

## 8. Mainzer Arbeitstage

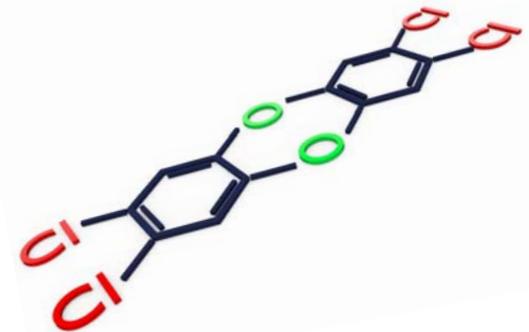
Belastungen der Umwelt mit Dioxinen und dioxinähnlichen Verbindungen/PCB

Fachgespräch am 13. September 2012

# Bewertung von Dioxinen und PCB in der Umwelt

Umwelt  
Bundes  
Amt   
Für Mensch und Umwelt

Marianne Rappolder  
Christa Schröter-Kermani  
Umweltbundesamt



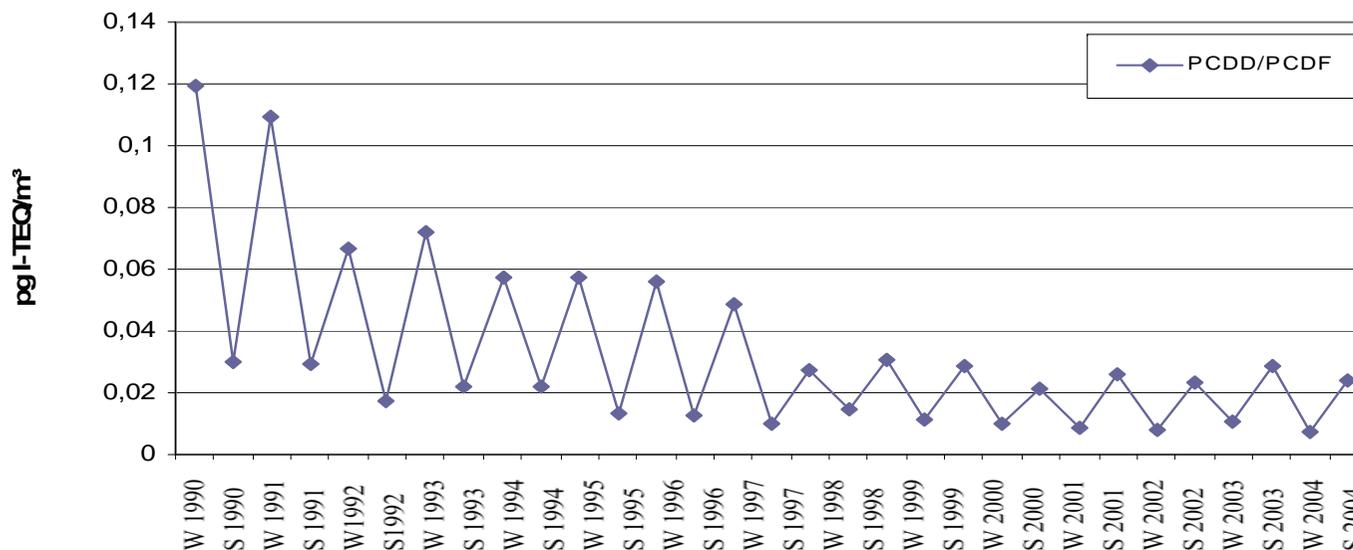
# Gliederung des Vortrags

---

- **Dioxine, Furane, dl PCB und ndl PCB**
  - Zeitlicher Verlauf
  - Gehalt in Umweltproben
  
- **Konzepte für Bewertung und Regelungen**
  - TEF-Konzept und Umweltproben
  - PCB als Summenparameter

# Zeitlicher Verlauf der PCDD/F- Belastung

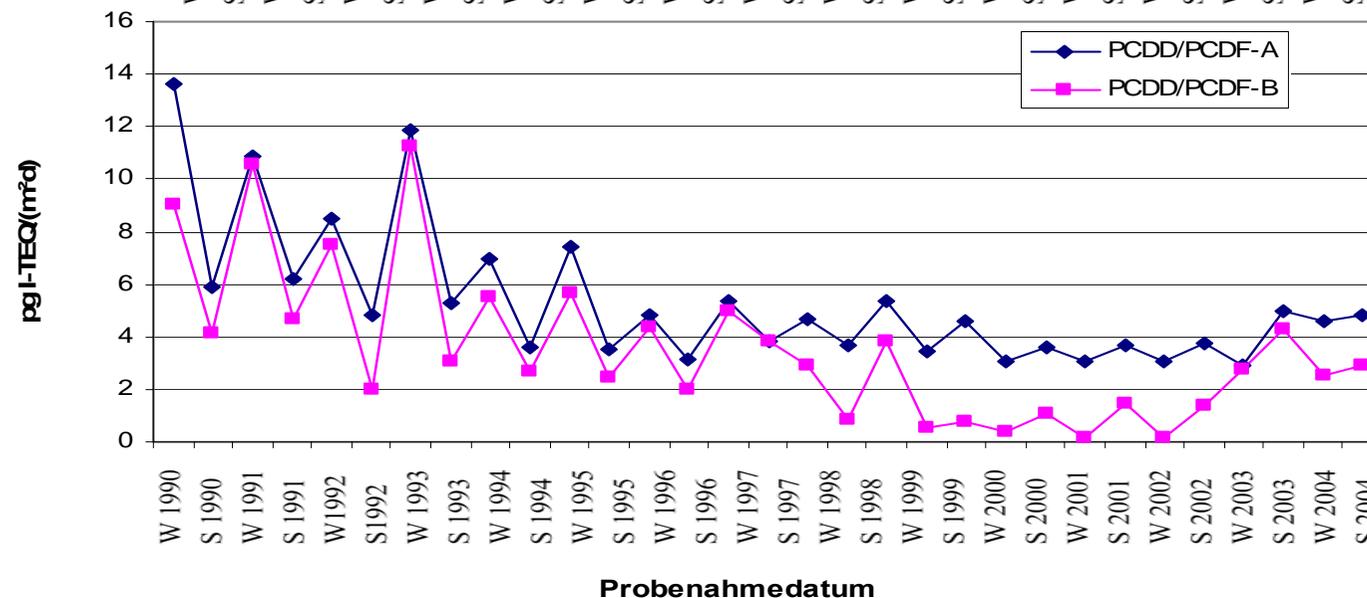
## - Immission und Deposition



### Immission

1990 bis 2004

Winter- und Sommer-  
halbjahr



### Deposition

1990 bis 2004

Winter- und Sommer-  
Halbjahr

Berücksichtigung der  
Nachweisgrenze  
(NWG):

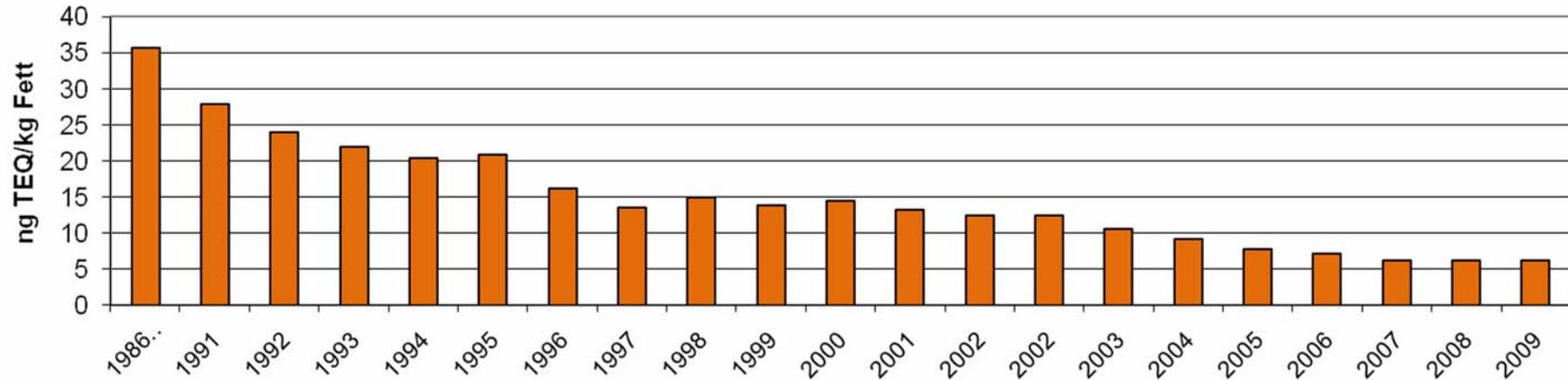
A (blau) mit NWG

B (rot) unter NWG=0

Quelle: 5. Bericht der Bund/Länder AG 2007

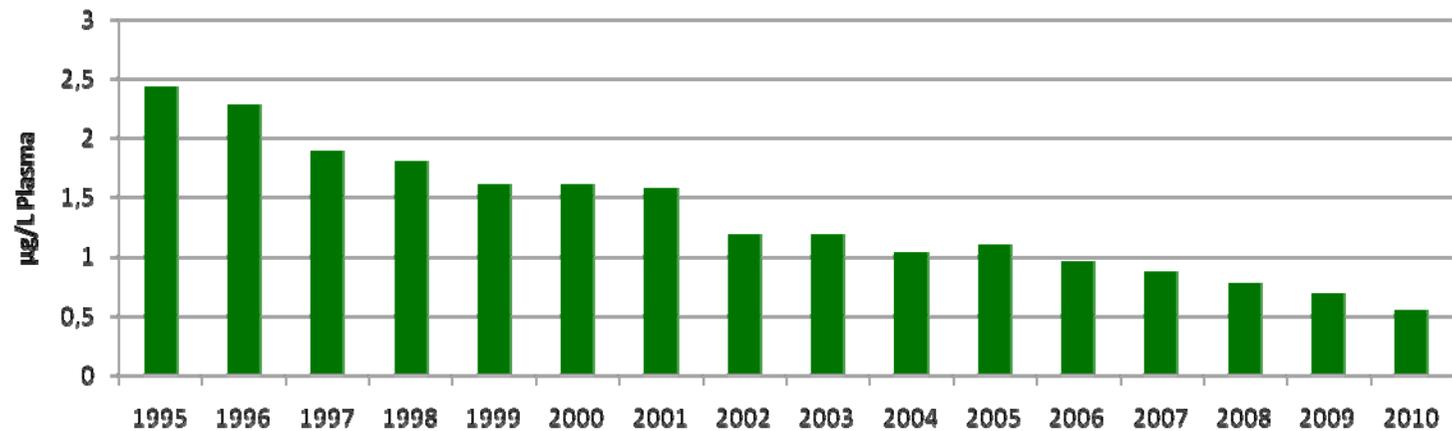
# Zeitlicher Verlauf

## - der PCDD/F-Gehalte in Muttermilch



Quelle BfR 2011

## - der PCB-Gehalte ( $\Sigma 138,153,180$ ) in Blutplasma



Quelle UPB 2012

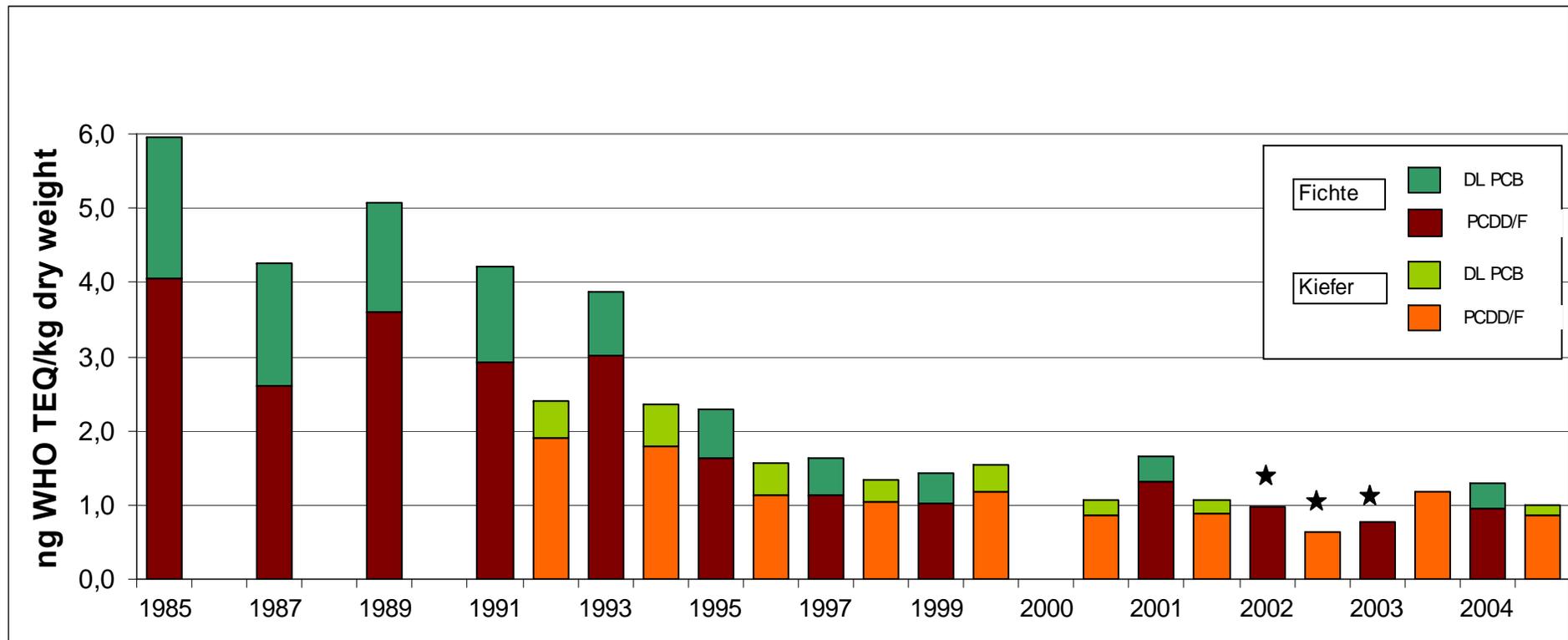
# Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) UMWELT PROBENBANK DES BUNDES

---

- Vom BMU als Instrument der umweltpolitischen Vorsorge in 1990er Jahren eingerichtet
- Administrativer und fachlicher Betrieb im UBA
- Sammlung biotischer und abiotischer Proben aus terrestrischen, limnischen und marinen Ökosystemen sowie von Humanproben
- Real-Time-Monitoring auf definiertes Analytspektrum (CKW, PAH, Metalle)
- Langzeitlagerung der Proben für retrospektive Untersuchungen

# Zeitlicher Verlauf

## - der PCDD/F- und dl PCB-Gehalte in Nadeltrieben

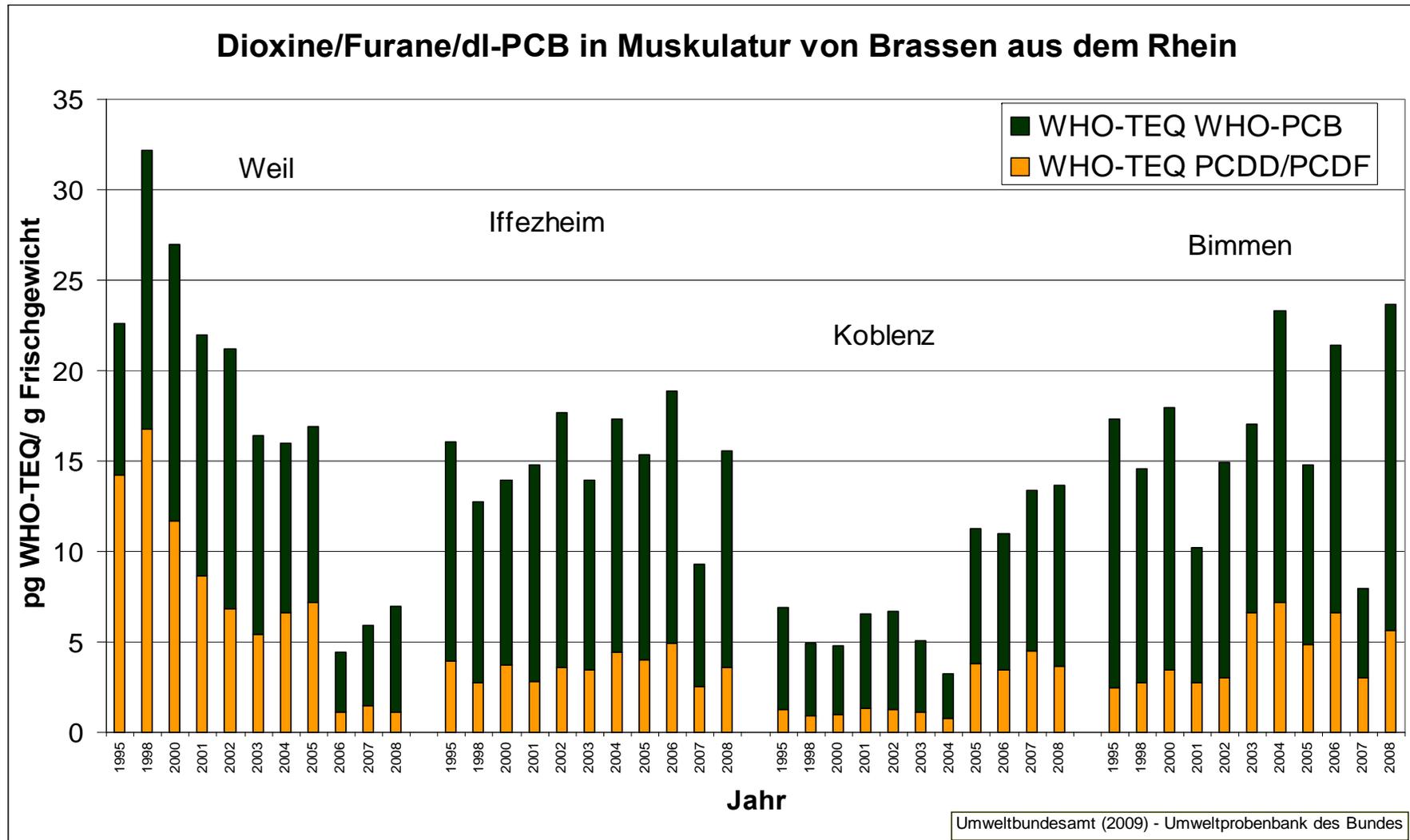


★ Ergebnisse 2002 und 2003 enthalten keine dioxinähnlichen PCB

Quelle: Rappolder et al. 2007 Chemosphere 67, 1887-96 (2007)

# Zeitlicher Verlauf

## - der PCDD/F- und dl PCB-Gehalte in Fischen



# Auftrag an die Umweltprobenbank

---

Terrestrische Proben sollen zur Aufklärung der Ursache der hohen (Schafs)Leberbelastung beitragen (UFOPLAN 3709 63 224):

- **Analyse archivierter Proben auf Dioxine/Furane/dl-PCB und ndl PCB**

- Bodenproben
- Rehleberproben

- **Vergleich mit vorliegenden Analysen von Nadelbaumtrieben**  
(Körner, LFU Bayern)



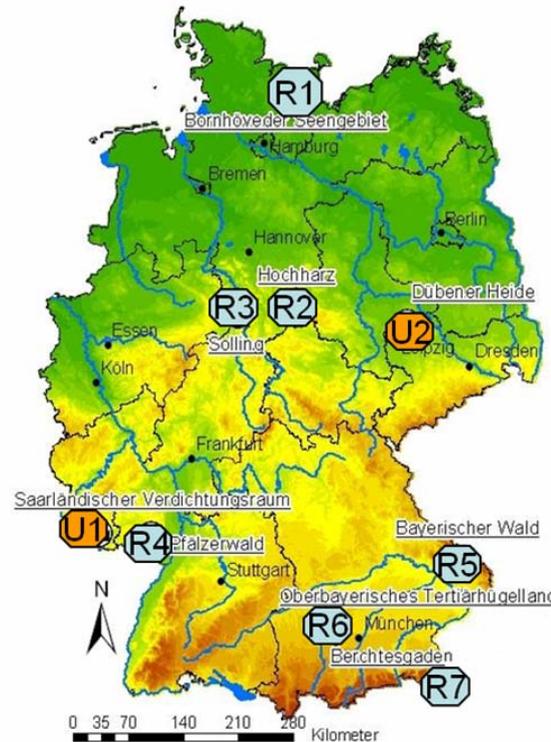
**Vergleich der Bodenproben, Rehleberproben und Koniferentriebe von gleichen Standorten**

## UPB Proben

- **Bodenaufgabe**  
2002 und 2006
- **Rehleber**  
(einjährige Rehe, Pool  
von ~10 Lebern)
- **Nadelbaumtriebe**

Probenahme, Aufarbeitung  
und Archivierung nach  
SOPs:

[www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de)



## UPB Probenahmegebiete

### **Urban**

- U1 – Saarland/Warndt
- U2 - Dübener Heide Mitte

### **Rural**

- R1 - Bornhöved
- R2 - Harz (~ 700 m über NN)
- R3 - Solling (~ 400 m ü.NN)
- R4 - Pfälzerwald (~ 270 m ü.NN)
- R5 - Bayerischer Wald (~1240 m ü.NN)
- R6 - Oberbayerisches Tertiärhügel-  
land (~ 500 m ü.NN)
- R7 - Berchtesgaden (~1125 m ü.NN)

## **Analyse** (Eurofins GFA Hamburg)

- Quantifizierung von 17 2,3,7,8-PCDD/Fs und 12 dl PCBs mit GC/HRMS
- Isotope Dilution: 28 individuelle <sup>13</sup>C<sup>12</sup> Standards

## **Kalkulation der TEQs**

- WHO1998-TEFs entsprechend der EU-Verordnung 1881/2006
- Upper bound approach (Werte <BG gehen mit voller BG in Kalkulation ein)

## Vergleich PCB 118, 138, 153, 180: Boden, Rehleber, Koniferentriebe

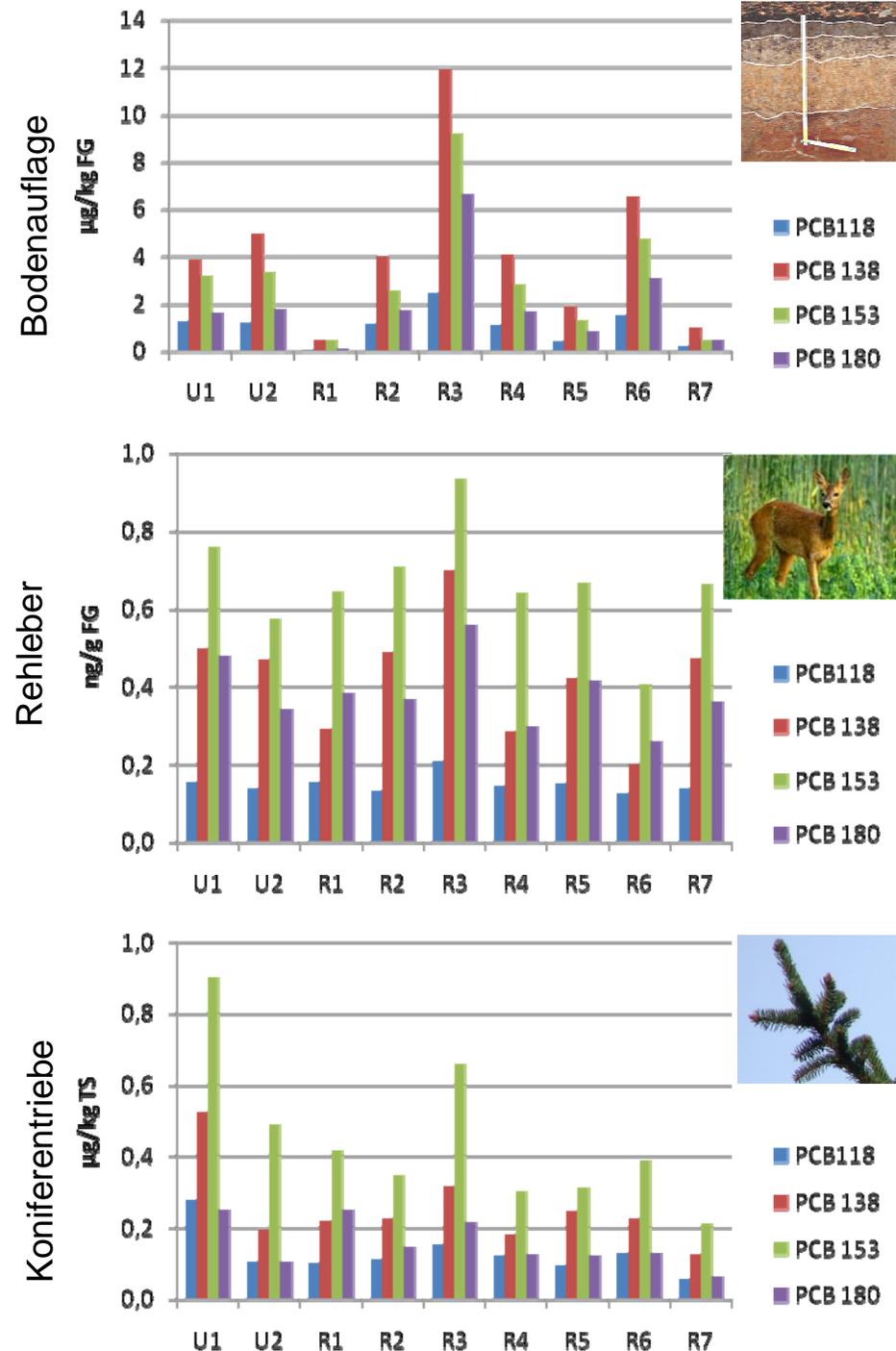
### ➤ Indikator PCB:

- Boden: PCB 138 ist dominant

- Rehleber und Nadeltriebe:  
PCB 153 ist dominant

➤ Die PCB-Belastung der Rehlebern ist nicht von der Bodenbelastung abhängig, auch auf wenig belasteten Böden sind Lebern von Rehen hoch kontaminiert (z.B. R1, R5, R7)

➤ Es besteht kein Zusammenhang zwischen der PCB-Belastung der Nadelbaumtriebe und Rehlebern

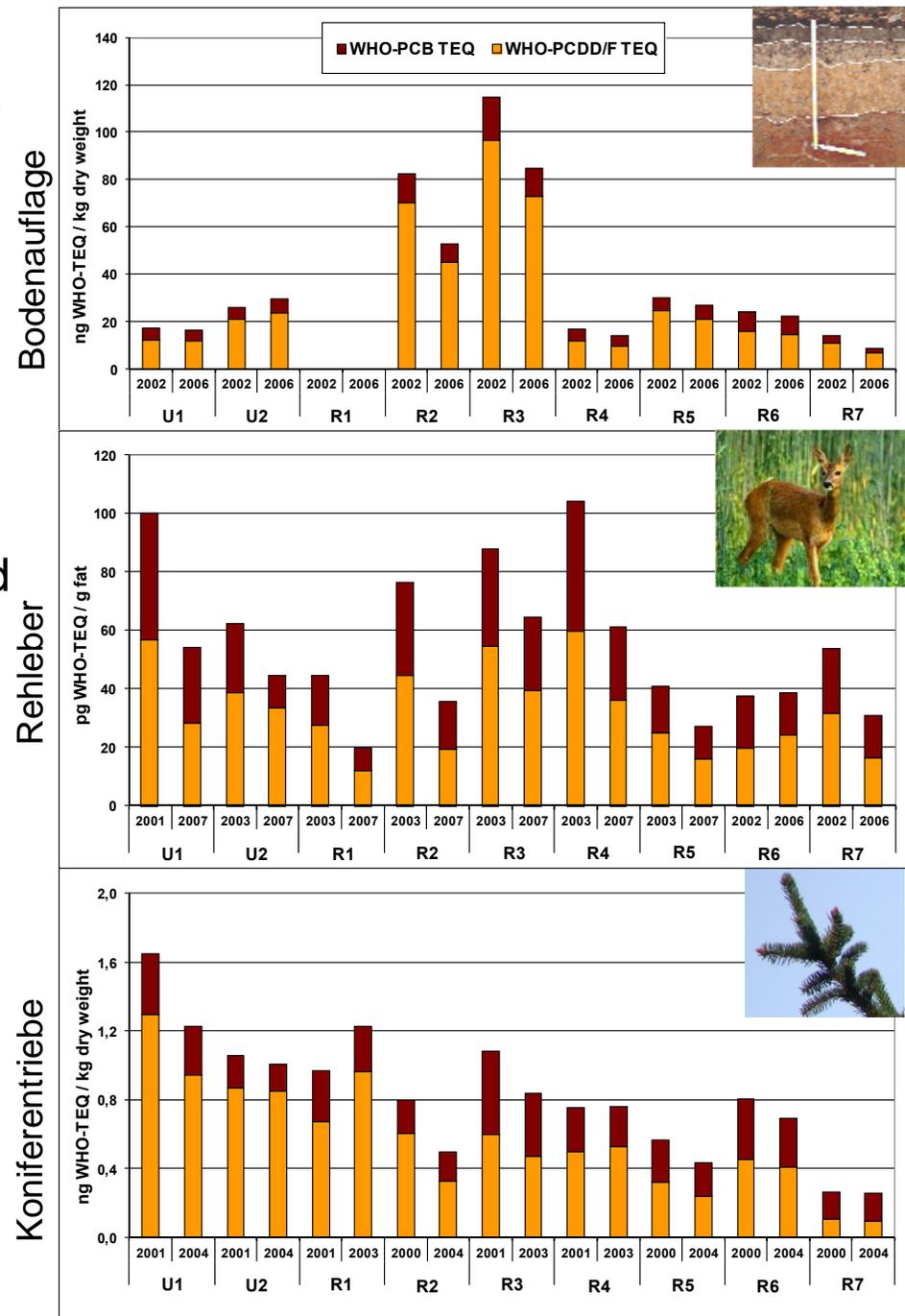


## Vergleich der Toxizitäten: Boden, Rehleber, Koniferentriebe

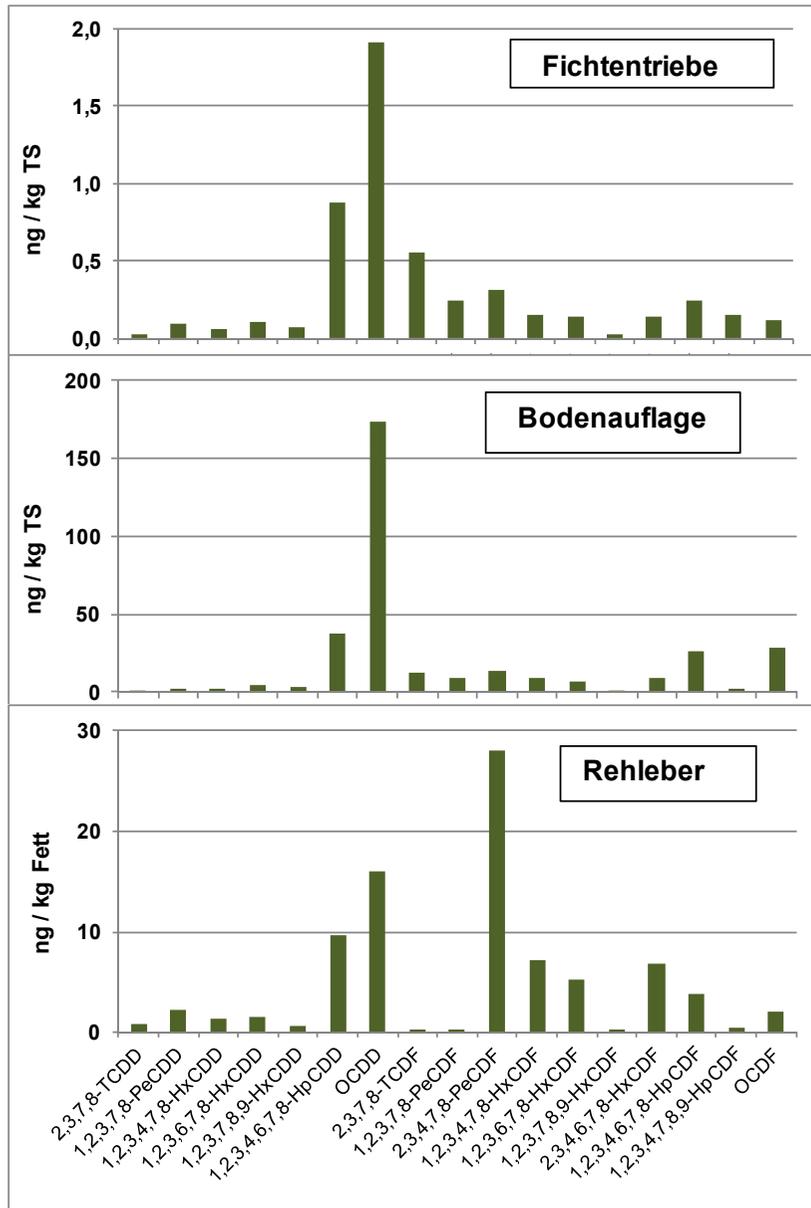
- PCDD/F- und dl-PCB-TEQ in Boden und Rehleber korrelieren nicht ( $p > 0,1$ )
- PCDD/F- und dl-PCB-TEQ in Nadelbaumtrieben und Rehleber korrelieren nicht ( $p > 0,1$ )
- PCDD/F-TEQ in Nadelbaumtrieben und Boden korrelieren nicht ( $p > 0,1$ )
- **Korrelation von dl-PCB-TEQ in Koniferentrieben und Boden** ( $p < 0,05$ )

➔ Hoch kontaminierte Böden führen nicht zwingend zu hoch kontaminierten Lebern von Rehen (z.B. R3)

➔ Lebern von Rehen können auch auf gering belasteten Böden hoch belastet sein (z.B. U1, R4)



# Vergleich der PCDD/F-Konzentrationen: Boden, Rehleber, Koniferentriebe



- Kongenerenmuster in UPB-Bodenaufgaben entspricht dem durchschnittlichen Profil lt. Dioxindatenbank: [www.pop-dioxindb.de](http://www.pop-dioxindb.de)
- Stark differierendes Kongenerenmuster in Nadelbaumtrieben vs. Boden, vs. Rehleber - insbesondere bei Furankongeneren
- Anreicherung von penta- und hexa-PCDFs in Rehleber

UPB Proben des Gebiets R6  
aus dem Jahr 2002

# TEF-Konzept - TEQ-Werte

---

- Eingeführt als toxikologisch begründeter, gewichteter Summenparameter: entspricht Toxizität bei oraler Aufnahme des Menschen
- WHO – Ableitung von Toxizitätsfaktoren für die Toxizität von Fischen und Vögeln – praktisch nie angewendet

## **Vorteil des TEF-Konzepts für die Bewertung der Umwelt:**

- einfach handhabbare Größe

## **Nachteile:**

- entspricht nicht der Umwelttoxizität
- berücksichtigt keine Persistenz
- Einzelkongenere haben unterschiedliche Eigenschaften:  
Für Bewertung von Aufnahme, Transfer und Carry over notwendig
- Durch Änderung der TE-Faktoren keine Vergleichbarkeit

# TEF-Konzept und Regulierungen

---

- Im Umweltbereich – rechtliche Regelungen, Prüfwerte, Empfehlungen: meistens I-TEQ (von 1988)
  - Emission, Immission, Deposition, Boden, Klärschlamm
  - Wechsel zu WHO-TEFs von 2005 z.B. Boden in Diskussion
- Abfall: WHO-TEQ 1998, aber ohne dl PCB
- Im Lebensmittelbereich: WHO-TEQ von TEF 1998 geändert auf TEF 2005 zum 1.1.2012

aber

- In der Chemikalienverbotsverordnung:
  - Summen und Gruppierung nach Toxizität und Persistenz

# PCB – Indikator PCB (Summenparameter)

---

## Neu: Höchstgehalte in Lebensmittel

- Summe der 6 Indikator-PCB: PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180

## Probleme der Vergleichbarkeit der Ergebnisse:

- Verwendung von Faktoren, die dem Gesamt-PCB-Gehalt entsprechen sollen, Summe unterschiedlicher PCB:  
z.B. HBM-Werte (2012):  $(\text{Summe PCB } 138 + 153 + 180) \times 2$
- PCB-Angaben (Summe PCB (6 oder 7 oder mehr PCB) in veröffentlichten Studien häufig nicht präzise (z.B. ICES-Vorschrift 7 PCB)
- Nachweisgrenzen können sehr hoch sein, große Unterschiede ob Nachweisgrenzen berücksichtigt werden!

## Probleme bei der Quellensuche:

Mögliche Quellen für Kontaminationen sehr vielfältig und kleinräumig!

# FAZIT

---

- Emissionen, Gehalte in Luft und im Menschen:
  - Starke Abnahme von PCDD/F und PCB in den 1990er Jahren
  - Geringe bis keine Abnahme in den letzten Jahren
- Gehalte im Boden, in Fischen, in Lebensmitteln:
  - teilweise hohe Konzentrationen, kein einheitlicher Trend
- TEF-Konzept – im Umweltbereich nur bedingt anwendbar:
  - Verhalten der Kongenere unterschiedlich, Persistenz unterschiedlich
  - **Einzelkongenerenbetrachtung!**
- PCB – Ergebnisse präzise charakterisieren:
  - Analytik und Nachweisgrenzen sind zu verbessern;
  - **Daten der Kongenere und nicht nur Summen publizieren!**

# Danke für Ihre Aufmerksamkeit !

The screenshot shows the homepage of the Umweltprobenbank (UPB) website. At the top, there is a logo for 'UMWELT PROBENBANK DES BUNDES' and a search bar with the text 'Suche Stichwort eingeben'. Below the logo, there is a navigation menu with links for 'Home', 'Grundlagen', 'Steckbriefe', 'Datenrecherche', 'Ergebnisse', 'Service', and 'Glossar'. The main content area features a large image of hands holding a small tree, with a navigation diagram showing 'Ökosysteme', 'Probenarten', 'Probenahmegebiete', and 'Analyte'. Text on the page reads: 'Wir untersuchen die Belastung des Menschen und seiner Umwelt durch Chemikalien in verschiedenen Lebensräumen. Seit 1985 sammeln wir Jahr für Jahr Tausende von Proben und lagern sie dauerhaft. Gehen Sie auf Spurensuche im Archiv der ökologischen und toxikologischen Beweissicherung!' and 'Entdecken, Recherchieren, Ergebnisse finden. Zu den Steckbriefen'.

[www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de)

[christa.schroeter-kermani@uba.de](mailto:christa.schroeter-kermani@uba.de)

[marianne.rappolder@uba.de](mailto:marianne.rappolder@uba.de)

The screenshot shows the Dioxin Informationsportal website. The header features the text 'DIOXIN Informationsportal' and a search bar. The main content area is divided into several sections: 'Ausgewählte Ergebnisse' with a link to 'beta-HCH in Brassen aus der Mulde Sprunghafter Anstieg nach Elbehochwasser 2002'; 'Im Fokus: Die Brassen' with a sub-section 'Brassen' and a link to 'Saale und Mulde beprobt und Ende August die Donau'; 'Meldungen' with a link to 'Bisphenol A in Humanproben: Ergebnisse veröffentlicht, Daten recherchierbar'; 'www.POP-DioxinDB.de' with a link to 'www.POP-DioxinDB.de'; 'Aktuelles' with a link to '16.07.2012 LANUV: Warnung vor Verzehr von Aalen'; and a 'Berichte' table with columns for 'Datum', 'Kurzbeschreibung', and 'Byte'. The table lists various reports from 2002 to 2007, including 'AG Dioxine: Daten zur Belastung der Umwelt 3., 4., 5. Bericht' and 'UBA-Test: 23. Workshop AS "Umweltinformationsysteme"'.

[www.pop-dioxinDB.de](http://www.pop-dioxinDB.de)

[gerlinde.knetsch@uba.de](mailto:gerlinde.knetsch@uba.de)