regel auf eine Mischung von 54% Chlor und 60% Chlor oft mit einem überwiegendem Anteil von 60% Chlor zurückführen. Die Belastung steigt mit dem Alter an.

Die biologische Wirkung der PCB-Kongeneren als Induktoren der gemischt-funktionalen Oxidasen (MFO) kann in drei Gruppen unterteilt werden:

1. Methylcholanthren-Typ (MC-Typ) mit Induktion der Cytochrom P 448 Enzyme,
2. Phenobarbital-Typ (PB-Typ) mit Induktion der Cytochrom P 450 Enzyme und
3. gemischte Induktion ((MC + PB Typ) beider P 448 und P 450 Enzymsysteme.

Aus Struktur-Aktivitätsdaten ist für alle 209 Kongeneren die Zuordnung zu den drei Induktionstypen getroffen worden. Als besonders biologisch aktiv hat sich die 3,3',4,4'-Struktur erwiesen, die u.a. in den PCB Nr 77, 105, 156 bis 169 und 170 enthalten ist. Die Einordnung der sogenannten „coplanaren“ PCB Kongeneren als „Dioxin-ähnlich“ ist Stand der Wissenschaft. Die höchsten Equivalentfaktoren haben die Kongeneren PCB-126 (3,3',4,4',5-Penta-chlorbiphenyl) mit TEF = 0.1 und PCB-169 (3,3',4,4',5,5'-Hexa-chlorbiphenyl) mit TEF = 0.01.

Als Reaktionsschritte beim Metabolismus der PCB müssen für jedes Substitutionsmuster im einzelnen diskutiert werden: (1)Ring-Hydroxylierung: Phenylphenol-Bildung, (2)NIH-Verschiebung der Chlor-Substituenten, (3)Chlor-Eliminierung, (4)Methylether-Bildung, und (5)Bildung von Methyl-

thioethern und Methylsulfonen. Erfolgt ein weiterer Abbau dieser Verbindungen, ist über eine Folge von Zwischenprodukten die Stufe der Chlorbenzoesäuren als nächste Senke einer Biotransformation beobachtet worden.

Die Untersuchung der organischen Emissionen von Verbrennungsanlagen ergab, dass die PCB dort in einem von den technischen Gemischen stark abweichenden Muster auftreten und daher dem Verbrennungsvorgang originär entstammen müssen. Die geringe Strukturspezifität vor allem der höherchlorierten PCB, die aus im Elektrofilter abgeschiedenen Flugaschen von Verbrennungsanlagen isoliert werden können, legt einen radikalischen Bildungsmechanismus, wie er für die Flammenchemie typisch ist, nahe. Für die Bildung ist neben der radikalischen Aufchlorierung von eingetragenen PCB auch die Dimerisierung zweier Chlorbenzole mit möglicher nachfolgender Aufchlorierung anzunehmen.

Polychlordibenzofurane sind produktionsbedingt als Verunreinigungen im Bereich von 2 – 15 ppm in den PCB-Typen enthalten. In Proben aus PCB-Brandfällen überwiegt aber stets das Vorkommen der PCDF. Das 2,3,7,8-T4CDF wird bevorzugt aus PCB 138 (2,3,4-2,4,5) bzw. PCB 153 (2,4,5-2,4,5) gebildet. Die Bildung der PCDD bei Transformatorbränden wird auch auf die Trichlorbenzole in den Askarel-Mischungen zurückgeführt.

Bei aller Bedeutung der humantoxikologischen Einordnung der „Dioxin-ähnlichen“ PCB in der Umwelt als Belastungsparameter darf nicht übersehen werden, dass die Gruppe der polychlorierten Biphenyle gerade durch ihren Widerstand gegen einen Abbau insgesamt eine biologisch aktive Stoffklasse ist. Die PCB verbinden Persistenz und Akkumulierbarkeit in allen lipophilen Bereichen eines Lebewesens. Als sicher nachgewiesen kann der Effekt der Enzyminduktion, insbesondere der Monooxygenasen, gelten. Die daraus folgenden möglichen Sekundäreffekte sind in vielfacher Hinsicht diskutiert worden. Die Schwierigkeit für eine human- wie auch ökotoxikologische Bewertung einer Grundbelastung durch Polychlorbiphenyle besteht darin, konkrete nur PCB-bedingte Effekte von Effekten anderer ähnlicher Stoffklassen zu isolieren. Für die Bewertung der Humantoxizität höherer PCB-Belastungen liegen allerdings Erfahrungen durch Unfälle mit PCB verseuchten Speiseölen vor.

Literatur

- Lorenz H, Neumeier G: Polychlorierte Biphenyle (PCB): Ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes.
BGA-Schriften 4/83, MMV Medizin Verlag München, München, 1983.
- Jensen, S., Sundström, G.: Structures and Levels of Most Chlorobiphenyls in two Technical Mixtures and in Human Adipose Tissue,
Ambio 3: 70–76 (1974).
- Zell, M., Neu, H. J., Ballschmiter, K.: Identifizierung der PCB-Komponenten durch Retentionsindexvergleich nach Kapillar-Gaschromatographie, *Chemosphere* 6: 69–76 (1977).
- Ballschmiter, K., Zell, M.: Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography – Composition of Technical Aroclor and Clophen – PCB mixtures,
Fresenius Z. Anal. Chem. 302: 20–31 (1980).
- Duinker, J. C., Hillebrand, M. T. J.: Characterization of PCB Components in Clophen Formulations by Capillary GC/MS and GC/ECD Techniques,
Environ. Sci. Technol. 17: 449–456 (1983).
- Mullin, M. D., Pochini, C. M., McCrindle, S., Romkes, M., Safe, S. H., Safe, L. M.: High-Resolution PCB Analysis: Synthesis and Chromatographic Properties of all 209 PCB Congeners,
Environ. Sci. Technol. 18: 468–476 (1984).

- Zell, M., Ballschmiter, K.: Trace Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by ECD Glass Capillary Gas Chromatography in Environmental Samples of different trophic levels, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 304: 337–349 (1980).
- Schantz, M.M., R. M. Parris, J. Kurz, K. Ballschmiter, S. A. Wise: Comparison of methods for the gas-chromatographic determination of PCB congeners and chlorinated pesticides in marine reference materials *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 766–778.
- Dmochewitz, S., Ballschmiter, K.: Rückstandanalyse von Chlorkohlenwasserstoffen in Humanknochenmark durch hochauflösende Gas-Chromatographie mit Elektroneneinfang-Detektor, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 310: 6–12 (1982).
- Wolff, M.S., Thornton, J., Fishbein, A., Lillis, R., Selikoff, I.J.: Disposition of Polychlorinated Biphenyl Congeners in Occupationally Exposed persons, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 62: 294–306 (1982).
- Ballschmiter, K., Scholz, Ch., Buchert, H. Zell, M.: Monitoring the Baseline Pollution of the Subantarctic by penguins as Bioindicators, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 309: 7–7 (1981).
- Tanabe, S., Mori, T., Tatsukawa, R.: Global Pollution of Marine Mammals by PCB's, DDT's and HCH's (BHC's) *Chemosphere* 12: 1269–1275 (1983).
- Tanabe, S., Subramanian, A.N., Hidaka, H., Tatsukawa, R.: Transfer rates and pattern of PCB Isomers and Congeners and p, p'-DDT from mother to egg in Adelie penguin (*Pygoscelis adeliae*), *Chemosphere* 15: 343–352 (1986).
- Mößner S , I. Barudio, T.S. Spraker, G. Antonelis, G. Early, J.R. Geraci, P.R. Becker, K. Ballschmiter: Determination of HCHs, PCBs and DDTs in brain tissues of marine mammals of different age *Fresenius J. Anal. Chem.* (1994) 349: 708–716.
- Buser, H.R., Müller, M.D.: Methylthio-Metabolites of Polychlorobiphenyls Identified in Sediment Samples from Two Lakes in Switzerland, *Environ. Sci. Technol.* 20: 730–735 (1986).
- Haraguchi, K., Kuroki, H., Masuda, Y.: Determination of PCB Methylsulfone congeners in Yusho and control patients, *Chemosphere* 15: 2027–2030 (1986)
- Ballschmiter K : Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen, *Angew. Chem.* 104(5) (1992) 501–528.
- Wittlinger W , K. Ballschmiter: C6–C14 Organohalogenen (a- and g-HCH, HCB, PCB, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, cis- and trans-chlordane, trans-nonachlor, anisols) in the lower troposphere of the Southern Indian Ocean *Fresenius J. Anal. Chem.* 336 (1990) 193–200.
- Ballschmiter K, R. Wittlinger: Interhemisphere Exchange of Hexachlorocyclohexanes, Hexachlorobenzene, Polychlorobiphenyls, and 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane in the Lower Troposphere *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1103–1111.
- Schreitmüller J, K. Ballschmiter: Levels of polychlorinated biphenyls in the lower troposphere of the North- and South-Atlantic Ocean *Fresenius J. Anal. Chem.* 348 (1994) 226–239.
- Schreitmüller J, K. Ballschmiter: The Equilibrium Distribution of Semivolatile Organochloro Compounds between Atmosphere and Surface Water in the Atlantic Ocean“ *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 646–649.
- Schreitmüller J, M. Vigneron, R. Bacher, K. Ballschmiter: Pattern Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) in Marine Air of the Atlantic Ocean“ *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 57 (1994) 33–52.
- Froescheis O, R. Looser, G. M. Cailliet, W. M. Jarman, K. Ballschmiter: The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? PCBs in surface and deep-sea dwelling fish of the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California) *Chemosphere* 40 (2000) 651–660.
- Bacher R, M. Swerev, K. Ballschmiter: Profile and Pattern of Monochloro- through Octachlorodibenzodioxins and -dibenzofurans in Chimney Deposits from Wood Burning *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1649–1655.

Immissionsbelastung durch PCB und PCDD/PCDF in Nordrhein–Westfalen (NRW)

Dr. Ernst Hiester, Landesumweltamt Nordrhein–Westfalen, Essen

Einleitung

Die Immissionsbelastung durch Dioxine und Furane wird in Deutschland seit Mitte der achtziger Jahre von den einzelnen Bundesländern gemessen. In Nordrhein–Westfalen wurden 1987/88 die ersten Jahresmittelwerte der Dioxin– und Furan–Konzentration in der Außenluft an vier Standorten im Ballungsraum Rhein–Ruhr ermittelt. Während 1987 Konzentrationen von 130 fg I–TE/m³ bis 332 fg I–TE/m³ im Jahresmittel gemessen wurden lagen die Jahresmittelwerte 2001 unter 40 fg I–TE/m³. In 2001 erreichten die PCDD/PCDF–Konzentration in Duisburg–Meiderich in etwa 10 % des Wertes von 1987/88 und in Dortmund wurden noch 15 % der Konzentration von vor 13 Jahren gemessen (Abb. 1).

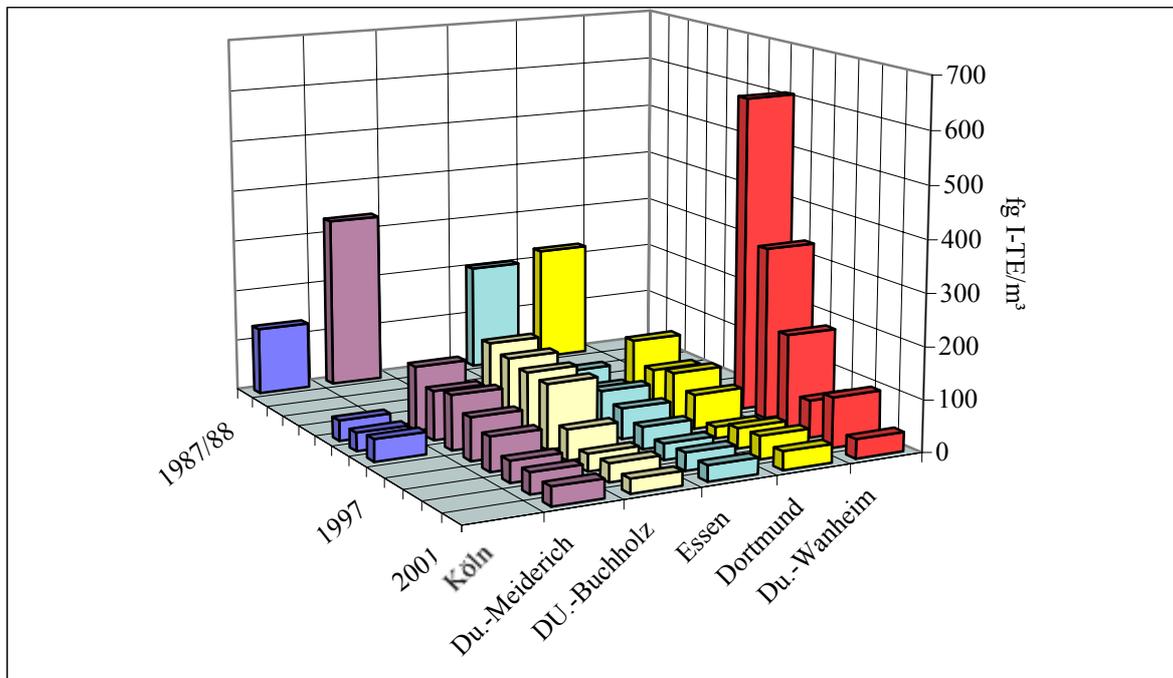


Abb. 1: Abnahme der PCDD/PCDF–Konzentration in der Außenluft von Nordrhein–Westfalen

Die Probenahmestelle in Duisburg–Wanheim befindet sich in direkter Nachbarschaft zu einer Metall Recycling Anlage in einer angrenzenden Wohnbebauung, ca. 300 m entfernt vom Betriebsgelände. Der Rückgang der hohen Außenluftkonzentration zeigt auch hier die Effektivität der Emissionsminderungsmaßnahmen (1997/98 Einbau eines Aktivkohlefilters). Seit 1999 werden auch an dieser exponierten Messstelle wie auch an allen anderen Messstationen in NRW die Immissionsziele des LAI von 150 fg I–TE/m³ deutlich eingehalten.

Der Rückgang in der Depositionsbelastung ist ebenfalls unverkennbar, und der Zielwert des LAI von 15 pg I–TE/(m²*d) ist im letzten Jahr an den meisten Messstationen erreicht worden. Lediglich im Umfeld von Industrieanlagen und hier speziell in der Nachbarschaft von Metall–Recycling–anlagen sind auch 2001 noch deutliche Überschreitungen des Zielwertes zu verzeichnen.

Tab. 1: PCDD/PCDF-Deposition an Messstellen in Nordrhein-Westfalen

(pg I-TE/(m ² *d))	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Köln-Riehl	10	–	12	8,1	12,5	–	–	–	–	–
Duisburg-Meiderich	25	–	21	22	16	21	27	11	16	9
Duisburg-Buchholz	–	–	31	36	25	34	33	15	13	8
Duisburg-Walsum	–	–	–	16	–	–	–	–	–	–
Duisburg-Wanheim Messstation der MIM, Steinbrinckstr.	–	–	–	–	128	363	438	113	80	43
Duisburg-Wanheim Wall/Trafostation	–	–	–	–	–	–	385	198	196	86
Duisburg-Wanheim Kläranlage Kaiserswerther Str.	–	–	–	–	–	–	240	55	60	42
Duisburg-Wanheim KGA-Feierabend	–	–	–	–	–	–	89	74	34	20
Duisburg-Wanheim KGA-Biegerhof	–	–	–	–	–	–	39	35	35	28
Essen-Altendorf	20	–	14	11	16	17	17	–	–	–
Essen-Vogelheim	–	–	–	–	–	16	11	7,5	11	7
Essen-Ost	–	–	22	27	19	13	17	9	20	–
Düsseldorf-Mörsenbroich	–	–	18	18	15	19	25	–	–	–
Dortmund-Mitte	32	–	26	29	23	23	13	11	13	11
Gelsenkirchen	20	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Bottrop	–	–	29	–	–	–	–	–	–	–
Borken	10	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Eifel	12	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Osenberg	–	–	–	–	–	–	6,5	7,2	9	7
Blindwert	–	–	–	–	–	–	3,2	1,4	1,8	2

In dieser Situation des allgemeinen Rückganges der PCDD/PCDF – Konzentrationen in der Luft, aber auch in anderen Matrices wie Muttermilch, Futtermitteln und Lebensmitteln sorgte die Neubewertung der Toxizität von Dioxinen und Furanen unter Einbeziehung der dioxinähnlichen, koplanaren PCB durch die WHO [1] für Spekulationen und Befürchtungen hinsichtlich der Auswirkung auf bestehende Grenz-, Richt-, Ziel- oder Beurteilungswerte. Von daher war es unerlässlich die koplanaren PCB in die PCDD/PCDF-Untersuchungen der einzelnen Umweltmedien einzubeziehen.

1. Messtechnische Konsequenzen

Für die Bestimmung von PCB gibt es bisher lediglich ein genormtes Verfahren zur Prüfung von Mineralölerzeugnissen auf PCB aus dem Jahre 1987 (DIN-Verfahren 51527). Dieses Verfahren ist auf die PCB-Problematik in Altölen abgestimmt und ist dann einsetzbar, wenn relativ hohe Konzentrationen an PCB analysiert werden und charakteristische Clophenmuster zur Identifizierung vorliegen. Das ist in den Umweltproben wie Außenluft-, Deposition-, Pflanzen- und Bodenproben i.d.R. nicht gegeben.

Mit der Weiterentwicklung der analytischen Messtechnik und den Bestrebungen nach einer erhöhten Analysensicherheit haben viele Laboratorien die Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion zur Analyse der PCB eingeführt. Es existieren aber keine abgestimmten oder genormten Verfahren zur analytischen Bestimmung der PCB inklusive der koplanaren Kongenere. Für die Probenahme von Außenluft, die Emissionsprobenahme und die Depositionsprobenahme sind ebenfalls keine validierten Verfahren verfügbar. Bei den genormten Verfahren zur Außenluft- und Emissionsmessung von PCDD/PCDF (VDI 3498 und DIN-EN 1948) geht man davon aus, dass die Probenahmeverfahren in gleicher Weise auch für die PCB tauglich sind. Beide Verfahren sind aber für PCB-Messungen bisher nicht validiert.

2. Verfahren zur Bestimmung von PCB in der Außenluft

Die Messung von PCB in Außenluft wird derzeit im LUA in Analogie zum Richtlinienvorentwurf VDI 3498 Blatt 1 zusammen mit der Messung von polychlorierten Dibenzo-p-Dioxinen und -Furanen durchgeführt (Schema 1).

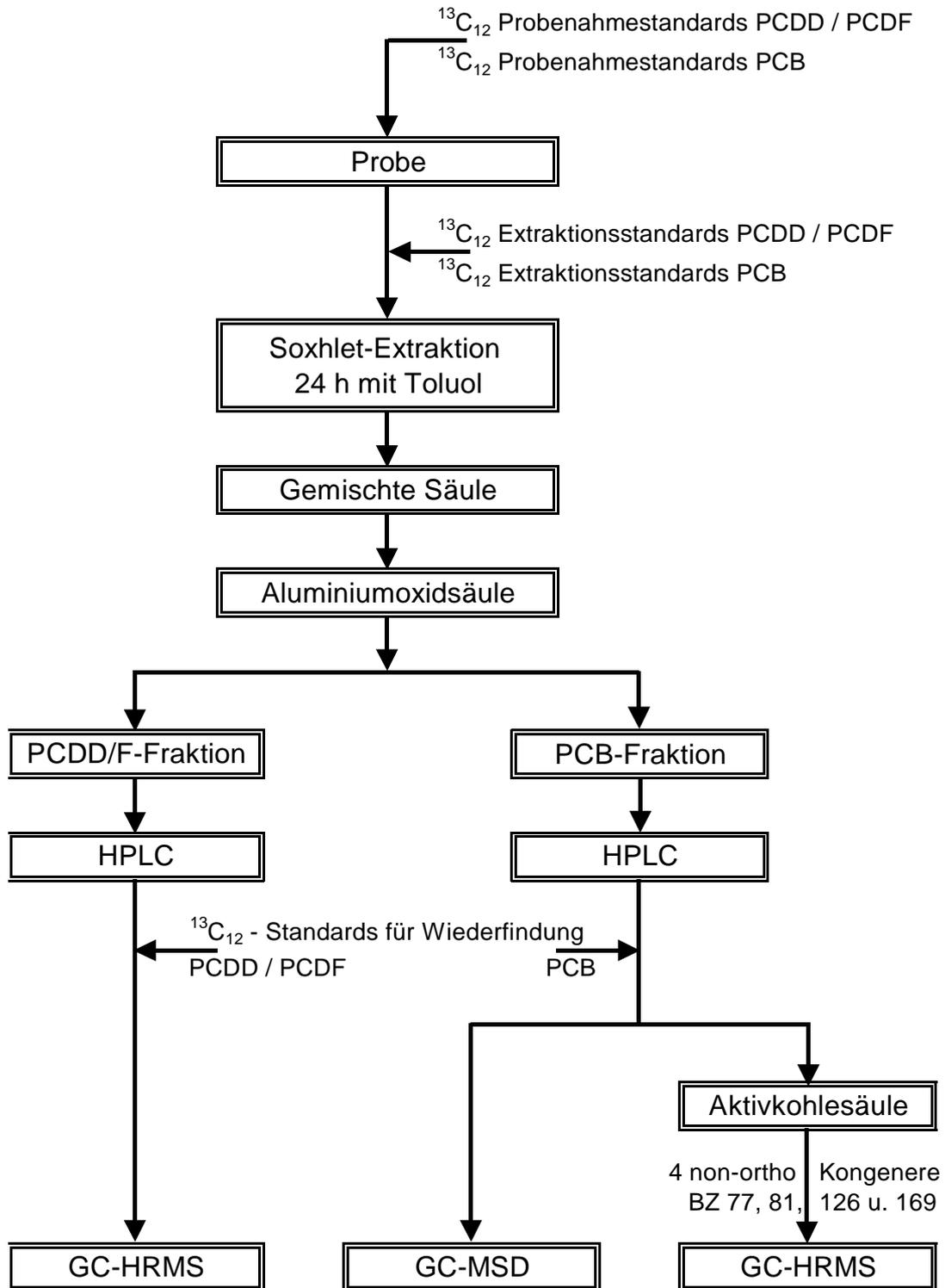
In einem Zeitraum von 30 Tagen werden ca. 1.000 m³ Luft durch eine Filtereinheit, bestehend aus einem Glasfaserfilter und zwei Polyurethanschäumen, hindurchgesaugt. Nach Extraktion und chromatographischer Reinigung erfolgt eine massenspektrometrische Quantifizierung der Summenwerte der Trichlorbiphenyle bis zum Dekachlorbiphenyl sowie der „klassischen PCB“-Kongenere Nr. 28, 52, 101, 153, 138, 180 und der koplanaren PCB-Kongenere Nr. 81, 77, 126, 169, 123, 118, 114, 105, 167, 156, 157, 189.

Tab. 2: ¹³C₁₂-Standards für die PCB-Bestimmung (jeweils 20 ng)

Extraktionsstandards zur Quantifizierung	BZ Nr.
¹³ C ₁₂ -2,4,4'-TriCB	28
¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TetraCB	52
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5-TetraCB	81
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TetraCB	77
¹³ C ₁₂ -2,2',4,5,5'-PentaCB	101
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5-PentaCB	123
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5-PentaCB	118
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5-PentaCB	114
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PentaCB	105
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-PentaCB	126
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HexaCB	153
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-HexaCB	138
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HexaCB	167
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5-HexaCB	156
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HexaCB	157
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HexaCB	169
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB	180
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	189
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5'-OktaCB	194
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-NonaCB	208
¹³ C ₁₂ -DekaCB	209

Probenahmestandards	BZ Nr.
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,5,5'-HexaCB	141
¹³ C ₁₂ -2,4',6-TriCB	32

Wiederfindungsstandard	BZ Nr.
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4'-HexaCB	128



Schema 1: Probenahme, Aufarbeitung und Analyse von Außenluftproben auf Dioxine, Furane und PCB

Die Depositionsuntersuchungen auf PCDD, PCDF und PCB werden nach dem VDI-Verfahren 2090 Blatt 1 (Bergerhoff Verfahren) durchgeführt, die analytische Bestimmung folgt dem Schema 1.

2.1. Verfahrenskenngrößen

Rückhalteeffektivität des Probenahmesystems:

Zur Bestimmung der Rückhalteeffektivität des Probenahmesystems wurden die einzelnen Probenahmemedien Filter, 1. Schaum, 2. Schaum getrennt analysiert.

Die Hauptfraktion der PCB befindet sich auf dem 1. Schaum. Die Gehalte auf dem Filter und dem 2. Schaum entsprechen den Blindwertgehalten. Es findet kein nennenswerter Durchbruch auf den 2. Filter statt.

Standardabweichung:

Die relative Standardabweichung aus Doppelbestimmungen beträgt für die Homologen der Tri- bis Dekachlorbiphenyle und für die Kongenere bis zu 16 %. Lediglich Kongenere, deren Konzentration sich in der Nähe der Nachweisgrenze bewegen, zeigen eine höhere Standardabweichung (PCB 77 = 25 %; PCB 126 = 27 %; und PCB 169 = 43 % (StABW)).

Nachweisgrenzen:

Die Nachweisgrenzen werden durch die Blindwertgehalten bestimmt. Durch die ubiquitäre Verbreitung der PCB können alle Kongenere auch in Leerproben nachgewiesen werden. Bei Außenluftproben liegen die Blindwerte der PCB Nr. 28, 52, 101, 153, 138 und 180 im Jahresmittel bei 1 – 5 pg/m³. Die Non-Ortho-PCB 77, 81 und 126 erreichen im Jahresmittel einen Blindwert von 0,03 – 0,09 pg/m³, während das PCB 169 mit < 0,03 pg/m³ unter der Nachweisgrenze liegt.

3. Untersuchungsergebnisse

Polychlorierte Biphenyle in der Außenluft und in der Deposition werden vom LUA fortlaufend seit 1991/92 an verschiedenen Messstationen in NRW zusammen mit den Dioxinen und Furanen untersucht. Die PCB-Konzentrationen in der Außenluft bewegen sich im niedrigen Nanogramm-Bereich pro Kubikmeter.

Tab. 3: Jahresmittelwerte der PCB-Konzentration in der Außenluft. (Summe der Tri- bis Dekachlorbiphenyle in ng/m³)

Probenahmeort	1991/1992	1993/1994	1994/1995	1995/1996	1997	1998	1999	2000	2001
Köln-Riehl		1,07	1,13	0,84					
Duisburg-Meiderich		1,55	1,17	0,92	0,93	0,87	0,82	0,86	0,83
Duisburg-Buchholz		2,11	2,0	1,63	1,69	1,97	1,48	1,83	1,86
Duisburg-Wanheim				0,92 ¹⁾	0,9	1,01	0,59	0,59	0,65
Duisburg-Walsum			0,68	0,46 ²⁾					
Essen-Altendorf		1,01	0,89	0,91	0,75				
Essen-Vogelheim					1,08	0,96	0,86	0,82	0,72
Dortmund-Mitte		1,53	1,41	0,94	1,04	1,07	0,98	0,94	0,98
Bottrop		0,89							
Düsseldorf- Mörsenbroich	0,43								
Borken	0,31								
Eifel	0,11								

Blindwert	0,02	0,03	0,05	0,01	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02
-----------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

¹⁾ = Mittelwert 01/96–10/96 ohne August und September

²⁾ = Mittelwert Nov. 95 – Feb. 96

In dem Beobachtungszeitraum ist ein leichter Rückgang der PCB-Konzentration zu beobachten. Die Summe der Tri- bis Decachlorbiphenyle liegt an den Messstationen in NRW im Jahr 2001 bei 0,6 bis 1,8 ng/m³. Im Umfeld von „PCB-Quellen“, z.B. einer Shredderanlage, die u.a. auch Elektromotoren und elektrische Schaltanlagen verarbeitet, sind deutlich höhere PCB-Konzentrationen festzustellen (Monatsmittelwerte von 12 – 24 ng/m³).

Die PCB-Depositionsmessungen an Nordrhein-Westfälischen Standorten werden in Tabelle 4 wiedergegeben. Ein Trend, wie bei PCB-Konzentrationen, ist in der Deposition nicht erkennbar. Der Jahresmittelwert 2001 der PCB-Deposition liegt an den untersuchten Messstellen bei 53 – 103 ng/(m²*d), wobei die Verkehrsmessstation Essen-Ost die höchsten Depositionswerte in den letzten Jahren lieferte.

Tab. 4: Jahresmittelwerte der PCB-Deposition in der Außenluft. (Summe der Tri- bis Dekachlorbiphenyle in ng/(m²*d))

	1993/1994	1994/1995	1995/1996	1997	1998	1999	2000	2001
Köln-Riehl	57	707	88					
Duisburg-Meiderich	158	65	62	65	97	69	68	82
Duisburg-Buchholz	38	306	80	92	48	44	58	72
Duisburg-Wanheim				59	81	58	44	53
Essen-Altendorf	16	71	48	53				
Essen-Vogelheim				68	81	63	53	64
Dortmund-Mitte	61	93	66	82	83	107	75	103
Essen-Ost	146	175	175	316	160	154	125	
Blindwert	7,6	37	14	24	15	24	19	17

Die Homologenverteilung der PCB in der Außenluft und in der Deposition folgt einem sehr stabilen Verteilungsmuster (Abb. 2). In der Außenluft liegt das Maximum bei den Trichlorbiphenylen mit abfallenden Konzentrationen zu den höherchlorierten Homologen. In der Deposition steigen die Gehalte von den Trichlorbiphenylen bis zu einem Maximum bei den Hexachlorbiphenylen an und fallen dann zu den höherchlorierten Homologen hin ab.

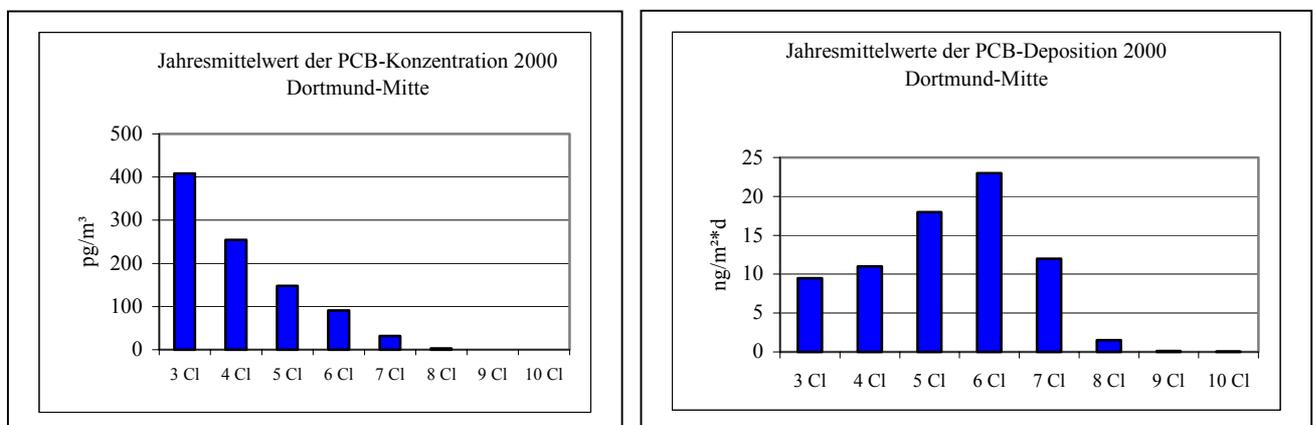


Abb. 2: PCB-Homologenverteilung in der Außenluft und in der Deposition

3.1. Koplanare PCB in Umweltproben

Im LUA wurden in den letzten Jahren Außenluft- sowie Depositionsuntersuchungen auf koplanare PCB durchgeführt. Außerdem wurden koplanare PCB beispielhaft in Flusssedimenten, Klärschläm- men, Pflanzen und Bodenproben untersucht (siehe Tabelle 5). Ab dem Jahr 2000 wurden alle koplanaren PCB (4 non-ortho PCB und 8 mono-ortho PCB) gemessen. In den Jahren davor wurden nur die drei wichtigsten non-ortho PCB 77, 126 und 169 gemessen. Durch den hohen Toxizitäts- äquivalenzfaktor von 0,1 für das PCB 126 entfällt auf dieses Kongener i.d.R. über 90 % des Toxizi- tätsbeitrages der koplanaren PCB. In der Tabelle 6 werden Literaturdaten von koplanaren PCB im Abgas von unterschiedlichen Industrieanlagen wiedergegeben.

Tab. 5: PCDD/PCDF- und PCB-Konzentrationen in der Außenluft und in der Deposition sowie beispielhaft in weiteren Umweltmatrizes.

Untersuchungsmatrix	TE- NATO/CCMS (nur PCDD/PCDF)	TE-WHO (nur PCDD/PCDF)	TE-WHO (nur PCB)	TE-WHO (PCDD/F und PCB)	Anteil der PCB am Gesamttoxizitätsäqui- valent nach WHO in %
Außenluft (fg/m³)					
Jahresmittelwert Essen–Vogelheim 1997	65	69	42	111	38
Jahresmittelwert Duisburg–Buchholz 1997	126	136	47	183	26
Jahresmittelwert Duisburg–Meiderich 1997	83	89	38	127	30
Jahresmittelwert Duisburg–Wanheim 1997	332	357	107	465	23
Jahresmittelwert Dortmund –Mitte 1997	66	71	25	96	26
Jahresmittelwert Essen–Vogelheim 1998	43	45	18	63	29
Jahresmittelwert Duisburg–Buchholz 1998	59	63	18	81	22
Jahresmittelwert Duisburg–Meiderich 1998	66	70	26	96	27
Jahresmittelwert Duisburg–Wanheim 1998	181	192	35	227	15
Jahresmittelwert Dortmund –Mitte 1998	52	56	20	76	26
Jahresmittelwert Essen–Vogelheim 1999	31	33	29	62	47
Jahresmittelwert Duisburg–Buchholz 1999	33	35	28	63	44
Jahresmittelwert Duisburg–Meiderich 1999	42	45	47	92	51
Jahresmittelwert Duisburg–Wanheim 1999	72	76	36	112	32
Jahresmittelwert Dortmund –Mitte 1999	39	41	30	71	42
Jahresmittelwert Essen–Vogelheim 2000	34	36	25	61	41
Jahresmittelwert Duisburg–Buchholz 2000	36	38	30	68	44
Jahresmittelwert Duisburg–Meiderich 2000	41	43	37	80	46
Jahresmittelwert Duisburg–Wanheim 2000	97	102	34	135	25
Jahresmittelwert Dortmund –Mitte 2000	44	46	30	76	39
Jahresmittelwert Essen–Vogelheim 2001	31	34	11	45	25
Jahresmittelwert Duisburg–Buchholz 2001	28	30	15	45	34
Jahresmittelwert Duisburg–Meiderich 2001	36	38	18	55	32
Jahresmittelwert Duisburg–Wanheim 2001	37	39	15	54	28
Jahresmittelwert Dortmund –Mitte 2001	35	38	14	52	27

Deposition (pg / (m²*d)					
Jahresmittelwert Essen–Vogelheim 1997	16	17	9,5	27	35
Jahresmittelwert Duisburg–Buchholz 1997	34	36	17	53	32
Jahresmittelwert Duisburg–Meiderich 1997	21	23	9	32	28
Jahresmittelwert Duisburg–Wanheim 1997	363	398	32	430	7
Jahresmittelwert Dortmund –Mitte 1997	23	25	13	38	34

Jahresmittelwert Essen–Vogelheim 1998	11	12	7,4	19	39
Jahresmittelwert Duisburg–Buchholz 1998	33	37	6,6	43	15
Jahresmittelwert Duisburg–Meiderich 1998	27	29	9,7	38	26
Jahresmittelwert Duisburg–Wanheim 1998	438	463	11	474	2
Jahresmittelwert Dortmund –Mitte 1998	13	13	6,7	20	34

Jahresmittelwert Essen–Vogelheim 1999	7,5	7,9	8	16	50
Jahresmittelwert Duisburg–Buchholz 1999	15	16	6	22	27
Jahresmittelwert Duisburg–Meiderich 1999	11	11	10	21	48
Jahresmittelwert Duisburg–Wanheim 1999	113	116	14	131	11
Jahresmittelwert Dortmund –Mitte 1999	11	12	15	27	56

Jahresmittelwert Essen–Vogelheim 2000	11	12	5,2	17	31
Jahresmittelwert Duisburg–Buchholz 2000	13	13	7,5	21	36
Jahresmittelwert Duisburg–Meiderich 2000	16	17	8,5	25	34
Jahresmittelwert Duisburg–Wanheim 2000	80	84	9,5	94	10
Jahresmittelwert Dortmund –Mitte 2000	13	13	8,6	22	39

Jahresmittelwert Essen–Vogelheim 2001	7,3	8,1	4,8	13	37
Jahresmittelwert Duisburg–Buchholz 2001	8,4	8,9	6,5	15	42
Jahresmittelwert Duisburg–Meiderich 2001	8,7	10	5,9	16	37
Jahresmittelwert Duisburg–Wanheim 2001	43	45	6,2	51	12
Jahresmittelwert Dortmund –Mitte 2001	11	11	7,1	18	39

Außenluftuntersuchungen im Umfeld eines Shredders (fg/m³)					
Monatsmittelwert 4/2000	52	54	88	142	62
Monatsmittelwert 5/2000	15	15	267	282	95
Monatsmittelwert 6/2000	26	28	122	150	81

Monatsmittelwert 9/2001	35	37	130	167	78
Monatsmittelwert 10/2001	21	21	229	250	91
Monatsmittelwert 11/2001	39	41	80	121	66
Monatsmittelwert 12/2001	46	50	90	141	64

Monatsmittelwert 1/2002	34	36	83	119	69
Monatsmittelwert 2/2002	46	48	86	134	64

Sediment (ng/kg)					
Flusssedimente 411	17	17	8,5	25,5	33
Sediment Hafen 412	2940	2939	209	3148	7
Klärschlamm (ng/kg)					
Klärschlamm 00381	19	18	100	118	85
Klärschlamm 00390	19	20	47	67	70
Weideaufwuchs (ng/kg)					
Münsterland	1	1	8	9	89
nördliches Ruhrgebiet	1	1	6	7	86
Dortmund	1	1	7	8	88
Oberhausen	0,8	0,9	10	11	91
Bodenproben (ng/kg)					
Münsterland	5	5	3	8	38
nördliches Ruhrgebiet	4	4	3	7	43
Dortmund	7	7	2	9	22
Oberhausen	8,8	9,2	1,8	11	16

Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze gehen mit dem halben Wert der NWG in die Berechnung ein

Der Beitrag der koplanaren PCB zu einem Gesamt-Toxizitätsäquivalent nach WHO ist in den einzelnen Umweltmedien unterschiedlich hoch. In der Außenluft und in der Deposition schwanken die Beiträge der koplanaren PCB zwischen 15 % und 40 %, wenn man den mit Dioxinen hoch belasteten Messpunkt Duisburg–Wanheim nicht mit einbezieht. Im Umfeld von PCB Quellen (Shredder) sind die Beiträge der koplanaren PCB signifikant erhöht und können bis zu 60 – 90 % des Gesamt-Toxizitätsäquivalentes nach WHO ausmachen. Ähnlich hohe Beiträge können die koplanaren PCB in Weideaufwuchs und in Klärschlämmen erreichen, während Bodenproben und Sedimentgehalte eher mit den Prozentgehalten der Luftproben vergleichbar sind.

Tab. 6: PCDD/PCDF und PCB Emissionen verschiedener Anlagen (*Literaturdaten*)

Anlagen	I-TE (PCDD/ PCDF)	TE-WHO (PCDD /PCDF)	TE-WHO (PCB)	TE-WHO (PCDD/ PCDF + PCB)	Anteil der PCB am Gesamt- toxizitäts- äquivalent nach WHO [%]
[2] Emissionen MVA ng/m ³	7,7	7,7	1,7	9,4	18
[4] Emissionen MVA (alt) ng/m ³		1,64	0,341	1,981	17
[4] Emissionen MVA (Stand d. Technik) ng/m ³		0,0001	0	0,0001	0
[4] Emissionen SMVA ng/m ³		0,0106	0,0001	0,0107	1
[4] Fe Sinteranlage 1 ng/m ³		1,98	0,146	2,126	7
[4] Fe Sinteranlage 2 ng/m ³		1,91	0,215	2,125	10
[4] Zementdrehrohrofen ng/m ³		0,0014	0,0002	0,0016	13
[4] Krematorium (alt) ng/m ³		0,214	0,014	0,228	6
[4] Krematorium (alt) ng/m ³		3,17	0,12	3,83	3

[3]	Sekundärkupfer-Konverter		571		127		18	1.)
[3]	Induktionsofen (Eisen)	pg/m ³	4,3		1,7		28	1.)
[3]	Lichtbogenofen (Eisen)	pg/m ³	6,3		1,2		16	1.)
[3]	Feuerverzinkungsanlage	pg/m ³	33,7		2,4		7	1.)
[3]	Ziegelwerk, Tunnelofen	pg/m ³	8,2		1,8		18	1.)
[3]	Asphaltmischanlage	pg/m ³	2,2		2,4		52	1.)
[3]	Krematorium B (Reingas)	pg/m ³	564,0		15,0		3	1.)
[3]	Krematorium B (Rohgas)	pg/m ³	1818,0		27,5		2	1.)
[3]	Krematorium C (Reingas)	pg/m ³	122,7		2,7		2	1.)
[3]	Klinikmüllverbrennung	pg/m ³	970		35,5		4	1.)
[3]	Abfallholzverbrennung	pg/m ³	1330,0		7,1		1	1.)
[3]	Feuerungsanlage Braunkohle/Holz	pg/m ³	296		8,1		3	1.)
[3]	Feuerungsanlage Braunkohle	pg/m ³	2,8		0,1		3	1.)
[3]	Kleinfeuerungsanlage Braunkohle	pg/m ³	17,6		9,0		34	1.)

1.) Berechnung mit I-TE-Werten der PCDD/PCDD

Im Abgas von Müllverbrennungsanlagen mit unterschiedlichen Abgasreinigungen erreichen die koplanaren PCB im Mittel bis zu 18 % des gesamt TE-Wertes nach WHO. Bei den untersuchten Anlagen in Sachsen-Anhalt sind bei einer Asphaltmischanlage und bei Kleinfeuerungsanlagen mit Braunkohle deutliche Beiträge der koplanaren PCB zu verzeichnen (52 %, bzw. 34 %), allerdings auf einem niedrigen Emissionsniveau. Bei den Schmelzanlagen für Sekundärkupfer bzw. Eisen liegt der Beitrag der koplanaren PCB bei 7 – 28%. In Krematorien und Klinikmüllverbrennungsanlagen entfällt ein Beitrag von 1 – 4 % auf die koplanaren PCB.

Literatur

- [1] Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for human and Wildlife. Environmental health Perspectives, Volume 106, Number 12, December 1998.
- [2] Yoon-Seok.Chang, Seat-Byul Kong and Michael G. Ikono
Chemosphere , Vol 39, No. 15, pp. 2629 – 2640, 1999. PCBs contributions to the total TEQ Release from Korean municipal and industrial wast incinerators)
- [3] Ehrlich, Ch.; Kalkoff, W.D., Albrecht, W.
Immissionsschutz 4, 1997, S. 156 – 165
Ergebnisse des anlagenbezogenen Dioxinmessprogramms im Land Sachsen-Anhalt.
- [4] P. Luthardt, J. Mayer, J. Fuchs
Chemosphere 46 (2002) 1303 – 1308
Total TEQ emission (PCDD/F and PCB) from industrial sources.

PCB und PCDD/PCDF in Pflanzen und anderen Umweltmatrices in Bayern

**Dr. Melanie Kerst, Dr. Werner Reifenhäuser, Ulrich Waller, Dr. Thomas Bittl, Dr. Ludwig Peichl,
Simone Bahner, Dr. Wolfgang Körner, LfU**

In den letzten zehn Jahren sind die Konzentrationen der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) in Umweltproben in Deutschland deutlich zurückgegangen. Dieser Trend ist jedoch für die polychlorierten Biphenyle (PCB) nicht gleichermaßen ausgeprägt. In Deutschland werden in Monitoringprogrammen bislang allerdings nur die sechs Indikator-kongeneren der insgesamt 209 PCB-Kongeneren systematisch bestimmt, da diese aufgrund ihres hohen Anteils in technischen Gemischen und folglich auch in Umweltmatrices einfacher zu analysieren sind. Unberücksichtigt bleiben in den meisten Studien die zwölf coplanaren non- und mono-ortho-substituierten PCB, für die die WHO 1998 jedoch aufgrund ihrer dioxinähnlichen Wirkung ebenfalls Toxizitätsäquivalenzfaktoren relativ zum 2,3,7,8-TCDD vergeben hat.

Im letzten Jahr wurde die zu tolerierende wöchentliche Aufnahme (tolerable weekly intake, TWI) an PCDD/PCDF einschließlich der dioxinähnlichen PCB von der Europäischen Union auf 14 pg TEQ/kg Körpergewicht festgelegt. Fraglich ist jedoch, ob dieser Wert nach Einbeziehung der dioxinähnlichen PCB eingehalten werden kann, da bislang zu wenig Daten über diese Verbindungsklasse vorliegen. Untersuchungen aus verschiedenen EU-Ländern zeigen jedoch, dass der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ in tierischen Lebensmitteln den Beitrag der PCDD/PCDF teilweise sogar übertrifft. Aufgrund dieser Daten treten Fragen zu den Quellen, dem Transport und dem Verbleib der dioxinähnlichen PCB in den Vordergrund, die jedoch nur zu beantworten sind, wenn konkrete Konzentrationen dieser Verbindungen auch in Umweltmatrices erhoben werden.

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wird am Bayerischen Landesamt für Umweltschutz die Analytik der dioxinähnlichen PCB in die bestehende Routineanalytik zur Bestimmung der PCB Indikator-Kongeneren und der PCDD/PCDF integriert, um so in verschiedenen Umweltmatrices wie Pflanzenproben, Kompost und Klärschlamm Daten zu den dioxinähnlichen PCB zu sammeln.

In einem weiteren Forschungsprojekt werden zusätzlich Immissions- und Depositionsproben untersucht, um Aussagen über den atmosphärischen Verbleib dieser Verbindungen treffen zu können.

Durch diese parallele Bestimmung ist ein direkter Vergleich der sich durch die dioxinähnlichen PCB ergebenden Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) mit dem TEQ-Wert der PCDD/PCDF möglich.

Tab. 1 gibt einen Überblick über die Konzentrationen der Indikator- und WHO-PCB in den untersuchten Umweltmatrices sowie über die TEQ-Werte der PCDD/PCDF und WHO-PCB.

Tab. 1: Mittlere Konzentrationen (Median-Werte) der PCB und PCDD/PCDF in Pflanzenproben, sowie in Klärschlamm und Kompost, bezogen auf die Trockensubstanz (TS)

	Weidelgras (n=25) ng kg ⁻¹ TS	Grünkohl (n=18) ng kg ⁻¹ TS	Klärschlamm (n=10) µg kg ⁻¹ TS	Kompost (n=22) µg kg ⁻¹ TS
Σ Indikator PCB	5100 (1300–17200)	3100 (2200–12600)	192 (83–277)	34 (18–79)
Σ non-ortho PCB	11.5 (9.5–78)	5.9 (3.7–19)	0.61 (0.19–1.22)	0.11 (0.06–0.28)
Σ mono-ortho PCB	524 (190–1003)	263 (148–1466)	21.8 (10.7–45.3)	3.5 (1.7–7.8)
WHO-TEQ PCB	0.18 (0.07–0.46)	0.14 (0.09–0.46)	0.013 (0.004–0.023)	0.0029 (0.0015–0.0053)
WHO-TEQ PCDD/F	0.12 (0.06–0.35)	0.25 (0.07–0.65)	0.011 (0.009–0.014)	0.0074 (0.004–0.011)
I-TEQ PCDD/F	0.14	0.23	0.013	0.0082

Erste Daten der dioxinähnlichen PCB in Pflanzenproben – Weidelgras und Grünkohl – sowie in Klärschlamm- und Kompostproben zeigen, dass der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ etwa gleich groß, in einigen Proben sogar höher ist als der Beitrag der PCDD/PCDF. Abbildung 1 zeigt den für jede Matrix gemittelten Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ der PCDD/PCDF und PCB.

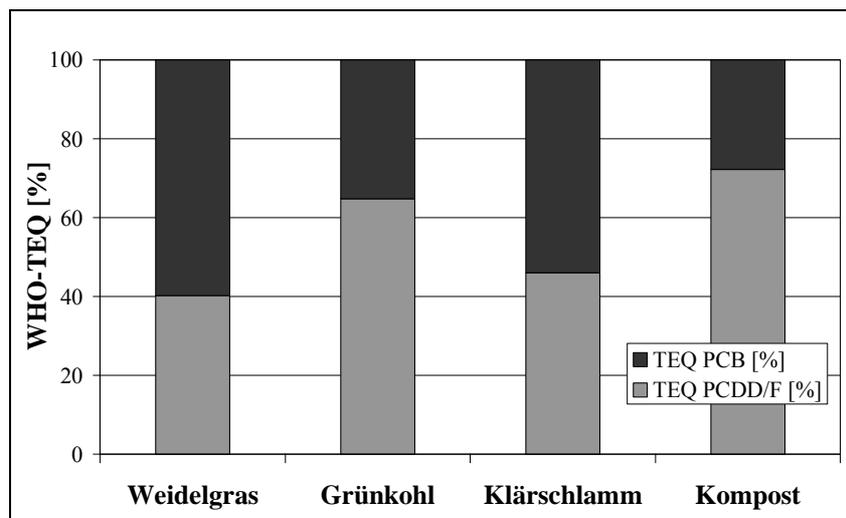


Abb. 1: Mittlerer Beitrag (Median-Werte) der dioxinähnlichen PCB zum WHO-TEQ

Vergleicht man den Beitrag der einzelnen dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ (PCDD/PCDF und WHO-PCB), so zeigt sich, dass das PCB 126 aufgrund seines für die PCB höchsten Toxizitätsäquivalenzfaktors von 0.1 auch den größten Anteil zum PCB TEQ-Anteil beiträgt.

Aus den erhobenen Daten lässt sich allerdings bislang kein konstantes Verhältnis des TEQ-Beitrages der PCDD/PCDF und der PCB erkennen, so dass eine Untersuchung der Pflanzenproben über mehrere Jahre weitergeführt wird. Weiterhin lassen die aus den Immissions- und Depositionsproben gewonnenen Ergebnisse darauf schließen, dass über den Luftpfad eine relevante Anreicherung der dioxinähnlichen PCB in Grünpflanzen und damit in terrestrischen Nahrungsketten stattfindet, welche durch die Untersuchung von Futterpflanzen quantifiziert werden soll.

Finanzielle Unterstützung wird bei beiden Forschungsprojekten vom Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen geleistet.

Belastung von Lebens– und Futtermitteln und des Menschen mit dioxin–ähnlichen PCB

Dr. Rainer Malisch, Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg

Die **duldbare Aufnahme** für PCDD/PCDF (Dioxine) und dioxin–ähnliche PCB wurde im Mai 2001 vom wissenschaftlichen Lebensmittelausschuss der EU (SCF) mit 14 pg Toxizitätsäquivalenten (TEQ)/kg Körpergewicht (KGW) festgesetzt [1]. Im Juni 2001 leitete JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) eine vorläufige duldbare monatliche Aufnahme von 70 pg WHO–TEQ/kg KGW ab [2], [3]. In Berechnung der TEQ gehen außer den 17 PCDD/PCDF–Kongeneren mit 2,3,7,8–Substitution auch 12 dioxin–ähnliche PCB–Kongenere mit den 1997 von einer WHO–Arbeitsgruppe überarbeiteten Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) ein [4].

Für Dioxine wurde wiederholt abgeschätzt, dass etwa 90 – 95 % der **täglichen Aufnahme** über Lebensmittel erfolgen, wenn keine zusätzliche besondere Exposition vorliegt. Hier wiederum stammen etwa 90 % der Aufnahme bei den üblichen Verzehrsgewohnheiten in den Europa oder den USA aus Lebensmitteln tierischer Herkunft. Damit wird die Richtung der Betrachtungen zur Bedeutung der verschiedenen Aufnahmewege auch für dioxin–ähnliche PCB vorgegeben.

Der im Juni 2002 vorgestellte SCOOP–Report (European Commission, Reports on tasks for scientific cooperation) [5] trug die bis dahin **verfügbaren Daten an Gehalten von Dioxinen und dioxin–ähnlichen PCB für Lebensmittel** in der EU zusammen. Auf diese Daten stützt sich die Bewertung des SCF [6] im November 2000. Für pflanzliche Lebensmittel und Eier war keine ausreichende Datenbasis verfügbar, um zusätzlich zu den Bereichen der üblichen Kontamination dieser Lebensmittel mit Dioxinen auch Angaben über die übliche Belastung mit dioxin–ähnlichen PCBs zu machen. Für Fisch wurde festgestellt, dass bei einer mittleren Kontamination mit Dioxinen von etwa 10 pg I–TEQ/g Fett ein Gehalt von etwa 30 pg PCB–TEQ/g Fett für dioxin–ähnliche PCB vorliegt. Geflügel, Rind– und Kalbfleisch weisen Dioxingehalte im Bereich 0,5 – 0,7 pg I–TEQ/g Fett auf, Schweinefleisch um 0,3 pg I–TEQ/g Fett. Bei allen Differenzierungsmöglichkeiten für verschiedene Fleischsorten wurde insgesamt ein Bereich von 0,4 bis 0,7 pg I–TEQ/g Fett für Dioxine abgeleitet, wobei ein Gehalt an dioxin–ähnlichen PCB von 0,3 bis 1,5 pg PCB–TEQ/g Fett festgestellt wurde. Bei Milch und Milchprodukten lag der Dioxingehalt etwa zwischen 0,6 und 1,0 pg I–TEQ/g Fett, wobei ein Gehalt an dioxin–ähnlichen PCB zwischen 0,6 und 1,3 pg PCB–TEQ/g Fett nachgewiesen wurde. Die verfügbare – wenn auch begrenzte – Datenlage wies zusammenfassend darauf hin, dass dioxin–ähnliche PCB im Vergleich zu den PCDD/PCDF etwa denselben TEQ–Beitrag bis zum doppelten TEQ–Beitrag leisten. Dabei tragen insbesondere PCB 126 und 118 besonders zu den TEQ–Werten bei.

Die **durchschnittliche tägliche Aufnahme** an PCDD/PCDF lag in 8 Mitgliedsstaaten der EU im Zeitraum nach 1995 zwischen 0,4 und 1,5 pg I–TEQ/kg KGW/Tag. Für dioxin–ähnliche PCB lagen die durchschnittlichen Aufnahmen zwischen 0,8 und 1,8 pg PCB–TEQ/kg KGW/Tag. Wenn parallele Untersuchungen auf Dioxine und dioxin–ähnliche PCB durchgeführt wurden, wurde festgestellt, dass dioxin–ähnliche PCB etwa in gleichem Umfang (z.B. Finnland, Niederlande, Schweden, Vereinigtes Königreich) bis etwa zum Vierfachen (Norwegen) des TEQ–Beitrages von PCDD/PCDF ausmachen.

JECFA fasste das weltweit verfügbare **Datenmaterial zur Belastung von Lebensmitteln** mit PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB in einer Tabelle zusammen, die für 6 Lebensmittelgruppen den gewichteten Mittelwert und abgeleiteten Median wiedergibt (Tab. 1). Bei aller Einschränkung wegen mangelnder Datenlage bei dioxin-ähnlichen PCB wurde festgestellt, dass coplanare PCB in den meisten Lebensmittelgruppen in derselben Größenordnung gefunden wurden wie PCDD/PCDF. Die Region mit den höchsten Gehalten an coplanaren PCB in den meisten Lebensmittelgruppen ist Westeuropa.

Tab. 1: Weighted mean and modelled median of concentrations of PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs in six food categories as WHO-TEQs (pg/g whole food)

Region or country	Food category	PCDD/PCDFs		dioxin-like PCBs	
		Weighted mean	Derived median	Weighted mean	Derived median
Western Europe	Dairy	0.07	0.04	0.08	0.07
	Eggs	0.16	0.15	0.07	0.06
	Fish	0.47	0.31	2.55	0.90
	Meat	0.08	0.06	0.41	0.08
	Vegetable products	0.04	0.03	0.04	0.00
Far East	Dairy	0.06	0.04	0.04	0.02
	Eggs	0.07	0.03	0.06	0.04
	Fish	0.37	0.11	0.69	0.19
	Meat	0.09	0.01	0.04	0.009
	Vegetable products	0.003	0.002	0.02	0.003
North America	Dairy	0.10	0.07	0.02 ^a	0.01 ^a
	Eggs	0.17	0.14	0.04 ^a	0.02 ^a
	Fish	0.56	0.28	0.13 ^a	0.08 ^a
	Meat	0.13	0.10	0.14 ^a	0.05 ^a
Oceania	Dairy	0.02	0.02	0.01	0.008
	Fish	0.06	0.05	0.09	0.07
	Meat	0.01	0.01	0.02	0.01
	Vegetable products	0.008	0.008	–	–
All	Fats and oils	0.21	0.10	0.07 ^a	0.02 ^a

^a PCB data frequently did not include mono-ortho PCBs

Frühere Daten aus Deutschland, die mit den TEF-Faktoren von 1993 berechnet wurden [7], zeigen, dass PCB-TEQs die dioxin-abgeleiteten I-TEQ-Gehalte bei Butter um den Faktor 1,9 (Bereich 1,2 bis 2,8) und bei Fisch sogar um den Faktor 8,7 (Bereich 2,7 bis 23,2) übersteigen, während bei Humanmilch ein Faktor von 1,9 (Bereich 1,3 bis 3,5) gefunden wurde [8]. Neuere Untersuchungen von Milchprodukten aus Deutschland bestätigen diese Relationen und fanden, dass Dioxine nur zu knapp 30 % des TEQ-Gehaltes beitragen, während coplanare PCB etwa 60 % und mono-ortho PCB etwa 11 % ausmachen [9].

Vergleiche der Abschätzungen zur täglichen Aufnahme von JECFA zeigen, dass die Aufnahme an PCDD/PCDF in drei Ländern Westeuropas und den USA mit etwa 1,1 bis 1,4 pg TEQ/kg KGW/Tag vergleichbar ist (Tab. 2). Während die Aufnahme an PCB-TEQ in den USA etwa ein Viertel der PCDD/F-TEQ beträgt, liegt sie in den drei europäischen Ländern etwa in derselben Größe wie die Dioxin-Aufnahme. Die Summe der Aufnahme von Dioxin-TEQ und PCB-TEQ in den drei untersuchten europäischen Ländern liegt mit 2,1 bis 2,9 pg TEQ in etwa in dem Bereich, der der duldbaren wöchentlichen bzw. monatlichen Aufnahme entspricht – und das auf der Grundlage des Medians. Das 90 %-Perzentil übersteigt diesen Bereich etwa um das 2,5fache.

Tab. 2: National diets: statistical descriptors (median and 90th percentile) of estimated intake distributions of TEQs (pg/kg of body weight per day, assuming 60 kg of body weight)

Source of data on concentration	Diet	PCDD/PCDFs		dioxin-like PCBs	
		Median	90 th %ile	Median	90 th %ile
North America	USA	1.4	3.4	0.3	0.8
Western Europe	Netherlands	1.1	2.7	1.0	2.7
Western Europe	France	1.3	3.1	1.6	4.2
Western Europe	United Kingdom	1.3	3.0	1.4	3.6

Diesen Aspekt greift die Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und PCB auf, wenn unter anderem festgestellt wird, dass die ernährungsbedingte Exposition gegenüber Dioxinen und dioxin-ähnlichen PCB bei einem beträchtlichen Teil der europäischen Bevölkerung die zulässige wöchentliche Aufnahme übersteigt [10]. Die EU stellt darin fest, dass die durchschnittliche ernährungsbedingte Aufnahme von Dioxinen und dioxin-ähnlichen PCB im Bereich 1,2 bis 3 pg/kg KGW/Tag liegt, was bedeutet, dass ein beträchtlicher Teil der europäischen Bevölkerung die TWI oder TDI noch überschreitet.

Für **Futtermittel** sollte der wissenschaftliche Futtermittelausschuss (SCAN) die verfügbare Datenbasis zusammenfassen [11]. Für PCDD/PCDF konnte eine umfassende Bewertung im November 2000 vorgestellt werden. Wegen mangelnder Daten konnten dioxin-ähnliche PCB aber nicht einbezogen werden.

Für **Humanmilch** fasst der SCOOP-Report die Datenlage vor 1995 mit durchschnittlichen Gehalten in verschiedenen Mitgliedsländern von 10 bis 34 pg I-TEQ/g Fett zusammen, wobei der mittlere PCB-TEQ-Gehalt zwischen gleicher Größenordnung und dreifachen Gehalten schwankte, wenn parallele Untersuchungen auf Dioxine und dioxin-ähnliche PCB vorgenommen wurden.

Für Humanmilch gibt die derzeit durchgeführte WHO-Feldstudie einen Überblick über die Relationen des Beitrages von dioxin-ähnlichen PCB im Vergleich zu PCDD/PCDF zu den TEQ-Gehalten. Tab. 3 gibt den während Dioxin 2002 vorgestellten Stand wieder [12]. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Ländern sind viel größer als die innerhalb eines Landes. In Europa weisen industrialisierte Länder wie die Niederlande, Italien und Spanien relativ hohe Gehalte an PCDD/PCDF auf. Die drei Länder mit den höchsten Gehalten an dioxin-ähnlichen PCB waren dabei die Ukraine, Tschechien und Italien.

Im Vergleich dazu liegen inzwischen die Ergebnisse auch für Deutschland vor: Median von 4 Proben 12,5 pg WHO-PCDD/PCDF-TEQ/g Fett (Bereich 11,1 – 12,7) und 13,7 pg WHO-PCB-TEQ/g Fett (Bereich 12,8 bis 14,3). Dabei tragen mono-ortho PCB mit 6,9 pg TEQ/g Fett und non-ortho PCB mit 7,0 pg TEQ/g Fett (jeweils Median) in gleicher Weise zu den TEQ-Werten bei. Etwa 95 % des TEQ-Beitrages der non-ortho PCB entfällt auf PCB 126, das mit einem TEF von 0,1 besondere dioxin-ähnliche Eigenschaften aufweist. Diese Werte und Relationen wurden auch in Humanmilch aus Deutschland in einer anderen Studie gefunden [13].

Tab. 3: Levels of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in human milk (2001/2002)

Country	PCDDs/PCDFs WHO-TEQ pg/g fat		PCBs WHO-TEQ pg/g fat		Number of pools
	median	range	median	Range	
Australia	5.65	5.50 – 5.79	3.09	2.48 – 3.69	2
Brazil	3.92	2.73 – 5.34	1.76	1.30 – 12.30	10
Bulgaria	6.14	5.08 – 7.11	4.21	3.74 – 4.70	3
Croatia	6.40	5.99 – 6.80	7.17	6.82 – 7.52	2
Czech Republic	7.78	7.44 – 10.73	15.24	14.32 – 28.48	3
Egypt	22.79	17.16 – 51.50	6.01	4.43 – 8.26	7
Finland	9.44	9.35 – 9.52	5.85	5.66 – 6.03	2
Hungary	6.79	5.26 – 7.46	2.87	2.38 – 4.24	3
Ireland	6.91	6.19 – 8.54	4.66	2.72 – 5.19	3
Italy	12.66	9.40 – 14.83	16.29	11.02 – 19.33	4
New Zealand	6.86	6.08 – 7.00	3.92	3.50 – 4.71	3
Norway	7.30	7.16 – 7.43	8.08	6.56 – 9.61	2
Romania	8.86	8.37 – 12.00	8.06	8.05 – 8.11	3
Russia	8.88	7.46 – 12.93	15.68	13.38 – 22.95	4
Slovak Republic	9.07	7.84 – 9.87	12.60	10.72 – 19.49	4
Spain	11.90	10.41 – 18.32	11.65	9.96 – 16.97	3
Sweden	9.58	–	9.71	–	1
The Netherlands	18.27	17.09 – 21.29	11.57	10.90 – 13.08	3
Ukraine	10.04	8.38 – 10.16	19.95	14.10 – 22.00	3

Wenngleich unter toxikologischen Gesichtspunkten PCDD/PCDF und dioxin-ähnliche PCB zu gemeinsamen Toxizitätsäquivalenten zusammengefasst werden, wurden Höchstmengen und Auslösewerte bisher nur für Dioxine und Furane festgesetzt, nicht jedoch auf Grund der mangelnden Datenlage auch für dioxin-ähnliche PCB. Daher ist es gemäß den Empfehlungen der Wissenschaftlichen Ausschüsse „Lebensmittel“ und „Futtermittel“ erforderlich, zuverlässige Daten über das Vorkommen von dioxin-ähnlichen PCB im größtmöglichen Spektrum von Futtermittel-Ausgangserzeugnissen, Futtermitteln und Lebensmitteln zu erheben, um in relativ kurzer Zeit einen verlässlichen Datenbestand zu schaffen. Dies sollte eine Überprüfung der Höchstmengen und Auslösewerte bis zum 31.12.2004 im Hinblick auf die Einbeziehung der dioxin-ähnlichen PCB in die festzulegenden Werte ermöglichen. Entsprechende Monitoring-Programme wurden EU-weit veranlasst.

Literatur

- [1] European Commission, Scientific Committee on Food (SCF): Opinion of the SCF on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Food, update based on new scientific information available since the adoption of the SCF opinion of 22nd November 2000. Adopted on 30 May 2001 (http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out90_en.pdf)
- [2] WHO Technical Report Series 909, Evaluation of certain food additives and contaminants, Fifty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Geneva 2002
- [3] Canady R, Crump K, Feeley M, Freijer J, Kogevinas M, Malisch R, Verger P, Wilson J and Zeilmaker M, Polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls, p.451 – 664 in WHO Food Additives Series 48 „Safety evaluation of certain food additives and contaminants“, ICPS/WHO, Geneva 2002
- [4] Van den Berg et al (23 Autoren) (1998) Toxic Equivalency Factors [TEFs] for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. Environmental Health Perspectives 106:775 – 792
- [5] European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General (2000) 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
- [6] European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General, Directorate C, Scientific Committee on Food (2000) 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
- [7] Ahlborg UG et al (12 Autoren) Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs – Report on a WHO-ECEH and ICPS consultation, December 1993, Chemosphere (1994) 28: 1049 – 1067
- [8] Malisch R, Dioxin-like PCB in food and breast milk samples, Organohalogen Compounds (1996) 28: 271 – 276
- [9] Fürst P, Contribution of dioxin-like PCB to total toxic equivalents of dairy products, Organohalogen Compounds (2001) 51: 279 – 282
- [10] Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament und den Wirtschafts- und Sozialausschuss: Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle (2001/C322/02), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften vom 17.11.2001, C322
- [11] European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General, Directorate C, Scientific Committee on Animal Nutrition (2000) Opinion of the Scientific Committee on Animal Nutrition on the Dioxin Contamination of Feedingstuffs and their Contribution to the Contamination of Food of Animal Origin. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scan/out55_en.pdf
- [12] FXR van Leeuwen and R Malisch, Results of the third round of the WHO-coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk, Organohalogen Compounds (2002) 56: 311 – 316
- [13] Fürst P, Pöpke O, PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in human milk and blood from Germany, Organohalogen Compounds (2002) 55: 251 – 254

Toxikologie der dioxinähnlich und nicht-dioxinähnlich wirkenden PCBs

**Prof. Dr. Dr. Dieter Schrenk, Lebensmittelchemie und Umwelttoxikologie,
Universität Kaiserslautern**

Die Toxizität der polychlorierten Biphenyle (PCB) wurde insbesondere im Zusammenhang mit den Yusho- und Yu-Cheng-Vergiftungen in Japan bzw. Taiwan deutlich. Experimentelle Studien an Versuchstieren und Zellkulturen haben gezeigt, dass die non-*ortho*-substituierten PCB-Kongenere, die eine planare Konformation einnehmen können, dioxin-ähnliche Wirkungen ausüben. Vier dieser Verbindungen wurden von einer Expertengruppe der WHO mit TCDD- bzw. Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren (TCDD equivalency factors; TEFs) belegt, die ihre dioxinähnliche Wirksamkeit (Potenz) relativ zu TCDD beziffern. In diese Gruppe wurden ferner auch acht mono-*ortho*-substituierte PCBs eingereiht, die durchweg nur noch eine geringe dioxinähnliche Toxizität besitzen.

Die meisten toxischen Wirkungen der dioxinähnlichen PCBs werden, wie bei den mit TEFs belegten polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen (PCDDs) und Dibenzofuranen (PCDFs) auch, durch Aktivierung des cytoplasmatischen Aryl hydrocarbon Rezeptors (AhR) vermittelt. Der AhR wird durch Bindung von Agonisten und nach Dimerisierung mit dem AhR nuclear translocator (ARNT) in einen Transkriptionsfaktor umgewandelt. Dieser bindet an Konsensussequenzen (XREs = xenobiotic responsive elements) in der 5'-flankierenden Region responsiver Gene und aktiviert deren Transkription. Als bekanntestes Beispiel für AhR-regulierte Gene gilt Cytochrom P450 (CYP) 1A1. Das Genprodukt (Enzym) metabolisiert planare, aromatische Substrate, ist allerdings im Falle der dioxinähnlichen PCBs in der Regel nur zu einer geringen metabolischen Umsetzung in der Lage ist. Die Induktion von CYP1A1 wird als ein einfach zu messender Parameter für die Aktivierung des AhR verwendet. Dadurch wird sowohl die Suche nach bislang unbekanntem AhR-Agonisten als auch ein *in vitro*-*ranking*' von PCBs und die Untersuchung der AhR-Aktivierung durch verschiedenartige PCB-Gemische etc. möglich.

Die Toxizität von dioxinähnlichen PCBs ähnelt derjenigen der hochtoxischen PCDD/F-Kongenere. Sie sind tumorpromovierend in der Nagerleber, immuntoxisch, beeinträchtigen die Entwicklung der Nachkommen in verschiedenen Tiermodellen, und stören endokrine Funktionen (Schilddrüse, Reproduktion, Kohlenhydratstoffwechsel). Beim Menschen wurden Veränderungen der Haut (Chlorakne) und deren Anhangsgebilde, Blutbildveränderungen, Anstieg von Triglyzeriden und ‚Leberenzymen‘ im Plasma beobachtet.

Im Gegensatz zu den dioxinähnlichen PCBs aktivieren die nicht-dioxinähnlichen PCBs den AhR nicht. Sie sind als Induktoren von CYP1A1 unwirksam, induzieren aber meist CYP-Isoenzyme der Subfamilie 2 wie z.B. CYP 2B1 und 2B2 der Ratte. Dieser Induktionstyp wird mitunter als ‚Phenobarbital-Typ‘ bezeichnet und wird durch den Transkriptionsfaktor CAR (constitutive active receptor) vermittelt, der an ein sog. phenobarbital responsive enhancer module (PBREM), eine Konsensussequenz in der 5'-flankierenden Region responsiver Gene bindet. Die Rolle dieses Signalweges und seiner Zielproteine für die Toxizität von nicht-dioxinähnlichen PCBs ist nicht bekannt.

Ferner üben nicht-dioxinähnliche PCBs eine Reihe von anderen Wirkungen in Zellkulturen aus, die mit ihrer Toxizität in Zusammenhang stehen könnten. Hierzu zählen die Unterdrückung der durch gentoxischen Stress ausgelösten Apoptose, die Hemmung der interzellulären Kommunikation in Leberzellen sowie eine Zunahme des intrazellulären Calciums in neuronalen Zellen. Das Toxizitätsspektrum von nicht-dioxinähnlichen PCBs unterscheidet sich in einigen Aspekten deutlich von dem der dioxinähnlichen Kongenere: Die nicht-dioxinähnlichen PCBs schädigen im Tierexperiment das

Nervensystem und führen zu Verhaltensstörungen. Ferner werden, wie durch die dioxinähnlichen PCBs auch, tumorpromovierende, reproduktions-/entwicklungstoxische und immuntoxische Wirkungen ausgelöst. Schließlich sind auch evtl. unerwünschte Wirkungen durch PCB-Metaboliten zu berücksichtigen. Das Auftreten funktioneller Störungen des ZNS bei Kindern („performance tests“), deren Mütter überdurchschnittlich hohe PCB-Gehalte im Nabelschnurblut aufwiesen sowie von erniedrigten Thyroxinspiegeln im Blut nach Stillen mit Muttermilch mit überdurchschnittlich hohen PCB-Gehalten sind umstritten. Das „risk assessment“ für die nicht-dioxinähnlichen PCBs ist weit weniger fortgeschritten als das für die dioxinähnlichen Kongenere. Insbesondere ist kein gemeinsamer molekularer Mechanismus der Toxizität bekannt, der die Etablierung eines leicht zu messenden Parameters zur Abschätzung der relativen Toxizität einzelner Kongenere erlauben würde. Derzeit gehen die Bestrebungen dahin, die duldbare tägliche Aufnahme (tolerable daily intake; TDI) für den Menschen für einzelne Kongenere sowie für Standardgemische anhand der (vermuteten) empfindlichsten toxischen Wirkungen (toxische Wirkung mit der niedrigsten Auslöse-Dosis) abzuschätzen. Diese Bestrebungen werden durch die oft unbekannte Übertragbarkeit von tierexperimentellen Daten auf den Menschen erschwert. Die Frage, ob bei den üblichen Expositionsszenarien der etablierte TDI-Wert für PCDD/Fs und dioxinähnliche PCBs (1 – 4 pg TEQ/kg Körpergewicht) auch vor der Toxizität der begleitenden nicht-dioxinartigen PCBs hinreichend „schützt“, wird besonders gründlich geprüft. Dabei könnten sich insbesondere Expositionsszenarien mit ungewöhnlich geringem Anteil an dioxinähnlichen PCBs als kritisch erweisen und die Ableitung von TDI-Werten speziell für nicht-dioxinähnliche PCBs (Summenwert, Indikator-kongenere) oder einzelne Kongenere erforderlich machen.

Literatur

- Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunstrom, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F. A, Zacharewski, T.: Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106, 775–792 (1998).
- Schrenk, D., Fürst, P.: Ableitung der tolerierbaren täglichen Dioxin-Aufnahme durch die WHO. *Umweltmed. Forsch. Prax.* 4, 163–167 (1999).
- Van Leeuwen, F.X., Feeley, M., Schrenk, D., Larsen, J.C., Farland, W., Younes, M.: Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited. *Chemosphere* 40, 1095–1101 (2000).
- van den Berg, M., van Birgelen, A., Birnbaum, L., Brouwer, B., Carrier, G., Conolly, R., Dragan, Y., Farland, W., Feeley, M., Fürst, P., Galli, C., de Gerlache, J., Grieg, J., Hayashi, Y., Hayashi, Y., Herrman, J., Kogevinas, M., Kurokawa, Larsen, J.C., Y., Liem, D., Luijckx, L., Matsumura, F., McGregor, D., Mocarelli, P., Moore, M., Moy, G., Newhook, R., Ouane, F., Peterson, R., Poellinger, L., Portier, C., Rappe, C., Rogan, W., Schrenk, D., Shkolenok, G., Sweeney, M., Tohyama, C., Tuomisto, J., Ueda, H., Waters, J., van de Wiel, J., van Leeuwen, F.X.R., Younes, M., Zeilmaier, M.: Revision of the tolerable daily intake of dioxin by WHO. *Food Add. Contam.* 17, 223–240 (2000).
- Dragan, Y.P., Schrenk, D.: Animal studies addressing the carcinogenicity of TCDD (or related compounds) with an emphasis on tumour promotion. *Food Addit. Contamin.* 17, 289–302 (2000).
- van den Berg, M., Peterson, R.E., Schrenk, D.: Human risk assessment and TEFs. *Food Addit. Contamin.* 17, 347–358 (2000).
- Zeiger, M., Haag, R., Höckel, J., Schrenk, D., Schmitz, H.-J.: Inducing effects of dioxin-like polychlorinated biphenyls on CYP1A1 in the human hepatoblastoma cell line HepG2, the rat hepatoma cell line H4IIE and rat primary hepatocytes – comparison of relative potencies. *Tox. Sci.* 63, 65–73 (2001).
- Bohnenberger, S., Wagner, B., Schmitz, H.-J., Schrenk, D.: Inhibition of apoptosis in rat hepatocytes treated with „non-dioxinlike“ polychlorinated biphenyls. *Carcinogenesis* 22, 1601–1605 (2001).

Vor- und nachgeburtliche Belastung mit PCB und Auswirkung auf die kindliche Entwicklung

Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Winneke, Medizinisches Institut für Umwelthygiene an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Seit dem Produktions- und Verwendungsverbot vor etwa 20 Jahren hat die Umweltbelastung mit polychlorierten Biphenylen (PCB) und dementsprechend ihre Konzentration in der Nahrung und in Körperflüssigkeiten abgenommen. Gleichwohl sind die PCB aufgrund ihrer Persistenz nach wie vor in Umweltmedien und im Menschen sicher nachweisbar, und zwar in Konzentrationen, die nach heutigem Kenntnisstand noch im Bereich adverser Wirkungen liegen. PCB sind lipophil, plazentagängig, neurotoxisch und interagieren mit endokrinen Systemen, was besonders für entwicklungs-toxikologische Aspekte bedeutsam ist. Zur entwicklungsbezogenen Neurotoxizität liegen weltweit mehrere Kohortenstudien an Kleinkindern und Kindern vor, die trotz einiger Inkonsistenzen insgesamt die besondere Vulnerabilität des sich entwickelnden Gehirns für PCB/PHAH im Bereich umweltrelevanter Konzentrationen bestätigen. In diesen Bezugsrahmen fügt sich die im Rahmen einer Europäischen Verbundstudie durchgeführte Düsseldorfer Kohortenstudie gut ein.

Ziel unserer Studie war es die Bedeutung einer prä-/postnatalen PCB-Exposition im Bereich aktueller Umweltbelastungen für die neuropsychologische Entwicklung zu untersuchen und eine mögliche kompensatorische Wirkung eines stimulierenden häuslichen Umfeldes für PCB-assoziierte Adversität zu prüfen. Hierzu wurden zwischen 1993 und 1995 aus den geburtshilflichen Abteilungen dreier Düsseldorfer Kliniken 171 gesunde Mutter-Kindpaare rekrutiert, von denen 116 noch im Alter von 42 Monaten und 92 im Alter von 72 Monaten für Nachuntersuchungen zur Verfügung standen. Die prä-/perinatale PCB-Exposition wurde über die Summe der Kongenere 138, 153 und 180 [Σ (PCB)] im Nabelschnurblut und früher Muttermilch (2 Wochen) abgeschätzt, während die postnatale PCB-Zufuhr durch Stillen über PCB im 42-Monatsserum erfasst wurde. Zwischen 7 und 72 Monaten wurde die neuropsychologische Entwicklung dieser Kinder in fünf Einzeluntersuchungen mit Hilfe der entwicklungspsychologischen Bayley-Skalen (BSID; 7, 18, 30 Monate), und im Alter von 42 und 72 Monaten mit den Kaufman-Skalen (K-ABC) gemessen und regressionsstatistisch im Hinblick auf die vorliegenden PCB-Konzentrationen unter Berücksichtigung der Qualität des häuslichen Umfeldes (HOME-Skala) bewertet.

Als mittlere PCB-Konzentrationen fanden wir 0.39 ng/ml (Nabelschnur), 404 ng/g in der 2-Wochenmilch und 1.22 ng/ml im 42-Monatsserum. Diese Werte sind im internationalen Vergleich als relativ hoch zu bewerten (Longnecker et al., 2003). Nach Confounder-Adjustierung fanden wir im Alter von 30 und 42 Monaten einen signifikant negativen pränatalen PCB-Einfluss auf die mentale Entwicklung; außerdem fanden wir einen ebenfalls signifikant negativen Einfluss einer postnatalen PCB-Zufuhr durch Stillen (Walkowiak et al., 2001). Der positive Entwicklungseffekt eines günstigen häuslichen Umfeldes war größer als der negative PCB-Einfluss aber von vergleichbarer Größenordnung. Im Alter von 72 Monaten war ein negativer PCB-Effekt nicht mehr erkennbar.

Aus diesen Ergebnissen ziehen wir folgende Schlüsse: (1) Eine pränatale PCB-Exposition, bzw. eine Exposition gg. mit PCB hoch korrelierten anderen PHAH, in der 1995 in Westdeutschland vorhandenen Größenordnung hat mindestens bis zum Alter von 42 Monaten einen hemmenden, ein stimulierendes häusliches Umfeld einen fördernden Einfluss auf die kindliche Entwicklung. (2) Die postnatale PCB-Zufuhr hat ebenfalls einen negativen Entwicklungseinfluss, der wesentlich von den

Stillgewohnheiten abhängt. (3) Im Schuleintrittsalter werden die negativen PCB-Effekte durch andere begünstigend wirkende Faktoren (Anlage, Umwelt) überlagert. (4) Als mechanistische Grundlagen für diese Entwicklungsstörungen sind hormonelle PCB-Effekte (Schilddrüsen-/Sexualhormone) während der Gehirnentwicklung zu diskutieren, wie z.B. Tierversuche der Gruppe Lilienthal aus unserem Labor belegen.

Diese Untersuchungen wurden partiell durch EU-Förderung (EV5V-CT920, EVN4-CT96-0209) und durch Förderung im Rahmen des Baden-Württemberg-Programms BWPLUS (BWB 99010) finanziell unterstützt.

Literatur

Longnecker MP, Wolff MS, Gladen BC. et al. (2003) Comparison of polychlorinated biphenyl levels across studies of human neurodevelopment. *Environ Health Perspect*, 111 (im Druck)

Walkowiak J, Wiener JA, Fastabend A et al. (2001) Environmental exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs) and quality of the home environment: effects on psychodevelopment in early childhood. *Lancet* 358, 1602-07

Bewertung von Innenraumluftbelastungen durch polychlorierte Biphenyle

Prof. Dr. Michal Schwenk, Landesgesundheitsamt Baden–Württemberg

Herkunft und Messung von PCB in Raumluf

PCB–Belastungen der Raumluf stammen vor allem aus Deckenplatten (Wilhelmi–Platten) und Fugendichtungsmassen, die in den 70er Jahren in öffentlichen Gebäuden verarbeitet wurden. PCBs verdampfen temperaturabhängig, setzen sich auf Oberflächen ab (Sekundärkontamination) und führen zu einer ansteigenden Raumlufbelastung. Zur Ermittlung der Belastungshöhe werden Raumlufproben auf die sechs Indikator–PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 untersucht. Das Ergebnis wird mit dem Faktor 5 multipliziert, um alle Kongenere zu berücksichtigen. Neuerdings besteht eine Tendenz, auch die coplanaren PCB zu messen (siehe unten).

Bisherige Bewertung

PCB–Kontaminationen von Innenräumen werden in Deutschland gemäß der PCB–Richtlinie beurteilt. Darin erfolgt die toxikologische Bewertung anhand eines TDI–Wertes (tolerable daily intake), der auf Basis eines NOAEL von $100 \mu\text{g}/\text{kg} \times \text{d}$ (Lebertoxizität, Ratte, 1973) unter Verwendung eines Sicherheitsfaktors von 100 abgeleitet wurde. Bei 24–stündigem Aufenthalt und üblichen inhalativen Expositions–Szenarien wird der TDI–Wert ab einer PCB–Raumlufkonzentration von $300 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Vorsorgewert) zu 10 %, ab $3000 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Gefahrenwert) voll ausgeschöpft, bei kürzerem Aufenthalt erst bei entsprechend höheren Konzentrationen.

Ansätze zur Neubewertung

Als Folge neuer Erkenntnisse zur Neuro–, Immun–, und Hepatotoxizität sowie des TEF–Konzeptes für coplanare PCB und neuer Ansätze für Sicherheitsfaktoren, diskutieren derzeit Fachgremien über eine Revision des TDI–Wertes für PCB und des Richtwertes der PCB–Richtlinie. Dabei gibt es folgende Ansätze:

Altes Bewertungsschema angewandt auf Schwangere: Im Rahmen des Minimierungsgebotes wurde von einigen Bundesländern für den Arbeitsplatz von Schwangeren ein Grenzwert von $900 \text{ ng}/\text{m}^3$ festgelegt (Vorsorgewert von $300 \text{ ng}/\text{m}^3$, dann Multiplikation mit Faktor 3, da nur 8 Stunden Expositionsdauer).

Neue Bewertungsansätze auf Basis von Gesamt–PCB: Das Landesumweltamt Nordrhein–Westfalen hat auf Basis von Untersuchungen an Affen aus den 90er Jahren (LOAEL von $5 \mu\text{g}/\text{kg} \times \text{d}$) und unter Verwendung eines Sicherheitsfaktor 300 (10 LOAEL→NOAEL; 3 Tier→Mensch; 10→empfindliche Personen) eine tolerable tägliche Aufnahme (TRD) von $15 \text{ ng}/\text{kg} \times \text{d}$ vorgeschlagen. Eine ähnliche Ableitung haben die US–CDC (minimal risk level) und US–EPA (Reference do–se) vorgenommen.

Neue Bewertungsansätze auf Basis der coplanare PCB. Da die oben erwähnten NOAEL und LOAEL aus der Toxizität technischer Gemische abgeleitet wurden, in der Raumluf aber ganz andere Kongenere–Zusammensetzungen vorliegen, wird von einigen Gremien (WHO) vorgeschlagen, die Bewertung auf die TEQs der coplanaren PCB zu stützen (ähnlich wie bei Lebensmittel). Die copla-

naren PCB treten in kontaminierten Räumen in etwa 100-fach niedrigeren Konzentrationen auf, als die Indikator-PCBs. Wegen der damit verbundenen analytischen Probleme gibt es bisher nur wenige Untersuchungsergebnisse. Befunde der Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt an mehreren Objekten weisen auf eine Steigung um $1,2 \text{ pg TEQ}_{\text{max}}/\text{m}^3$ pro $1000 \text{ ng}/\text{m}^3$ PCB-Gesamtgehalt hin. Bei Aufenthalt in einer Raumluftkonzentration von $3000 \text{ ng}/\text{m}^3$ (PCB-Gesamtgehalt) über 8 Stunden würden etwa 25 % der täglich ausschöpfbaren Wertes von $1 \text{ pg}/\text{kg}$ Körpergewicht inhalativ aufgenommen. Andere Untersucher kommen zu abweichenden Ergebnissen, so dass hier noch Forschungsbedarf besteht, bevor eine Regelung festgemacht wird.

Bewertung der Zusatzbelastung des Menschen. Die bisher geschilderten Bewertungsverfahren stützen sich auf Messungen der äußeren Exposition (Raumluft). Die tatsächliche Höhe der inneren Belastung des Menschen wird aber durch die wahre Aufenthaltsdauer, die wahre mittlere PCB-Raumluftkonzentration und die Resorptionshöhe wesentlich mitbestimmt. Sie kann durch PCB-Messungen im Blut erfasst werden. In verschiedene Untersuchungen, vor allem an Lehrern und Schülern von PCB-kontaminierten Schulen, fand man bei PCB-Raumluftbelastungen $>3.000 \text{ ng}/\text{m}^3$ und vorliegen raumlufttypischer Kongenerenmuster (überwiegend niedrig- und mittelchlorierte PCB) einen Anstieg von PCB. 28, in geringerem Maße auch 52 und 101. Die höherchlorierten PCB waren in der Regel nicht oder nur geringfügig verändert. Für Raumluftbelastungen von $3.000 \text{ ng}/\text{m}^3$ wurde eine Zunahme der PCB-Belastung des Körpers um etwa 5 % abgeleitet. In Anbetracht der relativ hohen interindividuellen Variabilität der nahrungsbedingten PCB-Hintergrundbelastung ist dieses Inkrement nur im Gruppenvergleich (Kontrolle) feststellbar. Aus diesem Grunde führen isolierte Messergebnisse von Einzelpersonen häufig zu Fehlinterpretationen.

Ausblick

Als Folge der verschiedenen Neubewertungsansätze gestaltet sich die Risikokommunikation nach Bekanntwerden von PCB-Raumluftkontaminationen in öffentlichen Gebäuden oft als schwierig. Betroffene wollen, dass die niedrigsten diskutierten Richtwerte angewandt werden, während für Regulierer weiterhin die PCB-Richtlinie gültig ist.

In die Beurteilung einer PCB-Raumluftbelastung sollten alle verfügbaren wissenschaftlichen Informationen einfließen. Dies bedeutet insbesondere, dass die heute vorliegenden hinreichenden Erkenntnisse aus dem Human Biomonitoring zu berücksichtigen sind. Sie weisen – erfreulicherweise – darauf hin, dass übliche Szenarien die Aufnahme um den Faktor 30 – 50 überschätzen. Somit erscheint es vernünftig, zwar die Begründung für den Richtwert der PCB-Richtlinie neu zu formulieren. Aber die Höhe des Richtwertes kann vorläufig bestehen bleiben.

Literatur

Gabrio, Th., I. Piechotowski, T. Wallenhorst, M. Klett, L. Cott, P. Friebel, B. Link, M. Schwenk (2000): PCB-blood levels in teachers, working in PCB-contaminated schools. *Chemosphere* 40, 1055–1062.

Kommission "Human-Biomonitoring" des Umweltbundesamtes (1999): Stoffmonographie PCB. Referenzwerte für Blut. *Bundesgesundheitsbl. – Gesundheitsforsch. – Gesundheitsschutz* 42, 511–521.

Heudorf U., J. Angerer, H. Drexler (2002): Polychlorinated biphenyls in the blood plasma: current exposure of the population in Germany. *Rev Environ Health* 17 (2), 123 – 134.

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. Materialien Nr. 62. Toxikologische Bewertung von PCB bei inhalativer Aufnahme (2001).

Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Messung coplanarer PCB in Innenraumluft. Untersuchungsbericht Nr. 840516 im Auftrag von BWAL (2001).

Dioxinähnliche PCB in belasteter Innenraumluft

Dr. Wolfgang Körner, Dr. Melanie Kerst, LfU

Etwa zwischen 1960 und 1975 wurden in der Bundesrepublik Deutschland bei der Errichtung von Gebäuden in Betonfertigbauweise polychlorierte Biphenyle in offener Anwendung eingesetzt. Dauerelastische Fugendichtungsmassen auf Polysulfid-Kautschukbasis enthielten bis zu 40% PCB als Weichmacher. Außerdem wurden in diesem Zeitraum Anstriche für Deckenplatten (Wilhelmi-Platten) verwendet, die PCB als Flammschutzmittel enthalten. PCB verdampfen aus diesen Materialien kontinuierlich und führen so zu einer Belastung der Raumluft. Bei einem 24-stündigen Aufenthalt gilt bisher ein Vorsorgewert von 300 ng/m³ Gesamt-PCB nach DIN und ein Gefahrenwert von 3000 ng/m³. Bislang ist nicht ausreichend geklärt inwieweit bei Berücksichtigung der dioxinähnlichen PCB und einer in Deutschland derzeit geltenden duldbaren täglichen Aufnahme an Gesamt-TEQ (tolerable daily intake, TDI) von 1 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht (KG) sich die Bewertung der PCB-Belastung in Innenräumen ändern würde.

Zur Klärung dieser Frage wurde in einem durch Wilhelmi-Platten mit PCB belasteten Hochschulgebäude im Dezember 2002 in einem Seminarraum über Nacht bei bereits Stunden vorher geschlossenen Fenstern und Türen und einer Raumtemperatur von 20 °C mit einem High Volume Sammler eine Raumluftprobe genommen. Im Labor erfolgte eine Bestimmung der 6 Indikator-PCB, der 12 dioxinähnlichen PCB nach WHO sowie der PCDD/PCDF.

Die PCB-Gesamtbelastung nach DIN betrug 1214 ng/m³, wobei die höchste Konzentration für das PCB 153 gemessen wurde. Der Gehalt der dioxinähnlichen PCB in der Raumluft lag bei 4,9 pg WHO-TEQ/m³. Die mit Abstand größten Beiträge zum PCB-TEQ hatten die Kongenere 156 (41%), 126 (30%) und 118 (23%). Die PCDD/PCDF-Konzentration betrug 1,0 pg WHO-TEQ/m³, wobei dieser TEQ-Wert fast ausschließlich auf tetra- bis hexachlorierte PCDF zurückzuführen ist. Die Gesamtbelastung der Raumluft durch dioxinähnliche PCB und PCDD/PCDF lag also bei 5,9 WHO-TEQ/m³.

Sollte sich dieser Befund bei derzeit laufenden Messungen in weiteren Gebäuden bestätigen, so wäre die Relation von TEQ-Wert und PCB-Gesamtgehalt wesentlich höher als von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt mit 1,2 pg TEQ/m³ pro 1000 ng/m³ Gesamt-PCB ermittelt. Möglicherweise muß man nach der Art der PCB-Quelle im Gebäude unterscheiden. Bei den flammhemmenden Anstrichen der Deckenplatten wurden hochchlorierte PCB-Gemische eingesetzt die in der Raumluft zu einer anderen Kongenerenverteilung führen als die PCB-Mischungen niedrigeren Chlorierungsgrades in Fugendichtungsmassen.

Geht man von einem TDI von 1 pg TEQ/kg KG aus, so ergibt sich für die inhalative Aufnahme für Erwachsene (70 kg KG, Atemvolumen: 20 m³ in 24 Stunden, Resorptionsfaktor: 0,75) bei einem 24-stündigen Aufenthalt als Vorsorgewert eine Raumluftkonzentration von 0,47 pg TEQ/m³ und als Gefahrenwert 4,7 pg TEQ/m³. Nach den Ergebnissen der durchgeführten Raumluftmessung wäre also bei Berücksichtigung der dioxinähnlichen PCB der Gefahrenwert für PCB bereits überschritten obwohl der für Gesamt-PCB derzeit geltende Gefahrenwert nur zu 40% ausgeschöpft ist.

Innere PCB–Belastung von Schülern und Lehrern in einer PCB–kontaminierten Schule in Bayern

Dr. Th. Schettgen, Dr. G. Kerscher*, Prof. Dr. H. Drexler, Prof. Dr. rer. nat. J. Angerer, Institut und Poliklinik für Arbeits–, Sozial– und Umweltmedizin der Universität Erlangen–Nürnberg, *Bayerisches Staatsministerium für Gesundheit, Ernährung und Verbraucherschutz

Bereits seit vielen Jahren kommt der Stoffgruppe der Polychlorierten Biphenyle (PCBs) in der Umweltmedizin eine große Bedeutung zu. Von großem Interesse sind dabei neben den klassischen Indikator–Kongeneren vor allem die sogenannten koplanaren Kongenere, da diese aufgrund von Strukturähnlichkeiten mit den polychlorierten Dibenzodioxinen als toxikologisch besonders bedenklich gelten.

In einer Grundschule in Nürnberg wurde anhand von Luftanalysen eine erhöhte Exposition der Schüler und Lehrer gegenüber niederchlorierten PCBs festgestellt, die auf die Verwendung von PCB–haltigen Fugendichtmassen beim Bau der Schule zurückzuführen war. Dies war der Anlass für eine großangelegte Biomonitoring–Studie mit dem Ziel, die innere Exposition von Schülern und Lehrern quantitativ zu erfassen.

An der Biomonitoring–Studie haben sich 404 Lehrer und Schüler der belasteten Schule (Alter: 7 – 59 Jahre, Median: 12 Jahre) beteiligt. 235 Lehrer und Schüler aus einer vergleichbaren, aber nicht kontaminierten Schule dienten als Vergleichskollektiv (Alter: 6 – 65 Jahre, Median: 11 Jahre). Die Studie wurde unter notarieller Aufsicht geblindet, so dass während der Analysen die Herkunft der Blutproben unbekannt war.

Aus diesem Gesamtkollektiv wurde eine randomisierte Stichprobe von 73 Plasmaproben gewonnen, die von uns auch auf koplanare PCBs untersucht wurde. Dabei handelt es sich um 43 Plasmaproben von Schülern der PCB–kontaminierten Schule (21 m, 22 w, Altersmedian 12 Jahre) sowie 30 Schülern der Kontrollschule (16 m, 14 w, Altersmedian 9,5 Jahre).

Mit Hilfe einer hochempfindlichen Analytik wurden in allen Plasmaproben die 6 Indikator–Kongeneren (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) sowie in der randomisierten Stichprobe auch sechs koplanare PCBs (PCB 77, 105, 118, 126, 156, 169) unter Verwendung der GC/MS bestimmt. Dabei werden 2 ml Plasma mit Hilfe von Ameisensäure enteiweißt, die PCBs mit n–Hexan extrahiert, auf einer Silica–Gel–Säule aufgereinigt, aufkonzentriert und schließlich spezifisch mittels GC/μECD bzw. GC/MS detektiert.

Die Ergebnisse für die Indikator–Kongeneren im Gesamtkollektiv sind in Tab. 1, für die koplanaren PCBs in der randomisierten Stichprobe in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 1: Indikator-Kongenere im Plasma von Schülern und Lehrern einer belasteten Schule

Kongener		PCB-kontaminierte Schule (n=404)	Kontrollkollektiv (n=235)
PCB 28 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	0,007	n. n.
	95.Perz.	0,029	0,011
PCB 52 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	0,010	n. n.
	95.Perz.	0,047	n. n.
PCB 101 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	0,005	n. n.
	95.Perz.	0,032	0,008
PCB 138 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	0,154	0,126
	95.Perz.	0,519	0,619
PCB 153 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	0,196	0,164
	95.Perz.	0,744	0,877
PCB 180 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	0,072	0,059
	95.Perz.	0,608	0,680

Tab. 2: Ergebnisse für die koplanaren Kongenere in der randomisierten Stichprobe

Kongener		PCB-kontaminierte Schule (n=43)	Kontrollkollektiv (n=30)
PCB 77 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	< 0,01	< 0,01
	95.Perz.	< 0,01	< 0,01
PCB 105 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	0,017	< 0,01
	95.Perz.	0,031	0,021
PCB 118 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	0,051	0,034
	95.Perz.	0,097	0,087
PCB 126 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	< 0,01	< 0,01
	95.Perz.	< 0,01	< 0,01
PCB 156 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	0,020	0,017
	95.Perz.	0,059	0,106
PCB 169 [$\mu\text{g/l}$ Plasma]	Median	< 0,01	< 0,01
	95.Perz.	< 0,01	< 0,01

Bei den Indikator-Kongeneren zeigte sich ein signifikanter Unterschied zwischen beiden Kollektiven im Plasma-Gehalt der niedrig chlorierten Kongenere PCB 28, 52 und 101, der auf die inhalative Aufnahme dieser flüchtigeren Kongenere über die Raumluft zurückzuführen ist. Demgegenüber lagen die Konzentrationen für die höherchlorierten Kongenere (PCB 138, 153 und 180), die überwiegend über die Nahrung aufgenommen werden, im Bereich der normalen Hintergrundbelastung der Allgemeinbevölkerung.

Bei der Untersuchung der randomisierten Stichprobe konnten die „non-ortho“-Kongenere PCB 77, PCB 126 und PCB 169 in keiner der Plasmaproben nachgewiesen werden. Allerdings zeigte sich speziell für die niedrig chlorierten Kongenere PCB 105 und 118 ebenfalls ein Unterschied zwischen beiden Kollektiven.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die zusätzliche PCB-Belastung, die in den Räumen der kontaminierten Schule auftritt, nur einen Bruchteil derjenigen ausmacht, die durch die tägliche Nahrung bedingt ist.

Globales Verbot der PCB und anderer persistenter organischer Schadstoffe

Dr. Heidelore Fiedler, UNEP Chemicals, Schweiz

Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe – Einleitung

Artikel 1 des Stockholmer Übereinkommens definiert das Ziel dieses gesetzlich bindenden Vertrages „Unter Berücksichtigung des Vorsorgeprinzips nach Grundsatz 15 der Erklärung von Rio über Umwelt und Entwicklung ist es Ziel dieses Übereinkommens, die menschliche Gesundheit und die Umwelt vor persistenten organischen Schadstoffen zu schützen.“ Mit der Einigung über den Text der Konvention Ende Mai 2001 in Stockholm, wurde ein Prozess in Gang gesetzt, an dessen Ende das weltweite Verbot von ausgewählten persistenten organischen Schadstoffen (persistent organic pollutants = POPs) stehen wird. Bis zum Ende der Zeichnungsfrist am 23. Mai 2002 hatten 151 Staaten die Konvention gezeichnet („signatories“) und Ende November 2002 lag die Zahl der Ratifizierungen bei 23 (Botswana, Deutschland¹, Fiji, Finnland, Island, Japan, Kanada, Volksrepublik Korea, Lesotho, Liberia, Nauru, Niederlande, Norwegen, Österreich, Rwanda, Samoa, Schweden, Saint Lucia, Slowakische Republik, Südafrika, Tschechische Republic, Vereinigte Arabische Emirate, Vietnam). Die Konvention tritt automatisch in Kraft, wenn 50 Staaten ratifiziert haben.

Derzeit umfasst die Liste der POPs zwölf Chlorchemikalien, die sich wie folgt unterteilen lassen:

POPs aus beabsichtigter Produktion und Verwendung (Artikel 3+4, Annexe A und B):

- Pflanzenschutzmittel: Aldrin, Chlordan, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Mirex, Toxaphen
- Industriechemikalien: Polychlorierte Biphenyle (PCB), Hexachlorbenzol (HCB)

POPs als unerwünschte Nebenprodukte (Artikel 5, Annex C):

- Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF), polychlorierte Biphenyle (PCB), Hexachlorbenzol (HCB).

Gegenstand des Stockholmer Übereinkommens sind auch Lagerbestände und Abfälle, die aus POPs bestehen oder solche enthalten (Artikel 6). Der Erfolg der Konvention hängt maßgeblich davon ab, ob und wie die Vereinbarungen von den einzelnen Staaten umgesetzt werden. Hierzu benötigen vor allem die Entwicklungsländer finanzielle, technische und personelle Unterstützung. All dies ist in der Konvention geregelt. Das Stockholmer Übereinkommen über POPs ist ein dynamisches Instrument, das auch vorsieht, weitere Schadstoffe aufzunehmen. Hierzu wurden wissenschaftliche Kriterien festgelegt und eine Expertengruppe wird zusammentreten, um neue POPs vorzuschlagen.

¹ am 25. April 2002 ratifiziert

Polychlorierte Biphenyle unter dem Stockholmer Übereinkommen

Innerhalb des Stockholmer Übereinkommens werden PCB mehrfach angesprochen.

Folgender Zeit- und Maßnahmenplan gilt für PCB als Industriechemikalien:

- Verbot der Herstellung und des Gebrauchs von neuen PCB mit Inkrafttreten der Konvention;
- bis spätestens zum Jahr 2025 müssen alle PCB aus Gerätschaften entfernt sein;
- bis spätestens 2028 müssen alle PCB entsorgt sein;
- die Entsorgung von PCB (wie aller POPs) muss umweltverträglich erfolgen und nach den Maßgaben internationaler Übereinkommen, z.B. Basel Konvention, erfolgen;
- die Identifizierung PCB-haltiger Geräte (Transformatoren, Kondensatoren, usw.) sollte hierarchisch erfolgen (große Mengen mit hohen Konzentrationen zuerst);
- PCB-Mischungen mit einem Gehalt kleiner 0,005 % (= 50 ppm) gelten als PCB-frei und fallen nicht unter die Konvention.

In dem Stockholmer Übereinkommen werden PCB aber auch unerwünschte Nebenprodukte klassifiziert (Artikel 5). In diesem Zusammenhang sind sie den polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDD/PCDF) gleichgestellt. Für die POPs unter Artikel 5 gilt ebenfalls das Ziel der Eliminierung als Idealfall. Um dorthin zu gelangen, sollen ständig die Emissionen – für alle POPs in Annex C (= PCDD, PCDF, PCB, HCB) aus anthropogenen Quellen und alle Emissionen (Luft, Wasser, Produkte, Land, Rückstände) minimiert werden. Der Weg, um diese Reduktionen der Freisetzung dieser POPs zu erreichen, ist in einem nationalen/regionalen Aktionsplan niederzulegen, den ein Staat spätestens zwei Jahre nach Inkrafttreten der Konvention (für das betreffende Land) aufzustellen hat. Zur Emissionsminderung wird die Anwendung bester verfügbarer Umwelttechniken (BAT = best available techniques) und bester Umweltpraktiken (BEP = best environmental practices) vorgeschrieben bzw. empfohlen. Der Nachweis der Emissionsminderung geschieht mittels Inventaren, die in noch zu bestimmenden Intervallen zu erstellen und der Vertragsstaatenkonferenz zuzusenden sind.

Bei der Erstellung der PCB-Inventare zur Erfassung der noch in Gebrauch befindlichen PCB spielen die dioxin-ähnlichen PCB keine Rolle. Hierfür werden PCB erfasst entweder anhand der Plaketten auf den Geräten, mittels Test-Kits (Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes und darüber Quantifizierung der PCB@50 ppm) oder einfacher PCB Analytik (GC mit ECD oder MSD). Differenzierter ist die Situation bei den PCB als unerwünschte Nebenprodukte. Hierzu sind entsprechende Guidelines zu erarbeiten.

PCB als unerwünschte Nebenprodukte

In Artikel 5 und Annex C werden PCB als unerwünschte Nebenprodukte aufgeführt. Dies heißt, dass Emissionsinventare für PCB erstellt werden müssen, wie sie sonst nur für PCDD/PCDF bekannt sind. Die Konvention geht davon aus, dass die Quellen der PCB die selben sind wie die der PCDD/PCDF. Weiterhin wird angenommen, dass Massnahmen zur Emissionsminderung von PCDD/PCDF auch mindernd auf PCB (HCB) wirken und Massnahmen, die die Bildung von PCDD/PCDF unterdrücken oder verhindern den selben Effekt auch für PCB (und HCB) haben. Während UNEP über eine Methodik verfügt, die Quellen von PCDD/PCDF zu identifizieren und anhand von Betriebscharakteristiken zu quantifizieren (Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxins and Furans, 2001), existiert derzeit eine solche Methodik nicht für PCB und HCB.

In Bezug auf die Emissionsinventare unter der POPs Konvention ist anzumerken, dass sowohl ein (Gesamt-)PCB Emissionsinventar zu erstellen ist als auch die Emissionen der Dioxine und Furane in Toxizitätsäquivalenten zu erstellen sind. Die Konvention fordert, dass die Berichterstattung jeweils dem neuesten Stand der Wissenschaft zu folgen hat und mit den TEQ der WHO zu beginnen ist. Dies bedeutet, dass in den Dioxininventaren der Anteil der coplanaren und mono-ortho substituierten PCB (= dioxin-ähnlichen PCB) zu berücksichtigen ist.

Datenbank DIOXINE des Bundes und der Länder

Marianne Rappolder, Umweltbundesamt, Berlin

Unter Zugrundelegung eines Beschlusses des Bundesrates (Bundesrats-Drucksache 140/90) hat die 34. Umweltministerkonferenz Anfang der 90er Jahre die Gründung der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE veranlasst und sie u.a. beauftragt, Messprogramme zu initiieren und zu koordinieren. Für die zentrale Dokumentation und Bewertung von Ergebnissen aus Untersuchungsprogrammen bezüglich der Belastung unterschiedlicher Kompartimente mit polyhalogenierten Dibenzo-*p*-dioxinen (PXDD) und polyhalogenierten Dibenzofuranen (PXDF) sowie polychlorierten Biphenylen (PCB) und weiteren halogenierten organischen Verbindungen in der Bundesrepublik Deutschland wurde auf Beschluss der 37. Umweltministerkonferenz eine zentrale Datenbank DIOXINE im Umweltbundesamt eingerichtet.

Die Verwaltung der Datenbank erfolgt durch das Umweltbundesamt (Auswertung der Daten zur Dioxinbelastung von Boden, Wasser, Luft, Abwasser und Abfall, Biota, Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen) in Zusammenarbeit mit dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR, verantwortlich für Humandaten, Bedarfsgegenstände, Lebensmittel und Futtermittel). Der behördenübergreifende Ansatz ermöglichte die Zusammenführung von Human- und Umweltdaten in ein gemeinsames Datenbanksystem. Die Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE erstellte für die unterschiedlichen Kompartimente spezifische Erfassungsblätter. Darin werden neben Daten zu Datenlieferanten, Messprogramm und Analyseergebnissen umfangreiche Informationen zu Probenahme, Analytik und Standortbeschreibung erfasst.

Grundlage für den Austausch der Daten stellt die Verwaltungsvereinbarung zwischen Bund und Ländern über den Datenaustausch im Umweltbereich dar, mit dem Anhang II.3. „Austausch von Daten zu polyhalogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen sowie weitere chlororganische Stoffe“. Die 17. Amtschefkonferenz stimmte diesem Anhang am 25./26. April 1996 zu.

Die Aufgabe der Datenbank DIOXINE ist dabei die zentrale Erfassung der in der Bundesrepublik erhobenen Messdaten zu den angesprochenen Verbindungen und die Auswertung dieses Datenpools hinsichtlich des Belastungsgrades von Kompartimenten.

Im Wesentlichen dient die Übermittlung der Umweltdaten:

- der Erstellung eines Gesamtbildes zum Zustand der Umweltbelastung,
- der Erstellung zeitlicher und räumlicher Trendaussagen,
- der Ermittlung von Hintergrundwerten für die Bewertung von Einzelereignissen,
- als unverzichtbare Grundlage für umweltpolitische Ziele und Prioritätensetzung,
- als fachliche Grundlage, um umsetzbare und wissenschaftlich hinreichend gesicherte Richt- und Grenzwerte ableiten zu können und nicht zuletzt
- als Erfolgskontrolle der umweltpolitischen Tätigkeit.

Im 3. und 4. Bericht der Bund-Länder Arbeitsgruppe DIOXINE sind die Ergebnisse der gemeinsam ausgewerteten Daten der Datenbank DIOXINE in einem Band unter dem Titel „Dioxine – Daten aus Deutschland“ veröffentlicht. Im Blickfeld des 3. Berichts der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE steht die Auswertung der seit Aufbau der Datenbank DIOXINE erfassten ca. 10.000 Proben von

Böden, Abfall (Klärschlamm), Luft (Emission, Immission, Deposition), Biota und Chemikalien (Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse). Zu den Futtermitteln liegen nur wenige Daten vor.

Dem 3. Bericht ist die durchschnittliche Hintergrundbelastung unterschiedlicher Umweltmedien zu entnehmen. Ergebnisse des Dioxin-Referenzmessprogramms zur Dioxinbelastung von Lebensmitteln und des Menschen sowie ausgewählter Umweltkompartimente enthält der 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE. Der Schwerpunkt liegt hier auf der Ermittlung von Trends.

Der 3. und 4. Bericht der Bund-Länder AG DIOXINE zeigen, dass die Datenbank DIOXINE ein sehr gutes Instrument ist, um die in einzelnen Messprogrammen des Bundes und der Länder erhobenen Daten zentral zu erfassen und auszuwerten. Der Zugriff auf die Datenbank soll deshalb unter Beachtung datenschutzrechtlicher Bestimmungen einem größeren Nutzerkreis ermöglicht werden. Daher wurde in einem F+E-Vorhaben ein Konzept für den Zugang, und die Veröffentlichung von Dioxin-Daten des Bundes und der Länder auf der Basis der Dioxin-Datenbank entwickelt (FKZ 201 62 215) und mit der Bund-Länder AG DIOXINE abgestimmt. Die Umsetzung dieser webbasierten Anwendung soll im Frühjahr 2003 erfolgen.

Referenten

Bayer. Landesamt für Umweltschutz
86177 Augsburg

Dr. Wolfgang Körner
Tel.: (0821) 90 71 – 52 87
Fax: (0821) 90 71 – 55 59
eMail: wolfgang.koerner@lfu.bayern.de

Dr. Otto Wunderlich
Tel.: (0821) 90 71 – 52 00
Fax: (0821) 90 71 – 55 60
eMail: otto.wunderlich@lfu.bayern.de

Dr. Werner Reifenhäuser
Tel.: (0821) 90 71 – 53 00
Fax: (0821) 90 71 – 55 59
eMail: werner.reifenhaeuser@lfu.bayern.de

Dr. Melanie Kerst
Tel.: (0821) 90 71 – 52 85
Fax: (0821) 90 71 – 55 59
eMail: melanie.kerst@lfu.bayern.de

Bundesinstitut für Risikobewertung
Thielallee 88 – 92
14195 Berlin

Dr. Wolfgang Mathar
Tel.: (030) 84 12 – 36 65
eMail: w.mathar@bfr.bund.de

Tierärztliche Hochschule
Bünteweg 17
30559 Hannover

Prof. Dr. Hans-Jürgen Hapke
Tel.: (0511) 9 53 – 87 31
Fax: (0511) 9 53 – 85 81
eMail: H-J.Hapke@t-online.de

Umweltbundesamt Berlin
FG II 1.3
Postfach 33 00 22
14191 Berlin

Dr. Günther Neumeier
Tel.: (030) 89 03 – 27 68
Fax: (030) 89 03 – 22 85
eMail: guenther.neumeier@uba.de

Universität Ulm
Fachbereich Chemie
Lehrstuhl Analytische Chemie und Umwelt-
chemie
Albert-Einstein-Allee 11
89069 Ulm

Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter
Tel.: (0731) 50 22751
Fax: (0731) 50 22763
eMail: karlheinz.ballschmiter@chemie.uni-ulm.de

Landesumweltamt Nordrhein–Westfalen
Abteilung 4
Wallneyer Straße 6
45133 Essen

Dr. Ernst Hiester
Tel.: (0201) 79 95 – 12 65
Fax: (0201) 79 95 – 14 48
eMail: ernst.hiester@lua.nrw.de

Chemisches und Veterinäruntersuchungs-
amt Freiburg
Bissierstraße 5
79114 Freiburg

Dr. Rainer Malisch
Tel.: (0761) 88 55 – 133
Fax: (0761) 88 55 – 100
eMail: rainer.malisch@cvuafr.bwl.de

Universität Kaiserslautern
Lebensmittelchemie und Umwelttoxikologie
Postfach 30 49
67653 Kaiserslautern

Prof. Dr. Dr. Dieter Schrenk
Tel.: ((0631) 205 – 30 43
Fax: (0631) 205 – 43 98
eMail: schrenk@rhrk.uni-kl.de

Medizinisches Institut für Umwelthygiene
Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf
Postfach 10 37 51
40028 Düsseldorf

Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Winneke
Leiter der Abt. Neuro– und Verhaltens-
toxikologie des MIU
Tel.: (0211) 33 89 – 291
Fax: (0211) 33 89 – 331
eMail: gerhard.winneke@uni-duesseldorf.de
Internet: www.miu.uni-duesseldorf.de/

Landesgesundheitsamt Baden–Württem-
berg
Wiederholdstraße 15
70174 Stuttgart

Prof. Dr. Michael Schwenk
Tel.: (0711) 18 49 – 313
Fax: (0711) 18 49 – 242
eMail: schwenk@lga.bwl.de

Institut und Poliklinik für Arbeits–, Sozial–
und Umweltmedizin der
Universität Erlangen–Nürnberg
Arbeitsmedizinisch–toxikologische Labora-
torien
Schillerstraße 25
91054 Erlangen

Dr. Thomas Schettgen
Prof. Dr. H. Drexler
Prof. Dr. rer. nat. J. Angerer
Tel.: (09131) 8 52 62 74
Fax: (09131) 8 52 62 17
eMail: thomas.schettgen@ipasum.uni-erlangen.de
Internet: www.arbeitsmedizin.uni-erlangen.de/

Bayerisches Staatsministerium für Gesundheit, Ernährung und Verbraucherschutz
Schellingstraße 155
80797 München

Dr. Günther Kerscher

Tel.: (089) 21 70 – 23 65
Fax: (089) 21 70 – 20 73
eMail: guenther.kerscher@stmgev.bayern.de

UNEP Chemicals
Int. Environmental House
11–13, Chemin des Anémones
CH–1219 Châtelaine (GE), Schweiz

Dr. Heidelore Fiedler

Tel.: (+41-22) 917 8187
Fax: (+41-22) 797 3460
eMail: [hfiedler@unep.ch](mailto:hfriedler@unep.ch)

Umweltbundesamt
FG II 1.3
Postfach 33 00 22
14191 Berlin

Marianne Rappolder

Tel.: (030) 89 03 – 21 91
Fax: (030) 89 03 – 29 65
eMail: marianne.rappolder@uba.de