
Statuskolloquium: Dioxinähnliche PCB in der Umwelt (Zusammenfassung)

Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Umwelt

Bayerisches Landesamt
für Umweltschutz



Augsburg, 2005

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

Verfasser: Dr. Wolfgang Körner, Referat Z5

Der Bericht wurde in der Fachzeitschrift UWSF – Z Umweltchem Ökotox 17 (2) 115 – 121 (2005) veröffentlicht.

Zitiervorschlag:

Bayer. Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.),
Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle PCB in der Umwelt (Statuskolloquium: Dioxinähnliche (PCB) in der Umwelt
(Zusammenfassung) Augsburg, 2005

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

© Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg, 2005

Gedruckt auf Recyclingpapier

Veranlasst wurde dieser Statusbericht durch ein bundesweites Kolloquium, das auf Einladung des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz am 13./14. Januar 2003 in Augsburg stattfand. Damals trugen mehr als 100 Teilnehmer aus Deutschland, Österreich und der Schweiz den aktuellen Kenntnisstand zu Quellen, Verbleib in der Umwelt, Exposition des Menschen und gesundheitlicher Bewertung von diesen persistenten organischen Schadstoffen zusammen.

Von den 209 verschiedenen Einzelverbindungen (Kongenere) der polychlorierten Biphenyle (PCB) sind nach einem Vorschlag einer WHO-Expertengruppe (Van den Berg et al. 1998) derzeit vier nicht-ortho chlorierte Kongenere (PCB 77, 81, 126 und 169) und acht mono-ortho substituierte Kongenere (PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 und 189) mit einem Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) für deren dioxinähnliche Wirkung versehen. Da die bislang gängige Praxis der PCB-Analytik nur die Bestimmung von sechs nicht-dioxinähnlichen Indikator-PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180) vorsieht, ist die Datenlage zu dioxinähnlichen PCB in der Umwelt noch lückenhaft.

1 Analytik und Qualitätssicherung

Die EU hat in der Richtlinie 2002/69/EG hohe Anforderungen an die Analytik von PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB in Lebens- und Futtermitteln gestellt. Die Qualitätskriterien erfordern die regelmäßige Teilnahme der Labore an Vergleichsversuchen. Allerdings ist die bisher praktizierte bloße Teilnahmebescheinigung ohne Bewertung der Ergebnisse sinnlos.

Für die Bestimmung der atmosphärischen Deposition von PCB werden bisher das Bergerhoff- (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) und das Trichter-Adsorber-Verfahren (Bayerisches Landesamt für Umweltschutz) eingesetzt. Beide Verfahren sind für PCDD/PCDF genormt, aber hinsichtlich der PCB noch nicht ausreichend validiert. Für die Bestimmung von PCB in Außen- und Innenraumluft wird derzeit von einer Arbeitsgruppe der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN eine Richtlinie erarbeitet. Auf die gravierende Problematik der mangelhaften Vergleichbarkeit von PCB-Analysenergebnissen im internationalen Rahmen wies H. Fiedler (UNEP, Genf) hin. Konzepte mit PCB-Indikatorkongeneren, wie in Deutschland, gibt es in mehreren Ländern. Leider sind diese aber nicht harmonisiert und oftmals ist es auch nicht klar, wie eine Gesamt-PCB-Konzentration ermittelt wurde.

W. Mathar (Bundesinstitut für Risikobewertung, BfR, Berlin) wies darauf hin, dass die sechs Indikator-PCB in tierischen Lebensmitteln, für die seit 1988 Höchstmengen nach der Schadstoffhöchstmengenverordnung (SHmV) gelten, einen Anteil von etwa 90 % an der Gesamt-PCB-Menge haben und dadurch ein relativ enger Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Indikator-Kongenere und den Gehalten der nicht dioxinähnlichen, aber auch der dioxinähnlichen PCB besteht. Da die Bestimmung der Indikator-PCB seit langem routinemäßig praktiziert wird und deutlich einfacher und kostengünstiger ist, sollte diese Analytik im Sinne eines höheren Probandurchsatzes und damit verbesserten Verbraucherschutzes für die Überwachung von Lebens- und Futtermitteln auch künftig beibehalten werden (Screening). Die Teilnehmer waren sich einig, dass die Bestimmung der Indikator-PCB nicht durch die Bestimmung der dioxinähnlichen PCB ersetzt werden kann. Bzgl. der Relation von Indikator-PCB und den Gehalten der dioxinähnlichen PCB müsste nach R. Malisch (Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg) die mögliche Spannbreite berücksichtigt werden und somit eine Worst-case-Betrachtung für Indikator-PCB erfolgen.

Da von den dioxinähnlichen PCB in Lebensmitteln die drei Kongenere 126, 118 und 156 den wesentlichen Beitrag zum PCB-TEQ leisten (das toxische Potential des PCB 126 ist relativ zu den anderen PCB-Kongeneren mit einem TEF von 0,1 deutlich höher bewertet), sollte nach W. Mathar überdacht werden, auf die Bestimmung der restlichen neun Kongenere zumindest teilweise zu verzichten. Mehrere Analytiker wiesen aber darauf hin, dass dies keine nennenswerte Vereinfachung bringen würde, da für eine abgesicherte Analytik dennoch die non-ortho-PCB vom Rest der PCB vor der Messung abgetrennt und pro Probe deshalb zwei PCB-Fractionen analysiert werden müssen. Neben der anzuratenden bzw. notwendigen Verwendung eines hochauflösenden Massenspektrometers stellt dies den entscheidenden Mehraufwand in der Analytik der dioxinähnlichen PCB im Vergleich zu den Indikator-PCB dar. Evtl. könnte für Lebensmittelproben die relativ konstante Zusammensetzung innerhalb eines Chlorierungsgrades analytisch genutzt werden: So beträgt der Gehalt an PCB 126 etwa 1/100 des Gehaltes an PCB 118. Letzteres Kongener ist aufgrund der höheren Konzentrationen relativ leicht zu bestimmen.

M. Kerst (LfU Bayern, Augsburg) wies darauf hin, dass für andere Umweltmatrices bisher keine verlässliche Korrelation von Summen- oder Einzelkonzentrationen der Indikator-PCB zu Gehalten der dioxinähnlichen PCB (Einzelkonzentrationen oder TEQ-Werte) möglich erscheint. Sowohl von Matrix zu Matrix als auch von Probe zu Probe zeigen die bisherigen Ergebnisse z. T. große Unterschiede.

2 Quellen und Verbleib in der Umwelt

Trotz der weltweiten Einstellung der Produktion von PCB vor mehr als 20 Jahren wird die Abgabe von PCB in die Umwelt aus diffusen Quellen wie Kleinkondensatoren, Abfällen (Deponien), Klärschlamm, PCB-haltigen Gebäudefassaden und nicht sachgerechter Entsorgung voraussichtlich noch lange andauern und könnte nach Ansicht von K. Ballschmiter (Universität Ulm) für weite Teile der Welt sogar noch an Bedeutung gewinnen. Die vom Umweltbundesamt geschätzten jährlichen PCB-Emissionen für Deutschland lagen 1970 bei 400 t und 1994/95 bei 40 t, wobei fast 75 % auf offene und geschlossene Anwendungen zurückzuführen sind (Detzel et al. 1998). E. Hiester (LUA NRW, Essen) stellte Daten zur Emission dioxinähnlicher PCB aus thermischen Prozessen vor (Chang et al. 1999, Ehrlich et al. 1997, Luthardt et al. 2002). Im Abgas von Müllverbrennungsanlagen mit verschiedenen Reinigungstechniken in Deutschland und Korea trugen die dioxinähnlichen PCB bis zu 18 % zum Gesamt-TEQ (PCDD/F + PCB) nach WHO bei. Bei diversen metallurgischen Prozessen lag der PCB-TEQ-Anteil bei 7 – 28 %. Bei einer Asphaltmischanlage und einer Kleinf Feuerungsanlage mit Braunkohle wurden in Sachsen-Anhalt Anteile von 52 und 34 % gemessen, allerdings auf niedrigem Emissionsniveau.

Im globalen Maßstab spielen nach Ballschmiter die Ozeane, insbesondere in den Tropen und Subtropen, aufgrund ihrer enormen Wassermassen als Reservoir eine große Rolle. Auch die Oberböden der Wälder sind als bedeutende Reservoirs für PCB anzusehen, während die in den polaren Eiskappen gespeicherten Mengen relativ gering sind. Der Wasser-Luft-Transfer über dem (sub)tropischen Ozeanen ist ein Schlüsselprozess für den globalen Transport der PCB. Obwohl der atmosphärische Ferntransport der PCB qualitativ bewiesen ist, gibt es bisher keine verlässlichen quantitativen Daten hinsichtlich eines globalen Inventars der Emissionen (Breivik et al. 2002a, b) und damit ist das Ausmaß des Ferntransportes für eine bestimmte Region kaum zu quantifizieren.

Nach K. Ballschmiter ist das PCB-Muster in der Außenluft in Deutschland anders als in den USA. Die Jahresmittelwerte der PCB-Gesamtkonzentration in der Außenluft haben in NRW von 1993 bis 2001 an fünf Standorten im Ruhrgebiet nach den Angaben von E. Hiester leicht bis mäßig abge-

nommen und bewegen sich im niedrigen ng/m^3 -Bereich. Die Homologenverteilung der PCB in Außenluft und Deposition ist stabil: In der Außenluft nehmen die Gehalte von den Trichlorbiphenylen mit steigendem Chlorierungsgrad ab, während in der Deposition das Maximum bei den Hexachlorbiphenylen liegt. Im Ruhrgebiet lagen in der Außenluft von 1997 bis 2001 die Jahresmittelwerte der dioxinähnlichen PCB bei 11 – 47 fg WHO-TEQ/ m^3 . Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ lag in Außenluft und Deposition zwischen 15 und 40 %, wobei in der Deposition der TEQ-Anteil tendenziell höher liegt. Ähnliche Beiträge zum Gesamt-TEQ wurden seit Mai 2002 auch in Bayern an einem ländlichen und einem städtischen Standort gefunden. Die Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB in Außenluft liegen jedoch deutlich niedriger als im Ruhrgebiet (Kerst et al. 2003a). Im Umfeld einer Shredderanlage im Ruhrgebiet, die auch Elektromotoren und elektrische Schaltanlagen verarbeitet, wurden in Außenluft und Deposition deutlich erhöhte PCB-Gehalte gemessen und der Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ lag bei 60 – 90 %.

Analysen von standardisierten Weidelgraskulturen, die zwischen Mai und September 2001 jeweils für vier Wochen an neun Standorten in Bayern exponiert wurden, zeigen nach M. Kerst einen durchschnittlichen Beitrag der dioxinähnlichen PCB zum Gesamt-TEQ von über 50 % (Bereich 20 – 80 %). Die PCB-Konzentrationen lagen im Mittel bei 0,18 ng TEQ/kg TS (Bereich 0,07 – 0,46). Ähnliche Gehalte der dioxinähnlichen PCB wurden in Grünkohlkulturen von August bis November 2001 an den gleichen Standorten gefunden. Die Analysen der Pflanzenproben vom Jahr 2002 bestätigen die Werte von 2001 (Kerst et al. 2003a). Da erste Messungen der Außenluft an zwei der Standorten niedrigere Beiträge der PCB zum Gesamt-TEQ zeigen, könnte dies auf einen effizienteren Transfer von der Luft auf bzw. in die Grünpflanzen für die dioxinähnlichen PCB, zumindest für das PCB 126 welches mit ca. 70 % für den größten Beitrag zum PCB-TEQ verantwortlich ist, im Vergleich zu den PCDD/PCDF hinweisen. Im Schlamm aus 10 kommunalen Kläranlagen wurde bei Gehalten von 4 – 23 ng TEQ/kg TS ein mittlerer Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ von über 50 % gefunden, während in Kompostproben aus 22 bayerischen Kompostierungsanlagen Konzentrationen der dioxinähnlichen PCB von 1,5 – 5,3 ng TEQ/kg TS im Mittel zu knapp 30 % zum Gesamt-TEQ beitrugen (Kerst et al. 2003b).

3 Exposition des Menschen

R. Malisch stellte zunächst die in der EU im Juni 2002 veröffentlichten, bis dahin verfügbaren Daten zur Belastung von Lebensmitteln mit polychlorierten Dioxinen (PCDD) und Furanen (PCDF) und dioxinähnlichen PCB vor (European Commission 2000). Für verschiedene Fleischsorten ergibt sich für die PCDD/PCDF ein Bereich von 0,4 – 0,7 pg Toxizitätsäquivalente (I-TEQ)/g Fett, für die dioxinähnlichen PCB von 0,3 – 1,5 pg TEQ/g Fett. Für Milch und Milchprodukte lag der PCDD/PCDF-Gehalt etwa zwischen 0,6 und 1,0 pg I-TEQ/g Fett, der Gehalt an dioxinähnlichen PCB zwischen 0,6 und 1,3 pg TEQ/g Fett. Für Fisch wurde bei einer mittleren Dioxinbelastung von 10 pg I-TEQ/g Fett eine Kontamination von etwa 30 pg TEQ/g Fett für die dioxinähnlichen PCB festgestellt. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass dioxinähnliche PCB im Vergleich zu den Dioxinen/Furanen etwa denselben bis doppelten TEQ-Beitrag zur Kontamination von Lebensmitteln tierischen Ursprungs leisten. Für Fisch liegt der Beitrag dioxinähnlichen PCB deutlich höher.

Die durchschnittliche ernährungsbedingte tägliche Aufnahme an PCDD/PCDF lag in 8 EU-Mitgliedstaaten im Zeitraum nach 1995 zwischen 0,4 und 1,5 pg I-TEQ/kg Körpergewicht (KG). Für dioxinähnliche PCB lag die durchschnittliche tägliche Aufnahme zwischen 0,8 und 1,8 pg TEQ/kg KG. Insgesamt lag die durchschnittliche ernährungsbedingte tägliche Aufnahme von Dioxinen/Furanen und dioxinähnlichen PCB bei 1,2 bis 3,0 pg TEQ/kg KG (Kommission der Europäischen Gemeinschaften 2004).

JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) fasste 2001 das weltweit verfügbare Datenmaterial zur Belastung von Lebensmitteln zusammen und kommt für drei westeuropäische Länder zu ähnlichen Ergebnissen (WHO 2002): Die Summe der täglichen Aufnahme von Dioxinen/Furanen und dioxinähnlichen PCB liegt im Median bei 2,1 bis 2,9 pg TEQ/kg KG. Das 90 %-Perzentil übersteigt diesen Bereich etwa um das 2,5-fache.

Der wissenschaftliche Lebensmittelausschuss der EU (SCF) setzte im Mai 2001 eine duldbare wöchentliche Aufnahme (TWI) für die dioxinähnlichen PCB und die PCDD/PCDF von insgesamt 14 pg TEQ/kg KG fest (European Commission 2001). JECFA leitete 2001 eine vorläufige duldbare monatliche Aufnahme von 70 pg TEQ/kg KG ab (WHO 2002). Das bedeutet, dass ein beträchtlicher Teil der europäischen Bevölkerung die duldbare Aufnahme an Dioxinen und dioxinähnlichen Substanzen noch überschreitet. Somit ist eine weitere Absenkung der Belastung der Lebens- und Futtermittel und somit der Umwelt mit Dioxinen/Furanen und insbesondere dioxinähnlichen PCB angezeigt.

H.-J. Hapke (Tierärztliche Hochschule Hannover) stellte, ausgehend von einer duldbaren täglichen Aufnahme (TDI) von 1 pg TEQ/kg KG, für PCDD/PCDF die Ableitung eines Schwellenwertes für Milchkuhfutter von 0,1 ng TEQ/kg TS vor. Diese Festsetzung eines Maximalen Immissionswertes (MIW) wurde von einer Arbeitsgruppe der KRdL im VDI und DIN erarbeitet und wird als VDI-Richtlinie 2310 Blatt 46 erscheinen. Dabei wurde für eine Person mit 70 kg angenommen, dass die Hälfte der tolerierbaren Tagesdosis, also 35 pg TEQ, mit 50 g Milchfett aufgenommen werden. Für den Transferfaktor Futter / Milchfett wurde für die drei Kongenere mit den höchsten TEQ-Beiträgen ein Wert von 0,35 angesetzt. Der Schwellenwert liegt wesentlich niedriger als der seit 01.07.2002 in der EU geltende Auslösewert für PCDD/PCDF in Futtermittel-Ausgangserzeugnissen pflanzlichen Ursprungs von 0,50 ng TEQ/kg, bezogen auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 12 % (Verordnung EG 563/2002). Dioxinähnliche PCB wurden bei der Ableitung des MIW nicht berücksichtigt, da bisher nur für wenige Kongenere Transferfaktoren Futter / Milchfett ermittelt wurden. Die Einbeziehung der PCB würde zu einem noch deutlich niedrigeren Schwellenwert für PCDD/PCDF in Milchkuhfutter führen.

Die Notwendigkeit der weiteren Reduktion der „Dioxin“-Belastung der Bevölkerung wurde von G. Neumeier (Umweltbundesamt, UBA, Berlin) unterstrichen. Das UBA hat den SCF-Vorschlag (Scientific Committee on Food) kritisiert (Umweltbundesamt 2001) und hält weiterhin eine duldbare tägliche Aufnahme von 1 pg TEQ/kg KG im Hinblick auf einen verbesserten Schutz von Säuglingen und Kindern und des vorgeburtlichen Lebens für notwendig. Die seit 01.07.2002 in der EU geltenden Grenz- und Auslösewerte für PCDD/PCDF in Lebens- und Futtermitteln seien wegen ihrer Höhe nicht geeignet um die Belastungssituation zu verbessern. Insbesondere bei Futtermitteln könnten sie sogar zu einer Verschlechterung der Situation führen. W. Mathar merkte an, dass die für Anfang 2005 geplante Festsetzung von Grenzwerten für dioxinähnliche PCB voraussichtlich früher greifen werden als die seit 1988 geltenden Werte der SHmV für Indikator-PCB, die allerdings unter heutigen Maßstäben als zu hoch anzusehen sind.

Hinsichtlich der Kontamination von Lebensmitteln tierischen Ursprungs mit PCDD/PCDF und PCB ist insbesondere die Verwendung von Fischmehl und Fischöl als Futtermittel problematisch, weil dadurch eine doppelte Biomagnifikation in zwei verschiedenen Nahrungsketten stattfindet.

R. Malisch erläuterte anhand eigener Beispiele aus der amtlichen Überwachung, dass eine effektive analytische Kontrolle hier vermeidbare Belastungen identifizieren und beseitigen kann.

R. Kruse (Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) merkte kritisch an, dass der z. T. festgestellte Rückgang der Belastung von Meeresfischen auch auf das

Fangen immer jüngerer Fische aufgrund der zunehmenden Überfischung der Meere zurückzuführen sei.

Die Kontamination der Lebensmittel mit Dioxinen/Furanen und dioxinähnlichen PCB spiegelt sich auch in der Belastung der Humanmilch wieder. R. Malisch stellte die Ergebnisse einer weltweiten WHO-Feldstudie vor, bei der in jedem Land mehrere Poolproben untersucht wurden. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Ländern sind viel größer als die innerhalb eines Landes. In Europa weisen industrialisierte Länder wie Niederlande, Italien und Spanien relativ hohe PCDD/PCDF-Gehalte auf. Die höchsten Gehalte an dioxinähnlichen PCB wurden in der Ukraine, Tschechien und Italien gefunden (Van Leeuwen und Malisch 2002). Für beide Substanzgruppen liegen die Humanmilchproben aus Deutschland im oberen Drittel: Der Median aus Proben lag für die PCDD/PCDF bei 12,5 pg WHO-TEQ/g Fett (Bereich: 11,1 – 12,7) und für die PCB bei 13,7 pg WHO-TEQ/g Fett (Bereich: 12,8 – 14,3). Dabei tragen mono-ortho PCB mit 6,9 pg WHO-TEQ/g Fett und non-ortho PCB mit 7,0 pg WHO-TEQ/g Fett (jeweils Median) in gleicher Weise zu den TEQ-Gehalten bei. Etwa 95 % des TEQ-Beitrages der non-ortho PCB entfallen dabei auf das PCB 126. Ähnliche Werte und Relationen wurden auch in Humanmilch aus Deutschland in einer anderen Studie gefunden (Fürst und Päpke 2002).

4 Toxikologie

D. Schrenk (Universität Kaiserslautern) skizzierte das komplexe Gebiet der dioxinähnlichen wie der nicht-dioxinähnlichen PCB. Die meisten toxischen Wirkungen der dioxinähnlichen non-ortho substituierten PCB werden wie bei den mit TEF belegten PCDD und PCDF durch Aktivierung des cytoplasmatischen Arylhydrocarbon-Rezeptors (AhR) vermittelt. Bekanntestes Beispiel für AhR-regulierte Gene ist Cytochrom P450 (CYP) 1A1. Das Genprodukt (Enzym) oxidiert planare aromatische Moleküle. Mono-ortho substituierte PCB haben noch eine gewisse Affinität zum AhR und gelten als sogenannte Mixed-Type-Induktoren. Nicht-dioxinähnliche PCB (di- und höher-ortho substituiert) aktivieren den AhR nicht und sind als Induktoren von CYP1A1 unwirksam. Sie induzieren aber auf einem anderen Signalweg CYP-Isoenzyme der Subfamilie 2, z. B. CYP2B1 und 2B2.

Das Toxizitätsspektrum von nicht-dioxinähnlichen PCB unterscheidet sich in einigen Aspekten deutlich von denen der dioxinähnlichen PCB. Nicht-dioxinähnliche PCB schädigen im Tierexperiment das Nervensystem und führen zu Verhaltensstörungen.

Die Risikoabschätzung der nicht-dioxinähnlichen PCB ist weit weniger fortgeschritten als die der 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. Die toxikologische Bewertung wird auch dadurch kompliziert, dass primäre PCB-Metabolite (m- und p-Hydroxy- und p-Methylsulfon-PCB) relativ lipophil sind und an wichtige körpereigene Proteine binden. Es gibt einen offensichtlichen Mangel an Toxizitätsstudien mit einzelnen nicht-dioxinähnlichen Kongeneren.

Derzeit gehen internationale Bestrebungen dahin, die duldbare tägliche Aufnahme (TDI) für den Menschen für einzelne Kongenere und für Standardgemische anhand der (vermuteten) empfindlichsten toxischen Wirkungen abzuschätzen. In den USA hat im November 2000 das Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, aus tierexperimentellen Studien von drei verschiedenen Forschergruppen mit PCB-Gemischen an neugeborenen männlichen bzw. erwachsenen weiblichen Affen für Gesamt-PCB einen TDI-Wert von 25 bzw. 16,7 ng/kg KG abgeleitet, also etwa 50mal niedriger als der in Deutschland immer noch geltende

TDI von 1 µg Gesamt-PCB/kg KG. Die empfindlichsten beobachteten Wirkungen (kritische Endpunkte) waren ein gestörtes Lernverhalten der Jungtiere, immunologische Veränderungen bei erwachsenen Tieren und Nachkommen sowie eine Störung der Fruchtbarkeit bei den weiblichen Tieren. Es sei die besondere Schwäche dieser Ableitung, bemerkte D. Schrenk, dass alle zugrundegelegten Studien mit Gemischen aus dioxinähnlichen und nicht-dioxinähnlichen PCB durchgeführt wurden. Damit sei es in Wahrheit nicht möglich, Wirkungen von 'Gesamt-PCB' von denen der dioxinartigen PCB (TEQ) abzugrenzen.

K. Rauchfuß (LUA NRW) wies darauf hin, dass es weitere toxikologische Studien an Affen gibt, die zu einem TDI-Wert von 15 ng Gesamt-PCB/kg KG führen (s. www.lua.nrw.de/). Daten aus den Niederlanden zeigen, dass dort etwa 10 % der Bevölkerung eine tägliche Aufnahme von sieben Indikator-PCB von 10 – 20 ng/kg KG haben. Lt. W. Mathar liegt die mittlere tägliche Aufnahme an Gesamt-PCB in Deutschland derzeit bei etwa 20 ng/kg KG. Demnach würde ein beträchtlicher Teil der Bevölkerung in Deutschland einen neuen provisorischen TDI-Wert von 15 – 20 ng Gesamt-PCB/kg KG überschreiten. Deshalb muss die Verminderung der PCB-Exposition weiter betrieben werden. Dies ist auch deshalb angebracht, da am Beispiel des technischen Gemisches Aroclor 1254 gezeigt werden konnte, dass die Einhaltung des geltenden TDI-Wertes für dioxinähnliche PCB (1 pg TEQ/kg KG) vor der Toxizität der enthaltenen nicht-dioxinartigen PCB nicht hinreichend 'schützt'.

W. Mathar problematisierte die relative Ungenauigkeit der TEF-Werte für dioxinähnliche PCB hinsichtlich der Genauigkeit von in TEQ angegebenen Analysenergebnissen. D. Schrenk entgegnete, dass die Datenbasis der derzeit geltenden TEF viel besser und gründlicher sei als diejenige der früher verwendeten TEF. Eine wesentliche Veränderung der TEF oder eine Verbesserung der Genauigkeit sei künftig nicht mehr zu erwarten.

5 PCB und frühkindliche Entwicklung

G. Winneke (Medizinisches Institut für Umwelthygiene an der Universität Düsseldorf) stellte die Ergebnisse einer epidemiologischen Studie mit 171 gesunden Mutter-Kind-Paaren vor, die zwischen 1993 und 1995 in Düsseldorf rekrutiert wurden. Die prä- und perinatale PCB-Belastung wurde über die Summe der Kongenere 138, 153 und 180 in Nabelschnurblut und früher Muttermilch (zwei Wochen) ermittelt. Die postnatale PCB-Zufuhr durch das Stillen wurde über die PCB-Gehalte im Blutserum der 42 Monate alten Kinder (n = 116) erfasst. Die gefundenen PCB-Konzentrationen gelten im internationalen Vergleich als relativ hoch (Longnecker et al. 2003). Zwischen sieben und 72 Monaten wurde die neuropsychologische Entwicklung dieser Kinder in fünf Einzeluntersuchungen gemessen. Mit 30 und 42 Monaten war ein signifikant negativer Einfluss der pränatalen PCB-Belastung auf die mentale Entwicklung festzustellen und ein ebenfalls signifikant negativer Einfluss der postnatalen PCB-Zufuhr durch Stillen (Walkowiak et al. 2001). Der positive Entwicklungseffekt eines günstigen häuslichen Umfelds war allerdings tendenziell größer als der negative PCB-Einfluss. Im Alter von 72 Monaten war ein negativer PCB-Effekt nicht mehr erkennbar. Als mechanistische Grundlage für diese Entwicklungsstörungen werden hormonelle Effekte der PCB während der Gehirnentwicklung diskutiert. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass auch andere bioakkumulierende Halogenaromaten, deren Konzentrationen mit denen der PCB korrelieren, für die beobachteten Effekte verantwortlich sind.

6 PCB in Innenräumen

M. Schwenk (Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg) erläuterte verschiedene Aspekte der gesundheitlichen Bewertung von Innenraumbelastungen durch PCB. In Baden-Württemberg durchgeführte Blutuntersuchungen von Schülern und Lehrern aus vorwiegend mit nieder- bis mittelchlorierten PCB aus Fugendichtungsmassen belasteten Schulen zeigten bei Raumluftgehalten von 3.000 ng Gesamt-PCB/m³ im Kollektiv eine Zunahme der PCB-Körperbelastung (Summe der sechs Indikatorkongenere) um 5 % (Gabrio et al. 2000; Schwenk et al. 2002). Einzelbefunde von Blutanalysen sind jedoch wegen der hohen individuellen Streuung der nahrungsbedingten PCB-Belastung nicht interpretierbar. Aus dem bisher geltenden Vorsorgewert von 300 ng Gesamt-PCB/m³ bei 24-stündigem Aufenthalt in PCB-belasteten Räumen wurde von einigen Bundesländern nach dem Minimierungsgebot für Schwangere am Arbeitsplatz ein Grenzwert von 900 ng PCB/m³ festgelegt.

Bei Anwendung des aus Untersuchungen an Affen für Gesamt-PCB abgeleiteten neuen provisorischen TDI-Wertes von 15 ng/kg KG (Lowest observed adverse effect level (LOAEL) von täglich 5 µg/kg KG, Sicherheitsfaktor 300) müssten die bisher geltenden PCB-Richtwerte für Innenräume um den Faktor 67 abgesenkt werden (www.lua.nrw.de/). Allerdings überschätzen die üblichen angewandten Szenarien die inhalative Aufnahme um einen Faktor von etwa 50. So verbringen Schüler im Mittel nur 14 % ihrer Zeit in Schulgebäuden (Überschätzung um Faktor 7). Raumluftprobenahmen zur PCB-Bestimmung werden meist ohne Lüftung durchgeführt was gegenüber üblichen Nutzungsbedingungen etwa zu einer Überschätzung um den Faktor 2 führt. Die Ermittlung des PCB-Gesamtgehaltes durch die übliche Multiplikation der Summe der sechs Indikatorkongenere mit dem Faktor 5 führt bei Belastungen mit niederchlorierten PCB aus Fugendichtungsmassen zu einer Überschätzung um den Faktor 2. Allerdings führt diese Multiplikation bei hochchlorierten PCB aus dem Anstrich von Deckenplatten (Wilhelmiplatten) nicht zu einer Überschätzung des PCB-Gesamtgehaltes. Als Fazit empfahl M. Schwenk, die derzeit geltenden Richtwerte der PCB-Richtlinie zumindest vorläufig zu belassen, aber die Begründung für diese Werte neu zu formulieren.

W. Körner und M. Kerst (LfU Bayern) stellten das Ergebnis der Raumluftmessung aus einem mit hochchlorierten PCB belasteten Gebäude vor. Bei einer Gesamt-PCB-Konzentration von 1257 ng/m³ wurde für die dioxinähnlichen PCB ein Gehalt von 4,9 pg WHO-TEQ/m³ und für die PCDD/PCDF von 0,97 pg WHO-TEQ/m³ gefunden. B. Heinzow (LGAS Schleswig-Holstein) berichtete von mehreren Raumluftanalysen aus zwei mit hochchlorierten PCB aus Wilhelmiplatten belasteten Gebäuden. Dabei ergaben sich etwas niedrigere Verhältnisse der dioxinähnlichen PCB zu Gesamt-PCB von 1,7 – 2,5 pg PCB-TEQ/m³ bei 1.000 ng Gesamt-PCB/m³. Da in einer Studie in der Schweiz in Gebäuden mit niederchlorierten PCB aus Fugendichtungsmassen in der Raumluft Verhältnisse von nur 0,3 – 1,2 pg PCB-TEQ/m³ bei 1.000 ng Gesamt-PCB/m³ gefunden wurde (Kohler et al. 2002), müssten für Gesamt-PCB in Raumluft je nach Art der PCB-Quelle unterschiedliche Richtwerte festgesetzt werden. Ausgehend von einem TDI für die dioxinähnlichen PCB von 1 pg TEQ/kg KG würde sich für einen 70 kg schweren Menschen bei 24-stündigem Aufenthalt für die inhalative Aufnahme (Atemvolumen 20 m³, Resorptionsfaktor 0,75) für die Raumluftkonzentration ein Vorsorgewert von 0,47 pg TEQ/m³ ergeben. Die Berücksichtigung der dioxinähnlichen PCB in der Raumluft würde bei Vorliegen von Quellen mit hochchlorierten PCB-Gemischen gegenüber den Indikator-PCB zu einer schärferen Bewertung führen, da bei dem geltenden Vorsorgewert von 300 ng Gesamt-PCB/m³ der PCB-TEQ-Wert von 0,47 pg/m³ bereits deutlich überschritten wäre. B. Heinzow wies darauf hin, dass man für Raumluft eine Korrelation zwischen Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB aufstellen könnte, die unabhängig von der PCB-Quelle gilt, wenn man nicht alle sechs Indikator-Kongenere berücksichtigt sondern nur die höher chlorierten Kongenere (z. B. PCB 101, 138 und 153).

T. Schettgen (Institut und Poliklinik für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin der Universität Erlangen-Nürnberg) präsentierte die Ergebnisse einer Biomonitoring-Studie mit Blutplasmaanalysen von Schülern und Lehrern einer mit niederchlorierten PCB aus Fugendichtungsmassen belasteten Schule. Die Raumluftkonzentrationen lagen dort im Mittel bei 2.000 ng Gesamt-PCB/m³. Die Probenahme erfolgte sechs Wochen nach Beginn der Sommerferien. Im Gesamtkollektiv (n = 404) waren die Gehalte der niederchlorierten Indikator-Kongeneren PCB 28, 52 und 101 gegenüber der Kontrollgruppe (n = 235) signifikant erhöht, während die Konzentrationen der höherchlorierten Kongeneren PCB 138, 153 und 180 in beiden Gruppen im Bereich der normalen Hintergrundbelastung der Allgemeinbevölkerung lagen (Liebl et al. 2004). Aus dem Gesamtkollektiv wurde eine randomisierte Stichprobe von 73 Plasmaanalysen (PCB-kontaminierte Schule: n = 43; Kontrollschule: n = 30) auf dioxinähnliche PCB untersucht. Non-ortho PCB waren in keiner Probe nachweisbar. Bei den mono-ortho PCB lagen die mittleren Gehalte (Median) der Kongeneren PCB 105 und 118 im Kollektiv der belasteten Schule signifikant höher. Der Medianwert des PCB-TEQ lag bei 15,9 pg/L Plasma gegenüber 12,7 pg/L in der Kontrollgruppe. Die TEQ-Werte in den Blutproben aus der PCB-belasteten Schule waren also um etwa 20 % erhöht, d. h. auch bei den Schülern in der PCB-belasteten Schule stammt der größte Teil der inneren PCB-Belastung aus der Nahrung.

Blutuntersuchungen von Personengruppen, die sich in mit hochchlorierten PCB belasteten Gebäuden aufhalten, fehlen bisher völlig und sollten durchgeführt werden. Die bekannten toxikokinetischen Daten lassen nach B. Heinzow in solchen Fällen etwa eine Verdopplung der PCB-TEQ-Gehalte im Blut erwarten.

7 PCB und internationale POP-Konvention

H. Fiedler (UNEP Genf) erläuterte, dass in der Stockholm-Konvention zur weltweiten Eliminierung von persistenten organischen Schadstoffen (POP) die PCB sowohl als Industriechemikalien als auch als unerwünschte Nebenprodukte enthalten sind. Für PCB als Industriechemikalien gilt, dass bis spätestens 2025 alle PCB aus Gerätschaften entfernt und bis 2028 umweltverträglich entsorgt sein müssen. PCB-Mischungen mit einem Gehalt < 50 ppm gelten als PCB-frei. Für PCB als unerwünschte Nebenprodukte gilt, dass die Unterzeichnerstaaten Emissionsinventare analog zu den Dioxinen/Furanen erstellen müssen. Beispielsweise muss die deutsche Regierung an die UNEP die nationalen Vorgaben zur konkreten Umsetzung des Dioxin- und PCB-Inventars melden. Während die UNEP über eine Methodik verfügt, die Quellen von PCDD/PCDF zu identifizieren und zu quantifizieren, existiert derzeit eine solche Methodik für PCB nicht. Da die Konvention fordert, dass die Berichterstattung jeweils dem neuesten Stand der Wissenschaft zu folgen hat, ist in den Dioxininventaren der Anteil der dioxinähnlichen PCB am WHO-TEQ zu berücksichtigen. Während Japan dies bereits umsetzt, berücksichtigen die USA die dioxinähnlichen PCB nicht.

8 Datenbank DIOXINE

M. Rappolder stellte die im Umweltbundesamt eingerichtete zentrale Datenbank DIOXINE vor. Die Aufgabe der Datenbank ist die zentrale Erfassung und Auswertung der in Deutschland erhobenen Messdaten zu polyhalogenierten Dioxinen und Furanen und PCB sowie weiteren halogenierten organischen Verbindungen. Durch die Zusammenarbeit mit dem BfR sind Human- und Umweltdaten in einer Datenbank zusammengeführt. Im 3. und 4. Bericht der Bund-Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE sind die Ergebnisse der gemeinsam ausgewerteten Daten der Datenbank veröffentlicht.

Der Zugriff auf die Datenbank soll in einer webbasierten Anwendung künftig einem größeren Nutzerkreis ermöglicht werden.

9 Ausblick

Dioxinähnliche PCB haben in Lebensmitteln tierischen Ursprungs einen höheren Beitrag zum Gesamt-Toxizitätsäquivalent als PCDD/PCDF. Trotz der bisher erreichten Verringerung der Belastung von Umwelt und Nahrungsmitteln mit PCB und PCDD/PCDF überschreitet ein erheblicher Teil der Bevölkerung in Deutschland und anderen EU-Staaten gegenwärtig immer noch die duldbare tägliche Aufnahme (TDI) an dioxinähnlichen Substanzen, weshalb eine weitere Absenkung der Exposition mit diesen Schadstoffen angezeigt ist. Aktuelle Neubewertungen der Toxizität der nicht-dioxinähnlichen PCB führen zu wesentlich niedrigeren TDI-Werten als der bisher geltende Wert, weshalb die Verminderung der PCB-Exposition weiter betrieben werden muss. Mit einer effektiven behördlichen analytischen Überwachung gibt es im Bereich der Futtermittel konkrete Möglichkeiten, vermeidbare Belastungen zu identifizieren und beseitigen.

Für die großflächige Umweltbelastung mit PCB ist offensichtlich der atmosphärische(Fern)Transport wesentlich. Für den Eintritt der dioxinähnlichen PCB in terrestrische Nahrungsketten und deren Anreicherung innerhalb der Nahrungsketten ist der Transfer Atmosphäre – Pflanze wahrscheinlich der entscheidende Schritt. In diesem Zusammenhang könnten Sekundärquellen, z. B. Shredderanlagen, zumindest als lokale PCB-Quellen von Bedeutung sein.

10 Literatur

Breivik K, Sweetman A, Pacyna JM, Jones KC (2002a). Towards a global emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 1. Global production and consumption. *Sci Tot Environ* **290**, 181-198.

Breivik K, Sweetman A, Pacyna JM, Jones KC (2002b). Towards a global emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 2. Emissions. *Sci Tot Environ* **290**, 199-224.

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

Detzel A, Patyk A, Fehrenbach H, Franke B, Gingrich J, Lell M, Vogt R (1998). Investigation of emissions and abatement measures for persistent organic pollutants in the Federal Republic of Germany. UBA-Texte 75/98, ISSN 0722-186X.

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

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

European Commission (2001). 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).

- Fürst P, Pöpke O (2002). PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in human milk and blood from Germany. *Organohal. Comp.* **55**, 251-254.
- Gabrio T, Piechotowski I, Wallenhorst T, Klett M, Cott L, Friebel P, Schwenk M (2000). PCB-blood levels in teachers, working in PCB-contaminated schools. *Chemosphere* **40**, 1055-1062.
- Kerst M, Bahner S, Peichl L, Reifenhäuser W, Körner W (2003a). WHO-TEQ concerning dioxin-like PCB and PCDD/PCDF in ambient air and plant samples in southern Germany. *Organohal. Comp.* **61**, 498-501.
- Kerst M, Waller U, Peichl L, Bittl T, Reifenhäuser W, Körner W (2003b). Dioxin-like PCB in environmental samples in southern Germany. *Fres. Environ. Bull.* **12**, 511-516.
- Köhler M, Zennegg M, Waeber R (2002). Coplanar polychlorinated biphenyls (PCB) in indoor air. *Environ Sci Technol* **36**, 4735-4740.
- Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2004). KOM (2004) 240. Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament und den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss über die Durchführung der Gemeinschaftsstrategie für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle (KOM (2001) 593), Brüssel, 13.4.2004.
- Liebl B, Schettgen T, Kersch G, Broding HC, Otto A, Angerer J, Drexler H (2004). Evidence for increased internal exposure to lower chlorinated polychlorinated biphenyls (PCB) in pupils attending a contaminated school. *Int J Hyg Environ Health* **207**, 315-324.
- Longnecker MP, Wolff MS, Gladen BC et al. (2003). Comparison of polychlorinated biphenyl levels across studies of human neurodevelopment. *Environ Health Perspect* **111**, 65-70.
- Luthardt P, Mayer J, Fuchs J (2002). Total TEQ emission (PCDD/F and PCB) from industrial sources. *Chemosphere* **46**, 1303-1308.
- Schwenk M, Gabrio T, Pöpke O, Wallenhorst T (2002). Human biomonitoring of polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in teachers working in a PCB-contaminated school. *Chemosphere* **47**, 229-233.
- Umweltbundesamt (2001). Comments on The Opinion of the Scientific Committee on Food on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCB in Food. 20 December 2001. Update dated 30 May 2001 of the SCF Opinion of 22 November 2000. S/CNTM/DIOXIN/20 final.
- Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld ATC, Brunström B, Cook P, Feeley M et al. (1998): Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health. Persp.* **106**, 775-792.
- Van Leeuwen FXR, Malisch R (2002). Results of the third round of the WHO-coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk, *Organohal. Comp.* **56**, 311-316.
- 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**, 1602-1607.
- WHO (2002). 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.