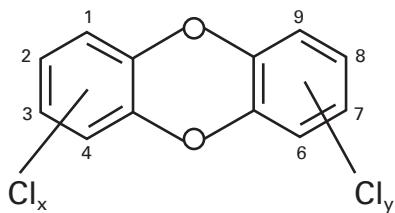


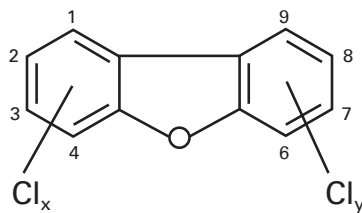


Dioxine, Furane und PCB: Dauerhaft stabil – nicht immer von Vorteil

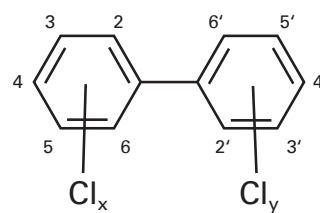
20 Jahre Biomonitoring in Bayern



Polychlorierte
Dibenzodioxine
(PCDD)



Polychlorierte
Dibenzofurane
(PCDF)



Polychlorierte
Biphenyle
(PCB)



Dioxine, Furane und PCB: Dauerhaft stabil – nicht immer von Vorteil

20 Jahre Biomonitoring in Bayern

Impressum

Dioxine, Furane und PCB: Dauerhaft stabil – nicht immer von Vorteil
20 Jahre Biomonitoring in Bayern

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)

Bürgermeister-Ulrich-Straße 160

86179 Augsburg

Tel.: 0821 9071-0

Fax: 0821 9071-5556

E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de

Internet: www.lfu.bayern.de/

Konzeption und Text:

POPs Environmental Consulting; Lindenfirststraße 23, 73527 Schwäbisch Gmünd: Dr. Roland Weber und Christine Herold

ROHA DIOX CONSULT; Panoramastr. 17; 73072 Donzdorf: Dr. Roland Haag

LfU, Referat 76: Dr. Jutta Köhler und Dr. Ludwig Peichl

Redaktion:

LfU, Referat 76: Dr. Jutta Köhler, Dr. Stefan Gonser und Dr. Ludwig Peichl

Bildnachweis:

LfU

Stand:

08/2018

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Bei publizistischer Verwertung – auch von Teilen – wird um Angabe der Quelle und Übersendung eines Belegexemplars gebeten.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden.

Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 122220 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Persistente Organische Luftschadstoffe und Biomonitoring	7
1.2	Standardisiertes Biomonitoring von Schadstoffen	8
1.3	PCDD/F und PCB–Umweltschadstoffe mit aktueller Relevanz	8
1.3.1	PCB: Herstellung, Auftreten in der Umwelt, Toxizität	9
1.3.2	PCDD/F: Vorkommen und Toxizität	11
2	Monitoring mit Bioindikatoren und Messnetze in Bayern	13
2.1	Standardisierte Bioindikatoren	13
2.1.1	Aktives Biomonitoring mit Graskulturen	14
2.1.2	Aktives Biomonitoring mit Grünkohlkulturen	15
2.1.3	Passives Biomonitoring mit Fichtennadeln	15
2.2	Dauerbeobachtungsstationen (DBS) in Bayern	16
2.3	Das Fichten-Messnetz in Bayern	18
2.4	Analytik und Qualitätssicherung	20
2.4.1	Extraktion, Aufreinigung und Analyse der Bioindikatoren	20
2.4.2	Zusätzliche Validierung der Messungen	21
3	Auswertung der PCB- und PCDD/F-Gehalte aus Dauerbeobachtungsstationen und Fichten-Messnetz	22
3.1	Standardisierte Graskulturen an Dauerbeobachtungsstationen von 1997 bis 2014	23
3.1.1	Zeitreihen des PCDD/F-TEQ (WHO 2005)	23
3.1.2	Zeitreihen des PCB-TEQ (WHO 2005)	24
3.1.3	Zeitreihen des Gesamt-TEQ (PCDD/F + dl-PCB (WHO 2005))	27
3.1.4	Zeitreihen der Indikator-PCB	28
3.1.4.1	Betrachtung/Entwicklung/Gegenüberstellung von Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB	30
3.1.4.2	Vergleich von hoch- mit niederchlorierten Indikator-PCB	30
3.2	Standardisierte Grünkohlkulturen an Dauerbeobachtungsstationen von 1997 bis 2014	32
3.2.1	Zeitreihen des PCDD/F-TEQ (WHO 2005)	32
3.2.2	Zeitreihen des PCB-TEQ (WHO 2005)	34
3.2.3	Zeitreihen des Gesamt-TEQ (PCDD/F + dl-PCB (WHO 2005))	35
3.2.4	Zeitreihen der Indikator-PCB	37
3.3	Proben von Fichtennadeln des bayerischen Standortfichten-Messnetzes	39
3.3.1	Zeitreihen des PCDD/F-TEQ (WHO 2005)	41
3.3.2	Zeitreihen des PCB-TEQ	43
3.3.3	Zeitreihen des Gesamt-TEQ (PCDD/F + dl-PCB (WHO 2005))	46
3.3.4	Zeitreihen der Indikator-PCB	48
3.4	Vergleich der PCDD/F- und PCB-Gehalte in den verschiedenen Bioindikatoren	49

3.5	Ableitung von Hintergrundgehalten	52
3.5.1	Hintergrundgehalte PCDD/F-TEQ	53
3.5.2	Hintergrundgehalte PCB-TEQ	55
4	Quellen der Belastung durch PCDD/F und PCB	59
4.1	PCDD/F	59
4.1.1	PCDD/F-Emission in die Umwelt	59
4.1.2	PCDD/F-Immission	61
4.1.3	PCDD/F-Deposition	62
4.1.4	Zeitliche Trends der PCDD/F-Belastung	63
4.1.5	PCDD/F-Quelle: Verbrennung von PCP-haltigem Altholz	64
4.2	PCB	67
4.2.1	Quellen der PCB-Emission	67
4.2.2	PCB-Immission	69
4.2.3	Unterschiede der PCB-Belastung in städtischen und ländlichen Gebieten	70
4.2.4	Jahresgang und zeitliche Trends der PCB-Belastung	71
4.2.5	Relative Zunahme von hochchlorierten PCB und des PCB-TEQ	73
5	Vergleich mit anderen Hintergrunddaten	76
5.1	Vergleich mit Beobachtungsstationen in Baden-Württemberg	76
5.2	Vergleich mit Daten von MONARPOP und POPAlp	78
5.3	Vergleich mit Fichten- und Kiefernadeln aus der Umweltprobenbank	82
5.3.1	Zeitreihen der PCDD/F-TEQ-Gehalte in Fichten- und Kiefernadeln von 1985 bis 2013	83
5.3.2	Zeitreihen der PCB-TEQ-Gehalte in Fichten- und Kiefernadeln von 1985 bis 2013	84
5.3.3	Zeitreihen der Gesamt-TEQ-Gehalte in Fichten- und Kiefernadeln von 1985 bis 2013	85
5.3.4	Zeitreihen der Indikator-PCB in Fichten- und Kiefernadeln von 1985 bis 2013	87
6	Bewertung der Stoffgehalte in den Bioindikatoren	88
6.1	Einführung und Hintergrund	88
6.2	Vergleich mit dem Grenzwert für Futtermittel	91
6.2.1	Vergleich mit EU-Höchstgehalten	91
6.2.2	Vergleich mit EU-Auslösewerten	91
6.2.3	Vergleich mit PCB-TEQ-Gehalten, die für Höchstgehaltsüberschreitung von Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung relevant sind	92
6.3	Bedeutung der Gehalte in Bezug auf die Einhaltung des TDI	93
7	Literatur	96

Zusammenfassung

Polychlorierte Dioxine, Furane und PCB (polychlorierte Biphenyle) sind schwer abbaubare organische Schadstoffe, die in verschiedensten Prozessen als Nebenprodukte entstehen (Dioxine/Furane) bzw. gezielt als Produkte hergestellt wurden (PCB). Aufgrund ihrer Toxizität, verbunden mit ihrer Langlebigkeit werden sie gemeinsam zu den persistenten organischen Schadstoffen (englisch POP) gezählt, deren Herstellung verboten ist und deren Freisetzung begrenzt wird. Weil sie sich in Gewässersedimenten, im Boden, in Pflanzen, Tieren und dem Menschen anreichern, stellen sie auch nach Jahrzehnten noch ein Risiko für die Umwelt und den Menschen dar.

Das Bayerische Landesamt für Umwelt betreibt seit über zwei Jahrzehnten ein immissionsökologisches Monitoring organischer Luftschadstoffe. Die Untersuchungen finden im ländlichen Hintergrund ohne direkten Einfluss von Emissionsquellen und im städtischen Bereich statt. Dabei werden die Einträge der Schadstoffe aus der Luft als Anreicherung in Bioindikatorpflanzen untersucht. Das aktive Biomonitoring mit den Indikatorpflanzen Graskultur und Grünkohl ist nach VDI-Richtlinien standardisiert und die Pflanzen werden an ausgewählten Standorten dem Stoffeintrag aus der Luft ausgesetzt. Beim passiven Bioindikator Fichte sind die Nadeln einjähriger Triebe der vor Ort gewachsenen Bäume das Sammelmedium für die Schadstoffe aus der Luft. Das Biomonitoring bietet gegenüber rein technischen Messungen den Vorteil des integrierten, in die Pflanze aufgenommenen Stoffeintrags über den gewählten Expositionszeitraum. Darüber hinaus weist die Schadstoffanreicherung im Bioindikator auf mögliche schädliche Wirkungen auf das Ökosystem und auf pflanzliche Futter- und Lebensmittel hin, denn über sie gelangen die akkumulierenden Schadstoffe in die menschliche Nahrungskette. Der Bericht stellt die Ergebnisse von 1995 bis 2014 dar.

Polychlorierte Dioxine und Furane entstehen als unerwünschte Nebenprodukte bei Verbrennung von organischem Kohlenstoff in Gegenwart von Chlor. Die wichtigsten Emissionsquellen in früheren Zeiten waren Metallgewinnung und Müllverbrennung. Durch gesetzlich regulierte Grenzwerte und verbesserte Abgasreinigung ist der Ausstoß in die Atmosphäre in den letzten Jahrzehnten stark zurückgegangen. Heute sind Kleinfeuerungsanlagen zur Wärmegegewinnung in Haushalten und die metallverarbeitende Industrie die Hauptquellen der Dioxinmissionen in Deutschland.

In den Bioindikatorpflanzen ist der Rückgang der jährlichen Dioxin/Furan-Gehalte seit 1997 deutlich zu erkennen. Im ländlichen Hintergrund nahmen die Gehalte in Graskulturen im beobachteten Zeitraum im Mittel um 79 % ab, im Grünkohl um 67 %. Die Werte am städtischen Standort verminderten sich in den Graskulturen um 74 %, im Grünkohl wurde keine signifikante Abnahme beobachtet. Dass der Rückgang am städtischen Standort weniger stark ausgeprägt ist, wird auf die höhere Dichte an Emissionsquellen (Kleinfeuerungsanlagen) zurückgeführt. Bei den einjährigen Fichtennadeln wird der Rückgang der Dioxin/Furan-Gehalte seit 1995 überlagert durch den regelmäßigen Anstieg in den Frühjahrsproben (Exposition auch über den Winter) gegenüber den im vorangegangenen Herbst gewonnenen Proben (Exposition nur vom Austrieb im Frühjahr bis Herbst). Dies spricht wiederum für die vermehrt im Winter betriebenen Kleinfeuerungsanlagen als dominierende Emissionsquelle. In kälteren Spätsommern und im Herbst wird dieser Effekt auch bei der September-Exposition von Graskulturen und im Grünkohl beobachtet. Starke Schwankungen und erhöhte Gehalte in den Jahren 2003 und 2004 werden als Folge vermehrter Altholzverbrennung, im Zuge der im März 2003 in Kraft getretenen Altholzverordnung, angenommen.

PCB wurden bis in die 1980er Jahre in geschlossenen und offenen Anwendungen eingesetzt. Ein Großteil der PCB aus geschlossenen Anwendungen (z.B. Hydrauliköle, Isolationsmittel für Transformatoren und Kondensatoren) wurde aufgrund gesetzlicher Vorgaben bis Ende 2010 entsorgt. Für PCB in offenen Anwendungen (z.B. Weichmacher in Dicht- und Fugenmassen, Lacken und Kunststoff-

fen) gibt es keine Entsorgungsverpflichtung. Viele dieser Materialien sind in heute noch bestehenden Gebäuden verbaut und stellen die Hauptquelle für luftgetragene PCB dar.

Die Bioindikatorpflanzen wurden auf den Gehalt der sechs Indikator-PCB und der dioxinähnlichen PCB untersucht. Seit Beginn der Untersuchungen bis zum Jahr 2009 zeigten die Indikator-PCB eine starke Abnahme, was als erfolgreiche Umsetzung der PCB-Abfallverordnung interpretiert werden kann. Im ländlichen Hintergrund reduzierte sich der Gehalt in Graskulturen um 86 %, im Grünkohl um 70 %. In Gräsern im städtischen Bereich verringerte sich der PCB-Gehalt um 83 %, im Grünkohl ist keine Abnahme nachzuvollziehen. In den darauffolgenden Jahren wurde bayernweit kein weiterer signifikanter Rückgang der Indikator-PCB beobachtet. Die Werte haben sich in beiden Indikatorpflanzen auf einem stabilen Niveau eingestellt, was auf die fortwährende weiträumige Anwesenheit von PCB-Quellen mit konstanten Emissionen hinweist. Der städtische Standort hebt sich in beiden Bioindikatorpflanzen durch deutlich höhere Gehalte gegenüber dem ländlichen Hintergrund ab. Die höhere Dichte an relevanten Emissionsquellen (PCB-haltige Baumaterialien) wird auch hier als Ursache angeführt.

Im Gegensatz zu den Indikator-PCB lassen die Zeitreihen der dioxinähnlichen PCB seit Beginn der Messungen 2002, bis auf die Gehalte im Grünkohl im ländlichen Hintergrund, keine signifikante Abnahme erkennen. Die PCB-Toxizitätsäquivalent-Werte (TEQ) liegen dennoch heute auf einem etwas niedrigeren Niveau als zu Beginn der Messungen. Als Erklärung für diesen nur geringfügigen Rückgang des TEQ wird die Möglichkeit einer photolytischen Dechlorierung herangezogen. Demnach kann aus verschiedenen höherchlorierten PCB-Kongeneren, durch die häufigere UV-bedingte Abspaltung der Chloratome in ortho-Stellung, bevorzugt das dioxinähnliche PCB-126 entstehen, das mit seinem hohen Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) den Rückgang der PCB-TEQ-Werte bremst.

Erfreulicherweise sind die Einträge von polychlorierten Dioxinen/Furanen und PCB aus der Luft deutlich gesunken. Dies spricht für die erfolgreiche Umsetzung umweltpolitischer Maßnahmen zur Emissionsminderung in den vergangenen Jahrzehnten. Auf niedrigem Niveau sind die Anreicherungen in Bioindikatorpflanzen jedoch weiterhin vorhanden, was bedeutet, dass diese in der Natur schwer abbaubaren Schadstoffe nach wie vor Eingang in die Nahrungskette von Tier und Mensch finden. Es müssen daher auch künftig emissionsmindernde und vorsorgende Maßnahmen getroffen werden, um die Belastung für die Umwelt zu verringern.

1 Einleitung

1.1 Persistente Organische Luftschadstoffe und Biomonitoring

Luftschadstoffe haben negative Auswirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) schätzt, dass jährlich etwa 3,7 Millionen Menschen an den Folgen von Luftschadstoffen sterben (WHO 2012). Das deutsche Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) reguliert die Luftverunreinigungen und die Freisetzung (Emission) von Schadstoffen. Das BImSchG hat zum Ziel, „Menschen, Tiere und Pflanzen, den Boden, das Wasser, die Atmosphäre ... vor schädlichen Umwelteinwirkungen zu schützen und dem Entstehen schädlicher Umwelteinwirkungen vorzubeugen“ (§1 BImSchG). Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) untersucht die Wirkung von Schadstoffen aus der Atmosphäre mit Indikator-Pflanzen (Biomonitoring). Es betreibt seit 1977 verschiedene Biomonitoring-Messnetze und richtete ab 1993 immissionsökologische Dauerbeobachtungsstationen (DBS) in ländlichen und städtischen Gebieten ein (Peichl, 2001) (siehe Kapitel 2).

Zu den Schadstoffen, die eine besondere Gefahr für den Menschen und das Ökosystem darstellen, gehören die persistenten organischen Schadstoffe (POPs, Persistent Organic Pollutants). Wichtige Vertreter dieser Schadstoffklasse sind Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD), Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und Polychlorierte Biphenyle (PCB) (Abb. 1). PCDD/F, PCB und andere POPs sind in der Natur schwer abbaubar (persistent). Die Konzentration dieser Stoffe in der Luft, ihr Transport in der Atmosphäre, ihr Eintrag ins Ökosystem und ihre Anreicherung im Boden, in Sedimenten sowie in Pflanzen, Tieren und im Menschen sind von vielen Faktoren abhängig.

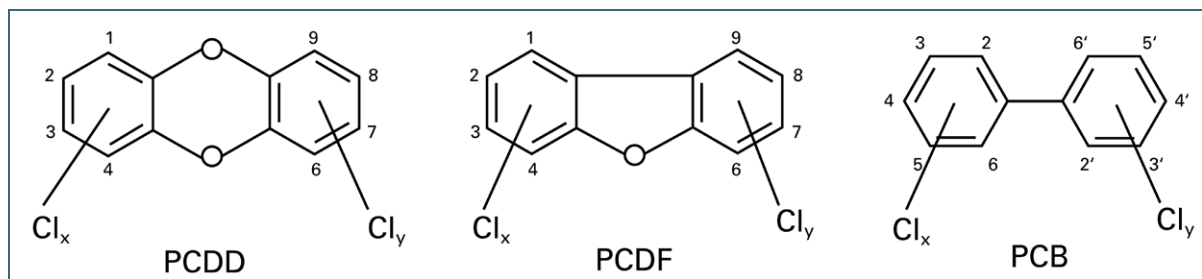


Abb. 1: Struktur der PCDD, PCDF und PCB und Nummerierung der Positionen der gebundenen Chloratome

POPs sind überwiegend mittelflüchtige Verbindungen (SVOC, semivolatile organic compounds). Das bedeutet, dass POPs hohe Siedepunkte besitzen, aber dennoch verdunsten und sich an anderer Stelle niederschlagen können. Die Schadstoffmoleküle liegen in der Atmosphäre z. T. gasförmig und z. T. an Feinstaubpartikel gebunden vor. POPs haben die Eigenschaft, sich an biologischem Material und an Kohlenstoff anzulagern, z. B. an Pflanzen, Humus, Sediment, Rußpartikeln und Staub. Pflanzenoberflächen nehmen aus der Luft gasförmige und an Feinstaubpartikel gebundene Schadstoffe auf (Becker et al. 2011). Auch mit dem Regen gelangen Schadstoffe auf Pflanzen. Die Aufnahme von lipophilen (fettlöslichen) POPs, wie PCDD/F und PCB, ist über die Wurzeln bei den meisten Pflanzenarten vernachlässigbar gering (Umweltbundesamt 2014), während wasserlösliche POPs auch über die Wurzeln aufgenommen werden (Brambilla et al. 2015; Stahl et al. 2010).

Mehr als 80 % der weltweiten Landoberfläche sind von Pflanzen bedeckt und die typische Oberfläche der Pflanzen ist etwa sechs- bis vierzehnmals größer als die Oberfläche des Bodens, den sie bedecken (Niu et al. 2004). Die Vegetation wirkt wie ein Filter für die POPs, die der Wind mit sich führt. Zudem sind die Oberflächen von Pflanzen von wachsartigen wasserabweisenden Substanzen überzogen, die

dazu dienen, die Wasserverluste zu verringern, die aber auch die Aufnahme und Speicherung von fettlöslichen Substanzen aus der Atmosphäre erleichtern (Becker et al. 2011). Blätter und Nadeln von Bäumen, aber auch Nahrungs- und Futterpflanzen reichern so diese Schadstoffe an.

POPs werden über atmosphärischen Transport auch bis in die entlegensten Gebiete der Erde getragen. Dieser Ferntransport führt dazu, dass POPs selbst dort, wo sie nie verwendet wurden, über die Nahrungsketten akkumulieren und zu hohen Konzentrationen in Tier und Mensch führen können. Persistente organische Schadstoffe sind damit weltweit eine Gefahr für das Ökosystem und die menschliche Gesundheit. Zum Schutz von Mensch und Umwelt trat 2004 das Stockholmer Übereinkommen in Kraft (<http://chm.pops.int>). Dieses internationale Übereinkommen hat zum Ziel, die Freisetzung von POPs weltweit zu reduzieren.

In diesem Zusammenhang ist es notwendig, das Vorkommen von POPs in der Umwelt zu beobachten. Neben der Bestimmung in Humanmilch zur Überwachung der Belastung des Menschen wird ihr Eintrag in Umweltmedien gemessen. Durch die Ermittlung von zeitlichen Trends der Konzentrationen von POPs in verschiedenen Umweltmedien können Maßnahmen, die im Rahmen der Stockholm-Konvention oder anderer nationaler Anstrengungen zur Reduktion der Belastung durchgeführt werden, auf ihre Effektivität hin überprüft werden. In Ergänzung zu Luft- und Depositionsmessungen wird die Wirkung von Schadstoffen aus der Atmosphäre als Anreicherung in Pflanzen bestimmt.

Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) untersucht seit 1992 Proben von Graskulturen und Grünkohlkulturen der bayerischen immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) und Proben von Fichtennadeln von Standorten des bayerischen Fichten-Messnetzes auf PCDD, PCDF und PCB (siehe Kapitel 2). Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über Messwerte und Zeitrends von PCDD, PCDF und PCB zwischen 1995 und 2014.

1.2 Standardisiertes Biomonitoring von Schadstoffen

Will man den ökologischen Erfolg umweltpolitischer Maßnahmen zur Reduzierung von Schadstoffemissionen messbar machen, sind Indikatoren unumgänglich (Peichl 2001). Für deren Vergleichbarkeit und als Voraussetzung für die Darstellung von Zeitrends müssen diese nach standardisierten und einheitlichen Methoden verfügbar sein. Das LfU in Bayern verwendet, nach der VDI-Richtlinienreihe 3957, die Bioindikatoren Graskultur, Grünkohl und Fichtennadeln zur Bestimmung von PCDD, PCDF und PCB. Mit den geeigneten Bioindikations-Methoden können in festen Messnetzen und auch flexibel in Bezug zu besonderen Emittenten die Auswirkungen von organischen Schadstoffen erfasst werden.

Biomonitoring ermöglicht, die Auswirkungen von Luftverunreinigungen auf das Ökosystem zu bestimmen. Es können Schädigungen durch und Anreicherung (Akkumulation) von Stoffen direkt am biologischen Material untersucht werden (Peichl 2001). Da bioakkumulierende Schadstoffe über pflanzliche Lebens- und Futtermittel in die menschliche Nahrungskette gelangen, können diese Daten auch Informationen über eine mögliche Exposition des Menschen liefern. Gras und Grünkohl stehen stellvertretend für Futter- und Nahrungspflanzen von Nutztier und Mensch. Zur Reduzierung des Anteils von PCDD/F und PCB in Futter- und Lebensmitteln wurden von der EU Höchstgehalte und Auslösewerte festgelegt (siehe Kapitel 5), deren Einhaltung durch das Biomonitoring überprüft werden kann.

1.3 PCDD/F und PCB–Umweltschadstoffe mit aktueller Relevanz

PCDD/F und PCB sind chemisch sehr stabil und bleiben im Boden über Jahrzehnte bis Jahrhunderte erhalten (Balzer et al 2007, 2008; Sinkkonen und Paasivirta 2000). Neben lokalen Quellen, die Futter- und Lebensmittel kontaminieren können, führt die diffuse Belastung der Umwelt mit PCDD/F und PCB zur Anreicherung dieser Substanzen über die Nahrungskette (UBA 2014; Weber et al. 2015). Trotz der

Maßnahmen des Umweltschutzes in den vergangenen Jahrzehnten kommen PCDD/F und PCB weiterhin überall in der Umwelt vor und können auch heute noch zu Überschreitungen von Höchstgehalten in Lebensmitteln führen. Dabei wurde kürzlich dokumentiert, dass PCB- und/oder PCDD/F-Konzentrationen in Futtermitteln und Böden, die unter den gesetzlichen Grenzwerten liegen und deshalb bisher als unbedenklich angesehen wurden, zu Überschreitungen der EU-Höchstgehalte in Eiern und Fleisch führen können (Hoogenboom et al. 2006; Weber et al. 2015). Der Großteil der Höchstgehaltsüberschreitungen wird dabei von den dl-PCB verursacht. Der Mensch nimmt diese Substanzen hauptsächlich über fetthaltige, tierische Lebensmittel auf. Außerdem sind Säuglinge über die Muttermilch (van den Berg und Dennison 2012; Lorber und Phillips 2002) und Menschen in Gebäuden mit offenen PCB-Anwendungen (Lehmann et al. 2015; Meyer et al. 2013) erhöhten Expositionen ausgesetzt.

PCB und einige PCDD/F wurden vom IARC (International Agency for Research on Cancer, Internationale Agentur für Krebsforschung) als krebserregend für Menschen eingestuft (IARC 2016). Berichte über PCDD/F (‐Dioxine‐) und PCB in der Umwelt, insbesondere in Lebensmitteln, treffen daher auf hohes Medieninteresse und beunruhigten Verbraucherinnen und Verbraucher (UBA 2014).

1.3.1 PCB: Herstellung, Auftreten in der Umwelt, Toxizität

PCB sind eine Gruppe von 209 unterschiedlich chlorierten Einzelsubstanzen (Kongeneren). Die verschiedenen PCB-Kongeneren werden durchnummeriert, beginnend bei 2-Monochlorbiphenyl als PCB-1 und endend bei 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl als PCB-209 (siehe auch Abb. 1).

PCB wurden von 1929 bis in die 1980er-Jahre industriell hergestellt und in einer Vielzahl von technischen Anwendungen eingesetzt. Die Gesamtmenge der industriell hergestellten PCB wird auf etwa 1,3 bis 2 Millionen Tonnen geschätzt (Brevik et al. 2002; Fiedler 2001). In Deutschland kamen davon ca. 85.000 t PCB sowohl als reine Produkte als auch in Mischungen mit anderen Stoffen zur Anwendung, davon 72.500 t in Westdeutschland und 12.5000 t in Ostdeutschland (Detzel et al. 1998, Knetsch 2012).

24.000 t PCB wurden in Westdeutschland für offene Anwendungen, überwiegend für die Verwendung im Kunststoffbereich, hergestellt. 20.000 t PCB kamen als Weichmacher in Fugenmassen zum Einsatz und 4.000 t in anderen offenen PCB-Anwendungen (Schmiermittel, Weichmacher/Flammhemmer in Farbanstrichen und Beschichtungen, Kabelummantelungen) (Detzel et al. 1998). In der ehemaligen DDR wurden etwa 1.000 t PCB in offenen Anwendungen eingesetzt, überwiegend als Zusatz zu PVC-Anstrichstoffen (840 t), als Weichmacher für die Ummantelung von PVC-Starkstromkabeln (170 t) und in geringeren Mengen (2,5 t) in der optischen Industrie (Detzel et al. 1998).

48.500 t PCB wurden in Westdeutschland und 11.000 t in Ostdeutschland in geschlossenen Systemen als Kühlflüssigkeiten in Transformatoren (Fluide) und als Dielektrikum in Kondensatoren verwendet oder in zum Teil geschlossenen Systemen als Hydrauliköle (Detzel et al. 1998; Knetsch 2012). 30 bis 50 % der PCB in geschlossenen Anwendungen wurden in der Vergangenheit in Deutschland nicht sachgerecht entsorgt (Detzel et al. 1998). PCB gelangten zum Beispiel durch Leckagen und durch Deponierung in die Umwelt und belasten Böden und zum Teil Grund- und Oberflächenwasser (Amt für Umwelt Stadt Freiburg/Schweiz 2012; Detzel et al. 1998; Von Dohmen und Schmid 2015, Weber et al. 2015).

„Im Jahr 1989 wurde die Verwendung von PCB in Deutschland mit wenigen Ausnahmen grundsätzlich verboten (frühere PCB-Verbotsverordnung, heute Gefahrstoffverordnung bzw. Chemikalien-Verbotsverordnung). Die Verwendung PCB-haltiger Kondensatoren ist seit dem Jahr 2000 grundsätzlich untersagt, bis spätestens zum 31.12.2010 mussten PCB und PCB-haltige Geräte bis auf geringfügige Ausnahmen beseitigt sein“ (VIS Bayern 2017). Für geschlossene PCB-Anwendungen gibt es eine Inventarisierungspflicht und ein Verwendungsverbot (EG-Richtlinie 96/59/EG 1996).

Der überwiegende Teil des heutigen atmosphärischen PCB-Eintrags stammt aus Primäremissionen und nur ein geringer Teil aus Sekundäremissionen (Re-emission aus Böden und Sedimenten) (Jamshidi et al. 2007; Csiszar et al. 2013, 2014). PCB-Quellen in Deutschland sind heute primär Gebäude und Bauwerke, die vor allem in Westdeutschland in den 1960er- und frühen 1970er-Jahren mit PCB-haltigen Baumaterialien errichtet wurden. Die aktuelle jährliche PCB-Emission in Deutschland aus PCB-haltigen Baumaterialien, wie z. B. Fugendichtungen, Farben und Oberflächenbeschichtungen, wird auf 7 bis 12 Tonnen PCB geschätzt (Weber et al 2015).

Die aus Baumaterialien und anderen offenen Anwendungen und Altlasten kontinuierlich emittierten PCB gelangen über die atmosphärische Deposition auf Pflanzen, die zum Teil als Futtermittel dienen. Die Belastung von Gras-Aufwuchs (meist in Kombination mit zusätzlicher Belastung im Boden) führt dazu, dass unter manchen Haltungsbedingungen bestimmte tierische Lebensmittel den EU-Höchsthalt überschreiten können (Weber et al. 2015; Weber und Herold 2015).

Auch bei Verbrennungsprozessen werden PCB, neben PCDD/F, unbeabsichtigt gebildet. Die Emission solcher PCB aus Feuerungsanlagen und anderen thermischen Quellen wird im deutschen PCB-Inventar auf 220 kg/Jahr abgeschätzt (Karl et al. 2010). In Umweltmatrices (Boden, Luft und Gras) werden jedoch fast ausschließlich PCB-Kongenerenprofile der industriell hergestellten PCB-Mischungen gefunden (Weber et al. 2015). Dies belegt die Dominanz der industriell hergestellten PCB als Quelle und die geringe Relevanz der thermisch unabsichtlich gebildeten PCB.

Die Gesamt-PCB-Konzentration einer Probe berechnet sich aus der Summe der Konzentrationen der 209 PCB-Einzelkongenere. Aus Gründen der Praktikabilität und der Vergleichbarkeit von Ergebnissen beschränkt man sich bei PCB-Bestimmungen üblicherweise auf bestimmte PCB-Kongenere, die in den technischen Produkten in höheren Anteilen enthalten sind. Als sog. Leitverbindungen oder Indikator-Kongenere, die den PCB-Gehalt einer Probe repräsentieren, haben sich PCB-28, -52, -101, -138, -153 und -180 bewährt (Tab. 1). Diese sechs Indikator-PCB werden auch als PCB₆ bezeichnet.

Zwölf der 209 PCB-Kongenere zeigen aufgrund ihrer chemischen Struktur dioxinähnliche biologische und toxische Wirkungen (Tab. 1). PCB werden daher in dioxinähnliche PCB (dl-PCB, dioxin-like PCB) und nicht-dioxinähnliche PCB unterteilt. Die dioxinartige Toxizität (TEQ, Toxizitätsäquivalent) der dl-PCB und der PCDD/F wird nach dem TEF-Konzept bewertet (siehe unten). Für die Bestimmung der toxikologisch relevanten PCB-TEQ-Konzentration werden die Konzentrationen der zwölf dl-PCB-Kongenere gemessen und mit den jeweiligen Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) (Tab. 1) multipliziert. Die so erhaltenen Werte werden zum PCB-TEQ-Wert aufsummiert. Das PCB-TEQ-Potential der dl-PCB, die in den 85.000 t PCB enthalten waren, die in Deutschland zum Einsatz kamen, kann auf etwa 425 bis 1000 kg TEQ abgeschätzt werden (Weber et al. 2015).

Tab. 1: Dioxinähnliche PCB mit TEF-Werten und Indikator-PCB

non-ortho-dl-PCB : Verbindung (IUPAC-Name)	Kongenerennummer (nach Ballschmiter und Zell)	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	77	0,0001	0,0001
3,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl	81	0,0001	0,0003
3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	126	0,1	0,1
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	169	0,01	0,03
mono-ortho-dl-PCB: Verbindung (IUPAC-Name)	Kongenerennummer (nach Ballschmiter und Zell)	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl	105	0,0001	0,00003
2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	114	0,0005	0,00003
2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	118	0,0001	0,00003
2,3',4,4',5'-Pentachlorbiphenyl	123	0,0001	0,00003
2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl	156	0,0005	0,00003
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	157	0,0005	0,00003
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	167	0,00001	0,00003
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	189	0,0001	0,00003
Indikator-PCB: Verbindung (IUPAC-Name)	Kongenerennummer (nach Ballschmiter und Zell)	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	----	----
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	----	----
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	----	----
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	138	----	----
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	----	----
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	----	----

1.3.2 PCDD/F: Vorkommen und Toxizität

PCDD/F wurden mit Ausnahme kleiner Mengen analytischer Standards nicht industriell hergestellt (UNEP 2013). Sie werden als unbeabsichtigte Nebenprodukte primär in chemischen Prozessen (z.B. Produktion von chlorierten organischen Verbindungen wie PCB und Pentachlorphenol (PCP); Produktion und Verwendung von Chlor) und thermischen Prozessen (z.B. Müllverbrennungsanlagen, (sekundäre) Metallerzeugung, Hausbrand) gebildet und emittiert (UNEP 2013). Bei der Bildung von PCDD/F werden in den meisten dieser Prozesse gleichzeitig auch PCB und andere chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen wie polychlorierte Naphthaline (PCN) oder polychlorierte Benzole (PCBz) unbeabsichtigt gebildet (Weber et al. 2001; Takasuga et al. 2009). Jedoch haben PCDD/F durch ihre höheren TEFs in thermischen Prozessen meist einen Anteil von 95 bis 98% an der Gesamt-Toxizität von PCDD/F und dl-PCB (Sakai et al. 2001; Sakurai et al. 2003).

In Deutschland wurden über die letzten 150 Jahre mehrere 100 kg TEQ an PCDD/F in die Umwelt eingebracht, wobei die größten Einträge in den 1960er- bis 1980er-Jahren erfolgten (Weber et al. 2015). Diese sind heute ubiquitär vor allem in den Senken/Reservoirien Boden (einschließlich Depo-nien und Altlasten), Sediment und zum Teil in Biomasse gespeichert. Die atmosphärische Emission von PCDD/F durch chemische und thermische Prozesse wurde in den letzten 25 Jahren in Deutschland stark reduziert (> 90 %) und wird heute für Deutschland auf ca. 68 g TEQ/Jahr geschätzt (BMU 2013). Diese Emissionsmenge ist für die Belastung der Umwelt insgesamt von relativ geringer Rele-

vanz, da sie im Promille-Bereich der gespeicherten PCDD/F-Belastung der Böden liegt und damit wenig zum Gesamtdioxininventar beiträgt. In Gebieten außerhalb des direkten Einflussbereichs von PCDD/F-Emissionsquellen ist die Luftbelastung mit PCDD/F gering, vor allem auch durch die relativ schnelle Deposition von den zum Großteil an Partikel gebundenen PCDD/F.

Zur Stoffgruppe der "Dioxine" gehören 75 polychlorierte Dibenzop-dioxine (PCDD) und 135 polychlorierte Dibenzofurane (PCDF), zusammen kurz als PCDD/F bezeichnet. Sieben der PCDD- und zehn der PCDF-Kongenere, darunter das seit dem Chemie-Unfall in der italienischen Ortschaft Seveso im Jahr 1976 als Seveso-Dioxin bekannte 2,3,7,8-TCDD (Mocarelli 2001), zeigen gleichartige akute und chronische toxische Wirkungen. Sie wirken über den gleichen Mechanismus, jedoch in unterschiedlicher Stärke. Der Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) gibt die Stärke der Wirkung im Vergleich zum 2,3,7,8-TCDD an (Tab. 2). Für die Ermittlung der toxikologisch relevanten Dioxin-Konzentration (PCDD/F-TEQ-Konzentration), werden die Konzentrationen dieser 17 Kongenere bestimmt und mit den jeweiligen Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) (Tab. 2) multipliziert.

Tab. 2: TEF-Werte der PCDD/F nach NATO/CCMS, WHO 1998 und WHO 2005

Dibenzo- <i>p</i> -dioxine (PCDD): Verbindung (IUPAC-Name)	I-TEF NATO/CCMS	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001	0,0003
Dibenzofurane (PCDF): Verbindung (IUPAC-Name)	I-TEF NATO/CCMS	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001	0,0003

Die PCDD/F-Gehalte sind in den letzten 30 Jahren in Humanmilch in Deutschland um mehr als 75 % zurückgegangen (Fürst et al. 2001; Vieth et al. 2011). Sie liegen aber immer noch um einen Faktor von ca. zehn über dem aus dem WHO-TDI (Tolerable Daily Intake = tolerierte Tagesdosis) abgeleiteten Zielwert für Humanmilch von 0,2 bis 0,9 pg TEQ/g Fett (UNEP 2013).

Als Kontaminationsquellen für PCDD/F und PCB dominieren heute Belastungen aus den historischen Anwendungen und Emissionen (USEPA 1994; Weber et al. 2015). Sie sind in der Umwelt und damit auch in der Nahrungskette allgegenwärtig vorhanden – wenngleich meist auf niedrigerem Niveau als in der Vergangenheit (BMU 2013). Die Anreicherung von PCDD/Fund PCB in der Nahrungskette ist

vor dem Hintergrund des Umwelt- und Verbraucherschutzes von großer Bedeutung. Die weitere Verringerung der Umweltbelastungen ist eine wichtige Aufgabe für Umweltschutz, Verbraucherschutz und Landwirtschaft (Umweltbundesamt 2014).

Die Konzentration dieser Stoffe in der Luft, der Transport dieser Stoffe in und mit der Atmosphäre und ihr Eintrag ins Ökosystem, insbesondere in Nahrungs- und Futterpflanzen, sind von vielen Faktoren abhängig. Ein erheblicher Teil der PCDD/F und PCB, der an pflanzlicher Biomasse adsorbiert ist, wird über Laub- und Nadelfall letztendlich im Boden angereichert, was zu erhöhten PCDD/F- und PCB-Gehalten im Waldboden führt (Bussian et al. 2013; Rotard et al. 1994). Durch Waldbrände werden PCDD/F und PCB aus der Biomasse teilweise wieder remobilisiert (Prange et al. 2003).

2 Monitoring mit Bioindikatoren und Messnetze in Bayern

Die landesweite Erfassung von Immissionswirkungen mit Bioindikatoren verfolgt als Hauptziele (Peichl 1997)

- die Ermittlung ihrer geographischen Verteilung und zeitlichen Entwicklung,
- die Ermittlung der Hintergrund-Immissionswirkungen, als Beurteilungsgrundlage
 - zur Früherkennung von Belastungstendenzen,
 - für Untersuchungen in belasteten Gebieten und an Emittenten und
 - für umweltpolitische Maßnahmen

Zur Verfolgung dieser Ziele wurden in Bayern ein landesweites Fichten-Messnetz und Dauerbeobachtungsstationen eingerichtet (siehe 2.2 und 2.3). Das LfU misst hier den Eintrag einer Vielzahl von Schadstoffen, darunter Schwermetalle, PCDD/F, PCB und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) (Peichl 2001). Seit 1992 werden Proben von Graskulturen und Grünkohl aus Dauerbeobachtungsstationen (DBS) und Fichtennadeln von Standorten des Fichten-Messnetzes auf PCDD, PCDF und PCB untersucht.

2.1 Standardisierte Bioindikatoren

Die Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen erfolgt nach Richtlinie VDI 3957. Das LfU bestimmt die Gehalte organischer Schadstoffe (einschließlich PCDD/F, PCB und dl-PCB) in Gras, Grünkohl und Fichtennadeln mittels standardisierter Graskulturen (VDI 3957 Blatt 2) (VDI 2016), standardisierter Exposition von Grünkohl (VDI 3957 Blatt 3) (VDI 2008) und durch Probenahme von Fichtennadeln (VDI 3957 Blatt 11) (VDI 2007).

Beim aktiven Biomonitoring werden Graskulturen und Grünkohl im Gewächshaus nach standardisierten Methoden angezogen und dann am Untersuchungsort im Freiland aufgestellt (siehe 2.1.1, 2.1.2 und 2.2). Für den Vergleich der Schadstoffanreicherung an verschiedenen Standorten ist der Einfluss aller nicht immissionsbedingten Faktoren (z. B. Entwicklungsstadium, Bodenbeschaffenheit, Nährstoff- und Wasserversorgung) soweit wie möglich zu reduzieren. Dies wird durch eine weitgehende Standardisierung von Anzucht, Exposition sowie Probenahme und -behandlung gewährleistet (VDI 2016). Die Pflanzen versorgen sich selbst über einen Vorratsbehälter mit Wasser (weiße Zylinder in Abb. 2). Diese flexible Handhabung ermöglicht es, die Pflanzen an ausgewählten Standorten zu exponieren.

Beim passiven Biomonitoring von Fichtennadeln werden ausgewählte Bäume im Herbst und/oder Frühjahr beprobt (siehe 2.1.3 und 2.3).

2.1.1 Aktives Biomonitoring mit Graskulturen

Seit 1978 gibt es eine VDI-Richtlinie zum Verfahren der standardisierten Graskultur. Seitdem wurde die Methodik weiterentwickelt. Die Richtlinie VDI 3957 Blatt 2 „Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) – Verfahren der standardisierten Graskultur“ wurde zuletzt im März 2016 aktualisiert. Sie beschreibt Einsatzbereiche und die praktische Durchführung des Verfahrens mit Welschem Weidelgras (*Lolium multiflorum*) (Abb. 2). Das schnell wachsende Grasbüschel der Indikatorpflanze wirkt wie eine Bürste, an der die Schadstoffe hängen bleiben.



Abb. 2: Graskulturen für das aktive Biomonitoring von Luftschadstoffen

Die Graskulturen werden ab Anfang Mai bis Ende September / Anfang Oktober in fünf aufeinander folgenden vierwöchigen Zeitabschnitten (Intervallen) aufgestellt. Im Labor werden die Proben der Intervalle 1, 2 und 3 zu einer gewichtsgleichen Mischprobe zusammengeführt. Die Graskulturen der Intervalle 4 und 5 werden als Einzelproben analysiert. Die Graskulturen werden in großen Töpfen (Topfdurchmesser 20 cm) exponiert. In den Jahren 1997 und 2000 bis 2002 wurden ausnahmsweise kleinere Töpfe verwendet. 1997 wurden die Graskulturen darüber hinaus in zehn aufeinanderfolgenden zweiwöchigen Zeitintervallen aufgestellt (anstelle von fünf vierwöchigen Intervallen). Parallelmessungen im Jahr 1997 an drei DBS zeigten für die Exposition in großen Töpfen über vier Wochen im Vergleich zur Exposition in kleinen Töpfen über zweimal zwei Wochen für PCDD/F keine signifikanten Unterschiede.

Die standardisierte Graskultur kann eingesetzt werden bei immissionsschutzrechtlichen Genehmigungsverfahren und Umweltverträglichkeitsprüfungen, bei Emittentenüberwachung und Erfolgskontrollen, bei ökologischen Umweltbeobachtungen und Gefährdungsabschätzungen für Menschen und/oder Tiere über die Nahrungskette. Erfasst werden können feste und gasförmige Verbindungen, vor allem Metalle, außerdem Schwefel, Chlorid und Fluorid sowie mittel- und schwerflüchtige (halogenierte) organische Verbindungen (VDI 2016).

Welsches Weidelgras findet im Feldfutterbau Verwendung, besitzt ein sehr hohes Ertragspotential und einen sehr hohen Futterwert. Über die Kette Gras-Rind-Mensch gelangen PCB und PCDD/F aus der Atmosphäre zum Menschen. Für nicht-dioxinähnliche PCB sowie dioxinähnliche PCB und PCDD/F in Futtermitteln wurden von der EU Höchstgehalte und Auslösewerte festgesetzt (Europäische Kommission 2012), siehe auch Tab. 22 bis Tab. 25.

2.1.2 Aktives Biomonitoring mit Grünkohlkulturen

Das aktive Biomonitoring-Verfahren mit Grünkohl erfolgt gemäß der Richtlinie VDI 3957 Blatt 3 „Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) - Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl“ (VDI 2008).

Aufgrund der Wuchsform des Grünkohls sind seine Blätter gut anströmbar (Abb. 3). Sie sind stark gekräuselt und weisen daher eine große Oberfläche für die Anreicherungen von Schadstoffen auf, die in der Luft in der Gasphase vorliegen. Die starke Kräuselung begünstigt zudem die Ablagerung von Staub und damit von Schadstoffen, die partikelgebunden mit der Luft transportiert werden. In der ausgeprägten Wachsschicht von Kohlpflanzen reichern sich lipophile (in Fett lösliche) organische Substanzen wie PCDD/F und PCB besonders gut an. Grünkohl ist relativ unempfindlich gegen Frost und wird daher von Oktober bis Ende November zum Biomonitoring eingesetzt. So können auch die Wirkungen der Luftbelastungen der beginnenden Heizperiode registriert werden. Expositionsbeginn ist direkt im Anschluss an die letzte Graskultur, die Expositionsdauer beträgt acht Wochen.



Abb. 3: Grünkohlkulturen für das aktive Biomonitoring von Luftschadstoffen

2.1.3 Passives Biomonitoring mit Fichtennadeln

Das passive Biomonitoring mit Fichtennadeln erfolgt gemäß VDI-Richtlinie 3957 Blatt 11 „Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) - Probenahme von Blättern und Nadeln zum Biomonitoring von immissionsbedingten Stoffanreicherungen (passives Biomonitoring)“. Diese VDI-Richtlinie gibt eine Anleitung zum passiven Biomonitoring der Immissionsbelastung von Pflanzen in Regionen (flächenbezogen) und im Umfeld von Emittenten (emittentenbezogen) (VDI 2007).

Um Schadstoffeinträge auch während des Winterhalbjahres nachzuweisen, kann auf das passive Verfahren der Fichtennadel-Beprobung zurückgegriffen werden, wofür Bäume aus dem Fichtenmessnetz ausgewählt werden. Mit dieser Bioindikations-Methode kann einerseits landesweit in festen Messnetzen aber auch flexibel in Bezug zu besonderen Emittenten die Belastung mit organischen Schadstoffen erfasst werden (LfU 2005a; 2009). Fichten werden in Bayern bereits seit 1977 als Bioindikator der Schwefelbelastung eingesetzt. Aufgrund der lipophilen Eigenschaften der Fichtennadeln (wachsartige Cuticula) werden auch hydrophobe organische Moleküle wie PCDD/F gut an der Nadeloberfläche absorbiert.

Es werden die jüngsten Nadeln (1. Nadeljahrgang) von Fichtentrieben aus dem Kronenbereich untersucht. Die neu gebildeten Nadeln sind während des Wachstums an ihrer hellgrünen Farbe gut zu erkennen (Abb. 4, Aufnahme im Juni). Die Messungen erfolgen, im zweijährigen Rhythmus, im Herbst und im darauffolgenden Frühjahr. Zum Zeitpunkt der Beprobung sind die Fichtennadeln knapp ein halbes Jahr lang (Herbst) bzw. knapp ein Jahr lang (Frühjahr) immissionsbedingten Schadstoffeinträgen ausgesetzt gewesen. Von jedem der ausgewählten Standorte wird eine Mischprobe aus Nadeln von drei verschiedenen, möglichst freistehenden oder randständigen Bäumen hergestellt.



Abb. 4: Fichtentriebe für das passive Biomonitoring von Luftschadstoffen

2.2 Dauerbeobachtungsstationen (DBS) in Bayern

In diesem Bericht werden die Datensätze zu PCDD/F und PCB aus zehn bayerischen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) ausgewertet (Tab. 3; Abb. 5). Die DBS befinden bzw. befanden sich in Gebieten mit typischer Nutzungsstruktur ohne unmittelbaren Einfluss von einzelnen Belastungsquellen. Die Grundbelastung wird durch verschiedene Nutzungsformen (Landwirtschaft, Forstwirtschaft, Naturschutzgebiete, Ballungsräume) und klimatische Bedingungen beeinflusst. Die DBS-Standorte sollen diese Regionen repräsentieren (Peichl 1997). An den DBS wird die Hintergrundbelastung an PCDD/F und PCB für Bayern erfasst.

Acht DBS repräsentieren die ländliche Hintergrundbelastung, davon vertreten Grassau, Kulmbach, Möhrendorf, Weibersbrunn und Weißenstadt naturnahe, Bidingen, Eining und Scheyern landwirtschaftsnahe Standorte (Abb. 5). Sie werden in diesem Bericht als ländliche DBS zusammengefasst. An den DBS München und Augsburg wird die städtische Hintergrundbelastung gemessen. Dabei ist nur die DBS München, im Englischen Garten am vierspurig ausgebauten Mittleren Ring gelegen, ein echt innerstädtischer Standort, während die DBS Augsburg im Südwesten der Stadt am Rand eines Naturschutzgebietes liegt und aufgrund der vorherrschenden Windrichtung primär Luftmassen aus der ländlichen Region empfängt. Daher ist der Einfluss auf die DBS Augsburg eher ländlich geprägt und sie wird im Folgenden zu den ländlichen DBS gezählt. Die DBS in Scheyern wurde 2007 aufgelöst, die Untersuchungen in Möhrendorf 2007 begonnen. An der DBS Weißenstadt wurden die Messungen 2002 und an der DBS München 2013 eingestellt. Einen Überblick über die DBS-Standorte geben Tab. 3 und Abb. 5. Nicht alle DBS-Standorte wurden immer gleichzeitig betrieben bzw. beprobt. Deshalb gibt es bei den einzelnen Messreihen gewisse Datenlücken.

Tab. 3: Standorte der bayerischen Dauerbeobachtungsstationen, Nutzungszeit und Standorttypen

DBS-Nr. Ortsname	eingerrichtet	Messzeitraum bis*	Standorttyp
201 Eining	1993		landwirtschaftsnah
202 Scheyern	1993	2006	landwirtschaftsnah
203 Grassau	1993		naturnah
204 München/Isarring	1992	2013	städtisch
205 Weibersbrunn	1995		naturnah
206 Weißenstadt	1995	2002	naturnah
207 Augsburg	1998		städtisch mit ländlichem Charakter
208 Bidingen/Allgäu	1998		landwirtschaftsnah
209 Kulmbach	2000		naturnah
210 Möhrendorf	2007		naturnah

*danach nicht mehr als DBS verwendet

Die Messwerte der DBS dienen als Beurteilungsgrundlage für landesweite, regionale und emittentenbezogene Untersuchungen (Peichl 1997). Die zeitlichen Verläufe geben Informationen über den Erfolg umweltpolitischer Maßnahmen. Die Akkumulationsindikatoren Graskultur (siehe Kapitel 2.1.1 und 3.1) und Grünkohl (siehe Kapitel 2.1.2 und 3.2) werden seit 1995 an den DBS eingesetzt. Neben PCDD/Fund PCB werden auch Schwermetalleinträge gemessen.

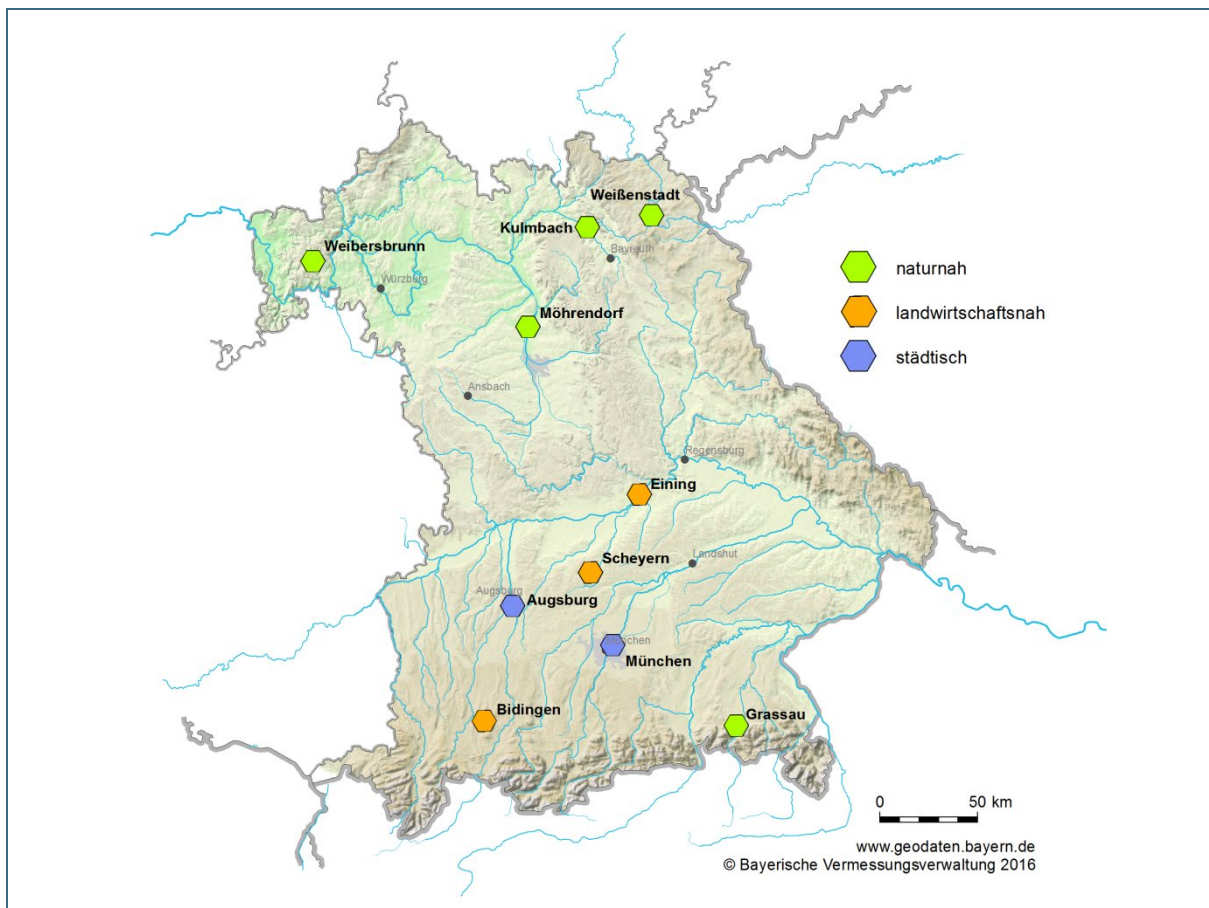


Abb. 5: Lage der immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern

2.3 Das Fichten-Messnetz in Bayern

Das LfU unterhält seit 1977 ein bayernweites, flächendeckendes Messnetz von standortgebundenen Fichten (*Picea abies*) zur Bestimmung von Schwefelgehalten in Fichtennadeln (LfU 2009; LfU 2005a). Dieses passive Biomonitoring hat den Vorteil, dass eine Vielzahl von Standorten im landesweiten Messnetz ohne den großen Aufwand einer speziellen Pflanzenanzucht und –Betreuung (aktives Biomonitoring mit Graskultur und Grünkohl) bearbeitet werden kann. Seit 1992 werden an ausgewählten Standorten des Messnetzes Fichtennadeln auf PCDD/F untersucht (LfU 2005a). Seit 1999 werden auch die sechs PCB-Indikator-Kongenere und seit 2004 die zwölf dioxinähnlichen PCB gemessen. Das Monitoring erfolgt in unregelmäßigen Abständen aber mit Beprobung desselben Nadeljahrgangs in zwei aufeinanderfolgenden Jahren: d. h. auf ein Jahr mit Herbstbeprobungen folgt ein Jahr mit Frühjahrsbeprobungen. Die Probenahmestandorte repräsentieren unterschiedliche Standort-Typen (naturnah, verkehrsnah, siedlungsnah, Nähe zu PCDD/F-emittierenden Industrien) (Abb. 6). Auch Fichten in der Umgebung von sechs Dauerbeobachtungsstationen (Eining, Scheyern, Grassau, Weibersbrunn, Weißenstadt und Bidingen) wurden in das Fichten-Messnetz einbezogen.

Zwischen 1992 und 2013 wurden 536 Fichtennadel-Proben von 144 Standorten des Fichten-Messnetzes auf PCDD/F bzw. PCDD/F und PCB untersucht. Aufgrund des hohen Probenaufkommens (pro Standort wurden Proben von fünf Bäumen, in späteren Jahren Proben von drei Bäumen genommen) und des damit verbundenen Aufwands für die Analytik, wurde pro Jahr nur ein Teil der Standorte (zwischen 15 und 42) beprobt. 2007 wurden keine Proben genommen.

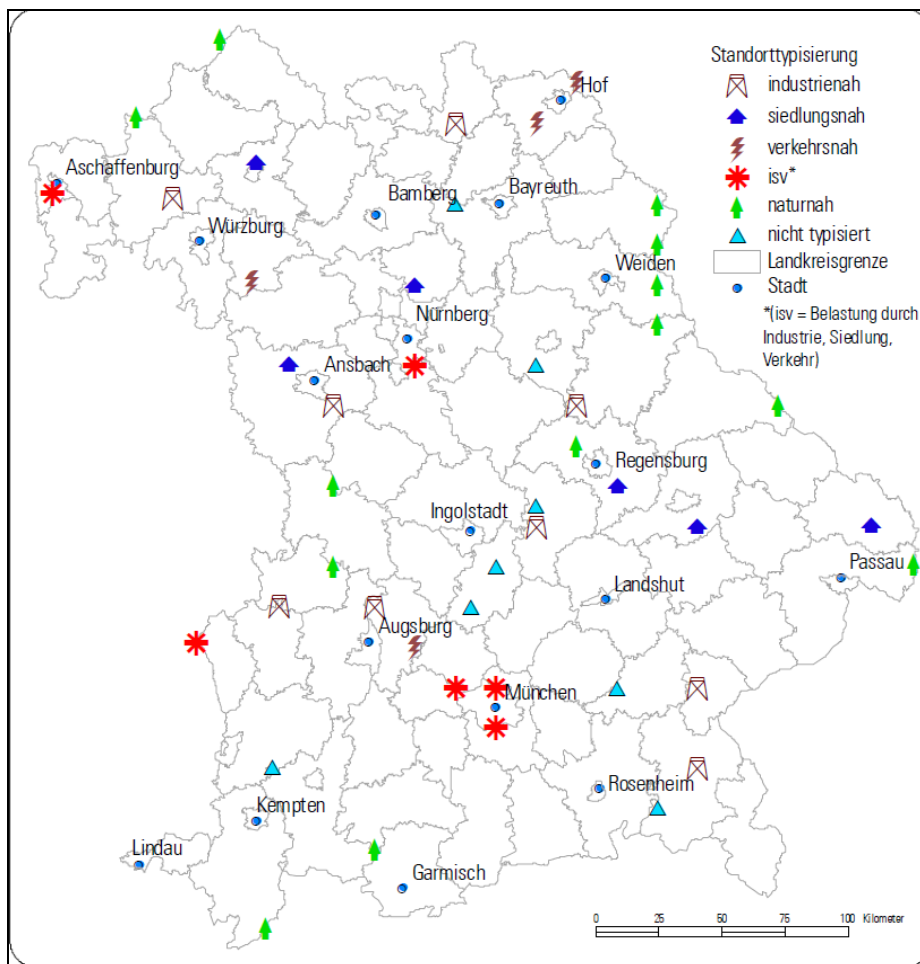


Abb. 6: Typisierte Standorte im Fichten-Messnetz (Quelle: LfU 2005a)

Mit den vor 2005 gewonnenen Daten ist jedoch eine Interpretation regionaler Veränderungen der PCDD/F-Gehalte in Fichtennadeln nicht möglich (LfU 2005a). Denn für die meisten Standorte gibt es nur Messungen aus drei Jahren oder weniger. Für andere Standorte liegen zwar Messungen aus mehreren Jahren vor, jedoch mit Lücken zwischen aufeinanderfolgenden Jahren. Bisweilen sind an einzelnen Standorten des Fichten-Messnetzes in verschiedenen Jahren unterschiedliche Fichten beprobt worden.

Um standortbezogene Unterschiede der Belastung zu erkennen und statistisch gesicherte Aussagen zu Trendentwicklungen zu ermöglichen, wurde aus dem bestehenden Standortfichten-Messnetz ein kleines, festes „Dioxin-Messnetz“ abgeleitet (LfU 2005a). Der damit begrenzte Probenumfang sollte eine kostenverträgliche Untersuchung gewährleisten. Das heutige Fichten-Messnetz für PCDD/F und PCB umfasst 16 Standorte (Abb. 7). Von 12 der 16 Standorte dieses „Dioxin-Messnetzes“ liegen lückenlose Daten über die letzten sechs Jahre (von 2008 bis 2013) vor.

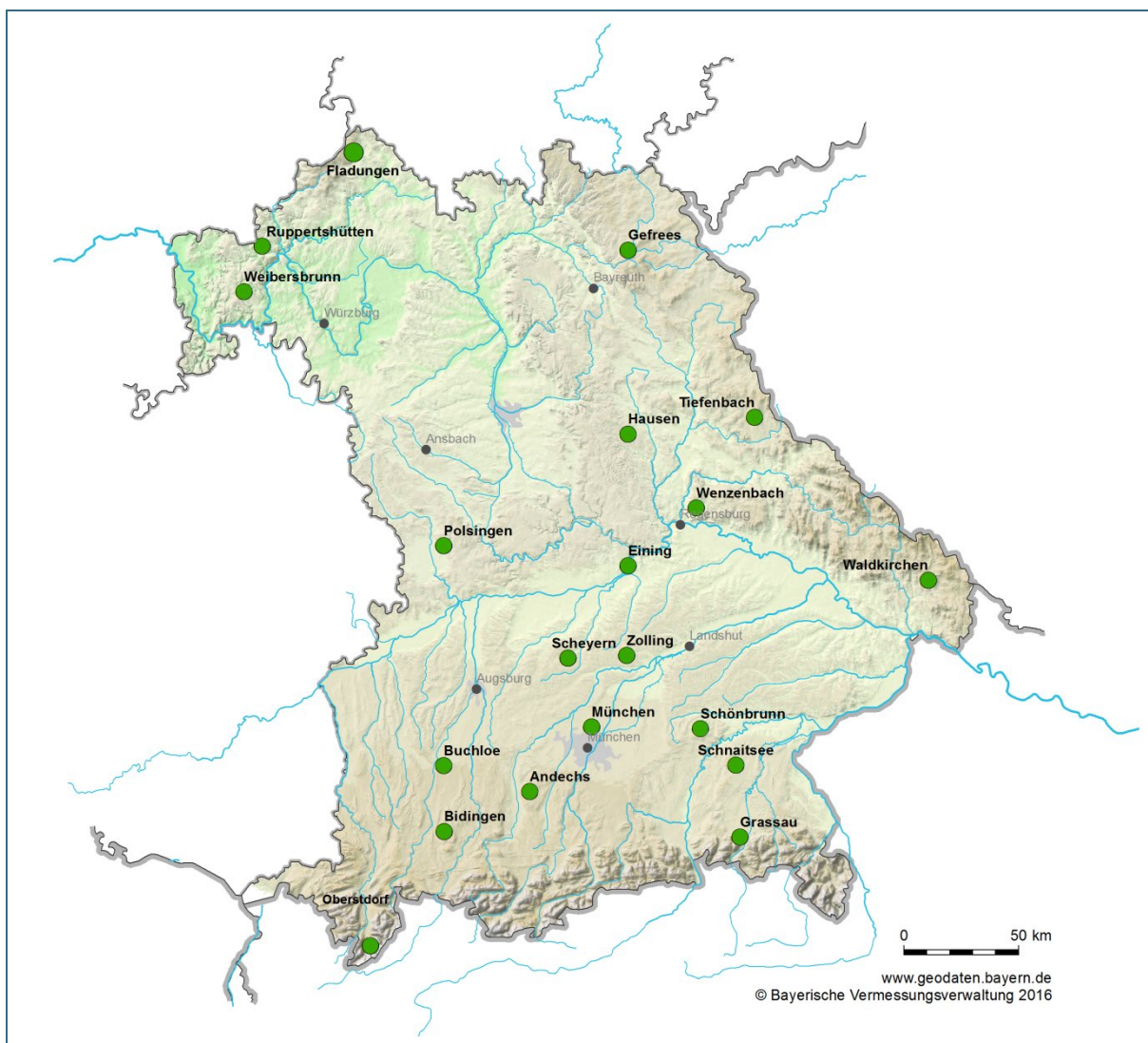


Abb. 7: Standorte des aktuellen Dioxin-Fichten-Messnetzes sowie weitere Fichten-Standorte (Eining, Scheyern, Bidingen und München), Stand Juni 2016

2.4 Analytik und Qualitätssicherung

2.4.1 Extraktion, Aufreinigung und Analyse der Bioindikatoren

Neben den standardisierten Probenahmen ist eine standardisierte Analytik mit ausreichender Empfindlichkeit und Spezifität und begleitender Qualitätssicherung die Grundlage eines verlässlichen Monitorings. Das Analysenverfahren der PCDD/F, der di-PCB, und der Indikator-PCB ist im Überblick in Abb. 8 dargestellt und wird im Folgenden kurz beschrieben. Die Analytik ist noch ausführlicher an anderer Stelle beschrieben (LfU 2003).

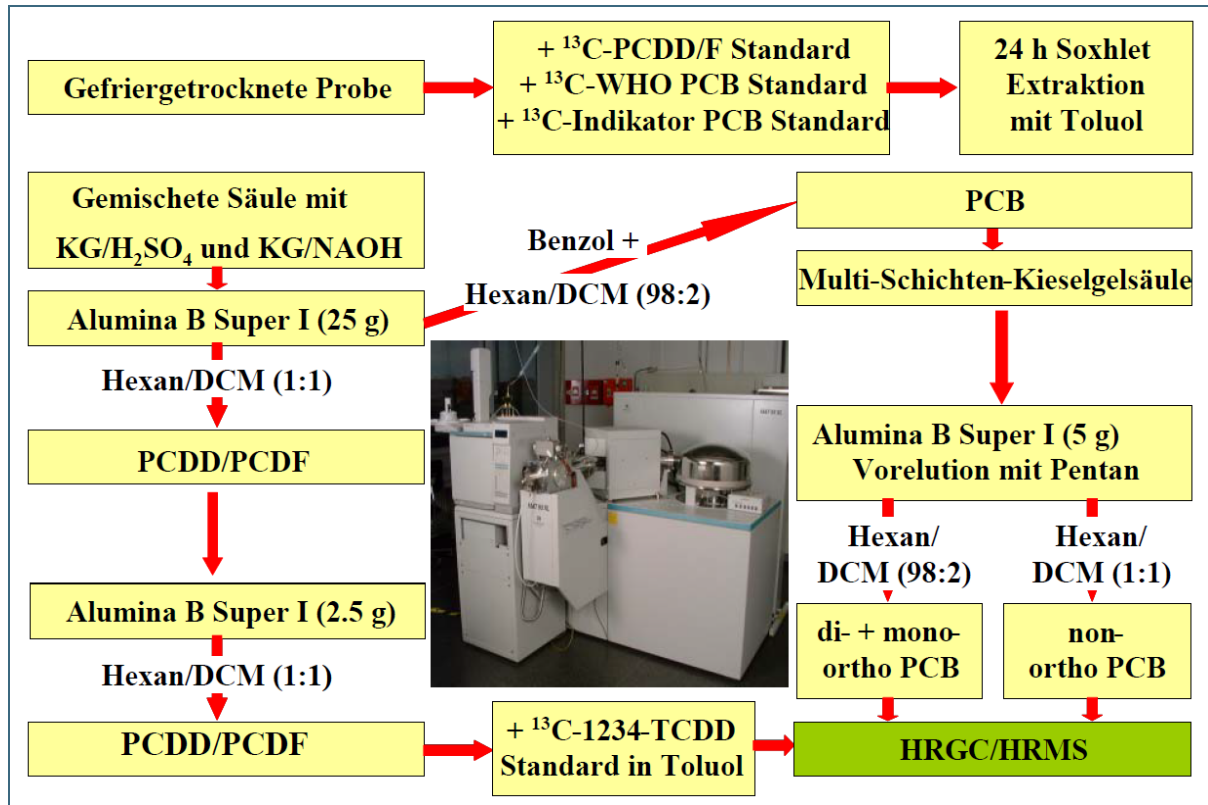


Abb. 8: Probenvorbereitung zur Bestimmung der PCDD/F und PCB (nach LfU 2007; Benzol wurde 2008 durch Toluol ersetzt)

Zur gefriergetrockneten und homogenisierten Probe werden ein Gemisch aller 2,3,7,8-substituierten ¹³C-markierten PCDD/F-Kongenere sowie ¹³C-markierte Standards aller sechs Indikator-PCB und aller zwölf dioxinähnlichen PCB zugesetzt. Anschließend wird die Probe 24 h in einer Soxhlet-Apparatur mit Toluol extrahiert (Abb. 8). Die Aufreinigung erfolgt zunächst über eine Schwerkraftsäule mit saurem und basischem Kieselgel, gefolgt von einer Aluminiumoxidsäule, an der die PCB-Fraktion durch Vorelution von der PCDD/F-Fraktion abgetrennt wird. Vor der Aluminiumoxidsäule wird zusätzlich eine Größenausschlusschromatographie an dem Copolymer Bio-Beads S-X3 zur Abtrennung von Wachsen durchgeführt.

Die PCDD/F-Fraktion wird weiter aufgereinigt und mittels hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) nach Zusatz eines Wiederfindungsstandards auf einer unpolaren DB-5ms Kapillarsäule mit 60 m Länge analysiert.

Die PCB-Fraktion kann nach weiterer Aufreinigung über eine Mehrschichten-Kieselgelsäule an einer Aluminiumoxidsäule in zwei Fraktionen getrennt werden. Die erste Fraktion enthält alle ortho-substituierten PCB, die andere Fraktion die nicht-ortho-substituierten PCB. Diese Abtrennung ist auf-

grund der geringen Konzentrationen der nicht-ortho PCB im Vergleich zu den ortho-PCB nötig. Anschließend werden beide PCB-Fractionen mittels HRGC/HRMS auf einer schwach polaren 60 m HT-8 Kapillarsäule getrennt voneinander gemessen (LfU 2007). Für jeden Chlorierungsgrad der PCDD bzw. PCDF und PCB werden jeweils die Massenspuren der zweiintensivsten Molekülionmassen für die nativen Verbindungen und die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgt über die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren.

Die Nachweisgrenze ist definiert als das Dreifache der mittleren Höhe des Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur. Die Bestimmungs- oder Quantifizierungsgrenze ist definiert als das Zehnfache der mittleren Höhe des Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur. Für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Einzelkongenere sind diese Bestimmungsgrenzen in den Ergebnistabellen angegeben (LfU 2007).

Die Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) der PCDD/F und der PCB ist jeweils mit Berücksichtigung der Nachweisgrenze für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Kongenere angegeben. Die Empfindlichkeit der GC/MS-Analyse nimmt innerhalb einer Substanzgruppe mit steigendem Chlorierungsgrad ab, wodurch die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen entsprechend ansteigen. Von Probe zu Probe kann die Empfindlichkeit der Messung auch bei gleicher Probenmatrix und ähnlicher Probenmenge schwanken, so dass sich bei jeder Probe unterschiedliche Bestimmungsgrenzen ergeben (LfU 2007).

Zur analytischen Qualitätssicherung wurden und werden eine Reihe von internen und externen Maßnahmen durchgeführt, die durch die Akkreditierung der PCDD/F- und PCB-Analytik nach DIN EN ISO/IEC 17025 im Januar 2002 durch die Deutsche Akkreditierungsstelle Chemie (DACH) ohnehin vorgeschrieben sind. So wurde jährlich an mehreren nationalen und internationalen Ringversuchen mit verschiedenen Matrices teilgenommen. Der seit Januar 2002 als laborinternes Referenzmaterial verwendete Klärschlamm wurde im Sommer 2005 durch ein zertifiziertes Sedimentreferenzmaterial NWDX-3 ersetzt (LfU 2007). Seit einigen Jahren wird der Filterstaub einer metallurgischen Anlage als laborinternes Referenzmaterial verwendet.

Für PCB gibt es ein Risiko für Laborblindwerte. Dies kann sowohl durch belastete Gebäude wie auch durch in der Probenaufarbeitung verwendete Chemikalien erfolgen. Trotz der Verwendung von speziell zertifizierten sehr reinen Lösungsmitteln wird jede neue Charge vor Verwendung auf Blindwerte getestet. Für Verbrauchsmaterialien (z. B. für die Packungen von Säulen) wie Kieselgel und Natriumsulfat ist eine Vorreinigung im Labor durch Erhitzen auf 600 °C bzw. 500 °C erforderlich.

Durch die mehrfache Analyse des Referenzmaterials konnte gezeigt werden, dass auf TEQ-Basis sowohl für die PCDD/F als auch für die dioxinähnlichen PCB eine Ergebnisunsicherheit von $\pm 25\%$ eingehalten wird. Für einzelne Kongenere können die Abweichungen auch größer sein. Durch Doppelbestimmungen bei vier Proben von getrockneten und pulverisierten Fichtentrieben konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisunsicherheit des PCDD/F-TEQ-Wertes von 25 % auch für den Bereich niedriger Konzentrationen von etwa 1 ng TEQ/kg TS eingehalten wird. Bei sehr gering belasteten Proben (<0,5 ng TEQ/kg TS) bzw. Proben mit schlechterer Homogenität kann die Ergebnisunsicherheit auch höher liegen (LfU 2007).

2.4.2 Zusätzliche Validierung der Messungen

Über die analytische Qualitätssicherung des Labors hinaus wurden die Ergebnisse noch nach weiteren Kriterien validiert, die sich aus den europäischen Regelungen für Lebens- und Futtermittel ergeben (Europäische Kommission 2009, 2011, 2012, 2014). Diese beziehen sich a) auf die Spanne zwischen lower-bound- und upper-bound-Gehalten und b) die Bestimmungsgrenzen. Lower-bound-

Gehalte (Untergrenzen) der WHO-TEQ in Lebens- und Futtermitteln werden berechnet, indem die nicht nachweisbaren Kongenere mit dem Wert „0“ einbezogen werden, medium-bound-Werte (Mittelwerte) mit der halben und upper-bound-Werte (Obergrenzen) mit der vollen Nachweisgrenze.

Die in Tab. 4 genannten Kriterien wurden für die Spanne zwischen lower- und upper-bound-Gehalten (jeweils bezogen auf den medium-bound-Gehalt) zur Validierung verwendet:

Tab. 4: Spanne zwischen lower- und upper-bound-Gehalten (jeweils bezogen auf den medium-bound-Gehalt) die als Validierungskriterien für Einzelmessungen verwendet werden

Konzentrationsbereich (in ng/kg WHO-TEQ 2005)	Spanne (in %)	Bemerkungen
> 0,4	+/- 10%	Bereich Höchstwerte
0,2 bis 0,4	+/- 20%	deutlich unter Höchstwert
< 0,2	keine Forderung	kleine Konzentration unter geforderter Bestimmungsgrenze

Aufgrund der oben aufgeführten Validierungskriterien wurde nur einer von insgesamt über 2000 Datensätzen als nicht valide eingestuft.

In Bezug auf die in den EU-Verordnungen geforderten Bestimmungsgrenzen (kleiner 1/5 des jeweiligen Höchstgehaltes) konnten alle weiteren Datensätze als valide eingestuft werden.

3 Auswertung der PCB- und PCDD/F-Gehalte aus Dauerbeobachtungsstationen und Fichten-Messnetz

In diesem Kapitel wird die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen der Dioxine (PCDD/F), der dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) und der Indikator-PCB (PCB₆) in den Bioindikatorpflanzen Graskultur, Grünkohl und Fichten beschrieben.

Die für PCDD/F und dl-PCB angegebenen TEQ-Werte wurden mit den von der WHO im Jahr 2005 festgelegten Toxizitätsäquivalentfaktoren (WHO(2005)-TEF) berechnet. Kongenere, die unter der Nachweisgrenze lagen, wurden – wie in den EU-Regelungen für Futter- und Lebensmittel praktiziert – mit der vollen Nachweisgrenze (upper bound) für die Berechnung der TEQ berücksichtigt.

Als Indikator-PCB (PCB₆) werden die sechs PCB-Kongenere PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 und PCB-180 bezeichnet.

Die hier gemessenen und berechneten Konzentrationen beziehen sich auf 100 % Trockensubstanzgehalt (100 % TS). Dies ist beim Vergleich mit EU-Grenzwerten für Futtermittel zu beachten, denn diese beziehen sich auf einen Trockensubstanzgehalt von 88 % (siehe auch Kapitel 6 Tab. 22 bis Tab. 25 sowie Tab. 26).

Zur schnellen Unterscheidung zwischen Diagrammen, die Massenkonzentrationen zeigen (alle Diagramme der Indikator-PCB), und Diagrammen, die TEQ-Konzentrationen zeigen (alle Diagramme der PCDD/F und der dioxinähnlichen PCB), wurden verschiedene Hintergrundfarben verwendet. Diagramme mit weißem Hintergrund geben Massenkonzentrationen, Diagramme mit blauem Hintergrund geben TEQ-Werte an. Für ein Diagramm (Abb. 39), das den Quotienten aus dem PCB-126-TEQ und Indikator-PCB darstellt, wurde ein weiß-blauer Farbverlauf als Hintergrund gewählt.

An der städtischen DBS München sind die PCDD/F-TEQ-Gehalte in Graskulturen und Grünkohlkulturen meist höher und die PCB-TEQ- und Indikator-PCB-Gehalte sind z.T. deutlich höher als die ent-

sprechenden Gehalte an den neun anderen Dauerbeobachtungsstationen, die sich in einer Umgebung befinden, die naturnah oder ländlich geprägt ist (Tab. 3). Die in Kapitel 3.1 (Graskulturen) und 3.2 (Grünkohlkulturen) (und zum Teil auch in Kapitel 3.3 (Fichtennadeln)) diskutierten Mittelwerte und Trends beziehen sich deshalb auf die Messwerte dieser neun DBS-Standorte mit Hintergrundbelastung. Die Messwerte des städtischen DBS-Standorts München werden auch in diesen Kapiteln im Vergleich dazu diskutiert.

3.1 Standardisierte Graskulturen an Dauerbeobachtungsstationen von 1997 bis 2014

3.1.1 Zeitreihen des PCDD/F-TEQ (WHO 2005)

Die PCDD/F-Gehalte in standardisierten Graskulturen der DBS zeigen seit Ende der 1990er-Jahre eine abnehmende Tendenz (Abb. 9). In den Jahren 1997 und 1998 lag der Mittelwert über alle Expositionszeiträume an den ländlichen DBS bei 0,28 ng TEQ/kg TS, im Zeitraum 2002/2003 bei 0,24 ng TEQ/kg TS und befand sich 2011 bei 0,06 ng TEQ/kg TS. Von 2011 bis 2014 gab es keine weitere Abnahme. Im Mittel wiesen die Graskulturen im Jahr 2011 um 79 % geringere PCDD/F-TEQ-Gehalte als noch 1997/1998 auf. Dieser Rückgang ist ausgeprägter als der Rückgang der für Deutschland berechneten PCDD/F-Gesamtemission, die von 1997 bis 2011 um 66 % von 200 g TEQ auf 68 g TEQ (BMU 2013) abnahm.

Für die einzelnen Messserien (Mai-Juli, August bzw. September) aller ländlichen DBS lagen die arithmetisch gemittelten PCDD/F-Gehalte im Zeitraum 1997–2006 zwischen 0,08 und 0,55 ng TEQ/kg TS (Abb. 10a bis c), mit Ausnahme der Septemberrmessung 2004 mit einem Mittelwert von 1,14 ng TEQ/kg TS (Abb. 10c, 2004-5). Grund des hohen September-Mittelwertes waren vor allem die relativ hohen Gehalte in den Graskulturen von drei DBS (Eining, Scheyern und Bidingen), die die höchsten aller in Graskulturen gemessenen PCDD/F-TEQ-Werte des Beobachtungszeitraums darstellten (Abb. 9, 2004-5). Seit 2011 liegen die Mittelwerte um bzw. meist unter 0,1 ng TEQ/kg TS (Abb. 10) und damit im Bereich von PCDD/F-TEQ-Gehalten wie sie zum Beispiel auch in ländlich geprägten Gebieten in Baden-Württemberg gefunden werden (siehe auch Kapitel 5.1 sowie Tab. 19).

Beim Vergleich der drei Messserien jedes Jahres fällt auf, dass die Graskulturen im September (Serie 5) die höchsten PCDD/F-TEQ-Gehalte haben (Abb. 9 und Abb. 10 c). Die PCDD/F-Gehalte der September-Expositionen an den ländlichen Standorten liegen im Schnitt um einen Faktor 3,2 höher als die von Mai-Juli (Serie 1–3) des gleichen Jahres und um einen Faktor 2,3 höher als die von August (Serie 4). Dies stimmt mit dem ausgeprägten Jahresgang der atmosphärischen PCDD/F-Belastung überein, der in den Herbst- und Wintermonaten die höchsten Werte verzeichnet (LfU 2006; Umweltbundesamt 2014; Eurofins 2010; Abb. 56) und deren Quelle vor allem Kleinf Feuerungsanlagen insbesondere Hausheizungen sind (siehe Kapitel 4.1).

An der DBS München liegen die PCDD/F-Gehalte meist etwas höher als die entsprechenden Mittelwerte der ländlichen DBS (Abb. 10a bis c). Auch an der DBS München steigen die PCDD/F-TEQ-Gehalte innerhalb des gleichen Jahres von der Messperiode Mai-Juli über August bis September meist an (Abb. 10). Der Mittelwert aller Messserien für 2011 lag dort bei 0,10 PCDD/F-TEQ/kg TS und war somit um 74 % niedriger als der Mittelwert von 1998 (0,38 ng PCDD/F-TEQ/kg TS). Die Abnahme der PCDD/F-TEQ-Gehalte an der DBS München ist damit vergleichbar mit der Abnahme von 79 % an den ländlichen DBS im Zeitraum 1997/1998 bis 2011.

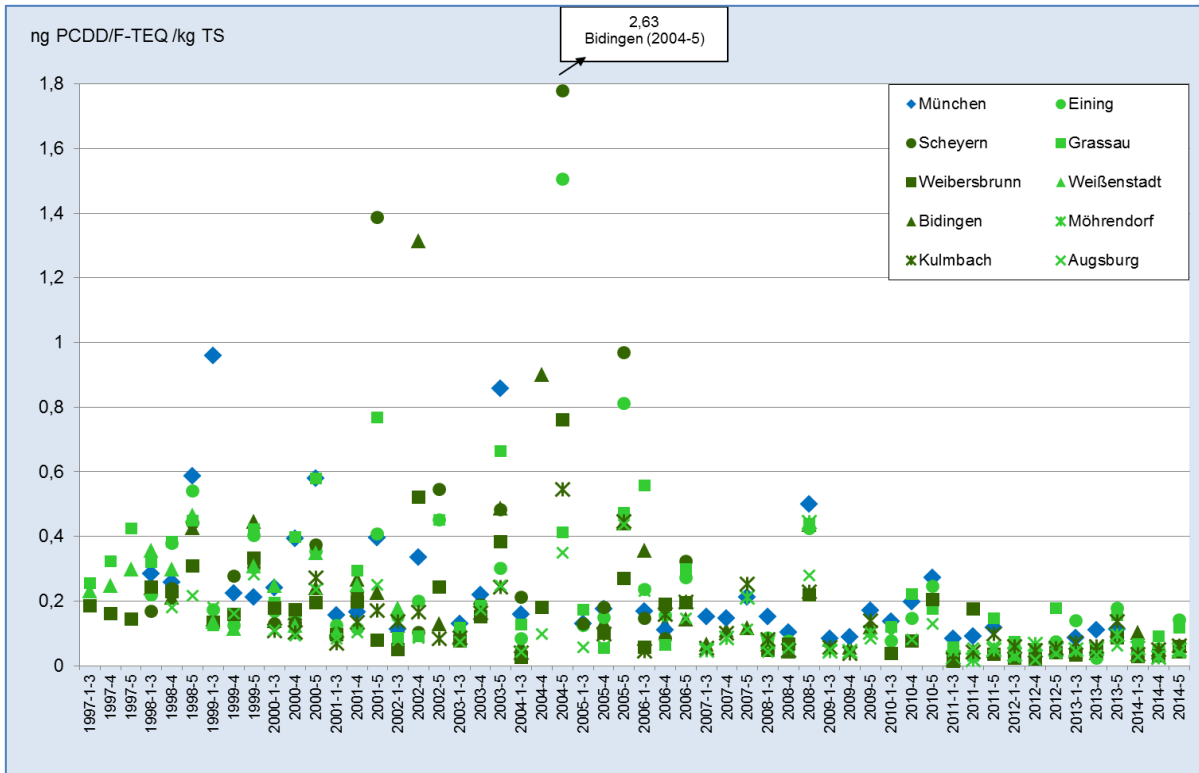


Abb. 9: Zeitliche Entwicklung des PCDD/F-TEQ in Graskulturen der Dauerbeobachtungsstationen von 1997 bis 2014

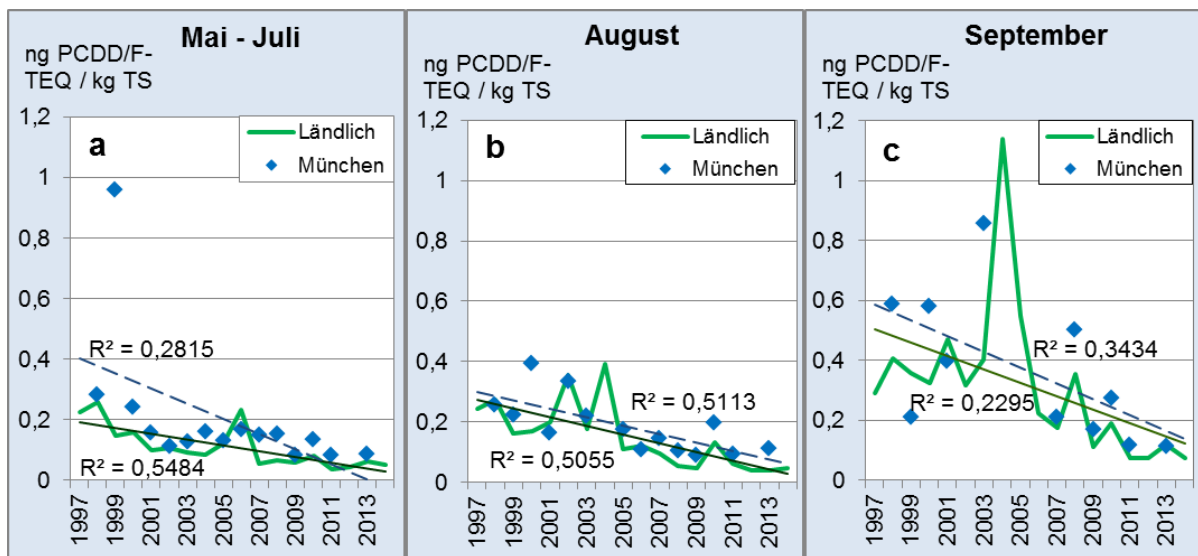


Abb. 10: Mittelwerte des PCDD/F-TEQ in Graskulturen der ländlichen Dauerbeobachtungsstationen und Einzelwerte für München, sowie lineare Trendlinien

3.1.2 Zeitreihen des PCB-TEQ (WHO 2005)

Dioxinähnliche (dl-)PCB werden an den DBS in Bayern seit 2002 gemessen.

Wie der PCDD/F-TEQ-Gehalt nahm auch der durchschnittliche PCB-TEQ-Gehalt in den standardisierten Graskulturen seit Beginn der Messungen ab. Der PCB-TEQ aller ländlich geprägten DBS lag 2002/2003 im Mittel über alle Messserien bei 0,15 ng PCB-TEQ/kg TS und 2014 bei 0,10 ng PCB-

TEQ/kg TS (Abb. 12a-c). Somit ist die Abnahme des mittleren PCB-TEQ mit 33 % zwischen 2002/2003 und 2014 deutlich geringer als die Abnahme des mittleren PCDD/F-TEQ, der 2014 um 75 % niedriger war als 2002/2003 (siehe oben Kapitel 3.1.1). Die DBS Bidingen zeigt über die Jahre einen durchschnittlich um den Faktor 2 bis 3 höheren PCB-TEQ-Gehalt als die anderen DBS im ländlich geprägten Raum (Abb. 11). Im näheren Umfeld der DBS Bidingen wurde eine offene PCB-Anwendung ausfindig gemacht. Dabei handelt es sich um einen Schutzanstrich mit relativ geringem PCB-Anteil (41,3 µg/kg gesamt PCB und 3,9 µg/kg PCB-TEQ (WHO 2005)).

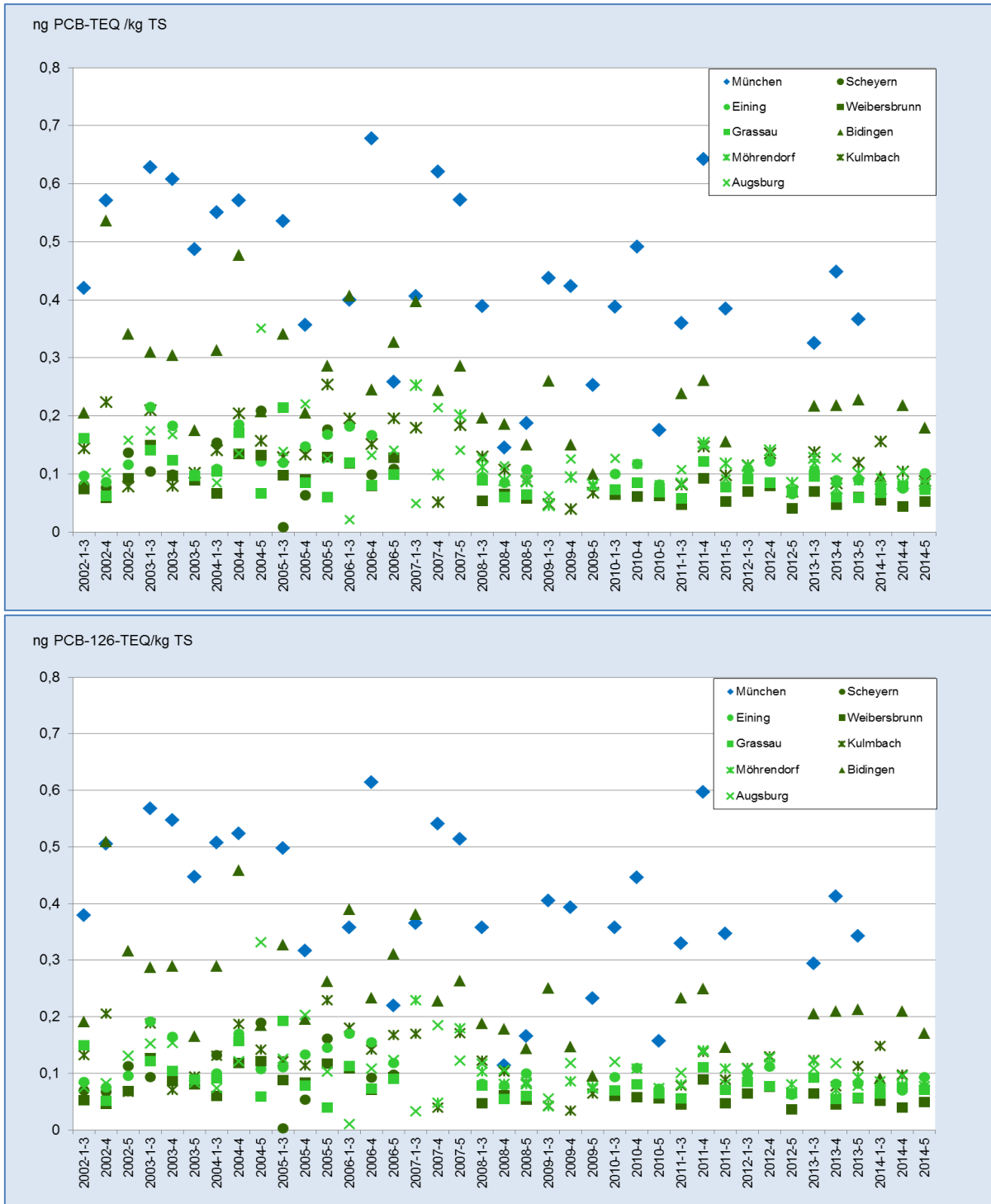


Abb. 11: Zeitliche Entwicklung des PCB-TEQ (oben) und des PCB-126-TEQ (unten) in Graskulturen der Dauerbeobachtungsstationen von 2002 bis 2014

PCB-126 trägt mit großem Abstand den Hauptanteil am PCB-TEQ. Der PCB-TEQ und der PCB-126-TEQ zeigen deshalb an allen DBS einen nahezu gleichartigen zeitlichen Verlauf (Abb. 11).

In München liegen die PCB-TEQ-Gehalte deutlich höher als an den ländlichen DBS (Abb. 12a bis c). In der Messserie Mai–Juli liegen sie im Mittel um den Faktor 3,3, im August um den Faktor 3,7 und im September um den Faktor 3,0 höher als die PCB-TEQ-Gehalte an den ländlichen DBS. Die Abnahme zwischen 2002/2003 und 2013 betrug an der DBS München etwa 30 % (von 0,54 auf 0,38 ng PCB-TEQ/kg TS) und ist damit vergleichbar mit der Abnahme von 33 % an den ländlichen DBS im Zeitraum 2002/2003 bis 2014. Dabei zeigen die PCB-TEQ-Gehalte der DBS München über die Jahre und innerhalb eines Jahres starke Schwankungen. Dass für München die abfallenden linearen Trendlinien für die Messserien August und September (Abb. 12b und c) keine gute Näherung darstellen, zeigt der niedrige Wert des Bestimmtheitsmaßes R^2 (0,046 bzw. 0,091) an.

Ein Grund für die relativ hohen PCB-Gehalte der DBS München ist die Langzeitemission aus offenen PCB-Anwendungen in Städten (siehe Kapitel 4.2). Das Muster der Indikator-PCB lässt die Verwendung einer hochchlorierten PCB-Mischung vermuten (höheres Verhältnis von hochchlorierten zu niederchlorierten Indikator-PCB als an anderen DBS, ohne Abbildung). Auch der deutlich erhöhte PCB-TEQ bei kaum erhöhter Indikator-PCB-Konzentration (Abb. 11 und Abb. 15) deutet auf eine hochchlorierte PCB-Mischung wie Clophen A60 hin, die in Farbanstrichen Verwendung fand (s. Abschnitt 4.2.4).

Während der PCDD/F-TEQ-Gehalt in den drei Messabschnitten im Jahresverlauf im Mittel um den Faktor 3,2 ansteigt, gibt es beim PCB-TEQ-Gehalt nur geringe Unterschiede zwischen den Messserien (Abb. 12a bis c). Im September lagen die PCB-TEQ-Gehalte an den ländlichen DBS im Mittel um den Faktor 0,93 niedriger, im August um einen Faktor 1,05 höher als die PCB-TEQ-Gehalte von Mai–Juli des gleichen Jahres.

An der DBS München waren im September die PCB-TEQ-Gehalte im Mittel um den Faktor 0,82 niedriger und im August um den Faktor 1,18 höher als in den Monaten Mai–Juli. An der DBS München ist somit ein etwas stärkerer Anstieg in der wärmeren Jahreszeit zu beobachten als an den ländlichen DBS. In den warmen Monaten wird aufgrund der höheren Diffusion von PCB-haltigen Oberflächen eine höhere PCB-Konzentration (und dl-PCB-Konzentration) in der Außenluft als in den kälteren Monaten erwartet (siehe Kapitel 4.2; LfU 2006; Eurofins 2010). Höhere Außenluftkonzentrationen führen zu einer höheren Akkumulation in den exponierten Indikatorpflanzen, wobei die Akkumulation zusätzlich noch von anderen Faktoren abhängig ist, wie z. B. (lokaler) Temperatur, Temperaturunterschied zwischen Tag und Nacht, Windgeschwindigkeit, Sonnen- und UV-Einstrahlung, Feinstaubanteil oder Niederschlägen. Der Jahresverlauf der PCB-Außenluft-Konzentration hat sein Maximum in den warmen Monaten und ist somit diametral zum Verlauf der PCDD/F-Außenluft-Konzentration (LfU 2006), die während der Heizperiode in den Herbst- und Wintermonaten höher ist (siehe auch Kapitel 4.1 und 4.2).

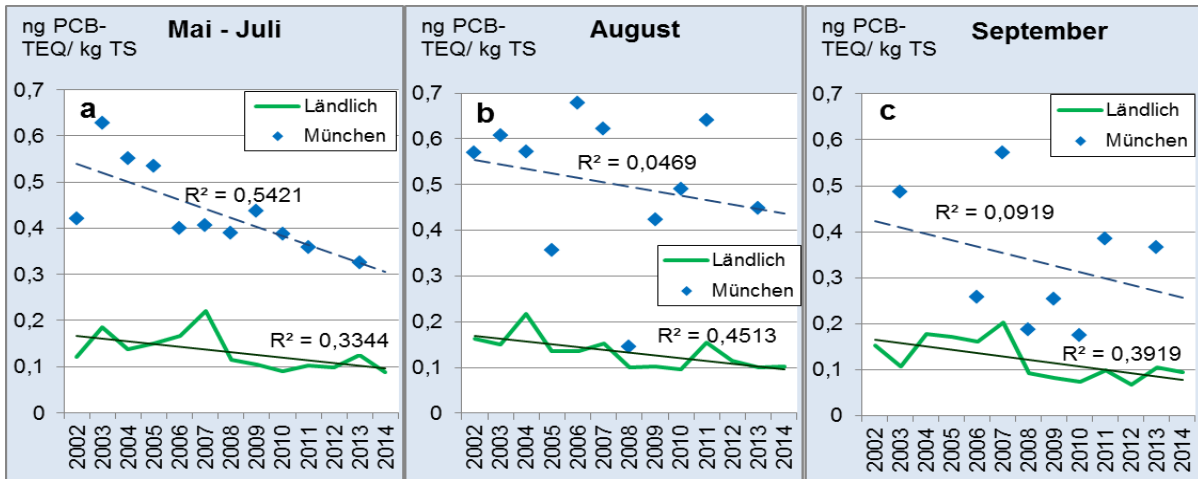


Abb. 12: Mittelwerte und lineare Trendlinien des PCB-TEQ in den Messserien Mai-Juli (a), August (b) und September (c) in Graskulturen der ländlichen Dauerbeobachtungsstationen und Einzelwerte für München

3.1.3 Zeitreihen des Gesamt-TEQ (PCDD/F + dl-PCB (WHO 2005))

Seit dem Jahr 2002 werden auch die dl-PCB in den Graskulturen gemessen und der Gesamt-TEQ aus PCDD/F und dl-PCB kann damit berechnet werden. Seine zeitliche Entwicklung von 2002 bis 2014 ist in Abb. 13 dargestellt. Abb. 14 zeigt den jeweiligen Anteil des PCDD/F-TEQ und des PCB-TEQ am Gesamt-TEQ-Gehalt für die Mittelwerte der ländlichen DBS (Abb. 14 a) sowie an der DBS München (Abb. 14 b). An den ländlichen DBS war bis etwa 2010 der Anteil der PCDD/F am Gesamt-TEQ vor allem bei den Septembermessungen meist deutlich höher als der des PCB-TEQ (Abb. 14 a). Der Gesamt-TEQ schwankte zwischen den Jahren 2002 und 2008 stark und ist in diesem Zeitraum im Mittel auf etwa ein Drittel gesunken (Abb. 14 a). Zwischen 2009 und 2014 setzte sich diese Abnahme nicht fort. Der Gesamt-TEQ lag hier zwischen 0,14 und 0,26 ng TEQ/kg TS (Durchschnitt 0,17 ng TEQ/kg TS).

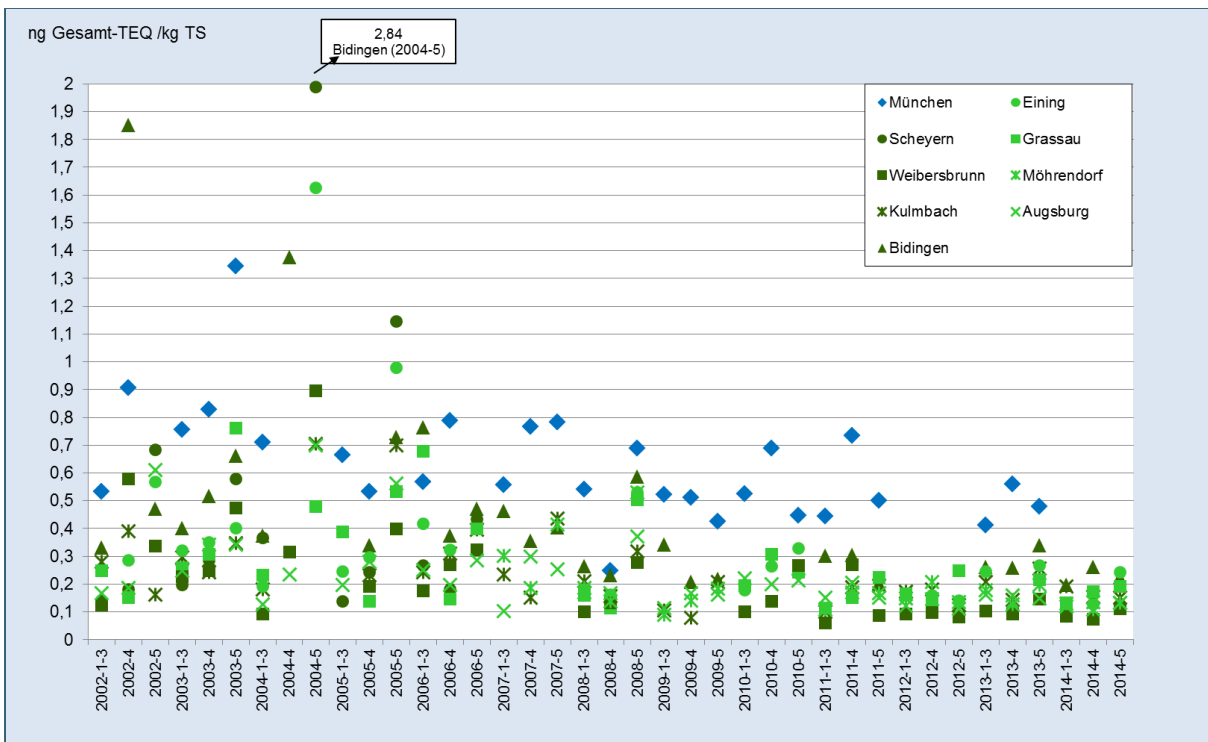


Abb. 13: Zeitliche Entwicklung des Gesamt-TEQ (PCDD/F+PCB) in Graskulturen der Dauerbeobachtungsstationen von 2002 bis 2014

Auch an der DBS München schwankte der Gesamt-TEQ stark zwischen 2002 und 2008. Die tatsächliche Abnahme ist vermutlich stärker ausgeprägt, als die Messpunkte für München (Abb. 14 b) vermuten lassen. Denn für die fünf Jahre von 2002 bis 2006 gibt es von den September-Messungen nur einen einzigen Gesamt-TEQ-Wert (2003-5). Doch auch für München ist anzunehmen, dass zwischen 2002 und 2006 die (vier fehlenden) September-Gesamt-TEQ-Werte der Graskulturen höher lagen als die Gesamt-TEQ-Werte in Mai-Juli und im August der entsprechenden Jahre. Wie an den ländlichen DBS setzt sich auch an der DBS München die Abnahme des Gesamt-TEQ seit 2009 nicht fort (Abb. 14 b). Der Gesamt-TEQ liegt im Zeitraum 2009 bis 2013 zwischen 0,41 und 0,73 ng TEQ/kg TS (Mittelwert 0,52 ng TEQ/kg TS). Er ist somit etwa dreimal höher als an den ländlichen DBS.

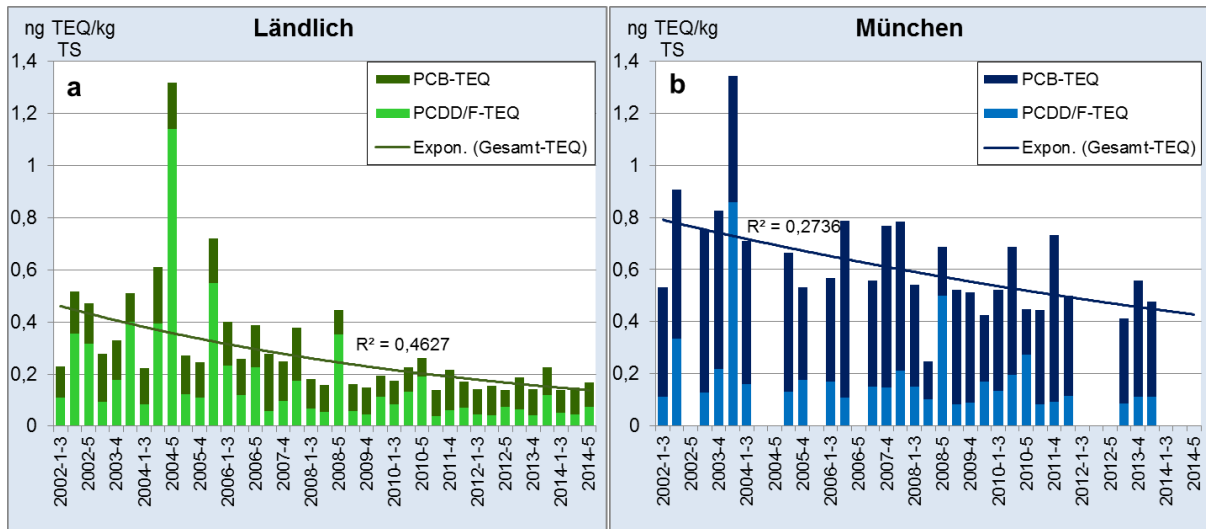


Abb. 14: Anteile des PCDD/F- und PCB-TEQ am Gesamt-TEQ in Graskulturen der ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (a) und in München (b), sowie exponentielle Trendlinien

3.1.4 Zeitreihen der Indikator-PCB

Seit dem Jahr 2000 werden an den bayerischen Dauerbeobachtungsstationen die sechs Indikator-PCB (PCB_6) gemessen. Die Zeitreihen sind in Abb. 15 und Abb. 16 dargestellt. In Abb. 17 wird der Verlauf von nieder- und hochchlorierten Indikator-PCB für diesen Zeitraum getrennt beschrieben, da für diese zwei Gruppen Unterschiede festzustellen sind. Als niederchlorierte Indikator-PCB werden PCB-28, PCB-52 und PCB-101 bezeichnet und als hochchlorierte Indikator-PCB die PCB-Kongenerne PCB-138, PCB-153 und PCB-180.

Zu Beginn des Beobachtungszeitraums (2000/2001) lag der Indikator-PCB-Gehalt der ländlichen DBS im Mittel über alle Messserien bei $3,80 \mu\text{g/kg TS}$. 2014 betrug er $0,52 \mu\text{g/kg TS}$, was einer Abnahme um 86 % entspricht. An der DBS München lagen die Indikator-PCB 2000/2001 im Mittel bei $15,4 \mu\text{g/kg TS}$ und 2013 bei $2,6 \mu\text{g/kg TS}$, dies entspricht einer Abnahme um 83 %. Abb. 15 zeigt, dass die Konzentrationen der Indikator-PCB an allen zehn DBS aber nur von 2000 bis 2006 stark abfallen. In den Folgejahren setzt sich dieser Rückgang nicht fort. Von 2006 bis 2014 liegen die Gehalte an den ländlichen DBS im Mittel bei $0,6 \mu\text{g Indikator-PCB/kg TS}$. An der DBS München liegen sie in diesem Zeitraum etwa fünfmal höher, mit Schwankungen zwischen 2 und $4 \mu\text{g Indikator-PCB/kg TS}$ (Mittelwert $3,1 \mu\text{g/kg TS}$). Im Vergleich der jeweiligen Messserien über den gesamten Untersuchungszeitraum liegen die Werte an der DBS München durchschnittlich 4,3-mal höher (Spanne 1,5- bis 14-mal) als der Mittelwert der ländlichen DBS der gleichen Messserie. Der Grund für die relativ hohen PCB-Gehalte der DBS München ist die Langzeitemission aus offenen Anwendungen in Städten (vor allem Fugendichtungen und Farbanstriche) wie sie auch für andere Städte beobachtet wurde (Diefenbacher et al. 2016; Gasic et al. 2009; Jartun et al. 2009; Weber und Herold 2015). Die starken Schwankungen zwischen Messungen können zum Beispiel durch Gebäudesanierungen erklärt werden. Dabei können

relevante Mengen PCB freigesetzt werden (siehe Kapitel 4.2). In Bidingen sind die Indikator-PCB-Gehalte, anders als der PCB-TEQ, nicht erhöht gegenüber den anderen ländlichen DBS.

Die Unterschiede zwischen den saisonalen Messserien sind in den ersten Untersuchungsjahren besonders hoch. An der DBS München liegen die August-Messwerte 2000 und 2001 deutlich über den Messwerten von Mai-Juli und September (Abb. 17 b). Ab 2002 gleichen sich die drei Messserien pro Jahr an. An den ländlichen DBS gibt es nur bis 2005 erkennbare Unterschiede zwischen den Messserien, wobei es die höheren Gehalte meist im September gibt (Abb. 17 a). Ab 2006 werden die Unterschiede geringer.

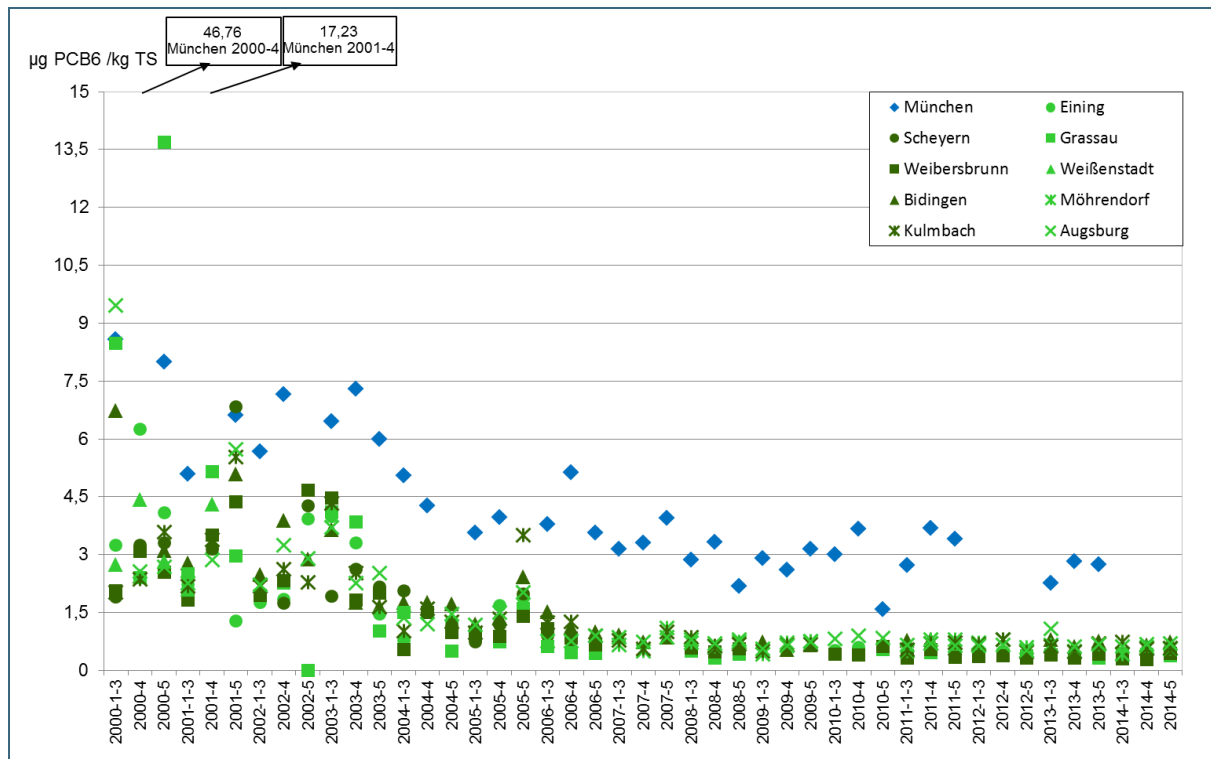


Abb. 15: Zeitliche Entwicklung der Indikator-PCB in Graskulturen der Dauerbeobachtungsstationen von 2000 bis 2014

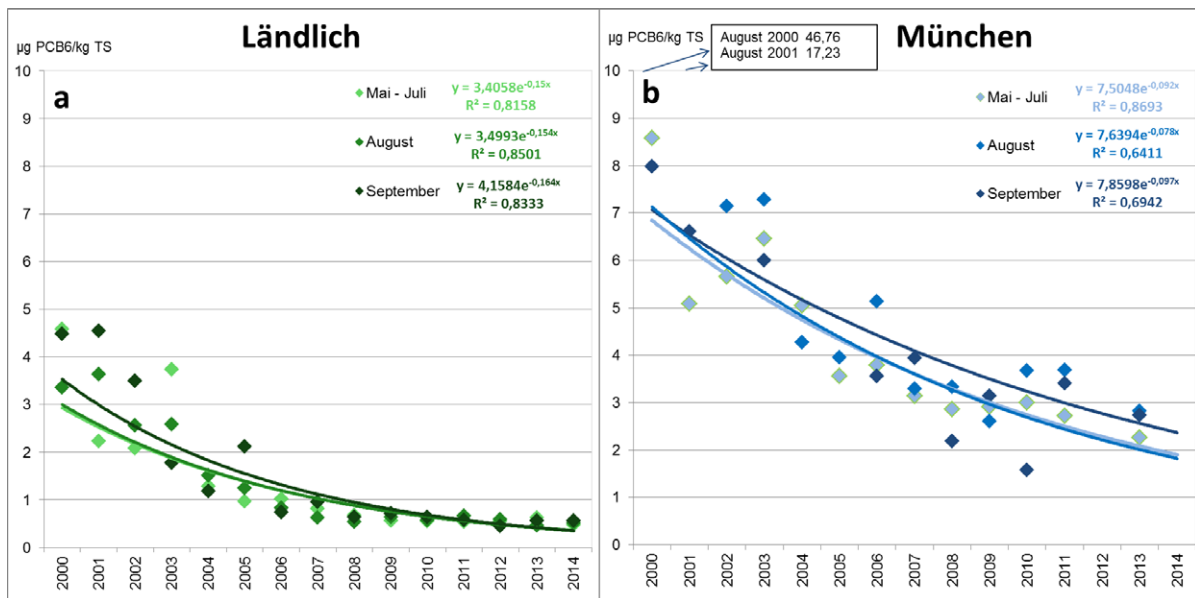


Abb. 16: Indikator-PCB-Gehalte in Graskulturen der drei Messserien an den ländlichen DBS (Mittelwert) und München (Einzelwerte) mit ihren exponentiellen Trendlinien

3.1.4.1 Betrachtung/Entwicklung/Gegenüberstellung von Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB

Der Indikator-PCB-Gehalt in Graskulturen nahm über die Jahre deutlich stärker ab als der PCB-TEQ (siehe Kapitel 4). Von 2002/2003 bis 2014 fiel der PCB-TEQ-Gehalt an den ländlichen DBS um 33 % (siehe Kapitel 3.1.2) während der Indikator-PCB-Gehalt in diesem Zeitraum um 81 % sank. An der DBS München verringerte sich der Indikator-PCB-Gehalt von Grasproben von 2002/2003 bis 2013 um 60 % und damit ebenfalls deutlich stärker als der PCB-TEQ, der im gleichen Zeitraum an der DBS München um 30 % fiel (siehe Kapitel 3.1.2).

Vergleicht man München und die ländlichen DBS anhand der jeweiligen Messserien, so lag die städtische Station bei den Indikator-PCB 3,6-fach (Mai-Juli), 5,4-fach (August) und 3,7-fach (September) höher als der Mittelwert der ländlichen DBS. Beim PCB-TEQ liegt München um den Faktor 3,3 bzw. 3,7 und 3,0 höher. Ohne Bindungen, das sich bei den dIPCB von den ländlichen DBS abhebt, wird der mittlere PCB-TEQ-Gehalt geringer und der Faktor, um den die PCB-TEQ-Gehalte der städtischen Station München gegenüber den ländlichen DBS erhöht ist, errechnet sich zu 4,3 (Mai-Juli), 4,5 (August) und 3,4 (September).

3.1.4.2 Vergleich von hoch- mit niederchlorierten Indikator-PCB

Unterschiedliche Anteile von hoch- und niederchlorierten PCB geben einen Hinweis auf Quellen und Abbauraten. Unterschiede in Desorptionsverhalten, Transportverhalten und Abbau in der Umwelt führen zu unterschiedlichen Langzeittrends (siehe Kapitel 4).

Abbildung Abb. 17 zeigt die Gehalte von hochchlorierten und niederchlorierten Indikator-PCB der einzelnen Messserien im Jahr. In den Jahren 2000 und 2001 gab es nicht nur an der DBS München, sondern auch an anderen DBS (Grassau, Augsburg) erhöhte Konzentrationen an niederchlorierten Indikator-PCB. Diese Jahre bleiben beim folgenden Vergleich unberücksichtigt. Von 2002 bis 2014 lagen die Gehalte der hochchlorierten meist höher als die der niederchlorierten Indikator-PCB und zwar sowohl an der DBS München wie auch im Mittel an den ländlichen DBS.

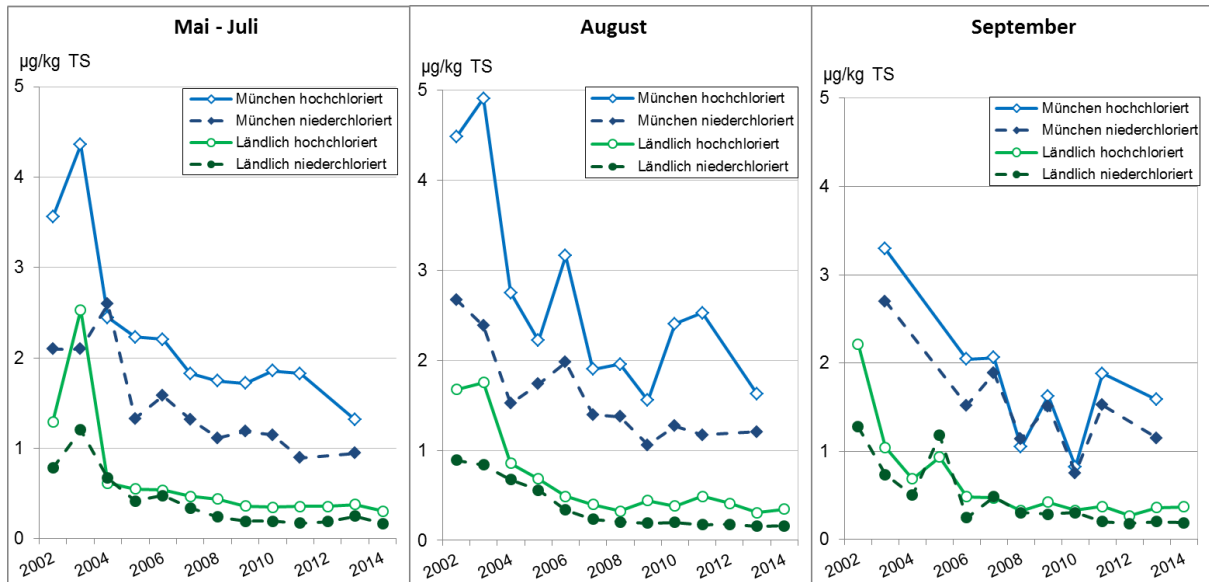


Abb. 17: Gehalte der hoch- und niederchlorierten Indikator-PCB in Graskulturen der ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (Mittelwerte) und München (Einzelwerte) für die einzelnen Messserien

Dabei war der Unterschied zwischen München und ländlichen DBS bei den niederchlorierten Indikator-PCB bei allen Messserien etwas größer als bei den hochchlorierten.

Das Verhältnis der drei Messserien zueinander (Mai-Juli, August, September) war in München und an den ländlichen DBS ähnlich (Abb. 17). In München lagen im August die niederchlorierten Indikator-PCB im Durchschnitt etwas höher als im Mai-Juli, mit einem Faktor 1,13, und das Verhältnis stieg im September noch leicht an (Faktor 1,19 im Vergleich zu Mai-Juli). Auch die hochchlorierten Indikator-PCB waren im August höher als im Mai-Juli (im Mittel um den Faktor 1,17). Jedoch verringerte sich das Verhältnis im September wieder (Faktor 0,88 im Vergleich zu Mai-Juli).

An den ländlichen DBS lagen die Werte der niederchlorierten PCB im August zwar um den Faktor 0,92 niedriger als im Mai-Juli, doch stieg das Verhältnis im September auf das 1,24-Fache gegenüber den Werten der Messperiode Mai-Juli. Bei den hochchlorierten Indikator-PCB war das Verhältnis von August zu Mai-Juli bei 1,07 von September zu Mai-Juli wieder etwas geringer bei 1,05.

Die hohen PCB-Gehalte, die Belastungsspitzen und die leichte Zunahme der Gehalte in der warmen Jahreszeit in Graskulturen der DBS München zeigen, dass München eine Quelle für PCB ist (siehe auch Kapitel 4.2). An den ländlichen DBS stieg die Konzentration der hochchlorierten Indikator-PCB im August in Grasproben geringfügig an, während die der niederchlorierten PCB – anders als erwartet – im August abfiel. Dies könnte damit erklärt werden, dass die niederchlorierten PCB im Sommer in der Luft überwiegend gasförmig vorliegen und während des Transports von der Quelle zu einer ländlich gelegenen Dauerbeobachtungsstation durch Hydroxyradikale schneller abgebaut werden als die höherchlorierten PCB, die eher partikelgebunden transportiert werden (Wania und Daly 2002). Zusätzlich könnten auch die höheren Temperaturen im August die Adsorption der niederchlorierten PCB verringern und die Re-emission begünstigen.

3.2 Standardisierte Grünkohlkulturen an Dauerbeobachtungsstationen von 1997 bis 2014

3.2.1 Zeitreihen des PCDD/F-TEQ (WHO 2005)

Von 1997 bis 2004 wurden jährlich zweimal Grünkohlkulturen je acht Wochen lang exponiert, im August/September (Messserie 1) und im Oktober/November (Messserie 2) (Abb. 18).

Im Zeitraum 1997 bis 2004 lag der mittlere PCDD/F-TEQ an den ländlichen DBS in Messserie 1 im Bereich 0,1 bis 0,3 ng PCDD/F-TEQ/kg TS, während die Messwerte der Serie 2 zwischen 0,25 und 0,65 ng PCDD/F-TEQ/kg TS variierten und bis zu sechsfach höher lagen (Abb. 18). Es entspricht den Erwartungen, dass die PCDD/F-TEQ-Gehalte in Grünkohl im Zeitraum Oktober/November im Vergleich zu August/September höher liegen, da die PCDD/F-TEQ-Außenluftkonzentrationen im Winter höher sind als im Sommer (siehe Kapitel 4.1) und die PCDD/F-Anreicherung in Pflanzen über den Luftpfad stattfindet. Es wurde jedoch festgestellt, dass Grünkohl in der Messserie August/September oft schlecht wächst und kein geeigneter Bioindikator für diesen Zeitraum ist. Dies wird in Kapitel 3.2.4 diskutiert. Die Untersuchungen an Grünkohlkulturen der Messserie August/September wurden daher im Jahr 2004 eingestellt.

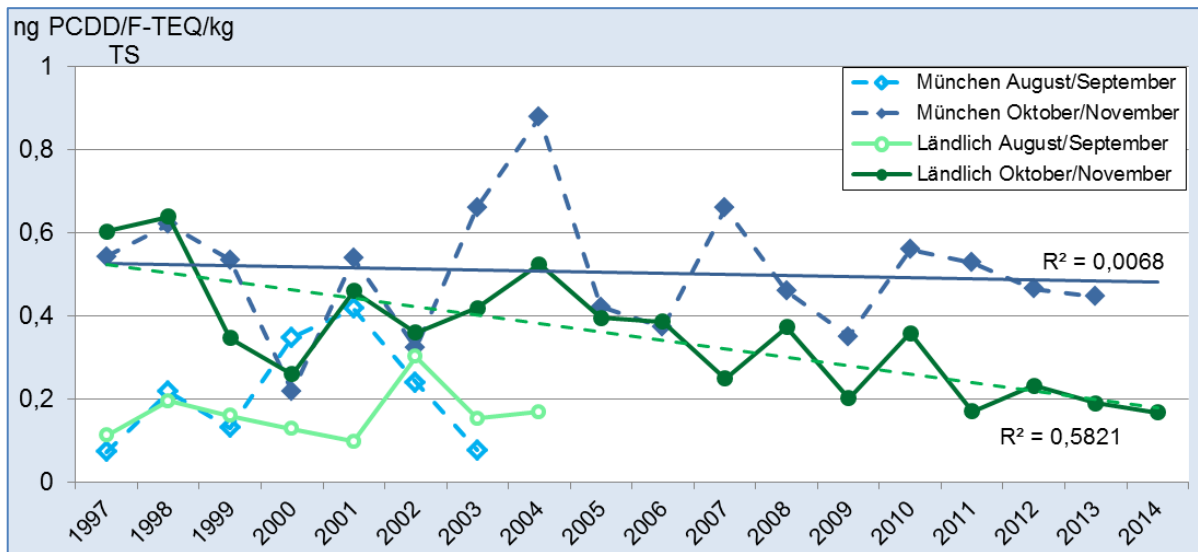


Abb. 18: Vergleich der PCDD/F-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen der Messperioden August/September und Oktober/November. Für Oktober/November-Messungen sind lineare Trendlinien eingezeichnet.

Im Folgenden werden nur die Messwerte und Trends für Grünkohlkulturen der Messserie Oktober/November diskutiert. Die Mittelwerte beziehen sich auf die ländlichen DBS, die DBS München ist einzeln dargestellt.

In den Grünkohlproben aller ländlichen DBS war der PCDD/F-TEQ 1997 im Mittel bei 0,6 ng TEQ/kg TS. 2014 lag der Mittelwert um 67 % niedriger bei 0,2 ng TEQ/kg TS (Abb. 18). An der DBS München schwankte der PCDD/F-TEQ im Zeitraum 1997 bis 2013 stark und der fast waagrechte Verlauf der linearen Trendlinie zeigt, dass die PCDD/F-TEQ zwischen 1997 und 2013 an der DBS München – anders als an den ländlich geprägten Dauerbeobachtungsstationen – nicht zurückgingen (Abb. 18 und Abb. 19).

Sowohl in Gras- wie auch in Grünkohlkulturen verringerten sich die PCDD/F-TEQ-Werte zwischen 1997 und 2011 an den ländlichen Stationen deutlich und blieben dann bis 2014 auf etwa gleicher Höhe (Abb. 9 und Abb. 19). In den Graskulturen, die in den Sommermonaten exponiert werden, fiel der PCDD/F-TEQ-Wert im Zeitraum 1997 bis 2011 auf ein Sechstel des Ausgangswertes (Kapitel

3.1.1Abb. 10). Bei den in den kalten Monaten Oktober/November exponierten Grünkohlkulturen fiel in diesem Zeitraum (1997 bis 2011) der PCDD/F-TEQ jedoch nur auf ein Drittel ab. An der DBS München zeigte sich im gesamten Beobachtungszeitraum (1997–2013) kein abnehmender Trend (Abb. 18). Die Grünkohlkulturen der DBS München sind primär durch die Emissionen der Kleinfeuerungsanlagen (die private Öfen und die Hausheizungen beinhalten) belastet. Kleinfeuerungsanlagen werden fast ausschließlich in den kalten Monaten betrieben und die Emissionen sind in der nächsten Umgebung der Emittenten (in Siedlungen und Städten) höher als in naturnahen Gebieten. Laut deutschem Dioxininventar haben die Emissionen der Kleinfeuerungsanlagen in der Zeit von 1995 bis 2013 nicht abgenommen (BMU 2013 und Abb. 49). Die Emission zahlreicher Kleinfeuerungsanlagen in München in den Wintermonaten kann die erhöhten Werte in Grünkohl an der DBS München erklären.

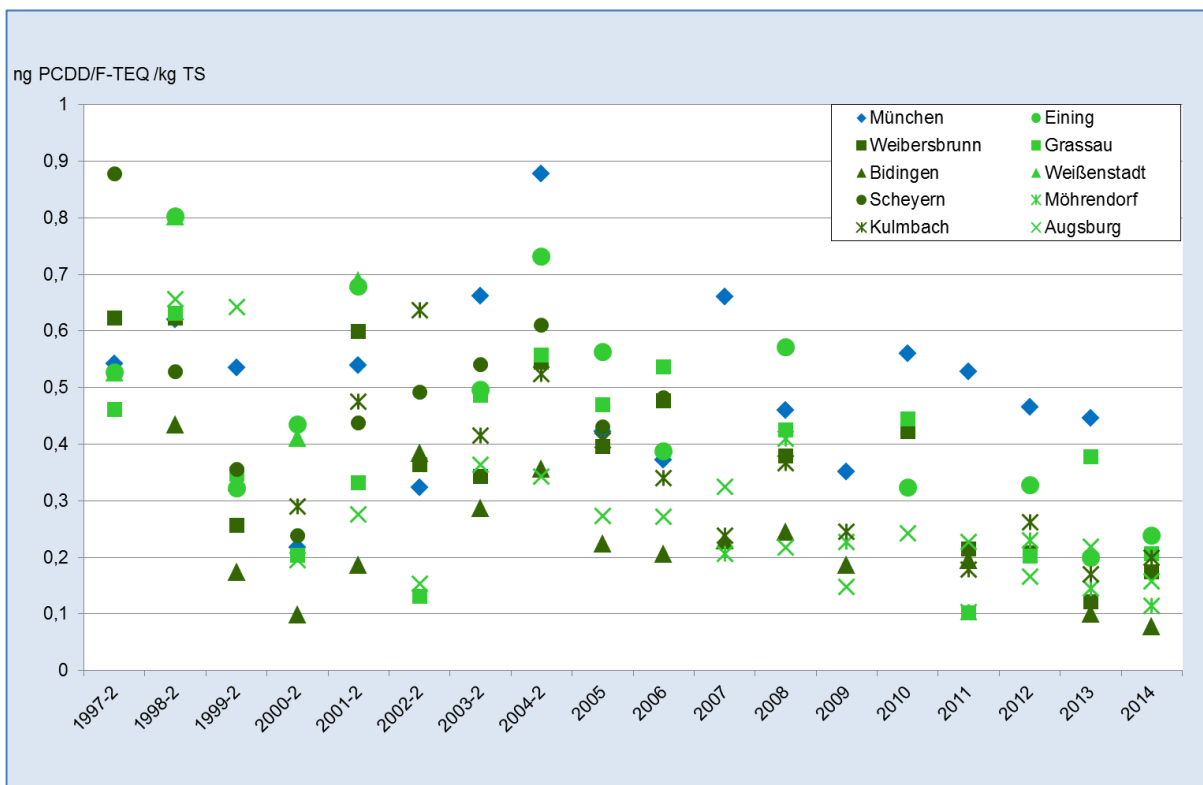


Abb. 19: Zeitreihe der PCDD/F-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen der Dauerbeobachtungsstationen in der Messperiode Oktober /November von 1997 bis 2014

Die Abnahme des PCDD/F-TEQ-Gehaltes in Graskulturen der DBS auf ein Sechstel spiegelt die Reduktionsmaßnahmen bei den ganzjährigen PCDD/F-Emittenten (z.B. Metallindustrie, Müllverbrennungsanlagen) wieder, während an der deutlich geringeren PCDD/F-Abnahme in Grünkohlkulturen der ländlichen DBS auf nur ein Drittel der Beitrag der unverändert hohen Dioxin-Emissionen von Kleinfeuerungsanlagen während der beginnenden Heizperiode zu sehen ist.

Im gesamten Beobachtungszeitraum der Grünkohlexposition fällt eine gewisse Schwankung in den TEQ-Werten auf. Besonders hervorstechend sind die relativ hohen PCDD/F-TEQ in 2004 (ländliche DBS 0,52 ng TEQ/kg TS) und die relativ niedrigen Gehalte im Jahr 2000 (ländliche DBS 0,26 ng TEQ/kg TS) (Abb. 18 und Abb. 19). Die hohen Gehalte 2004 sind eine Fortsetzung des Trends der Graskulturen aus dem September 2004 (siehe Kapitel 3.1.1). Die möglichen Ursachen hierfür werden in Kapitel 4.1 diskutiert.

3.2.2 Zeitreihen des PCB-TEQ (WHO 2005)

Dioxinähnliche (dl-) PCB werden in Grünkohl seit 2002 gemessen. Die durchschnittlichen PCB-TEQ der ländlichen DBS nahmen im Beobachtungszeitraum von 0,17 ng PCB-TEQ/kg TS (Mittelwert 2002-2004) bis 0,09 ng PCB-TEQ/kg TS (2013/2014) ab (Abb. 20). Der PCB-TEQ-Wert war somit 2013/2014 um 47 % niedriger als 2002 bis 2004. Der Abfall ist etwas stärker als bei Graskulturen, deren PCB-TEQ in diesem Zeitraum um 33 % fiel (siehe Kapitel 3.1.2).

An der städtischen DBS München liegen die PCB-TEQ-Werte deutlich höher als an den ländlichen DBS, im Mittel um den Faktor 4 (Spanne 0,8 bis 9,3) (Abb. 20 und Abb. 21). Dabei zeigt der Wert in München über die Jahre hinweg Schwankungen und einen Spitzenwert von 2,05 ng PCB-TEQ/kg TS im Jahr 2004. Ein zeitlicher Trend ist nicht erkennbar:

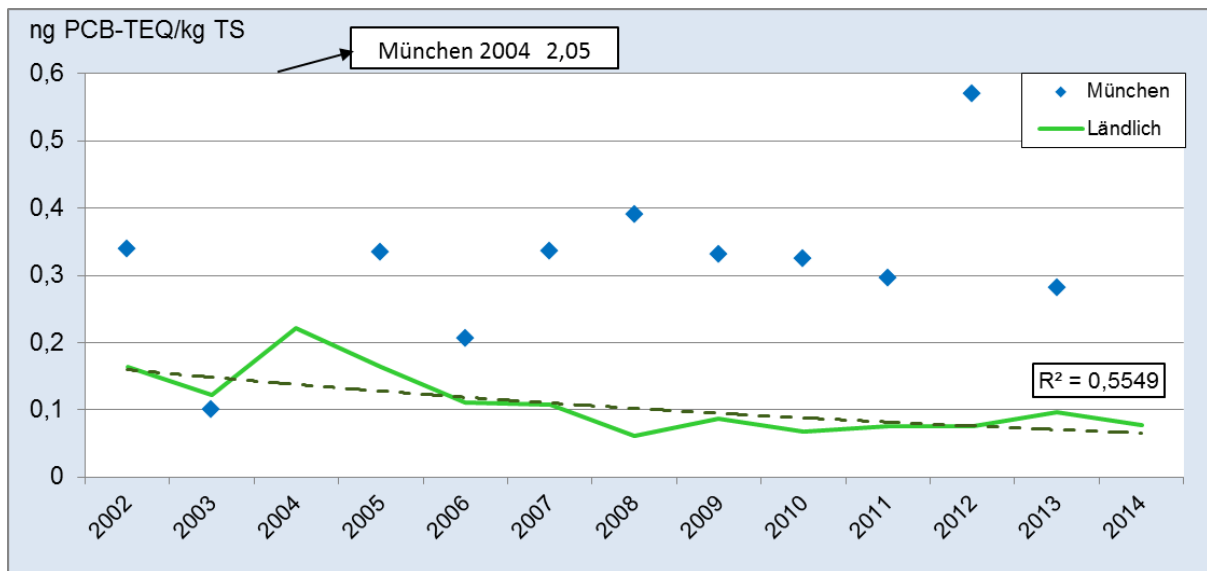


Abb. 20: PCB-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen an ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (Mittelwerte) und München (Einzelwerte) der Messperiode Oktober/November, sowie die exponentielle Trendlinie für die ländlichen Standorte

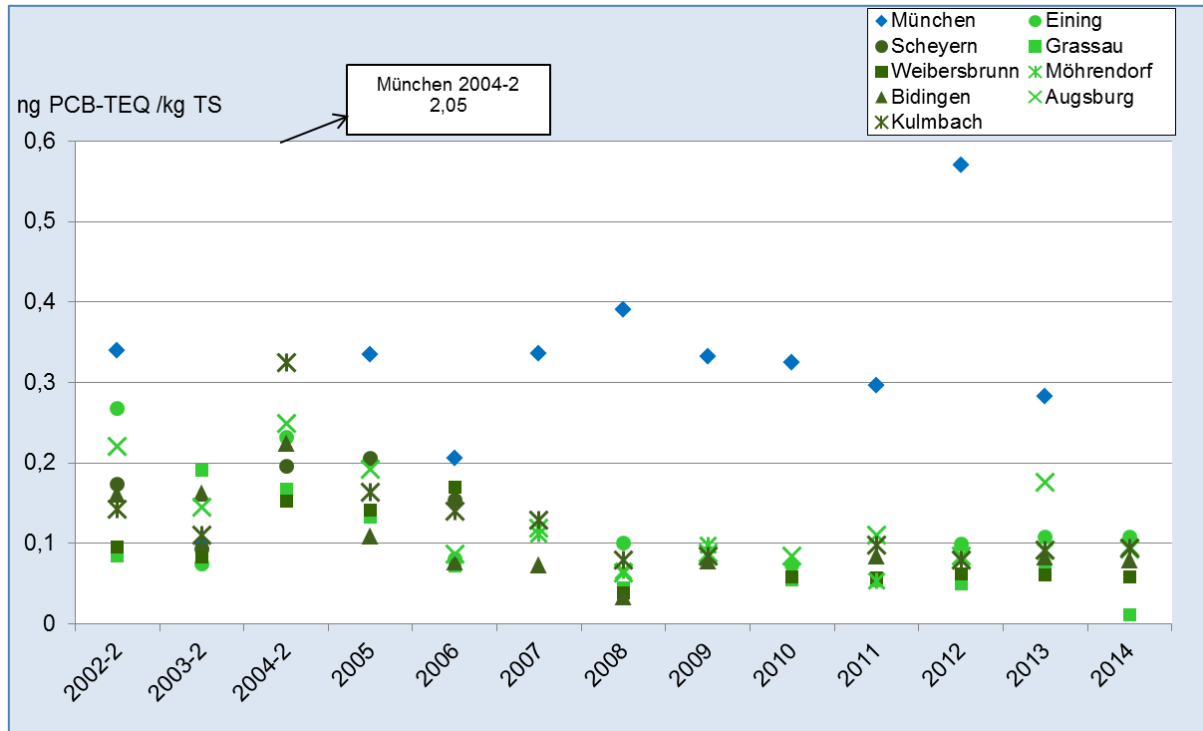


Abb. 21: Zeitreihe der PCB-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen der Dauerbeobachtungsstationen in der Messperiode Oktober /November von 2002 bis 2014

Der Grund für die relativ hohen PCB-Gehalte an der DBS München ist die Langzeitemission aus offenen Anwendungen in Städten (vor allem Fugendichtungen und Farbanstriche). Dies wurde bereits für andere Städte beschrieben (Diefenbacher et al 2016; Gasic et al. 2009; Jartun et al. 2009; Weber und Herold 2015; siehe auch Kapitel 4.2). Bei einzelnen Messungen treten zum Teil mehrfach höhere Konzentrationen auf als bei den Messungen in den Jahren zuvor und danach (z.B. 2004; 2012) (Abb. 20). Dabei könnte es sich um Kurzzeitereignisse im Zeitrahmen von Wochen handeln. Hohe PCB-Gehalte können durch hohe Emissionen während Sanierung oder Abbruch von Gebäuden und anderen Bauwerken erklärt werden, die PCB in Fugendichtungen oder Farbanstrichen enthalten. Bei solchen Sanierungen bzw. Abbrucharbeiten können relevante Mengen PCB freigesetzt werden (Jartun et al. 2009; Weber und Herold 2015).

3.2.3 Zeitreihen des Gesamt-TEQ (PCDD/F + dl-PCB (WHO 2005))

Der Gesamt-TEQ aus PCDD/F und dl-PCB kann ab 2002, dem Zeitpunkt der Aufnahme der dl-PCB Messung an den DBS bestimmt werden. Die Mittelwerte beziehen sich auf die ländlichen DBS ohne die DBS München.

An den ländlichen DBS lag der Gesamt-TEQ in Grünkohlproben von 2002/2003 im Mittel bei 0,52 ng TEQ/kg TS und 2013/2014 bei 0,27 ng TEQ/kg TS (Abb. 23). Er war somit 2013/2014 um 48 % geringer als noch 2002/2003. Die Abnahme der Gesamt-TEQ ist für Grünkohlkulturen deutlicher als für Graskulturen, bei denen der Gesamt-TEQ an den ländlichen DBS nur um ein Drittel fiel (Kapitel 3.1.3). Die PCDD/F haben im Grünkohl der ländlichen DBS stets, an der DBS München meist einen Anteil von mehr als 50 % am Gesamt-TEQ.

Der Gesamt-TEQ an der DBS München zeigt starke Schwankungen. Die Messwerte liegen zwischen 0,58 und 2,92 ng TEQ/kg TS. In zehn von zwölf Untersuchungsjahren liegen die Gesamt-TEQ-Werte hier höher und meist deutlich höher als in jeder der ländlichen DBS (Abb. 22), im Mittel um den Faktor

2.3 (Spanne 1,3 bis 3,9) (Abb. 23). Aufgrund der starken Schwankungen der Werte kann für die TEQ-Gesamtgehalte in Grünkohl an der DBS München kein zeitlicher Trend bestimmt werden.

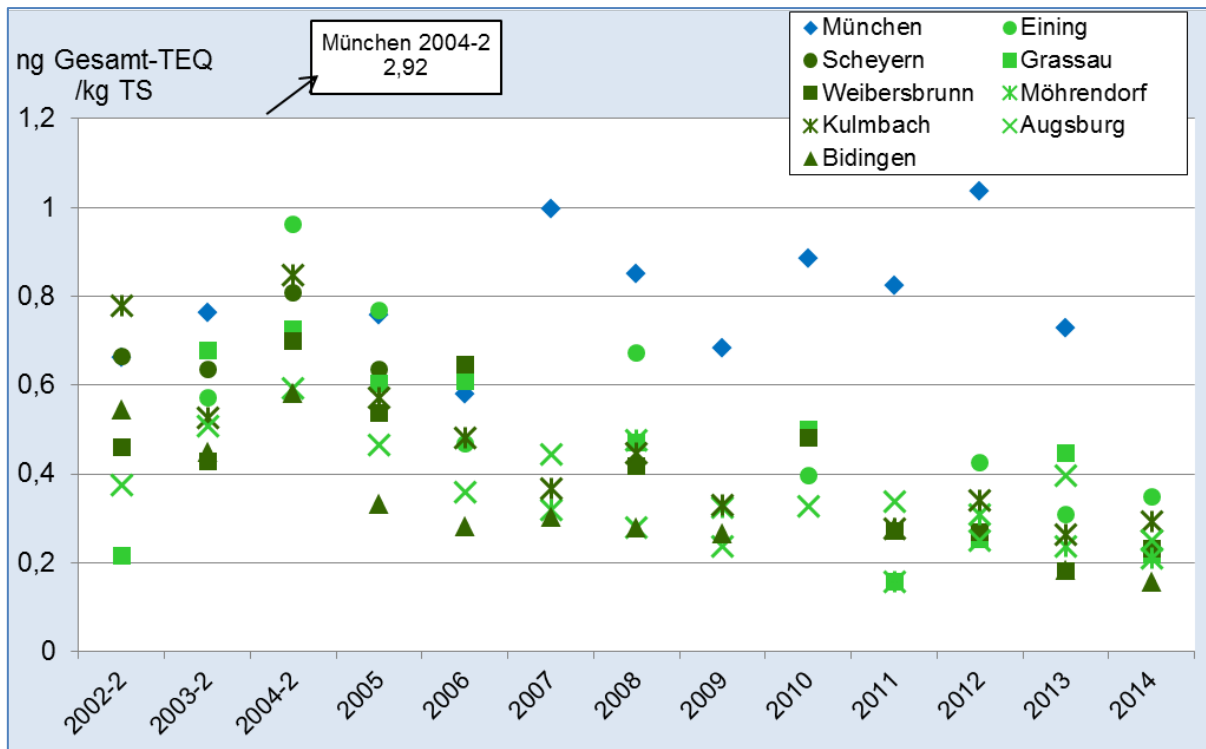


Abb. 22: Zeitreihe der PCDD/F-PCB-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen der Dauerbeobachtungsstationen in der Messperiode Oktober /November von 2002 bis 2014

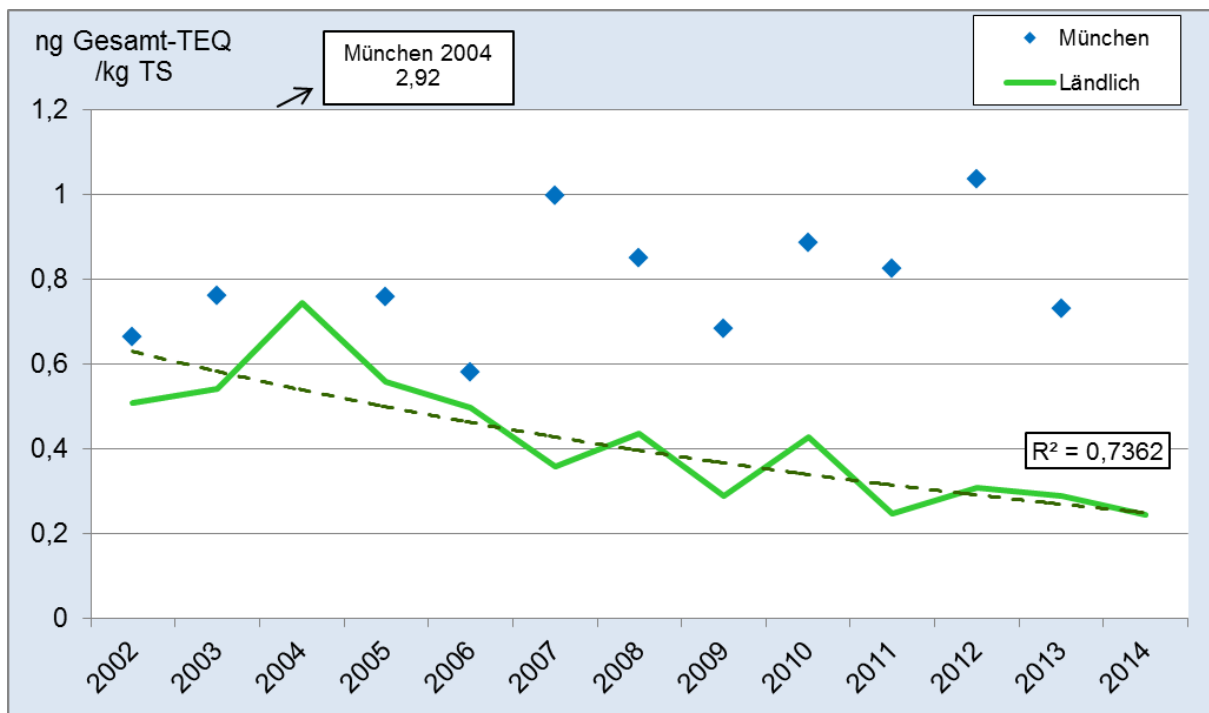


Abb. 23: PCDD/F-PCB-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen an ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (Mittelwerte) und München (Einzelwerte) der Messperiode Oktober/November, sowie die exponentielle Trendlinie für die ländlichen Standorte

Seit 2005 hat sich an der DBS München, anders als an den ländlichen DBS, der Gesamt-TEQ in Grünkohlproben nicht verringert. Dies bedeutet, dass sich die Differenz in den TEQ-Gehalten zwischen der DBS München und den ländlichen DBS seit 2005 vergrößert (Abb. 23 und Abb. 24).

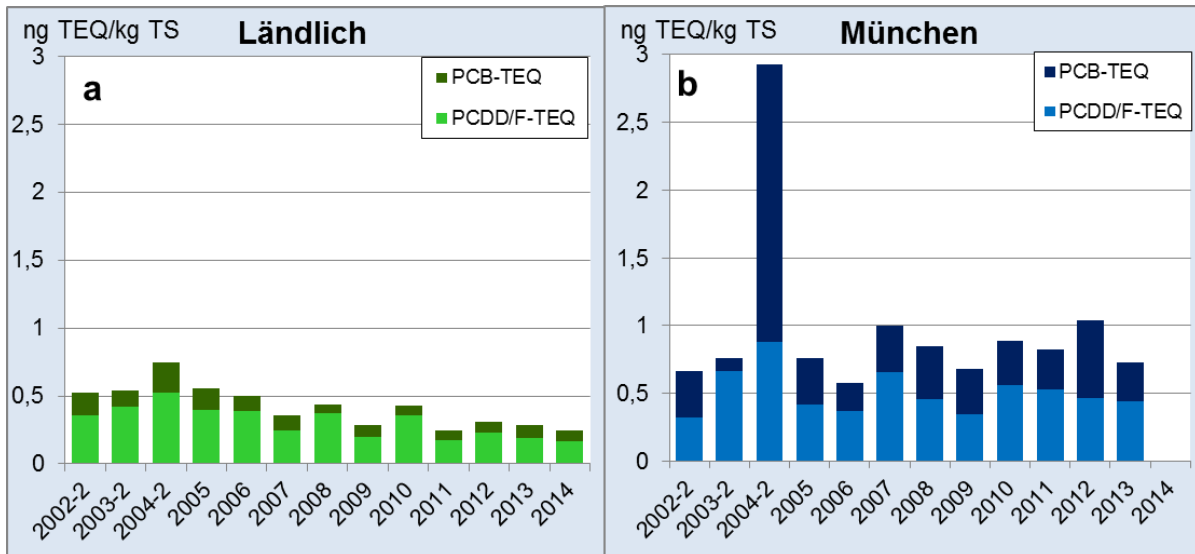


Abb. 24: Anteile des PCDD/F- und PCB-TEQ am Gesamt-TEQ in Grünkohlkulturen der ländlichen Dauerbeobachtungsstationen und der DBS München

3.2.4 Zeitreihen der Indikator-PCB

Während in Graskulturen die Indikator-PCB routinemäßig seit dem Jahr 2000 bestimmt werden, gibt es im Grünkohl bereits seit 1997 Messungen von Indikator-PCB. Bis 2004 wurde Grünkohl in zwei Messserien in den Monaten August/September (Messserie 1) und Oktober/November (Messserie 2) exponiert. Die Indikator-PCB-Konzentration in der Außenluft zeigt einen jahreszeitlichen Verlauf mit höheren Konzentrationen in den warmen Sommermonaten als in den Wintermonaten (siehe Kapitel 4.2.2, Abb. 57). Bei der Messung von PCB-Luftkonzentrationen mit aktiver Probennahme auf Glasfaserfilter und Polyurethanschäumen in Bayern und Niedersachsen wurde in den Sommermonaten etwa drei- bis fünfmal mehr PCB detektiert als in den Wintermonaten (Eurofins 2010; LfU 2006). Auch bei Passivprobenahme mit Polyurethanschäum-Scheiben wurden für die Stadt Zürich in den Sommermonaten drei- bis fünfmal höhere PCB-Gehalte gemessen als in den Wintermonaten (Diefenbacher et al. 2015). Deshalb sollten die PCB-Gehalte in Grünkohlproben der Messserie 1 höher sein als in den Proben der Messserie 2. Entgegen der Erwartung sind die Indikator-PCB-Gehalte an den ländlichen DBS in der Sommer-Messserie niedriger als in der Herbst-Messserie (Abb. 25). An der städtischen DBS München trifft die Hypothese teilweise zu. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass das vor Ort beobachtete schlechte Wachstumsverhalten der Grünkohlpflanzen in den Monaten August/September eine deutlich verringerte Schadstoffanreicherung zur Folge hat. Das Wachstum hat beim Bioindikator Grünkohl einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptivkraft. Aus diesem Grund werden die Grünkohlkulturen seit 2005 nur noch im Oktober/November exponiert. Im Folgenden werden nur die Ergebnisse der Messserien Oktober /November diskutiert.

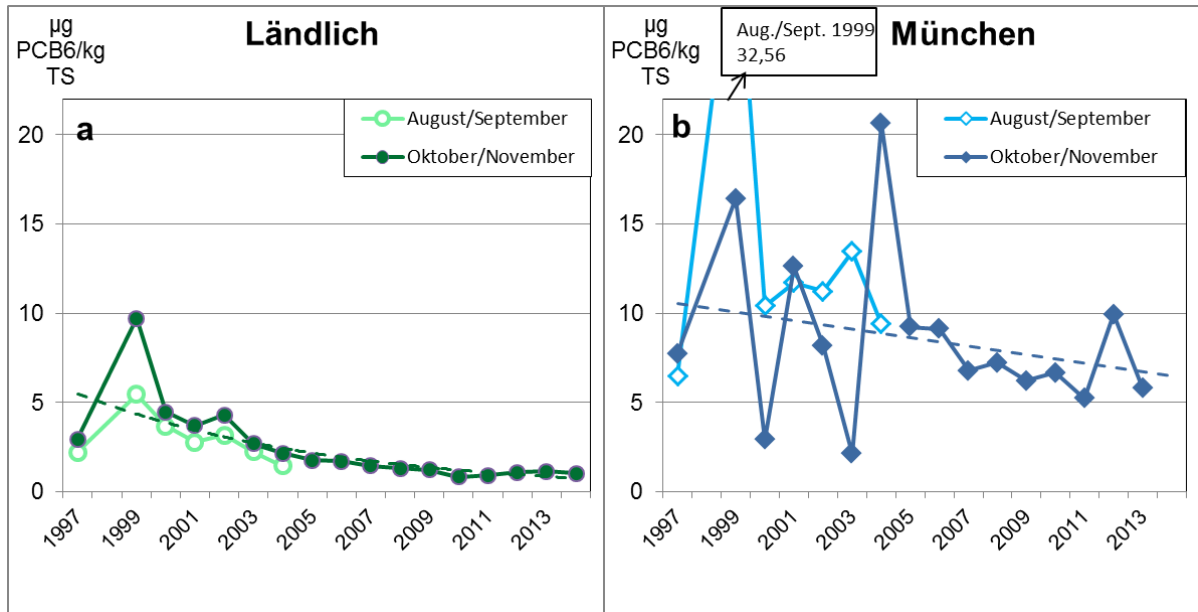


Abb. 25: Vergleich der Indikator-PCB-Konzentrationen in Grünkohlkulturen der Messperioden August/September und Oktober/November

Die Indikator-PCB-Gehalte in Grünkohlproben schwankten im Zeitraum 1997 bis 2002 an den ländlichen DBS stark, an der DBS München gab es bis 2004 starke Schwankungen. An der DBS München folgte auf den niedrigsten gemessenen Indikator-PCB-Gehalt in Grünkohl (2,1 µg/kg TS) im Jahr 2003 der höchste gemessene Wert (21 µg/kg TS) im darauffolgenden Jahr 2004. Die Messwerte an der DBS München lagen meist höher und seit 2004 immer und deutlich höher als die Werte der ländlichen DBS (Abb. 26). Jedoch waren in den Jahren 2000 und 2003 die Werte an der DBS München niedriger als der Mittelwert der ländlichen Stationen (Abb. 26). Der höchste Gehalt wurde 1999 mit 28 µg/kg TS an der DBS Weißenstadt gemessen. In diesem Jahr gab es auch an den DBS Eining und Augsburg erhöhte Gehalte mit über 10 µg Indikator-PCB/kg TS. Seit 2003 liegen alle Gehalte in den ländlichen DBS unter 5 µg Indikator-PCB/kg TS.

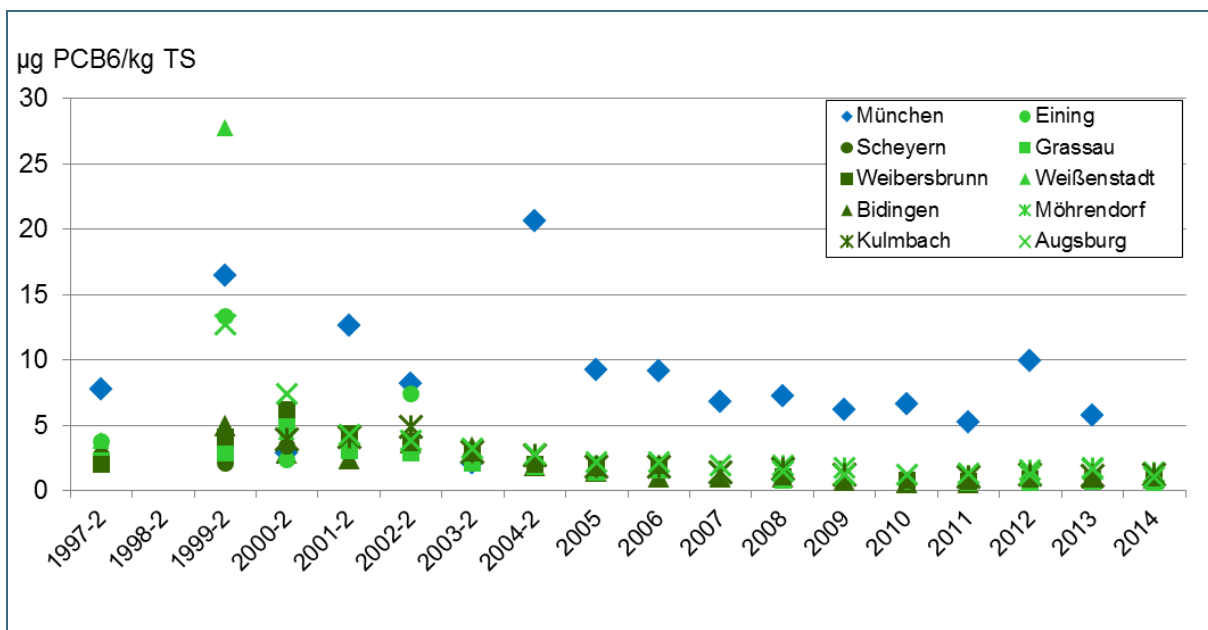


Abb. 26: Zeitreihe der Indikator-PCB-Konzentrationen (Messserien Okt./Nov.) in Grünkohlkulturen der Dauerbeobachtungsstationen von 1997–2014

Abb. 25 und Abb. 26 zeigen, dass die Indikator-PCB-Gehalte in Grünkohlkulturen der DBS München und der ländlichen DBS im Zeitraum 1997 bis 2006 abgenommen haben. Seit 2007 setzt sich dieser Trend jedoch nicht fort und zwischen 2007 und 2013 bzw. 2014 blieben die Indikator-PCB-Gehalte in etwa auf gleicher Höhe. Aufgrund der starken Schwankungen der Messwerte bis 2002 an den ländlichen DBS bzw. bis 2004 an der DBS München, kann für die Reduktion der Indikator-PCB-Gehalte über den gesamten Beobachtungszeitraum kein zuverlässiger Zahlenwert angegeben werden. Die in Abb. 25 eingezeichneten Trendlinien deuten für die DBS München eine Reduktion um etwa 30 % an und für die ländlichen DBS eine Abnahme um etwa 90 %.

Leichter ist es, den Abfall des mittleren Indikator-PCB-Gehalts zwischen 2000 und 2014 abzuschätzen. Dies ist der Zeitraum, für den auch für Graskulturen Messungen der Indikator-PCB vorliegen. In Grünkohl lag der mittlere Indikator-PCB-Gehalt der ländlichen DBS zwischen 2000-2004 bei 3,48 µg/kg TS und zwischen 2009 und 2014 bei 1,03 µg/kg TS. Die Verringerung um 70 % zwischen 2000 und 2014 liegt damit in vergleichbarer Höhe zur Reduktion in Grasproben (86 %) an ländlichen DBS in diesem Zeitraum. An der DBS München zeigt sich dagegen beim Indikator-PCB-Gehalt in Grünkohlkulturen ein anderer Trend als bei den Graskulturen. Während die Werte in Graskulturen zwischen 2000 und 2013 um etwa 81 % abnahmen, zeigt bei den schwankenden Werten für Grünkohl die für das Zeitintervall 2000–2013 berechnete lineare Trendlinie (ohne Abbildung) einen Abfall von nur 22 % an.

Seit 2007 bleiben die Indikator-PCB-Gehalte in Grünkohlkulturen an allen DBS auf jeweils etwa gleichem Niveau. Die Werte an der DBS München liegen seit 2007 mit einem durchschnittlichen Gehalt von 6,84 µg Indikator-PCB/kg TS um den Faktor 6 und damit deutlich höher als die Werte an den ländlichen DBS (Durchschnitt 1,14 µg/kg TS). Wie in Kapitel 4.2 genauer beschrieben, ist der Grund für die relativ hohen PCB-Gehalte der DBS München die Langzeitemission aus offenen Anwendungen in Städten.

3.3 Proben von Fichtennadeln des bayerischen Standortfichten-Messnetzes

Von 1992 bis 2013 wurden 536 Fichtennadel-Proben von 144 Standorten des Bayerischen Standortfichten-Messnetzes (siehe Kapitel 2.3) auf PCDD/F und, seit 1999, zusätzlich auf PCB untersucht. Seit 1995 werden Einzelkongenere gemessen, womit die Berechnung von TEQ-Werten möglich ist. Die Datensätze von 115 Standorten aus dem Zeitraum 1995 bis 2013 lassen sich für TEQ-Zeitreihen auswerten. Aufgrund des hohen Probenaufkommens und des damit verbundenen Aufwands, konnte jedes Jahr nur ein kleiner Teil (zwischen 12 und 42) der 144 Standorte des Fichten-Messnetzes beprobt werden (Tab. 5). An den jeweils ausgewählten Fichtenstandorten wurden die Nadeln des jeweils jüngsten Nadeljahrgangs (1. Nadeljahrgang) untersucht und zwar im Herbst und in der Regel am gleichen Standort zusätzlich im darauffolgenden Frühjahr (siehe auch Kapitel 2.1.3). Die Messungen im Herbst, an den knapp halbjährigen Nadeln, zeigen die Anreicherungen während der Vegetationsperiode. Die zweite Messung im Frühjahr an den dann fast einjährigen Nadeln erlaubt Rückschlüsse auf die zusätzliche Anreicherung während der Wintermonate. Die Messungen finden im zweijährigen Rhythmus statt, d. h. auf eine Messung im Frühjahr an den im Vorjahr gebildeten Nadeln folgt eine Messung im Herbst des nächsten Jahres an Nadeln, die zwei Jahre später gebildet wurden. Im Jahr 2007 wurden keine Fichten beprobt; auf die Messung im Frühjahr 2006 folgte die Messung im Herbst 2008.

Tab. 5: Anzahl der jährlich beprobten Standorte des Fichten-Messnetzes in Bayern im Zeitraum 1995 bis 2013 (H=Herbstbeprobung, F=Frühjahrsbeprobung)

Jahr und Jahreszeit der Beprobung	Anzahl Standorte
1995/H	21
1996/F	20
1997/H	23
1998/F	22
1999/H	29
2000/F	27
2001/H	27
2002/F	27
2003/H	12
2004/F	42
2005/H	39
2006/F	28
2007	0
2008/H	18
2009/F	16
2010/H	17
2011/F	17
2012/H	16
2013/F	16

Um statistisch gesicherte Aussagen zu Trendentwicklungen zu ermöglichen, wurden vom LfU 16 Standorte aus dem bestehenden Standortfichten-Messnetz für ein kleines, festes „Dioxin-Messnetz“ ausgewählt (Abschnitt 2.1.3 Abb. 7) (LfU 2005a, Kapitel 2.3). Der damit begrenzte Probenumfang sollte zugleich eine kostenverträgliche Untersuchung gewährleisten. Von 12 der 16 Standorte dieses „Dioxin-Messnetzes“ gibt es bereits lückenlose Daten zu PCDD/F und PCB über die letzten sechs Jahre des Beobachtungszeitraums. Tab. 6 zeigt die Zahl der beprobten Standorte des Dioxin-Messnetzes für die Jahre 1995 bis 2013. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, gibt es jedoch für die Fichten des Dioxin-Messnetzes für die Jahre 1995 bis 2003 und für das Jahr 2006 nur wenige Datensätze.

Für die Bestimmung von robusten Zeittrends ab 1995, erschien es notwendig, zusätzlich zu den Daten der 16 Standorte des aktuellen Dioxinmessnetzes, Daten von weiteren Standorten in die Auswertung aufzunehmen. Die Daten des Fichtenstandorts in München und Fichtenstandorte an den DBS Scheyern, Eining, Weißenstadt und Bidingen erwiesen sich als geeignet. Die Datensätze der Jahre 1995 bis 2006 konnten dadurch erweitert werden, mit Ausnahme des Jahres 2003, für das weiterhin nur ein einziger Datensatz vorliegt. Die Zahl der jährlichen Beprobungen an den (16+5) Standorten, die in die Auswertung einbezogen wurden, zeigt Tab. 6.

Tab. 6: Anzahl der jährlich beprobten Standorte des aktuellen und erweiterten Dioxin-Fichten-Messnetzes in Bayern im Zeitraum 1995 bis 2013 (H=Herbstbeprobung, F=Frühjahrsbeprobung)

Jahr und Jahreszeit der Beprobung	Anzahl Standorte im Dioxin-Messnetz	einbezogene weitere Standorte
1995/H	3	+ 4
1996/F	3	+ 4
1997/H	5	+ 2
1998/F	3	+ 2
1999/H	4	+ 4
2000/F	3	+ 4
2001/H	3	+ 3
2002/F	3	+ 3
2003/H	1	+ 0
2004/F	8	+ 4
2005/H	8	+ 4
2006/F	4	+ 4
2007	0	+ 0
2008/H	12	+ 0
2009/F	12	+ 0
2010/H	16	+ 0
2011/F	16	+ 0
2012/H	16	+ 0
2013/F	16	+ 0

Für Scheyern gibt es lückenlose Daten von 1995 bis 2006 (mit Ausnahme des Jahres 2003). Für Eining liegen Daten von 1995 bis 2000, dann wieder von 2004 bis 2006 vor, für Weißenstadt von 1995/96 und 1999 bis 2002, für Bidingen von 1999 bis 2006 (außer 2003). Von München gibt es nur Daten der Beprobung 1995/96, 2004/F und 2005/06. Sie wurden in die Auswertung aufgenommen, um mögliche Unterschiede zwischen städtischen/stadtnahen und ländlichen Standorten feststellen zu können. Denn das aktuelle Dioxin-Messnetz umfasst außer dem Standort Buchloe, der sich in zwei Kilometern Entfernung von der Stadt Buchloe (12.000 Einwohner) befindet, keinen Standort mit städtischem Einfluss. Zum anderen hat sich bei den Auswertungen der Daten von Gras- und Grünkohlkulturen gezeigt, dass sich die Messwerte an der DBS München z. T. deutlich von den Messwerten an den ländlichen DBS unterscheiden. Dies sollte auch für die Fichtennadeln überprüft werden. Obwohl sich der Fichtenstandort München nicht in der nächsten Umgebung der ehemaligen DBS München befindet, ist zu erwarten, dass sich der Einfluss des Münchner Ballungsgebietes an beiden Münchner Standorten zeigt.

In diesem Kapitel 3.3 wird die zeitliche Entwicklung der Gehalte von PCDD/F und PCB von ausgewählten Standorten des Fichten-Messnetzes beschrieben. Es wurden die Daten der 21 (16+5) Standorte des erweiterten Dioxinmessnetzes ausgewertet.

3.3.1 Zeitreihen des PCDD/F-TEQ (WHO 2005)

Die PCDD/F-TEQ-Gehalte in den Fichtennadeln des Dioxin-Messnetzes einschließlich der DBS und München steigen während der Wintermonate in der Regel an und liegen bei den Messungen im Frühjahr höher als im vorangegangenen Herbst (Abb. 27 & Abb. 28). Sie fallen in den Untersuchungen von 1995H/1996F auf 1999H/2000F deutlich ab, steigen dann im Frühjahr 2004 wieder an und gehen bis

Frühjahr 2006 wieder zurück. Der Mittelwert von Herbst 2005 liegt mit 0,10 ng PCDD/F-TEQ/kg TS wieder auf dem niedrigen Niveau von Herbst 1999 (0,11 ng PCDD/F-TEQ/kg TS). Im weiteren Verlauf werden die Schwankungen zwischen den Standorten größer, vor allem im Frühjahr 2011, wo die ländlichen Standorte Tiefenbach, Fladungen und Gefrees überdurchschnittlich hohe Werte zwischen 0,53 und 1,00 ng PCDD/F-TEQ/kg TS erreichen.

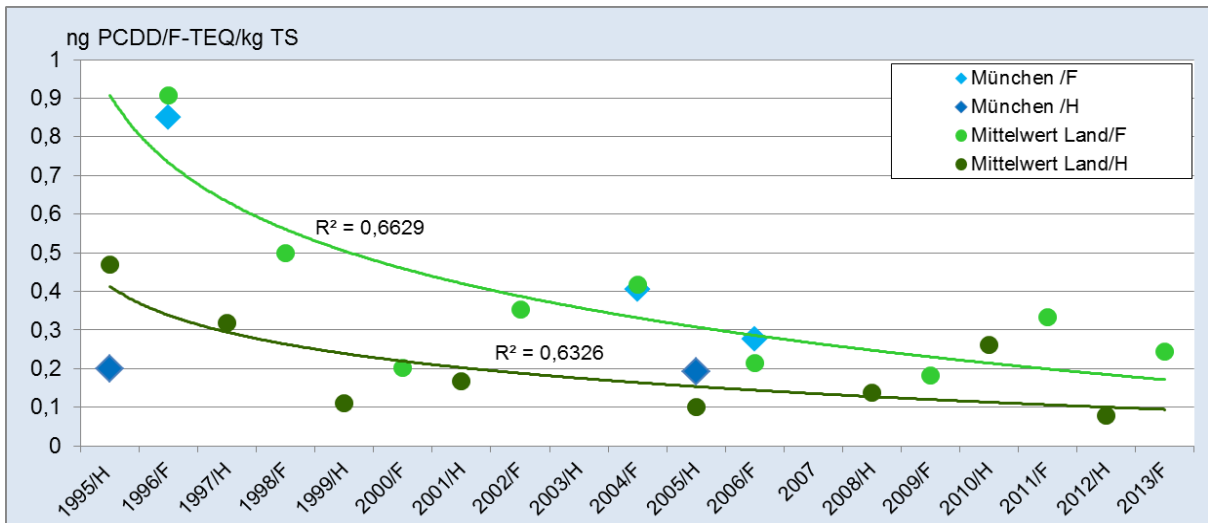


Abb. 27: Vergleich der mittleren PCDD/F-TEQ-Konzentrationen der Herbst- und Frühjahrsmessungen in Fichtennadeln des (erweiterten) Dioxin-Messnetzes. Für die ländlichen Standorte wurden logarithmische Trendlinien berechnet.

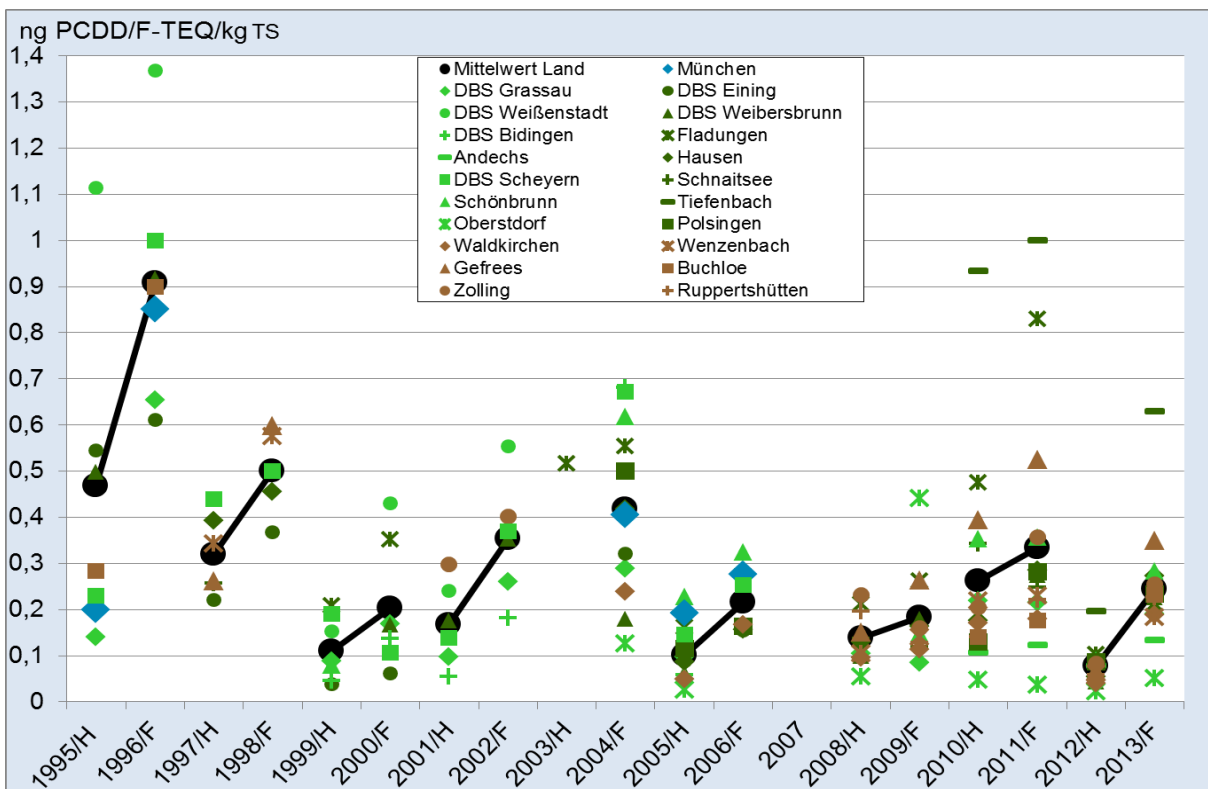


Abb. 28: Zeitreihen des PCDD/F-TEQ in Fichtennadeln des (erweiterten) Dioxin-Messnetzes von 1995 bis 2013. In schwarz sind die Mittelwerte über alle ländlichen Standorte dargestellt¹.

¹Durchgezogene Linien verbinden aufeinanderfolgende Messungen.

Dass es kaum Unterschiede in den PCDD/F-TEQ-Gehalten in Fichten zwischen Standorten mit vermuteten PCDD/F-Quellen (städtische Standorte oder Standorte mit potentiellen Punktquellen) und ländlichen oder ländlich geprägten Standorten gibt, wurde auch durch eine statistische Detailauswertung eines größeren Pools von Fichtenstandorten gezeigt (LfU 2004). Auffallend ist jedoch der starke Anstieg von der Herbst- zur Frühjahrsbeprobung (schwarze Linien in Abb. 28). Der Anstieg liegt an den höheren Emissionen in der kalten Jahreszeit und der längeren Akkumulationszeit auf den Nadeln. Die wichtigsten Emissions-Quellen im Winter stellen Kleinf Feuerungsanlagen dar. Sie sind sehr wahrscheinlich für die hohen Werte einiger ländlicher Standorte verantwortlich (siehe auch Diskussion in Kapitel 4.1 zu PCDD/F-Quellen). Die Verbrennung von Pentachlorphenol (PCP)-behandeltem Holz (Launhardt et al. 1998; Nußbaumer 2004), aber seit ein paar Jahren auch die Verwendung von Kupfersalzen zur Ofenreinigung (Grochowalski et al. 2015; Weber et al. 2015), kann punktuell zu sehr hohen PCDD/F-Emissionen führen. Kleinf Feuerungsanlagen und ihr Einfluss sind schwierig zu lokalisieren, wobei zudem PCDD/F auch durch Windströmung weit getragen werden können (Wallenhorst et al. 1997). So wurden bei einer Studie zu atmosphärischer Deposition in Baden-Württemberg die höchsten PCDD/F-Gehalte in einer Hintergrundstation im Schwarzwald gemessen und aufgrund der vorherrschenden Windsituation durch Ferntransport erklärt (Wallenhorst et al. 1997).

Der Anstieg bei kühleren Außentemperaturen wird auch bei Gras- (Kapitel 3.1.1) und Grünkohlkulturen (Kapitel 3.2.1) festgestellt und wird im Kapitel 4.1 diskutiert. In den 1990er-Jahren war auch in der wärmeren Jahreszeit ein höherer PCDD/F-Hintergrundgehalt vorhanden, der durch ganzjährige Emittenten wie Metallindustrien oder Müllverbrennungsanlagen verursacht wurde. Deren Emission wurde zwischen 1990 und 2005 durch Minderungsmaßnahmen stark reduziert, wie dem deutschen Dioxininventar zu entnehmen ist (BMU 2013; UBA 2014).

Wie bei Gras- und Grünkohlkulturen steigen auch bei den Fichtennadeln die PCDD/F-TEQ-Gehalte im Frühjahr 2004 im Vergleich zu den Vorjahren (Frühjahr 2000 und 2002) an (Abb. 27 und Abb. 28). Wie in Kapitel 4.1 dargelegt, liegt dies sehr wahrscheinlich an einer vermehrten Verbrennung von Altholz in 2003 und 2004.

Auch im Herbst 2010 und im Frühjahr 2011 wurden an einigen Standorten des Dioxin-Messnetzes erhöhte PCDD/F-TEQ-Gehalte festgestellt mit hohen Gehalten im erstmals gemessenen Standort Tiefenbach und dem Standort Fladungen der schon in anderen Jahren erhöhte Gehalte zeigte (Abb. 28). Eine Lokalisierung von Punktquellen wie Hausbrand ist bisher noch nicht erfolgt.

3.3.2 Zeitreihen des PCB-TEQ

Dioxinähnliche (dl-)PCB werden in Fichtennadeln seit Frühjahr 2004 routinemäßig gemessen.

Die durchschnittlichen PCB-TEQ-Gehalte lagen im Frühjahr 2004 bei 0,20 ng PCB-TEQ/kg TS und im Frühjahr 2013 bei 0,13 ng PCB-TEQ/kg TS (Abb. 29). Das entspricht einer Abnahme von etwa 35 % an diesen Fichtenstandorten. Sie ist vergleichbar mit der Abnahme des PCB-TEQ in Graskulturen (33 %) (Kapitel 3.1.2) und Grünkohl (47 %) (Kapitel 3.2.2). Somit sind die Trends und der Faktor der Abnahme in allen drei gemessenen Bioindikatoren konsistent.

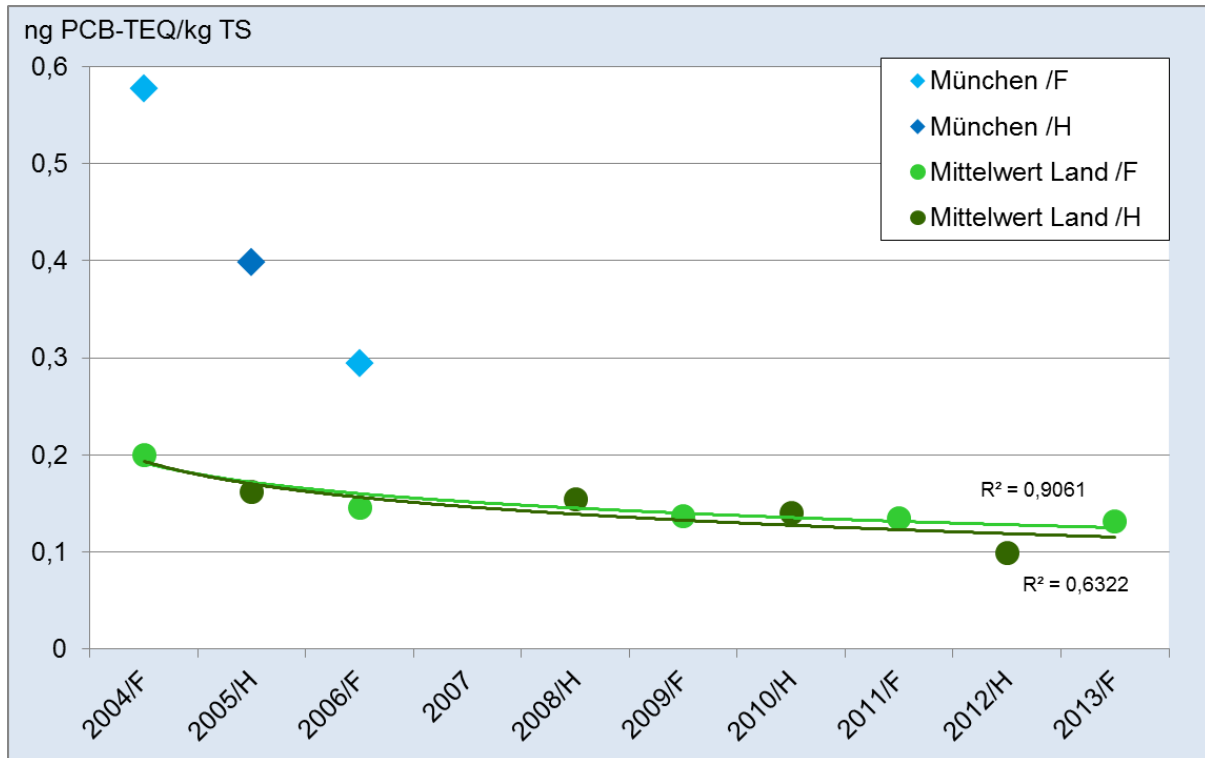


Abb. 29: Vergleich der durchschnittlichen PCB-TEQ-Gehalte in Fichten im Herbst bzw. Frühjahr mit den entsprechenden PCB-TEQ-Gehalte in Fichten in München. Für die ländlichen Standorte wurden logarithmische Trendlinien berechnet.

Für den städtischen Standort München liegen nur Messwerte aus den Jahren 2004, 2005 und 2006 vor. Die PCB-TEQ-Gehalte dort liegen deutlich höher als die Einzelwerte aller anderen im gleichen Jahr beprobten Fichtenstandorte (Abb. 30). Verglichen mit dem Mittelwert der anderen Standorte liegen sie um das 2- bis 3-Fache darüber (Abb. 29). Auch dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von Gras- und Grünkohlkulturen überein. Da der Fichtenstandort in München nicht identisch mit dem Standort der DBS München ist, zeigt dieses Ergebnis, dass die höheren PCB-Belastungen in der Stadt eher genereller Natur sind und nicht nur von einer Punktquelle in der Nähe der DBS München ausgehen. Dies deutet wiederum auf die Herkunft der PCB aus offenen Anwendungen in Gebäuden und Bauwerken hin (Kapitel 4.2).

Beim Vergleich der PCB-TEQ-Gehalte der Herbst- und Frühjahrmessungen zeigt sich kein analoger Trend zu den PCDD/F-TEQ-Gehalten (mit der starken Zunahme vom Herbst zum Frühjahr). Die Mittelwerte von Herbst und Frühjahr sind fast identisch (Abb. 29) und auch bei der Betrachtung einzelner Standorte lässt sich kein Trend ablesen (Abb. 30). In manchen Jahren sind die Gehalte im Frühjahr etwas höher (2012/H auf 2013/F) in anderen Jahren nehmen sie leicht ab (2008/H auf 2009/F) (Abb. 30). Grund dafür sind die relativ niedrigeren PCB-Außenluftkonzentrationen in den kalten Wintermonaten (Eurofins 2010; Diefenbacher et al. 2015), die zu keinem oder nur zu einem geringen weiteren Anstieg der PCB-Gehalte zwischen der Probenahme im Herbst und der Probenahme im Frühjahr führen. Da PCB zum Teil wieder von Bioindikatoren desorbieren (freigesetzt werden), durch Witterungseinfluss von der Wachsschicht abgetragen werden oder durch UV-Licht abgebaut werden, können die Gehalte im Frühjahr zum Teil geringer als im Herbst sein.

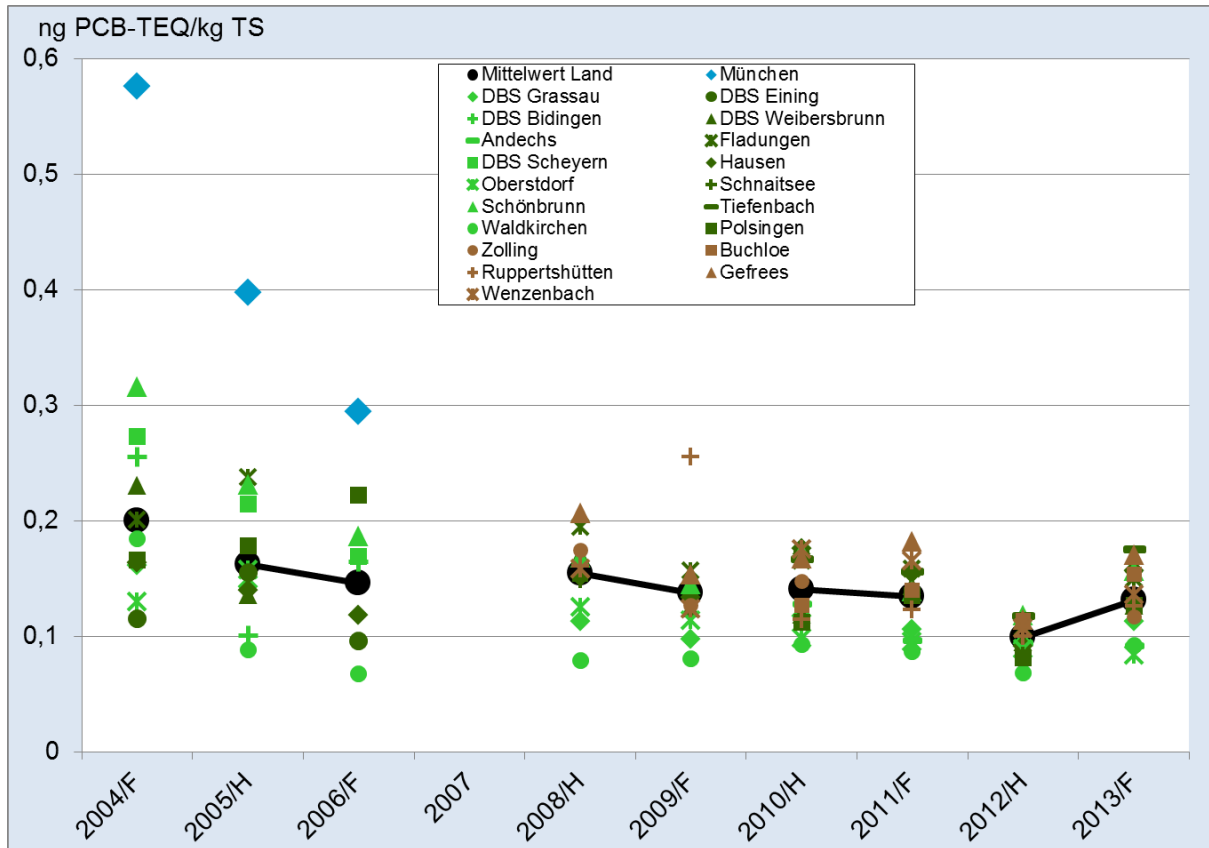


Abb. 30: Zeitreihen des PCB-TEQ in Fichtennadeln des Dioxin-Messnetzes, von München und den DBS von 2004 bis 2013. In schwarz sind die Mittelwerte über alle ländlichen Standorte dargestellt².

Am Standort Buchloe, der sich in zwei Kilometer Entfernung von der Kleinstadt Buchloe befindet, werden – anders als am Standort München – keine auffällig hohen PCB-TEQ-Gehalte gemessen. Jedoch liegen die Buchloer Werte, wie auch die anderer ländlich-siedlungsnaher Standorte, meist über den Durchschnittswerten des gesamten Dioxin-Fichten-Messnetzes (schwarze Linie Abb. 31 a), während die mittleren PCB-TEQ-Gehalte der ländlich-siedlungsfernen Standorte darunter liegen (Abb. 31, b). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Siedlungsdichte einen Einfluss auf den PCB-TEQ-Gehalt in Fichtennadeln hat. Der PCB-TEQ-Gehalt aber auch der PCDD/F-Gehalt in Fichtennadeln steigt mit zunehmender Siedlungsdichte an. Die Auswertung der entsprechenden Daten ist in Kapitel 5.1 (Tab. 20) zu finden. Die Zunahme des PCB-TEQ-Gehalts mit der Bevölkerungsdichte wurde bereits an Beobachtungsstationen in Baden-Württemberg für Aufwuchsproben gezeigt (Kapitel 5.1).

Jedoch werden auch an manchen als siedlungsfern klassifizierten Fichtenstandorten (Fladungen, Schönbrunn, Tiefenbach) durchgehend überdurchschnittliche PCB-TEQ-Konzentrationen gemessen (Abb. 31, b).

² Durchgezogene Linien verbinden aufeinanderfolgende Messungen.

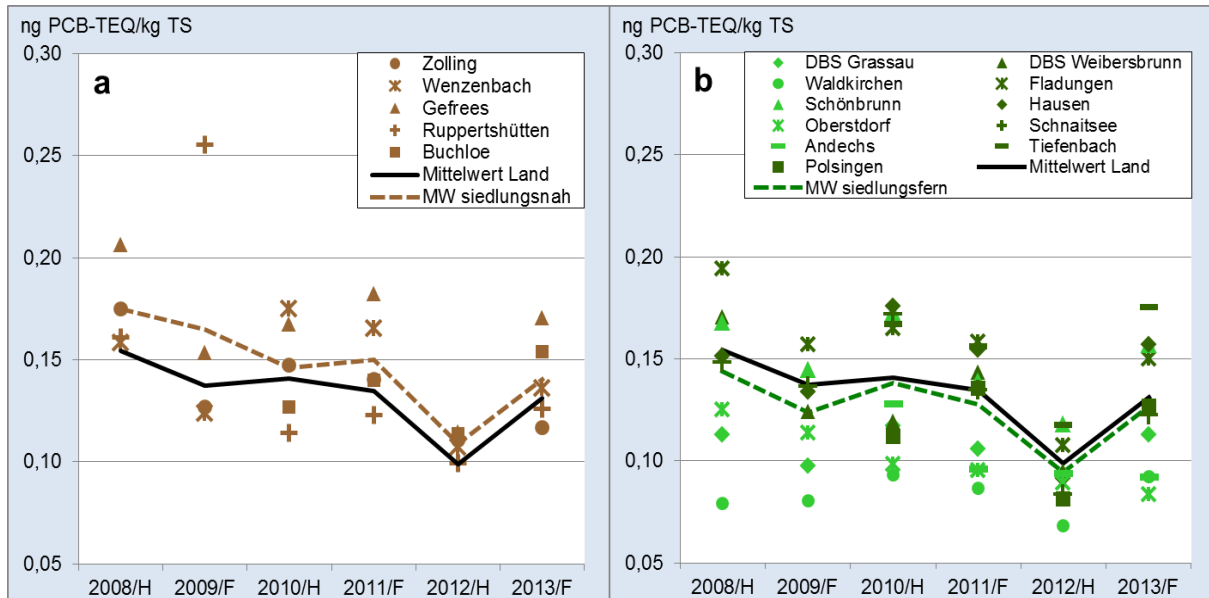


Abb. 31: PCB-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln an ländlich siedlungsnahen (a) und ländlich-siedlungsfernen (b) Standorten des Dioxin-Messnetzes im Zeitraum 2008 bis 2013

3.3.3 Zeitreihen des Gesamt-TEQ (PCDD/F + dl-PCB (WHO 2005))

Der Gesamt-TEQ aus PCDD/F und dl-PCB kann ab 2004 bestimmt werden, dem Zeitpunkt der ersten Messungen von dl-PCB in Fichtennadeln.

Die Entwicklung des Gesamt-TEQ wird weitgehend vom Verlauf des PCDD/F-TEQ bestimmt (Abb. 32, links). Da der PCDD/F-TEQ von den Herbst- zu den darauffolgenden Frühjahrsmessungen ansteigt (und beim PCB-TEQ kein Trend zu erkennen ist), ist auch beim Gesamt-TEQ eine Zunahme vom Herbst zum darauffolgenden Frühjahr zu beobachten, z.B. 2005/2006, 2010/2011 und 2012/2013 (Abb. 32 links und Abb. 33). Der prozentuale Hauptgehalt im Gesamt-TEQ liegt im Herbst bei den PCB, im Frühjahr bei den PCDD/F (Abb. 32 rechts).

Der Gesamt-TEQ-Gehalt lag im Frühjahr 2004 im Mittel bei 0,62 ng TEQ/kg TS und im Frühjahr 2013 bei 0,38 ng TEQ/kg TS. Das ist eine Abnahme um 39 %.

Der Trend ist mit Vorbehalt zu sehen, denn im Jahr 2004 wurden in Fichtennadeln, aber auch in Gras- und Grünkohlkulturen erhöhte PCDD/F-TEQ-Konzentrationen gemessen (siehe Kapitel 4.1). Der aus den Werten von 2004 und 2013 berechnete Rückgang des Gesamt-TEQ überschätzt deshalb vermutlich die tatsächliche Abnahme. Die Abnahme des Gesamt-TEQ in Fichtennadeln liegt jedoch im Rahmen der Abnahme des Gesamt-TEQ in Graskulturen (ein Drittel, Kapitel 3.1.3) und Grünkohl (48 %, Kapitel 3.2.3) der ländlichen DBS im Zeitraum 2002 bis 2014.

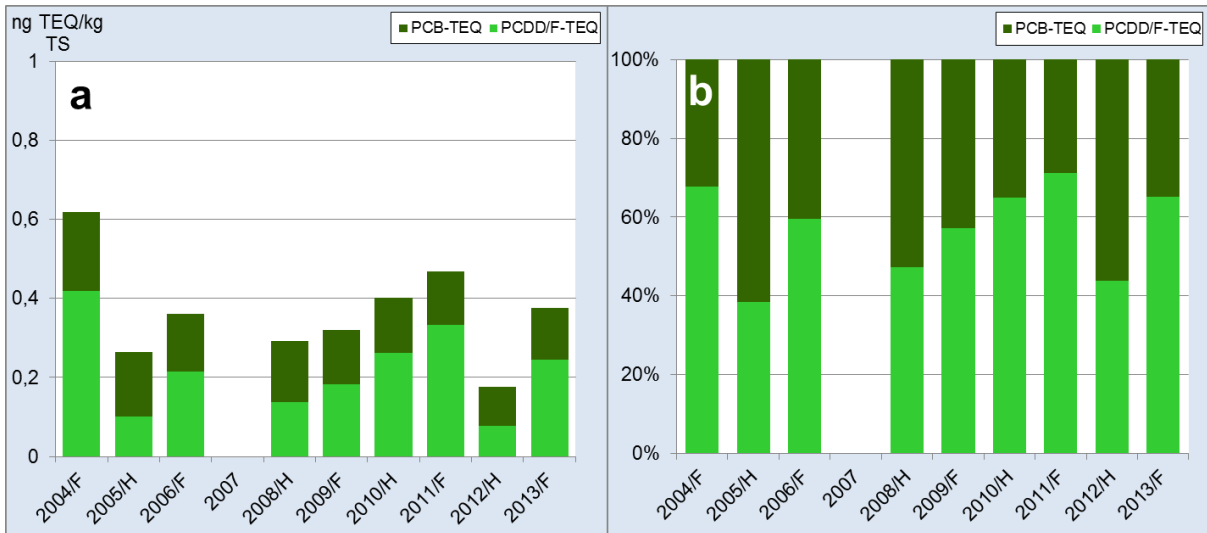


Abb. 32: Anteile des PCDD/F- und PCB-TEQ am Gesamt-TEQ in Fichtennadeln des Dioxin-Messnetzes (Mittelwerte einschließlich der DBS) und des Fichtenstandorts München

Die Gesamt-TEQ-Gehalte in München liegen in den drei aufeinanderfolgenden Jahren 2004, 2005 und 2006 bei 0,98, 0,59 bzw. 0,57 ng TEQ/kg TS und damit um den Faktor 1,6 bis 2,2 höher als die mittleren Gehalte der anderen Standorte in diesen drei Jahren (Abb. 33). Jedoch übersteigen die Gesamt-TEQ-Werte einzelner Fichtenstandorte noch im Jahr 2010/2011 die in München in den Jahren 2004 bis 2006 gemessenen Gesamt-TEQ-Werte (Abb. 33). Grund dieser hohen Gesamt-TEQ-Werte sind die hohen PCDD/F-TEQ-Gehalte bei Frühjahrsmessungen an einzelnen Standorten (Fladungen, Tiefenbach und Gefrees) (Abb. 28), wobei bei Fladungen und Tiefenbach auch überdurchschnittlich hohe PCB-TEQ-Gehalte gemessen wurden (Kapitel 3.3.2).

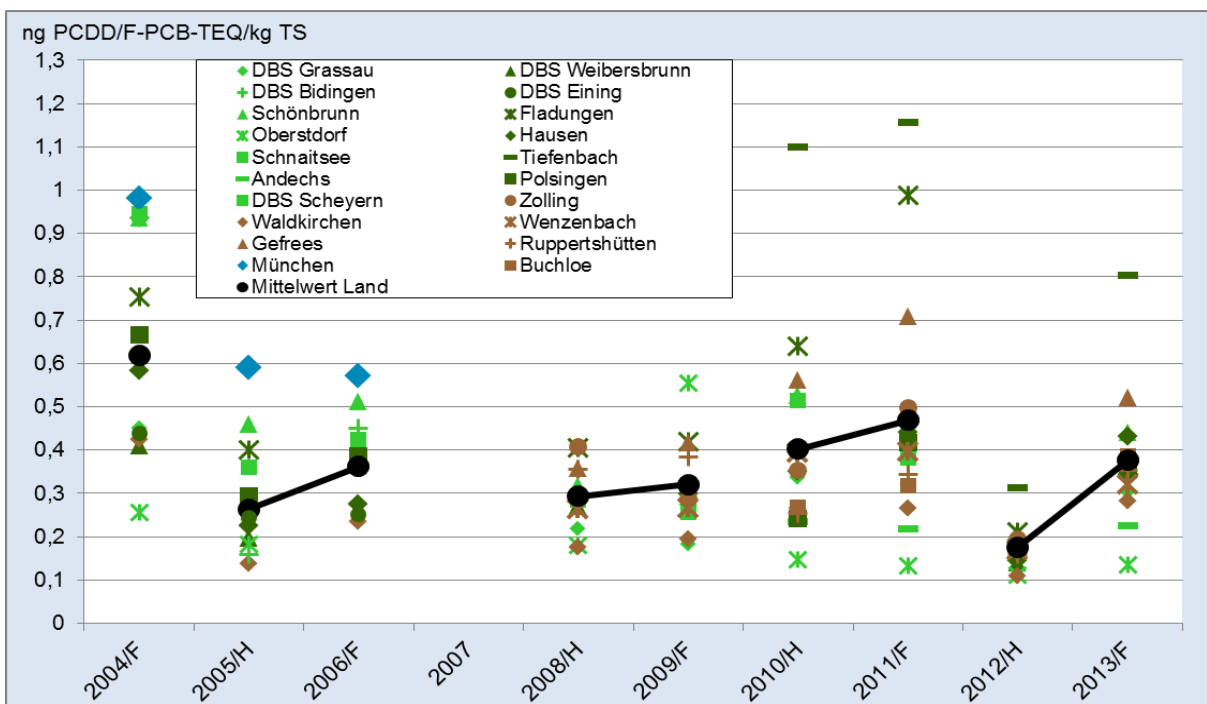


Abb. 33: Zeitreihen des Gesamt-TEQ in Fichtennadeln des Dioxin-Messnetzes, der DBS und München von 2004 bis 2013. In schwarz sind die Mittelwerte über alle ländlichen Standorte dargestellt.³

³ Durchgezogene Linien verbinden aufeinanderfolgende Messungen,.

3.3.4 Zeitreihen der Indikator-PCB

Seit Herbst 1999 werden Indikator-PCB von einigen Standorten des heutigen Dioxin-Messnetzes bestimmt. Seit 2010 gibt es von allen Standorten des aktuellen Dioxin-Messnetzes Messwerte der Indikator-PCB. Zusätzlich liegen von einigen DBS Daten für den Zeitraum 1999 bis 2006 und für den Fichtenstandort München von 2004, 2005 und 2006 vor (Tab. 6; Abb. 35). Im Jahr 2003 wurde nur ein Standort beprobt (Fladungen), der zudem höher mit PCDD/F und PCB belastet ist. Für 2003 kann daher kein Mittelwert angegeben werden.

Die durchschnittlichen Indikator-PCB-Gehalte in den Fichtennadeln (ohne München) lagen in den Messserien 1999/H bei $0,91 \mu\text{g/kg TS}$, 2004/F bei $0,72 \mu\text{g/kg TS}$ und im Frühjahr 2013/F nur noch bei $0,35 \mu\text{g/kg TS}$ (Abb. 34). Somit war der Indikator-PCB-Gehalt 2013 um 62 % geringer als 1999 und um 51 % geringer als 2004. Die Abnahme seit 1999 ist geringer als von 2000 bis 2014 in Graskulturen (86 %, Kapitel 3.1.4) und in Grünkohlkulturen (70 %, Kapitel 3.2.4) der DBS. Ebenso wie bei Grünkohl- und Graskulturen, gibt es auch bei Fichtennadeln seit etwa 2007 keine weitere Verringerung. Wie bei Grünkohl- und Graskulturen war der Rückgang der Indikator-PCB bei Fichtennadeln deutlich stärker als der Rückgang des PCB-TEQ.

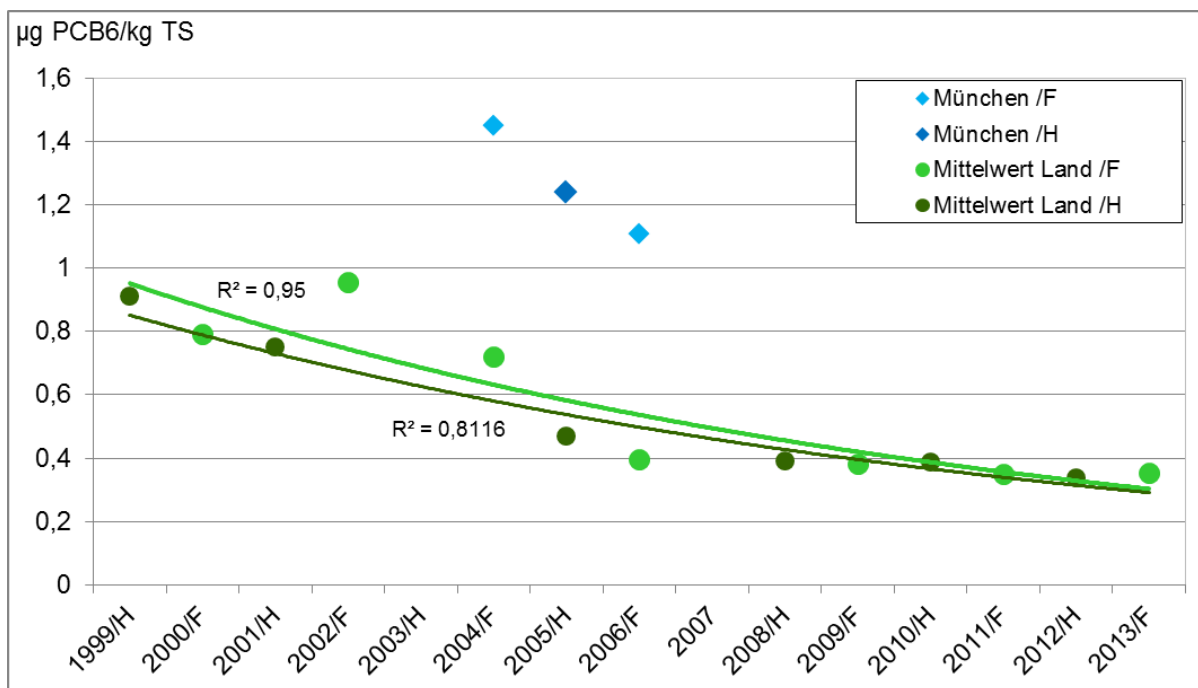


Abb. 34: Vergleich der durchschnittlichen Indikator-PCB-Konzentrationen in Fichten an ländlichen Standorten im Herbst bzw. Frühjahr mit den Indikator-PCB-Konzentrationen in Fichten in München

Die Indikator-PCB-Gehalte in den drei Messungen in München liegen wie beim PCB-TEQ 2- bis 3-fach höher als an anderen Fichtenstandorten (Abb. 34).

Beim Vergleich der Indikator-PCB-Gehalte zwischen Herbst- und Frühjahrmessungen zeigt sich kein analoger Trend zu den PCDD/F-TEQ-Gehalten (mit deren starker Zunahme vom Herbst zum Frühjahr), sondern ein ähnliches Bild wie bei den PCB-TEQ-Gehalten. Die Mittelwerte von Herbst und Frühjahr sind fast identisch (Abb. 34). Auch bei der Betrachtung von einzelnen Standorten erkennt man keinen systematischen Anstieg zwischen Herbst- und Frühjahrswerten (Abb. 35).

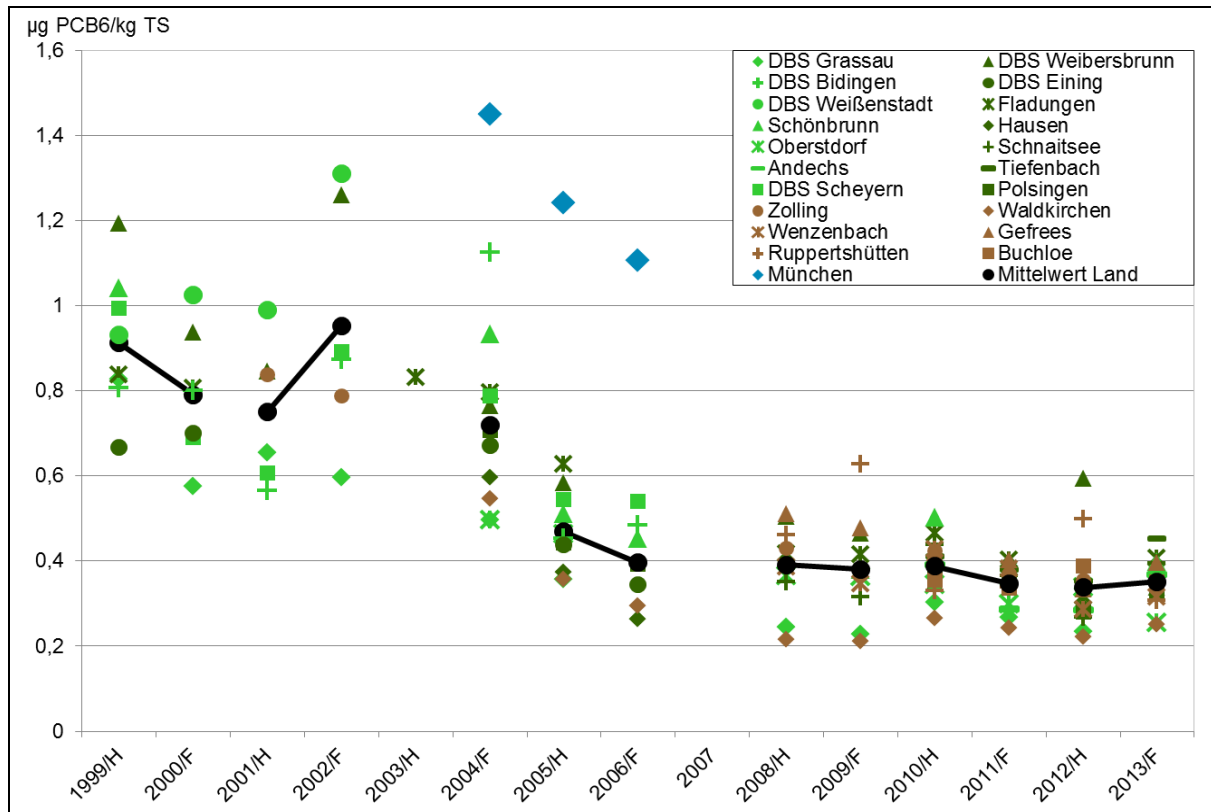


Abb. 35: Indikator-PCB-Gehalte in Fichtennadeln an Standorten des Dioxin-Messnetzes, den DBS und in München. In schwarz sind die Mittelwerte über alle ländlichen Standorte dargestellt.⁴

3.4 Vergleich der PCDD/F- und PCB-Gehalte in den verschiedenen Bioindikatoren

In diesem Kapitel werden die Gehalte des PCDD/F-TEQ, des PCB-TEQ und der Indikator-PCB in den drei verschiedenen Bioindikatoren anhand der Mittelwerte der ländlichen DBS (für Graskultur und Grünkohl) und der Mittelwerte des Dioxin-Fichten-Messnetzes miteinander verglichen, Gemeinsamkeiten und Unterschiede bei Graskulturen, Grünkohl und Fichtennadeln herausgearbeitet.

Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Bioindikatoren nicht zur selben Zeit exponiert sind und die Expositionsdauer unterschiedlich ist. Für den Vergleich werden von den Graskulturen daher nur die Septembermessungen verwendet, da die Grünkohlexposition hier im Oktober/November direkt zeitlich anschließt.

Vergleich der PCDD/F-TEQ-Gehalte

Die PCDD/F-TEQ-Gehalte der Bioindikatoren liegen in vergleichbarer Höhe und nehmen, wie in Kapitel 3.1 bis 3.3 beschrieben, im Beobachtungszeitraum ab (Abb. 36). Dabei zeigen alle Bioindikatoren einen Anstieg der PCDD/F-TEQ-Gehalte in den Jahren 2003/2004. Dieser Anstieg könnte in Zusammenhang mit der Einführung der Altholzverordnung stehen, die am 1. März 2003 in Kraft trat. Für die gesetzeskonforme Entsorgung von Altholz der Altholzkategorie A IV (z. B. Hölzer aus dem Außenbereich oder Holzfenster) fielen zum ersten Mal Kosten an (Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft 2010). Das könnte dazu geführt haben, dass auch Altholz, das mit PCP behandelt

⁴ Durchgezogene Linien verbinden aufeinanderfolgende Messungen.

worden war, vermehrt privat verbrannt wurde, um Entsorgungskosten zu vermeiden. Dies wird in Kapitel 4.1 diskutiert.

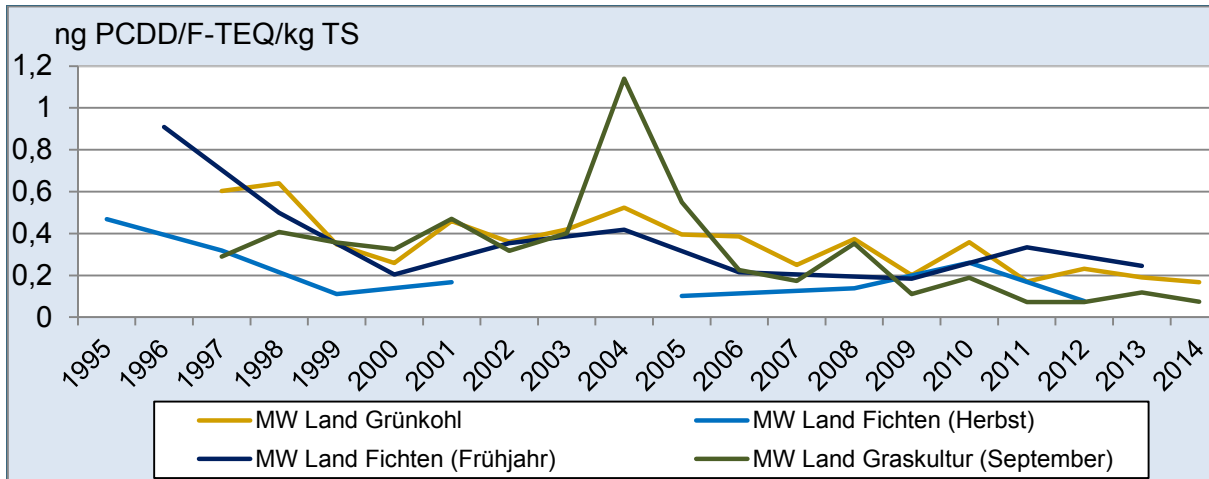


Abb. 36: Vergleich der Zeitreihen der PCDD/F-TEQ-Gehalte in Graskulturen (Septembermessung), Grünkohlkulturen und Fichtennadeln

Es überrascht, dass die Gehalte der PCDD/F in den drei Bioindikatoren so ähnlich sind; denn die Expositionsdauer ist sehr unterschiedlich und beträgt bei Graskulturen nur einen Monat, bei Grünkohlkulturen zwei Monate und bei Fichtennadeln ein halbes bzw. ein ganzes Jahr. Zudem ist die PCDD/F-Immission während der Heizperiode im Winterhalbjahr deutlich höher als in den Sommermonaten. Sie ist bereits im Oktober/November, während der Exposition der Grünkohlkulturen, zwei- bis viermal höher als im September, der Expositionszeit der Graskulturen der Messserie 5 (siehe Kapitel 4.1, Abb. 51; LfU 2006).

Dagegen sind die PCDD/F-TEQ-Gehalte im Grünkohl im Schnitt nur ca. 50 % höher als in den Graskulturen, was bedeutet, dass sie nur zum Teil die mehrfach höhere Immission im Oktober und November reflektieren. Hier scheint der Grünkohl insgesamt weniger gut zu adsorbieren als die Graskulturen. Dies könnte daran liegen, dass die adsorbierende Gesamtoberfläche im Verhältnis zum (Trocken-) Gewicht beim dünnblättrigen Gras größer ist als beim etwas dickblättrigeren Grünkohl.

Fichtennadeln, die Mitte bis Ende Oktober bzw. Ende März beprobt werden, sind mit 6 Monaten bzw. 12 Monaten deutlich länger exponiert als die beiden anderen Bioindikatoren. Sie zeigen jedoch ähnlich hohe PCDD/F-TEQ-Gehalte wie Graskulturen und Grünkohl (Abb. 36). Dabei haben die im Frühjahr beprobten 12 Monate alten Fichtennadeln zwar etwas höhere PCDD/F-TEQ-Gehalte (siehe auch Kapitel 3.3.1, Abb. 27 und Abb. 28). Doch auch diese können nur teilweise die bedeutend höheren PCDD/F-Immissionen in den Wintermonaten reflektieren (siehe Kapitel 4.1 Abb. 51; LfU 2006). Hier entspricht die Akkumulation der PCDD/F auf den Fichtennadeln wahrscheinlich nicht der realen Immissionssituation. Der Grund hierfür ist der photolytische Abbau der an Pflanzenoberflächen adsorbierten PCDD/F über die Zeit. Bei Sonnenbestrahlung hat der Abbau von PCDD/F (und PCB) auf den Pflanzenoberflächen einen wesentlichen Einfluss auf die PCDD/F- (und PCB-) Akkumulation (McCrary und Maggard, 1993; Schuler et al. 1998, Niu et al. 2003). PCDD/F, die sich in der Wachsschicht von Pflanzen befinden, werden durch UV-Licht besonders schnell zersetzt. Niu et al. (2003) setzten Fichten in einer Expositions-kammer PCDD/F-haltigen Verbrennungsgasen aus und ließen sie anschließend von der Sonne bescheinen. Durch photoinduzierte Dechlorierung nahmen die PCDD/F-Gehalte und der PCDD/F-TEQ in den Nadeln ab. Die Halbwertszeit betrug, abhängig vom Kongener, zwischen 40 und 105 Stunden. Durch die Dechlorierung von höher chlorierten PCDD/F nahm die Zahl der niederchlorierten PCDD/F vorübergehend zu.

Bei der Untersuchung von Schuler et al. (1998) in der Schweiz zum Abbau von PCDD/F im Wachs des Kirschlorbeer reichte die Sonnenstrahlung von fünf aufeinanderfolgenden sonnigen Tagen im Oktober (Sonnenscheindauer insgesamt 15,5 Stunden) aus, die PCDD/F-Gehalte im Wachs deutlich (zwischen 41 % (für TCDD) und mehr als 90 % (für 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF)) zu reduzieren.

Vergleich der Indikator-PCB- und der PCB-TEQ-Gehalte

Bei den Indikator-PCB werden, ähnlich wie bei den PCDD/F, in Grünkohlkulturen im Schnitt auch etwas höhere Gehalte gefunden (59 % höher) als in den Graskulturen von September (Abb. 37). Da die PCB-Immission im September etwa um den Faktor 2 (Abb. 57) höher ist als im Oktober/November überraschen die höheren PCB-Gehalte im Grünkohl etwas. Hier könnte der stärkere photolytische Abbau von PCB bei stärkerer Sonneneinstrahlung der relevante Faktor sein (siehe unten und Kapitel 4.2). Zudem steht das Graskulturbüschel aufrecht, sodass die Sonnenstrahlung auf mehr Blattoberflächen trifft, während beim Grünkohl auf der Blattunterseite praktisch keine Sonnenstrahlung ankommt und die adsorbierten PCB damit geringerem UV-Abbau ausgesetzt sind.

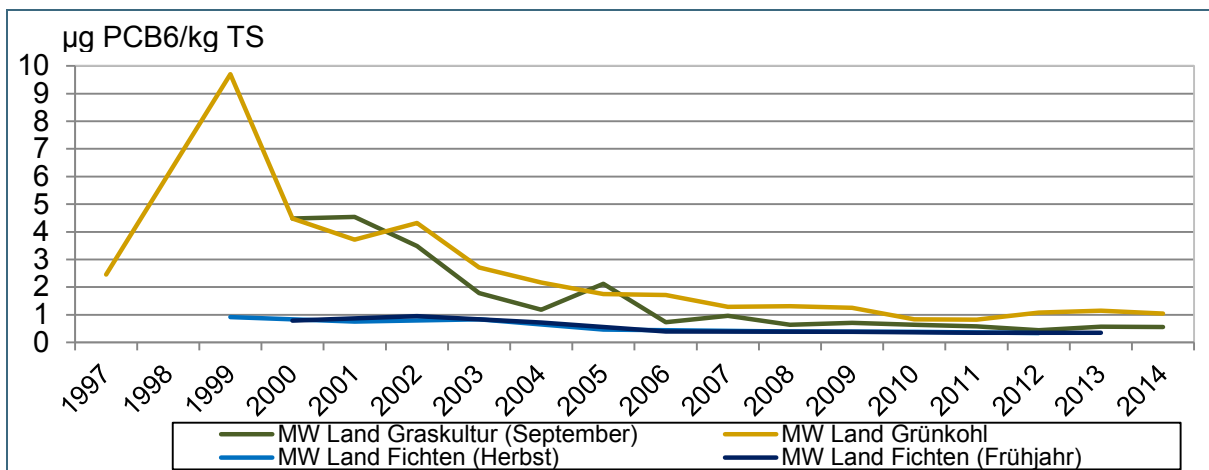


Abb. 37: Vergleich der Zeitreihen der Indikator-PCB-Gehalte in Graskulturen (Septembermessung), Grünkohlkulturen und Fichtennadeln

In Fichtennadeln sind die Gehalte der Indikator-PCB geringer als in Graskulturen und Grünkohl (Abb. 37). Jedoch sind die PCB-TEQ-Gehalte in den Fichtennadeln höher als in Graskulturen und Grünkohl (Abb. 38). Dies kann plausibel nur mit einem photolytischen Abbau von PCB erklärt werden.

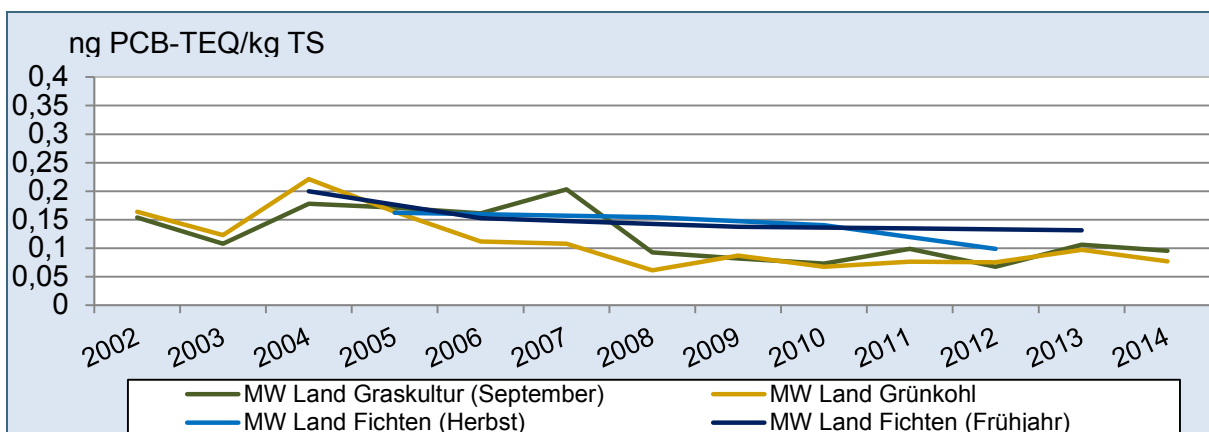


Abb. 38: Vergleich der Zeitreihen der PCB-TEQ-Gehalte in Graskulturen (Septembermessung) Grünkohlkulturen und Fichtennadeln

Beim photolytischen Abbau der höherchlorierten PCB wird durch Dechlorierung zum Teil PCB-126 gebildet. Dabei nimmt die Konzentration der Indikator-PCB ab und die des PCB-126 nimmt zu. Durch den hohen TEF-Faktor des PCB-126 nimmt trotz des Gesamtabbaus der PCB der PCB-TEQ zu.

Vergleich der Verhältnisse PCB-126-TEQ zu Indikator-PCB

Das Verhältnis des PCB-126 zu den Indikator-PCB (Abb. 39) ist hier ein Indikator für das Maß der photolytischen Dechlorierung von PCB auf den Bioindikatoren. Das Verhältnis ist bei den Fichtennadeln mit rund 350 µg PCB-126-TEQ/g Indikator-PCB besonders hoch. Der photolytische Abbau von PCB ist von der jeweiligen Verweilzeit auf den Bioindikatoren und der Intensität und Dauer der Sonneneinstrahlung, insbesondere des Anteils der UV-Strahlung, abhängig (siehe Kapitel 4.2). Mit der photolytischen Dechlorierung lässt sich auch erklären, warum die PCB-TEQ-Gehalte in den Graskulturen von September etwas höher sind als in den Grünkohlkulturen von Oktober/November (Abb. 38), obwohl die Indikator-PCB-Gehalte in den Graskulturen niedriger sind als im Grünkohl (Abb. 37). Auch hier ist für Graskulturen das Verhältnis des PCB-126 zum Indikator-PCB im Vergleich zu Grünkohlkulturen erhöht (Abb. 39).

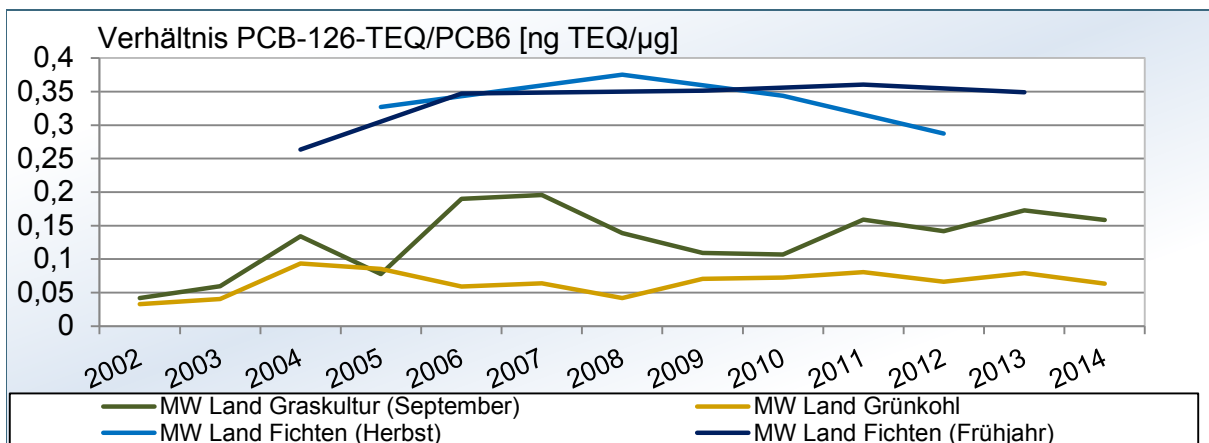


Abb. 39: Verhältnis PCB-126-TEQ zu Indikator-PCB im zeitlichen Verlauf; Vergleich von Graskulturen (Septembermessung), Grünkohlkulturen und Fichtennadeln

Der etwas höhere photolytische Abbau von PCB auf Graskulturen im September im Vergleich zum Grünkohl im Oktober/November wird durch die aufrecht stehenden Grashalme noch begünstigt. Dadurch treffen auf allen Oberflächen des Grases Sonnenstrahlen auf, während Teile der Grünkohlblätter sich bei tiefer stehender Sonne gegenseitig beschatten und adsorbierte PCB geringerer UV-Strahlung ausgesetzt sind⁵.

3.5 Ableitung von Hintergrundgehalten

Bei der Ableitung von Hintergrundgehalten werden Standorte mit besonderer Belastungssituation ausgeschlossen. Die Gras- und Grünkohlkulturen sind an der DBS München höher mit PCDD/F und deutlich höher mit PCB belastet als an den ländlichen DBS. Auch am Fichtenstandort München ist der PCB-Gehalt in Fichtennadeln deutlich höher als an anderen Fichtenstandorten (Kapitel 3.1 bis 3.3). München muss deshalb als Ort mit einer besonderen Belastungssituation angesehen werden. Aus diesem Grund werden die Messwerte der DBS München und des Fichtenstandorts München für die Abschätzung von Hintergrundgehalten nicht verwendet.

⁵ Der photolytische Abbau von PCB auf Bioindikatoren ist sehr wahrscheinlich auch die Erklärung dafür, warum die höhere PCB-Immission in den warmen Monaten nicht zu höheren PCB_g-gehalten in Graskulturen der entsprechenden Expositionszeit führt. Denn in diesen Monaten ist gleichzeitig die Sonneneinstrahlung länger und intensiver und der photolytische Abbau von PCB kann die höhere PCB-Immission ganz oder teilweise kompensieren.

Für die Bestimmung von Hintergrundgehalten können sehr unterschiedliche Berechnungsverfahren gewählt werden. In diesem Abschnitt werden mittlere Hintergrundgehalten bestimmt. Es wird sowohl der Durchschnitt (arithmetischer Mittelwert oder kurz Mittelwert) der Werte angegeben wie auch der Median. Der Median gibt den „typischen“ Gehalt an: Werden die Messwerte der Größe nach geordnet, so liegt der Median in der „Mitte“. D. h. die eine Hälfte der Messwerte ist größer als der Median (oder gleich), die andere Hälfte ist kleiner (oder gleich).

In den Jahren bis 2005 gab es zum Teil noch starke Schwankungen bei Messwerten, z. B. beim PCDD/F-TEQ in Graskulturen. Für die Ableitung von Hintergrundgehalten für Gras- und Grünkohlkulturen werden deshalb die Daten ab 2006 herangezogen. Die Messdaten für Gras- und Grünkohlkulturen reichen bis zum Jahr 2014. So wird eine Spanne von neun Jahren für die Bestimmung von Hintergrundgehalten berücksichtigt. Für Fichtennadeln liegen nur bis 2013 Messwerte vor. Da bei Fichtennadeln die Messwerte im Jahr 2005 im Bereich der Messwerte der Folgejahre liegen, wird für die Fichten die Hintergrundbelastung aus dem Mittelwert der Jahre 2005 bis 2013 gebildet. So kann für die Bestimmung der Hintergrundbelastung bei Fichtennadeln ebenfalls ein 9-Jahreszeitraum berücksichtigt werden.

3.5.1 Hintergrundgehalte PCDD/F-TEQ

Tab. 7: PCDD/F-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Graskulturen – Angaben in ng TEQ/kg TS

Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Mittelwert 2006-2014
Mai–Juli	0,23	0,06	0,07	0,06	0,08	0,04	0,04	0,06	0,05	0,08
August	0,12	0,10	0,06	0,05	0,13	0,06	0,04	0,04	0,05	0,07
September	0,23	0,17	0,35	0,11	0,19	0,07	0,07	0,12	0,07	0,15

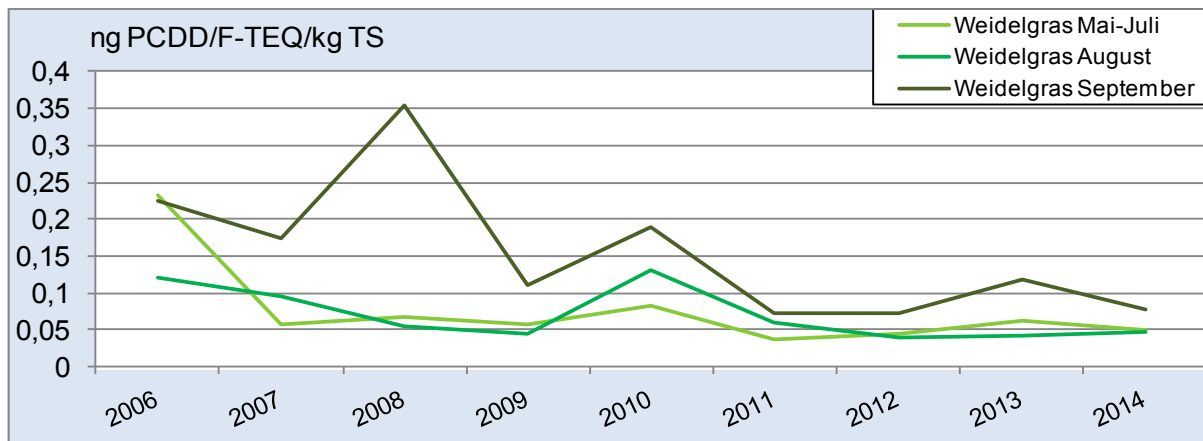


Abb. 40: Mittlere PCDD/F-TEQ-Gehalte in Graskulturen der Messperioden Mai–Juli, August und September im Zeitraum 2006–2014

Tab. 8: PCDD/F-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Grünkohlkulturen – Angaben in ng TEQ/kg TS

Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Mittelwert 2006-2014
Oktober/November	0,39	0,25	0,37	0,20	0,36	0,17	0,23	0,19	0,17	0,26

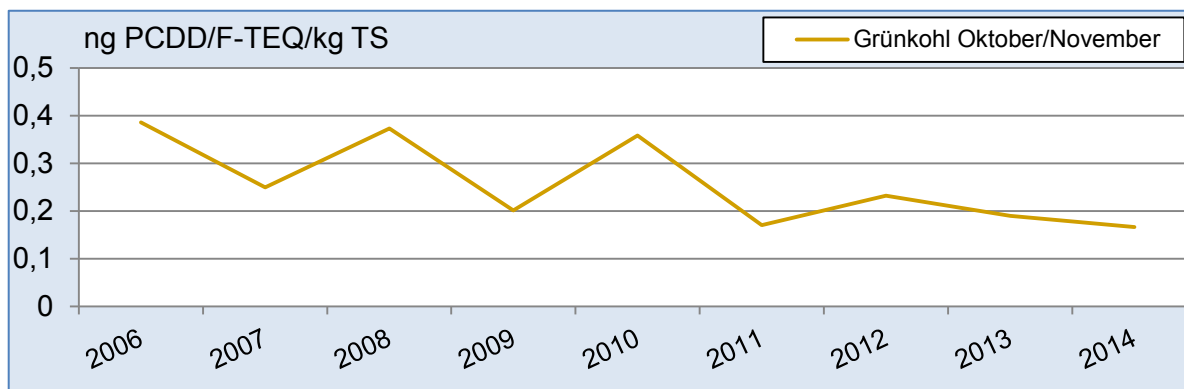


Abb. 41: Mittlere PCDD/F-TEQ-Gehalte in Grünkohlkulturen im Zeitraum 2006–2014

Tab. 9: PCDD/F-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Fichtennadeln – Angaben in ng TEQ/kg TS

Beprobungszeitraum	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Mittelwert 2005-2013
Herbst	0,11	n.b.	n.b.	0,14	n.b.	0,26	n.b.	0,08	n.b.	0,15
Frühjahr	n.b.	0,21	n.b.	n.b.	0,18	n.b.	0,33	n.b.	0,24	0,24

n.b. nicht bestimmt

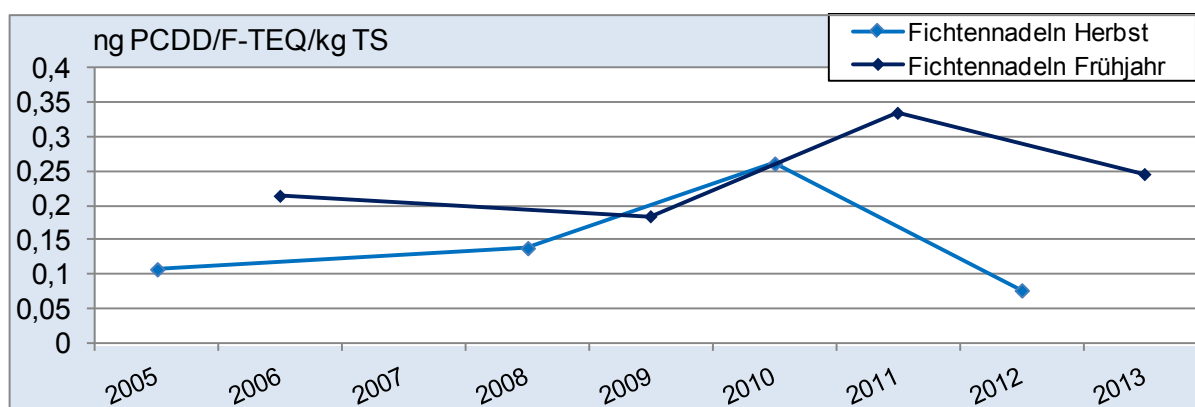


Abb. 42: Mittlere PCDD/F-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln bei Herbst- und Frühjahrmessungen im Zeitraum 2005–2013

Tab. 10: PCDD/F-TEQ-Hintergrundgehalte (Mediane) in Gras- und Grünkohlkulturen und in Fichtennadeln

PCDD/F-TEQ-Hintergrundgehalte (Mediane) in Graskulturen [ng TEQ/kg TS]										
Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Median 2006-2014
Mai-Juli	0,23	0,05	0,07	0,05	0,09	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05
August	0,13	0,09	0,05	0,04	0,11	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
September	0,20	0,17	0,42	0,11	0,19	0,06	0,05	0,11	0,06	0,11
PCDD/F-TEQ-Hintergrundgehalte (Mediane) in Grünkohlkulturen [ng TEQ/kg TS]										
Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Median 2006-2014
Oktober/November	0,39	0,23	0,38	0,21	0,37	0,19	0,22	0,17	0,17	0,22
PCDD/F-TEQ-Hintergrundgehalte (Mediane) in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) [ng TEQ/kg TS]										
Beprobungszeitraum	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Median 2005-2013
Herbst	0,10	n.b.	n.b.	0,13	n.b.	0,19	n.b.	0,08	n.b.	0,12
Frühjahr	n.b.	0,17	n.b.	n.b.	0,15	n.b.	0,26	n.b.	0,23	0,20

n.b. nicht bestimmt

3.5.2 Hintergrundgehalte PCB-TEQ

Tab. 11: PCB-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Graskulturen – Angaben in ng TEQ/kg TS

Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Mittelwert 2006-2014
Mai-Juli	0,17	0,22	0,11	0,10	0,09	0,10	0,10	0,12	0,09	0,12
August	0,14	0,15	0,10	0,10	0,10	0,15	0,11	0,10	0,10	0,12
September	0,16	0,20	0,09	0,08	0,07	0,10	0,07	0,11	0,10	0,11

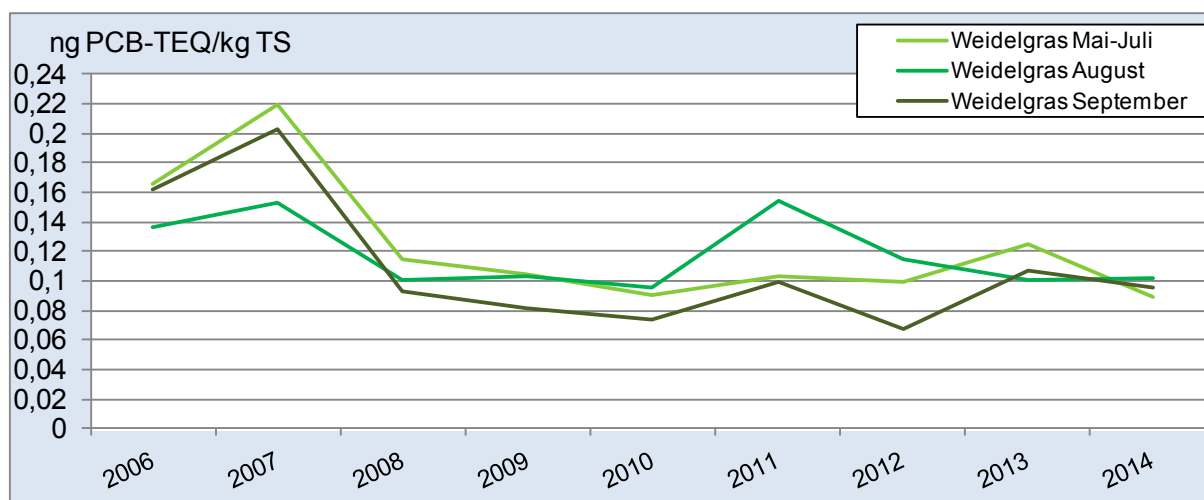


Abb. 43: Mittlere PCB-TEQ-Gehalte in Graskulturen der Messperioden Mai-Juli (1-3), August (4) und September (5) im Zeitraum 2006-2014

Tab. 12: PCB-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Grünkohlkulturen – Angaben in ng TEQ/kg TS

Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Mittelwert 2006-2014
Oktober/November	0,11	0,11	0,06	0,09	0,07	0,08	0,08	0,10	0,08	0,08

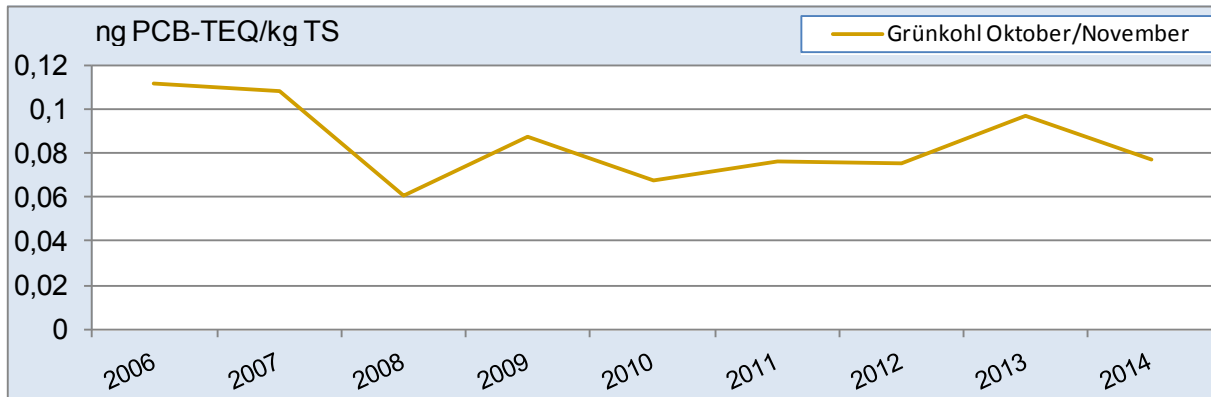


Abb. 44: Mittlere PCB-TEQ-Gehalte in Grünkohlkulturen der Messperiode Oktober/November im Zeitraum 2006–2014

Tab. 13: PCB-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Fichtennadeln – Angaben in ng TEQ/kg TS

Beprobungszeitraum	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Mittelwert 2005-2013
Herbst	0,17	n.b.	n.b.	0,15	n.b.	0,14	n.b.	0,10	n.b.	0,14
Frühjahr	n.b.	0,15	n.b.	n.b.	0,14	n.b.	0,13	n.b.	0,13	0,14

n.b. nicht bestimmt

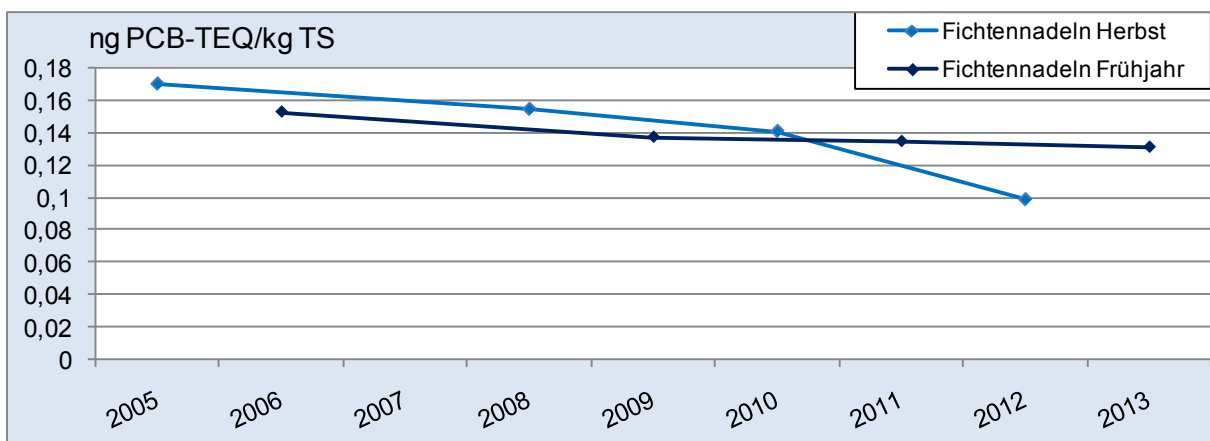


Abb. 45: Mittlere PCB-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln bei Herbst- und Frühjahrmessungen im Zeitraum 2005–2013

Tab. 14: PCB-TEQ-Hintergrundgehalte (Mediane) in Gras- und Grünkohlkulturen und in Fichtennadeln

PCB-TEQ-Hintergrundgehalte (Mediane) in Graskulturen [ng TEQ/kg TS]										
Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Median 2006-2014
Mai–Juli	0,12	0,22	0,11	0,06	0,09	0,08	0,10	0,12	0,08	0,10
August	0,13	0,16	0,09	0,11	0,10	0,15	0,12	0,08	0,08	0,11
September	0,13	0,19	0,09	0,08	0,07	0,09	0,07	0,09	0,09	0,09

PCB-TEQ-Hintergrundgehalte (Mediane) in Grünkohlkulturen [ng TEQ/kg TS]										
Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Median 2006-2014
Oktober/November	0,09	0,12	0,06	0,09	0,07	0,07	0,08	0,09	0,09	0,09

PCB-TEQ-Hintergrundgehalte (Mediane) Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) [ng TEQ/kg TS]										
Beprobungszeitraum	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Median 2005-2013
Herbst	0,16	n.b.	n.b.	0,16	n.b.	0,14	n.b.	0,10	n.b.	0,15
Frühjahr	n.b.	0,17	n.b.	n.b.	0,13	n.b.	0,14	n.b.	0,13	0,13

n.b. nicht bestimmt

3.5.3 Hintergrundgehalte der Summe der Indikator-PCB

Tab. 15: Indikator-PCB-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Graskulturen – Angaben in µg Indikator-PCB/kg TS

Hintergrundgehalte der Summe der Indikator-PCB (Mittelwerte) in Graskulturen										
Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Mittelwert 2006-2014
Mai–Juli	1,02	0,81	0,68	0,56	0,54	0,53	0,55	0,63	0,48	0,64
August	0,83	0,63	0,53	0,64	0,58	0,66	0,59	0,47	0,51	0,60
September	0,73	0,96	0,63	0,71	0,64	0,58	0,45	0,56	0,56	0,65

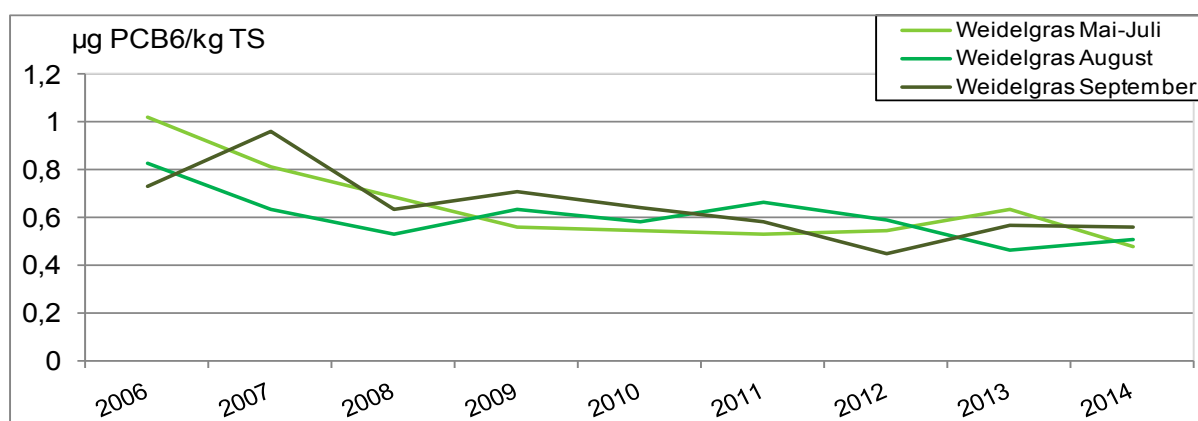


Abb. 46: Mittlere Indikator-PCB-Gehalte in Graskulturen der Messperioden Mai–Juli (1-3), August (4) und September (5) im Zeitraum 2006–2014

Tab. 16: Indikator-PCB-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Grünkohlkulturen – Angaben in µg Indikator-PCB/kg TS

Hintergrundgehalte der Summe der Indikator-PCB (Mittelwerte) in Grünkohlkulturen										
Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Mittelwert 2006-2014
Oktober/November	1,72	1,45	1,31	1,24	0,84	0,91	1,08	1,15	1,04	1,19

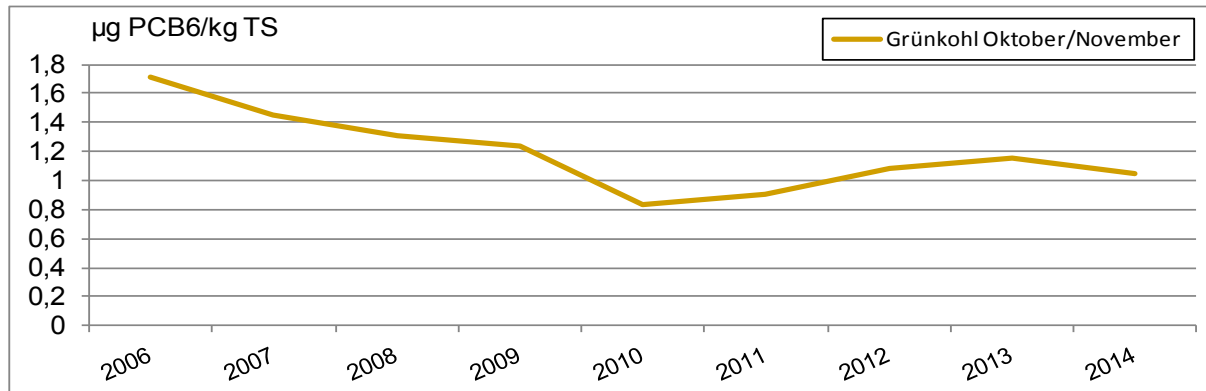


Abb. 47: Mittlere Indikator-PCB-Gehalte in Grünkohlkulturen der Messperiode Oktober/November im Zeitraum 2006–2014

Tab. 17: Indikator-PCB-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Fichtennadeln – Angaben in µg Indikator-PCB/kg TS

Beprobungszeitraum	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Mittelwert 2005-2013
Herbst	0,47	n.b.	n.b.	0,39	n.b.	0,39	n.b.	0,34	n.b.	0,40
Frühjahr	n.b.	0,39	n.b.	n.b.	0,38	n.b.	0,35	n.b.	0,35	0,37

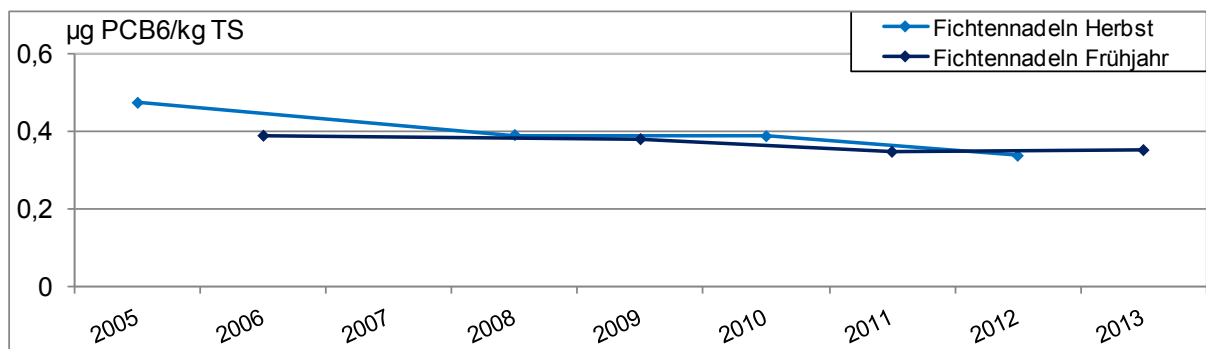


Abb. 48: Mittlere Indikator-PCB-Gehalte in Fichtennadeln bei Herbst- und Frühjahrmessungen im Zeitraum 2005–2013

n.b. nicht bestimmt

Tab. 18: Indikator-PCB-Hintergrundgehalte (Mediane) in Gras- und Grünkohlkulturen und in Fichtennadeln

Hintergrundgehalte der Summe der Indikator-PCB (Mediane) in Graskulturen [µg Indikator-PCB/kg TS]										
Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Median 2006-2014
Mai–Juli	1,01	0,83	0,72	0,53	0,47	0,52	0,57	0,61	0,44	0,57
August	0,79	0,65	0,60	0,64	0,51	0,70	0,58	0,48	0,56	0,60
September	0,66	0,93	0,69	0,71	0,58	0,61	0,43	0,67	0,56	0,66

Hintergrundgehalte der Summe der Indikator-PCB (Mediane) in Grünkohlkulturen [µg Indikator-PCB/kg TS]										
Beprobungszeitraum	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Median 2006-2014
Oktober/November	1,75	1,41	1,16	1,22	0,80	0,87	1,08	1,00	1,00	1,08

Hintergrundgehalte der Summe der Indikator-PCB (Mediane) in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) [µg Indikator-PCB/kg TS]										
Beprobungszeitraum	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Median 2005-2013
Herbst	0,46	n.b.	n.b.	0,40	n.b.	0,40	n.b.	0,33	n.b.	0,40
Frühjahr	n.b.	0,39	n.b.	n.b.	0,37	n.b.	0,37	n.b.	0,35	0,37

n.b. nicht bestimmt

4 Quellen der Belastung durch PCDD/F und PCB

4.1 PCDD/F

4.1.1 PCDD/F-Emission in die Umwelt

Wie in Kapitel 3.1 und 3.2 beschrieben, sind die PCDD/F-TEQ-Gehalte zwischen 1997/1998 und 2011 in Graskulturen um 79 % und in Grünkohlkulturen um 72% zurückgegangen. Damit ist die Abnahme der PCDD/F in diesen Bioindikatoren vergleichbar bzw. etwas höher als der Rückgang der für Deutschland berechneten PCDD/F-Gesamtemission, die von 1997 bis 2011 um 66 % von 200 g TEQ auf 68 g TEQ abgenommen hat (BMU 2013; Abb. 49). Für die Emission und für die Abnahme der Emission im deutschen Dioxininventar waren in den 1990er-Jahren primär die Metallindustrien und Müllverbrennungsanlagen verantwortlich.

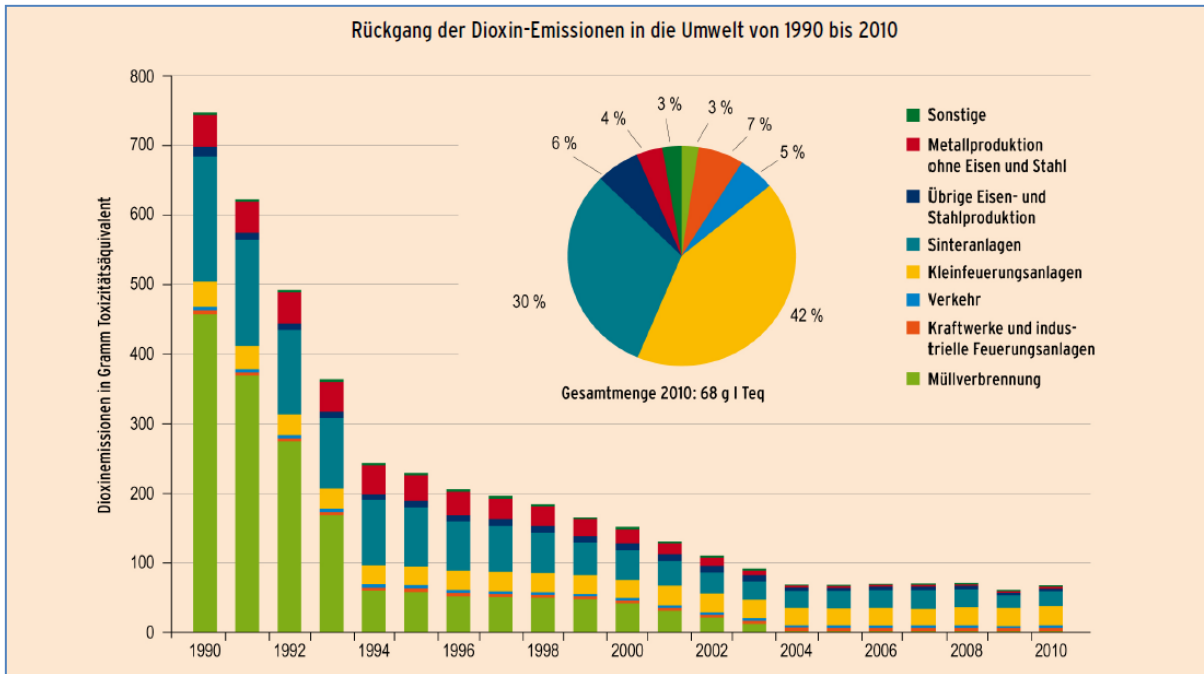


Abb. 49: Emissionsinventar der PCDD/F Luftemission für Deutschland

BMU 2013

Die Emission der Kleinf Feuerungsanlagen wird von 1990 bis 2010 konstant mit 29 g TEQ Jahresemission inventarisiert (Abb. 49). Sie kann der gemessenen Deposition gegenübergestellt werden. Im Hintergrund der ländlichen DBS, wo die Emissionen von Kleinf Feuerungsanlagen die hauptsächliche PCDD/F-Quelle ausmachen, lag der Median der PCDD/F-Deposition im Jahr 2002 (Mai-Dezember) bei 1,8 pg WHO-TEQ/(m²*Tag) und im Jahr 2003 bei 3,5 pg WHO-TEQ/(m²*Tag). Das entspricht, umgerechnet auf die Fläche Deutschlands, einer Deposition von 235 g PCDD/F-TEQ/Jahr für 2002 und einer Deposition von 457 g PCDD/F-TEQ/Jahr für 2003 (Kapitel 4.1.3). Diese Gesamtdeposition für 2002 bzw. 2003 ist 8- bis 16-mal höher als die im Dioxininventar angegebene Emission der Kleinf Feuerungsanlagen (29 g TEQ/Jahr). Der Emissionsfaktor von Kleinf Feuerungsanlagen müsste also deutlich höher angesetzt werden und es wäre zu berücksichtigen, dass sich der Emissionsfaktor über die Zeit ändert.

Das Umweltbundesamt betont, dass die Daten zu Emissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen mit hohen Unsicherheiten behaftet sind, da hier im Gegensatz zu industriellen Anlagen keine regelmäßigen Messungen vorgenommen werden und die Ermittlung von repräsentativen Werten schwierig ist (UBA 2014). Im deutschen Dioxininventar wird bei der Verbrennung von Holz in Kleinf Feuerungsanlagen nur der niedrigere Emissionsfaktor für naturbelassenes Holz angesetzt (Karl et al. 2010). Jedoch führt die Verbrennung von Altholz, das mit Pentachlorphenol (PCP) behandelt wurde, zu einer etwa 1000-fach höheren PCDD/F-Emission als die Verbrennung von naturbelassenem/unbehandeltem Holz (Launhardt et al. 1998; Abb. 50). Die Menge an mitverbranntem PCP-behandeltem Holz hat damit einen entscheidenden Einfluss auf die Emissionsfaktoren von Holzverbrennung im Allgemeinen und Kleinf Feuerungsanlagen im Besonderen⁶. In Kapitel 4.1.5 wird auf die Besonderheiten von PCP-haltigem Altholz als PCDD/F-Quelle eingegangen.

⁶ Kleinf Feuerungsanlagen mit dem Brennstoff Holz (vor allem Stückgut) haben meist keine stabile Verbrennung und die Temperaturen sind weit unterhalb optimaler Temperatur zur PCDD/F Zerstörung (850 °C) (Hagenmaier et al. 1991). Die Verbrennungstemperaturen liegen meist unter 600 °C (Brodbeck et al. 2013) und begünstigen eine Bildung von PCDD/F, vor allem wenn Dioxinvorläuferverbindungen präsent sind (Dickson et al. 1989; Weber und Hagenmaier 1999).

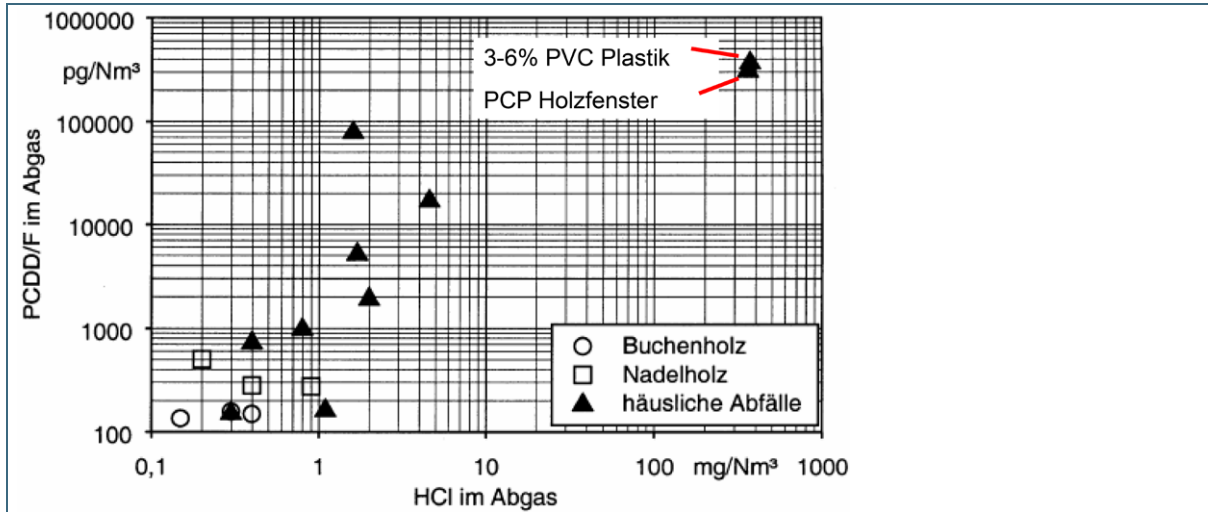


Abb. 50: PCDD/F-Emission im Abgas einer Kleinfeuerungsanlage bei der Verbrennung von naturbelassenem Holz und Mitverbrennung von häuslichen Abfällen (einschließlich PCP-Altholz) und resultierende HCl-Emission (Quelle: Launhardt et. al.1998)

4.1.2 PCDD/F-Immission

An drei als ländlich charakterisierten DBS (Augsburg, Grassau und Kulmbach) wurde von Sommer 2002 bis Januar 2004 mittels Aktivprobenahme die PCDD/F-Konzentration in der Außenluft (PCDD/F-Immission) untersucht (LfU 2006). Dabei wurde ein starker Anstieg der PCDD/F-TEQ-Immission von den Sommermonaten 2002 (April bis September) zu den Wintermonaten (Oktober bis März) beobachtet (für Kulmbach Abb. 51). Die Gehalte in der Luft erhöhen sich von $0,004 \text{ pg TEQ/m}^3$ (Durchschnitt Mai bis August) auf $0,012 \text{ pg TEQ/m}^3$ (September) um einen Faktor 3 wie er auch in Graskulturen gefunden wird (Abb. 10). Der PCDD/F-TEQ-Gehalt in der Außenluft nimmt ab September, mit fallenden Temperaturen, weiter stark zu und liegt in den Wintermonaten November bis Mitte März zwischen $0,03\text{--}0,05 \text{ pg TEQ/m}^3$ (Abb. 51) und somit etwa bei einer 10-fach höheren Konzentration als in den Sommermonaten. Derselbe Jahrgang der PCDD/F-Immission mit hohen Werten im Herbst/Winter-Halbjahr wird auch in anderen Studien/Publikationen für Deutschland beschrieben (UBA 2014; Eurofins 2010).

Der Jahrgang der PCDD/F-Immission zeigt, dass die PCDD/F-Emission im ländlichen Raum fast ausschließlich während der Heizperiode stattfindet. Verantwortlich für diese Emissionen sind Kleinfeuerungsanlagen, die in Haushalten zu Heizzwecken betrieben werden. Zwar haben auch die PCDD/F-Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen (MVA) und Metallindustrien in Bayern abgenommen. Da der Einfluss solcher Punktquellen meist nur wenige Kilometer weit reicht, spielen diese ganzjährigen Quellen in den Immissionen der DBS im ländlichen Raum aber keine oder keine relevante Rolle, wie man am Jahrgang sieht. Die hohe Relevanz der Kleinfeuerungen für die PCDD/F-Emission/Immission an den bayerischen DBS erkennt man auch an der starken Zunahme (Faktor 3) der PCDD/F-TEQ-Gehalte in den Graskulturen im September (Beginn der Heizperiode) im Vergleich zu den Messserien Mai-Juli und August.

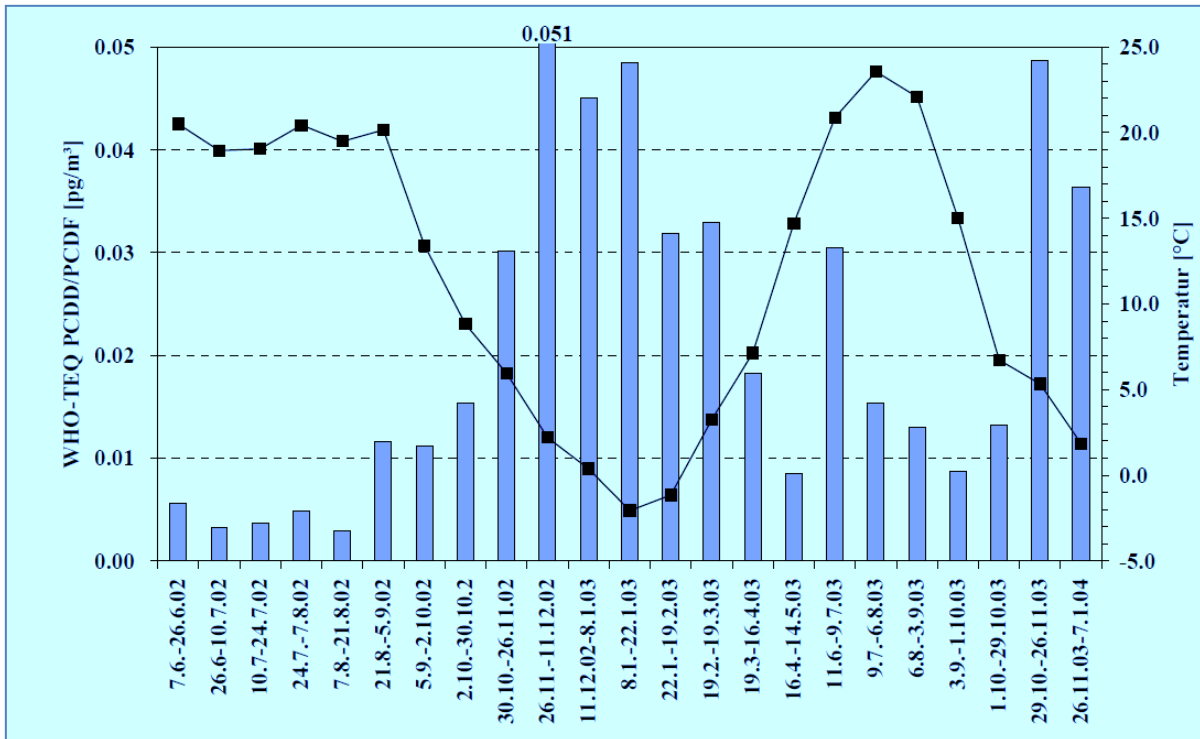


Abb. 51: WHO-TEQ der PCDD/PCDF [pg TEQ/m³] in Immissionsproben aus Kulmbach sowie die mittleren Temperaturen [°C] während der Immissionsstudie 2002/2003 (Quelle: LfU 2006)

4.1.3 PCDD/F-Deposition

An den DBS Augsburg, Kulmbach und Grassau wurde in den Jahren 2002/2003 neben der Immission (Gehalte in der Luft) auch die Deposition (Ablagerung von Luftschadstoffen auf der Erdoberfläche) von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB bestimmt (LfU 2006). Die PCDD/F-Depositionswerte lagen zwischen 1 und 10 pg TEQ/(m²*Tag).

Der Median der PCDD/F-Deposition lag an den ländlichen DBS im Jahr 2002 (Mai-Dezember) bei 1,8 pg WHO-TEQ/(m²*Tag) und im Jahr 2003 bei 3,5 pg WHO-TEQ/(m²*Tag). Dies entspricht, auf die Gesamtfläche Deutschlands hochgerechnet, mit 235 g PCDD/F-TEQ für das Jahr 2002 und 457 g PCDD/F-TEQ für 2003 einer zwei- bis fünfmal höheren Depositionsrate als die im Emissionsinventar angegebene Gesamtemission von 110 g TEQ/Jahr für 2002 und 90 g TEQ/Jahr für 2003 (Abb. 49; BMU 2013). Da die Deposition an diesen drei ländlich geprägten DBS nur die Hintergrunddeposition darstellt, muss davon ausgegangen werden, dass die Gesamtdeposition in Deutschland noch höher war. Dies bestätigen Messungen aus NRW, einem Bundesland mit Industriegebieten in denen Metallindustrien ansässig sind. In NRW wurde 2002 eine Deposition von 6 pg PCDD/F-TEQ/(m²*Tag) gemessen⁷ (Delschen 2012), was bei Hochrechnung auf die Fläche Deutschlands einer Deposition von 783 g TEQ/Jahr entspräche und damit etwa dem 7-Fachen der inventarisierten Gesamt-Dioxinmission von 2002 (Abb. 49). Die gemessenen Depositionswerte zeigen somit, dass die PCDD/F-Deposition in Deutschland im Jahr 2002/2003 mindestens 2- bis 5-mal höher war als die im Inventar abgeschätzte Emission. Auch in anderen Studien ist gezeigt worden, dass die PCDD/F-Deposition bzw. -Konzentration in der Atmosphäre bedeutend höher ist (3- bis 20-fach) als die Emissionsinventare angeben (Baker und Hites 2000; Brzuzny und Hites 1996, Lau et al. 1996; Eisenberg et al. 1996).

⁷ Die PCDD/F Depositionswerte lagen in NRW in den 1990er-Jahren bei 15 bis 35 pg TEQ/(m²*Tag) (Delschen 2012) und waren durch Minderungsmaßnahmen vor allem in der Metallindustrie stark reduziert worden (UBA 2014).

4.1.4 Zeitliche Trends der PCDD/F-Belastung

Wie in Kapitel 3.1 und 3.2 beschrieben, sind die PCDD/F-TEQ-Gehalte zwischen 1997/1998 und 2011 in Graskulturen um 79 % und in Grünkohlkulturen um 72 % zurückgegangen. Jedoch war der Rückgang nicht gleichmäßig. In den Jahren 2003/2004 kam es zu einem deutlichen Anstieg der PCDD/F-Gehalte in den Bioindikatoren. Dieser Anstieg zeigte sich auch bei Immissions- und Depositionsmessungen.

In der Zeitreihe der Graskulturen im September gibt es von 2002 bis 2004 einen Anstieg um das Dreifache, von 0,4 ng TEQ/kg TS auf 1,2 ng TEQ/kg TS (siehe Kapitel 3.1.1 Abb. 10). Derselbe Zeittrend wird auch für Grünkohl beobachtet mit steigenden durchschnittlichen Gehalten an den ländlichen DBS von 2002 bis 2004 (Mittelwert 0,52 ng TEQ/kg) und sehr hohen Gehalten in München für 2004 (0,89 ng TEQ/kg TS) und 2003 (0,67 ng TEQ/kg TS) (Abb. 18 und Abb. 19). Ab 2005 gehen die PCDD/F-Gehalte in Grünkohlkulturen (siehe Kapitel 3.2.1) und der Septemberserie in Graskulturen (siehe Kapitel 3.1.1) kontinuierlich zurück und bleiben niedrig.

Wie bei Gras- und Grünkohlkulturen steigen auch bei den Fichtennadeln die PCDD/F-TEQ-Gehalte im Frühjahr 2004 im Vergleich zu den Vorjahren (Frühjahr 2000 und 2002) an (Abb. 27 und Abb. 28). Somit zeigen alle beprobten Bioindikatoren erhöhte Gehalte für 2003 und 2004. Auch die an drei DBS bestimmte PCDD/F-Deposition war 2003 mit 3,5 pg TEQ/(m²*Tag) etwa doppelt so hoch wie 2002 mit 1,8 TEQ/(m²*Tag) (LfU 2006).

Die hohen PCDD/F-TEQ-Gehalte in Graskulturen im September 2004 und in Grünkohlkulturen im Oktober/November 2004 können nicht durch eine überdurchschnittlich starke Heizperiode in 2004 erklärt werden, da die Durchschnittstemperaturen im September, Oktober und November 2004 über der 30-Jahre-Durchschnittstemperatur für die entsprechenden Monate in Deutschland und Bayern lagen (Wetterkontor 2016). So lagen für München die mittleren Temperaturen in September, Oktober und November 2004 +0,9, +1,4 und +0,3 °C über den entsprechenden Münchner 30-Jahre-Durchschnittstemperaturen. Auch Augsburg lag 2004 mit +0,7, +1,2 und +0,1 °C über dem jeweiligen Augsburger Durchschnitt der letzten 30 Jahre (ähnlich weitere bayerische Städte). Bei höheren Außentemperaturen wird weniger geheizt. Die stark erhöhten PCDD/F-Gehalte in Grünkohl und in Graskulturen (Septemberserie) des Jahres 2004 können somit nicht durch eine erhöhte PCDD/F-Freisetzung aufgrund verstärkten Heizens im Vergleich zu anderen Jahren verursacht sein.

Die Erklärung für die hohen Werte könnte eine verstärkte Entsorgung von mit PCP (und anderem) belasteten Altholz im Jahre 2004 sein. Die Altholzverordnung (AltholzV 2002) trat 2003 in Kraft. 2004 wurden zum ersten Mal Preise/Kosten für die Entsorgung von Altholz angegeben, differenziert nach den verschiedenen durch die Altholzverordnung definierten Altholzkategorien (Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft 2010). 2004 verursachte die Entsorgung von Altholz der Kategorie IV erstmals Kosten für Händler und Privatpersonen (ca. 10 Euro/t)⁸, während anderes Altholz für ca. 30 Euro/t verkauft werden konnte (Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft 2010). Es ist anzunehmen, dass in dem ersten Jahr in dem klar wurde, dass für Altholz der Kategorie IV Entsorgungskosten entstehen, vermehrt ein gewisser Teil des Altholzes nicht regulär entsorgt, sondern offen und privat verbrannt wurde. Möglicherweise wurde in 2003/2004 Altholz der Kategorie IV auch oder verstärkt auf dem Brennholzmarkt verkauft bevor die Altholzverordnung mit entsprechendem Personal (Kontrolle) und entsprechender Technologie (Altholzverbrennungsanlagen) adäquat umgesetzt werden konnte. Eine zweite Verordnung, die für ein zusätzliches vermehrtes Aufkommen von PCP-behandeltem Holz in diesen Jahren verantwortlich sein kann, ist die erste Energieeinsparverordnung

⁸ Die Kosten für den Besitzer von Altholz (vor allem der Altholzkategorie IV) sind gestiegen (aktuelle Nettopreise für die Entsorgung etwa 90 Euro/t).

von 2002 und 2004 (EnEV 2004). Im Rahmen der Energieeinsparverordnung wurde der Austausch von Altfenstern durch energetisch bessere Modelle gefördert. Ein Teil der Altfenster enthielt PCP-behandeltes Holz. In einer bayerischen Studie verursachte die Verbrennung von PCP-behandelten Holzfensterrahmen eine, im Vergleich zu nicht behandeltem Holz, ca. 1000-fach höhere PCDD/F-Emission (Abb. 50; Launhardt et al. 1998).

Durch die Altholzverordnung (AltholzV 2002) und deren sukzessive Umsetzung in den folgenden Jahren wurde ein Großteil des mit PCP behandelten Holzes den Kleinf Feuerungsanlagen entzogen und in Altholzverbrennungsanlagen mit adäquater Filtertechnologie verbrannt. Diese zwei regulativen Maßnahmen können einen Großteil – wenn nicht den gesamten – Rückgang der PCDD/F-Gesamtemission in der kalten Jahreszeit erklären, in der die Kleinf Feuerungsanlagen die dominierende PCDD/F-Quelle darstellen, insbesondere in Regionen, in denen es keine relevanten PCDD/F-Punktquellen wie z.B. Stahlwerke gibt. Die starke Zunahme der Holzverbrennungen in den letzten 10 Jahren zeigt keine Auswirkung auf die PCDD/F-TEQ-Gehalte in den Bioindikatoren der bayerischen DBS. Auch dies belegt, dass nicht die Holzverbrennung an sich, sondern die Verbrennung von Altholz, das mit PCP behandelt ist oder andere Chlorverbindungen enthält, den relevanten Faktor für die PCDD/F-TEQ-Emission darstellt⁹.

4.1.5 PCDD/F-Quelle: Verbrennung von PCP-haltigem Altholz

PCP wurde in großen Mengen seit den 1940er-Jahren bis 1992 als das wichtigste Holzschutzmittel (Fungizid) in Deutschland verwendet (Fiedler et al 1996; LfU 2005b). PCP-haltige Holzschutzmittel enthalten PCDD/F in unterschiedlichen Konzentrationen, mit einem hohen Anteil an Octachlordibenzo-p-dioxin (OCDD) (Hagenmaier und Brunner 1987; Masunaga et al. 2001). Für Schweden wurde abgeschätzt, dass mit PCP-haltigen Holzschutzmitteln eine PCDD/F-Menge von 200 kg TEQ auf die behandelten Hölzer gelangte (Swedish EPA 2005), was das PCDD/F-Emissionspotential dieses Reservoirs verdeutlicht. Ein solches Inventar wurde für Deutschland nicht erstellt, jedoch hatte in den 1980er-Jahren die Verwendung von PCP, zum Großteil in Holz und Leder, mit 1,3 kg TEQ/Jahr die höchste PCDD/F-Emission in Deutschland zur Folge (Basler 2009; Lahl 2005). Die PCDD/F im Klärschlamm und in den Sedimenten von Flüssen (z.B. Donau und Neckar) oder dem Bodensee stammten in den 1970er- bis 1990er-Jahren fast ausschließlich von PCP (Eljarrat et al. 1999; Hagenmaier et al. 1986; Umlauf et al. 2004) was die Relevanz der PCDD/F-Emission aus PCP zeigt. Aus PCP und den in PCP-Formulierungen als Verunreinigung enthaltenen chlorierten Phenoxyphenolen (Pre-dioxine) werden bei thermischer Behandlung hochchlorierte PCDD/F gebildet (Dickson et al. 1989, McKay 2002; Tuan et al. 2013, Weber und Hagenmaier 1999). Die hohen PCDD/F-Emissionen bei der Verbrennung von PCP-behandeltem Altholz in Kleinf Feuerungen (Fiedler et al. 2000; Launhardt et al. 1998; Nußbaumer 2004) stammen zum Teil von nicht thermisch zerstörten PCDD/F im Altholz und zum Teil aus neu gebildeten PCDD/F.

Seit 1. Januar 1992, dem Stichtag der PCP-Verbotsverordnung (PCP VerbotsV 1989), kommt in Deutschland kein weiteres PCP mehr in Verwendung¹⁰. Das Reservoir von PCP-behandeltem Holz, das sich über Jahrzehnte angesammelt hat, wird seit dieser Zeit sukzessive „abgebaut“ einschließlich Verbrennung in Kleinf Feuerungsanlagen, Altholzverbrennung oder Verrottung in der Umwelt. Es gab/gibt kein Inventar von PCP-behandeltem Holz oder von PCP-behandeltem Altholz. Es ist jedoch offensichtlich, dass der Anteil von PCP-behandeltem Altholz in Verbrennungen seit dem Verbot, oder etwas zeitverzögert ein paar Jahre nach dem PCP-Verbot, abnimmt und damit die durch PCP verur-

⁹ Problematisch ist auch die Mitverbrennung von Kupfersalzen. Zurzeit werden in Deutschland Kupfersalze für die Ofenreinigung vertrieben. Bei Verwendung solcher Salze wurden extrem hohe PCDD/F-Emissionen in Kleinf Feuerungsanlagen gemessen, was zu der Forderung der Kontrolle bzw. des Verbots führte (Grochowalski et al. 2015; Weber et al. 2015).

¹⁰ Reste von PCP-Holzschutzmittel in privatem Besitz wurden zum Teil auch nach 1992 noch aufgebraucht. Auch Importware von Holz, Leder und Textilien enthielten zum Teil noch PCP.

sachte PCDD/F-Emission. Auch das Umweltbundesamt sieht die illegale Verbrennung von Altholz und Abfall als unbekannte Größe, die im deutschen Dioxininventar nicht abgebildet wird (UBA 2014)¹¹.

Die in PCP-haltigen Holzschutzmitteln verschiedener Hersteller als Verunreinigung enthaltenen PCDD/F haben ein typisches Kongenerenmuster, in dem OCDD, HpCDD und OCDF die höchsten Anteile haben (Abb. 54). Dass PCP eine relevante Rolle für die atmosphärische Gesamtbelastung spielt, ist mit den relativ hohen Gehalten an hochchlorierten PCDD/F-Kongeneren in der Immission und Deposition (Abb. 52) und hochchlorierten PCDD im Bioindikator Grünkohl (Abb. 53) in Einklang. Baker und Hites (2000) fanden, dass die hohen Mengen an PCDD/F, die nicht durch industrielle Emission erklärt werden konnten (Brzuzy und Hites 1996, Lau et al. 1996; Eisenberg et al. 1996; siehe oben) vor allem durch diese hochchlorierten PCDD (primär OCDD) verursacht werden. Sie nahmen an, dass die hochchlorierten PCDD durch eine Neubildung aus PCP-Kondensation in der Atmosphäre (UV-Licht) entstehen (Baker und Hites 2000). Dieser Mechanismus der PCDD/F-Bildung durch atmosphärische Kondensation kann zu Zeiten hoher PCP-Verwendung und -Emission eine Rolle gespielt haben. Er sollte dann jedoch vor allem für die warmen Monate mit erhöhten atmosphärischen PCP-Konzentrationen eine Relevanz besitzen und kann die Zunahme der PCDD/F-Gehalte im Winter nicht erklären. Das relativ hochchlorierte PCDD/F-Kongenerenmuster in der Immission (vor allem der PCDD¹²) kann durch eine PCDD/F-Bildung aus PCP und teilweiser Dechlorierung erklärt werden. Bei der PCDD/F-Bildung in Verbrennungsprozessen herrschen im Feuerraum zum Teil reduktive Bedingungen (Hunsinger et al. 2002). Dies führt zu einer partiellen Dechlorierung von PCDD/F und auch von PCP und anderen Chlororganika (Hagenmaier et al. 1987; Weber et al. 1999; Weber et al. 2002; Thuan et al. 2013). Durch die partielle Dechlorierung von OCDD/F und die zusätzliche PCDD/F-Neubildung aus PCP und anderen Chlorphenolen resultiert ein PCDD/F-Kongenerenprofil, das einen niedrigeren Chlorierungsgrad hat als das ursprüngliche PCDD/F-Kongenerenprofil im PCP-Altholz (Abb. 54 im Vergleich zu Abb. 52 und Abb. 53). In der Umwelt finden weitere Abbaureaktionen statt, vor allem ein Abbau durch Photolyse und durch OH-Radikale (Baker and Hites 2000). Diese Bildungs- und Abbaureaktionen führen zu einem PCDD/F-Kongenerenmuster, wie es primär in der Atmosphäre gefunden wird („atmosphärischer Hintergrund“; Abb. 52). Durch Adsorption und Desorption der PCDD/F und PCB, sowohl an Partikeln in der Luft wie auch an Bioindikatoren, ergibt sich noch eine leichte Verschiebung des PCDD/F-Kongenerenprofils aber auch von PCDD/F- und PCB-Kongeneren auf Bioindikatoren im Vergleich zum atmosphärischen Muster. Dies ist gut in der Immissionsstudie des LfU beschrieben (LfU 2006).

¹¹ Auch heute noch wird zum Beispiel über Ebay Kleinanzeigen Altholz aus Abbruch als Brennholz angeboten.

¹² Bei offener Verbrennung oder bei den in den Holzöfen herrschenden Temperaturen (>350°C) können aus Chlorphenolen auch PCDF gebildet werden (Weber und Hagenmaier 1999).

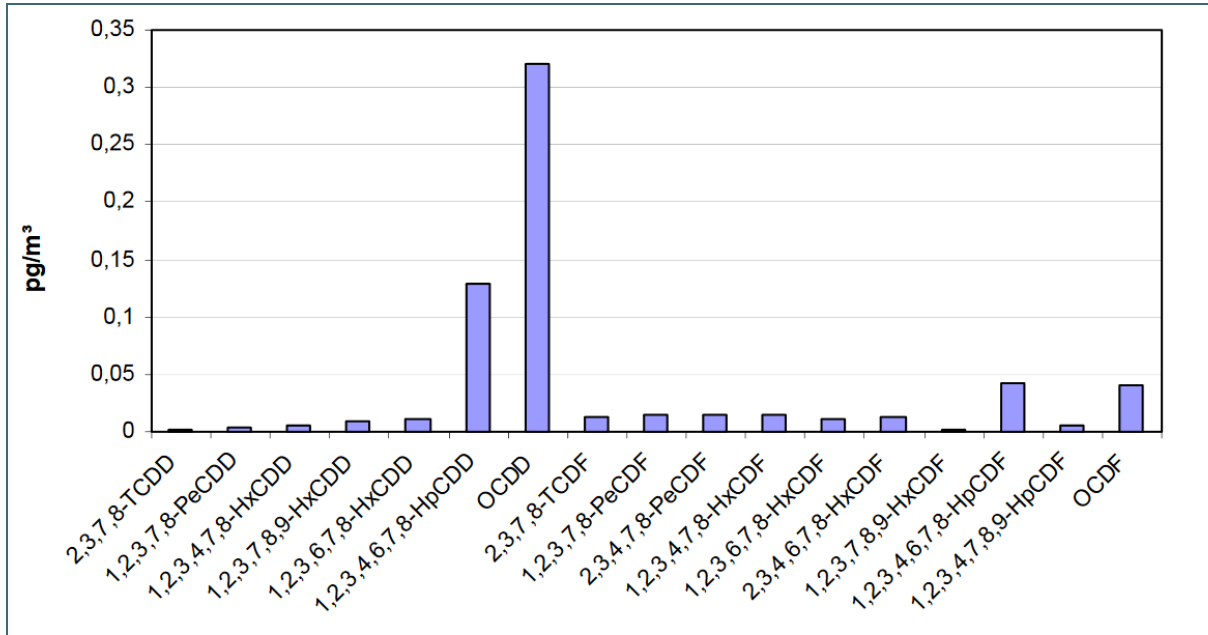


Abb. 52: Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenerne in Immissionen in Deutschland unbelastete Proben; n=1.070 Umweltbundesamt 2007

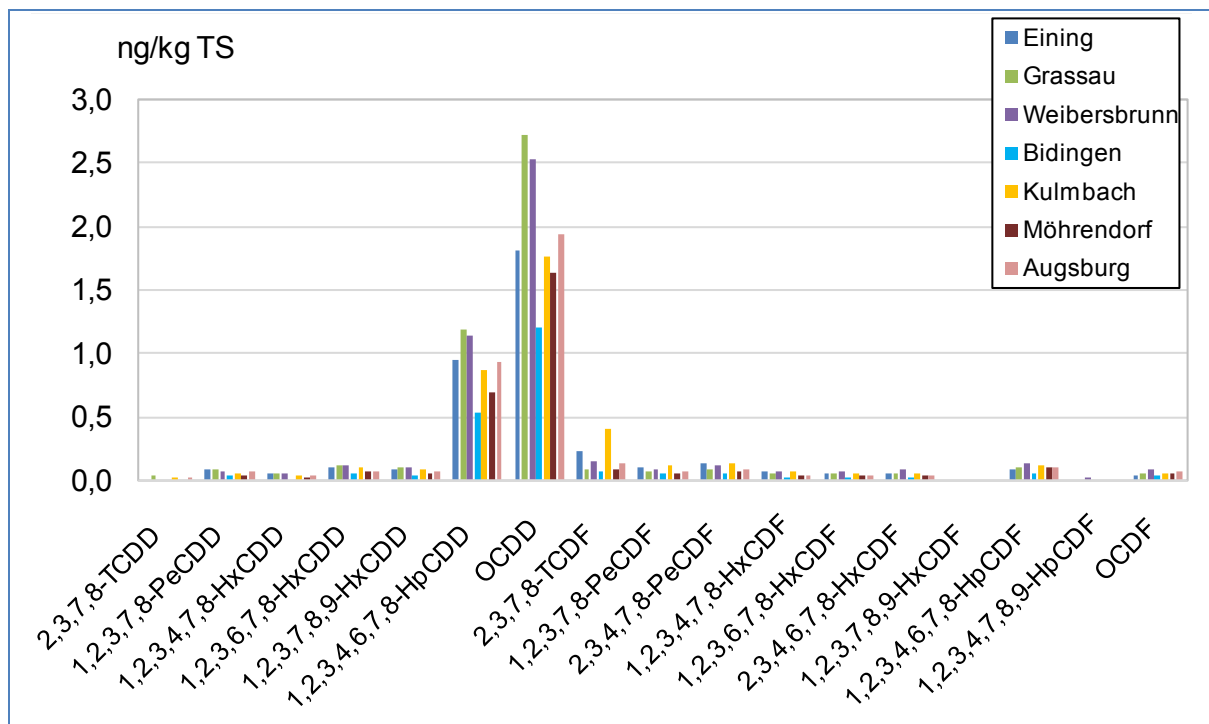


Abb. 53: Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenerne in Grünkohlkulturen der DBS im Jahr 2014

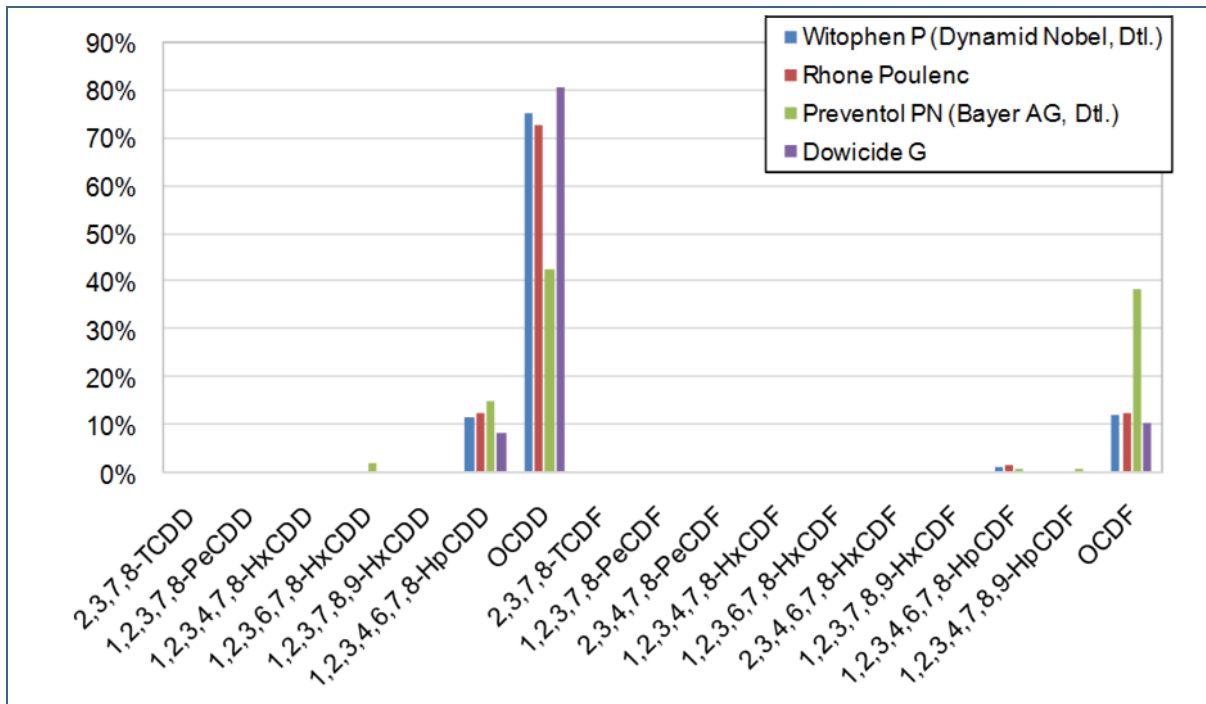


Abb. 54: Anteile der PCDD/PCDF-Kongeneren in Pentachlorphenol-haltigen Holzschutzmitteln verschiedener Hersteller (nach Hagenmaier und Brunner 1987)

4.2 PCB

4.2.1 Quellen der PCB-Emission

Der wichtigste Eintrag von dioxinähnlichen (dl-)PCB und nicht-dioxinähnlichen (ndl-)PCB in pflanzliche Bioindikatoren ist die atmosphärische Deposition. Nach Stand der Wissenschaft stammt der überwiegende Teil des heutigen atmosphärischen PCB-Eintrags immer noch aus Primäremissionen und nur ein geringer Teil (<10 %) aus Sekundäremissionen (Reemission aus Böden und Sedimenten) (Jamschidi et al. 2007; Csiszar et al. 2013).

In Westdeutschland wurden etwa 72.500 t PCB und in Ostdeutschland etwa 12.330 t PCB in unterschiedlichen Anwendungen in Verkehr gebracht (Detzel et al. 1998; Knetsch 2012). Von diesen insgesamt 85.000 t PCB gingen etwa 60.000 t in geschlossene Anwendungen und 25.000 t in offene Anwendungen (Detzel et al. 1998). In geschlossenen Systemen dienten PCB als Kühlflüssigkeiten (in Transformatoren) und als Dielektrikum (in Kondensatoren) oder – in nur zum Teil geschlossenen Systemen überwiegend im Bergbau untertage – als Hydrauliköle (Detzel et al. 1998; Knetsch 2012). PCB-haltige Geräte (geschlossene PCB-Anwendungen) mussten entsprechend der EG-Richtlinie 96/59/EG (Rat der Europäischen Union 1996) inventarisiert und gekennzeichnet werden, die enthaltenen PCB waren bis spätestens 2010 zu beseitigen. Jedoch wurden 30 % bis 50 % der PCB in geschlossenen Anwendungen in der Vergangenheit in Deutschland nicht sachgerecht entsorgt (Detzel et al. 1998).

Zwischen Ende des 2. Weltkrieges und dem PCB-Produktionsstopp für sogenannte offene PCB-Anwendungen im Jahr 1972 wurden PCB auch im Kunststoffbereich, primär in Fugenmassen, eingesetzt. Die in den 1960er- und frühen 1970er-Jahren verbauten 20.000 t PCB in Fugenmassen und 5.000 t PCB in anderen offenen PCB-Anwendungen (vor allem Farbanstriche und Beschichtungen)

(Abb. 58) sind heute in Deutschland¹³ die bedeutendste Quelle der PCB-Emission/Immission (Weber et al 2015). Zu einem großen Teil (geschätzte 50 % bis 80 %) sind diese PCB-Anwendungen noch in Gebäuden und Bauwerken enthalten und emittieren kontinuierlich PCB (Weber et al. 2015)¹⁴. In öffentlichen Gebäuden wurden auch Akustik-Deckenplatten mit PCB-haltigem Farbanstrich identifiziert (Volland und Neuwirth 2005). Über PCB-haltige Farbanstriche an Böden und Wänden wurde bisher selten berichtet (z. B. Kieper und Hemminghaus 2005). Dass PCB-haltige Baumaterialien auch in Privatgebäuden verwendet wurden, ist kaum bekannt (z.B. Weber und Herold 2015). PCB wurden im Baubereich auch als Weichmacher in Bodenbelägen, Anti-Rutsch-Bodenbelägen, Estrichen, in Korrosionsschutzanstrichen an Beton und an Stahlmasten, PVC-Elektrokabeln, Klebern (z.B. Parkettkleber), (Mosaik-) Putzen, Kabelwanddurchführungen, Fensterkitt, Chlorkautschuk-Beschichtungen, in Lacken für Holz und in Verdunklungsrollos verwendet. Hierüber gibt es für Deutschland kaum bzw. unzureichende Daten, ebenso wenig wie für andere und heute wohl kaum mehr vorhandene offene PCB-Anwendungen, wie PCB-haltiges Schmieröl (Getriebe-, Bohr- und Hochdruckpumpenöl), Immersionsöl in der Mikroskopie oder kohlefreies Durchschlagpapier.

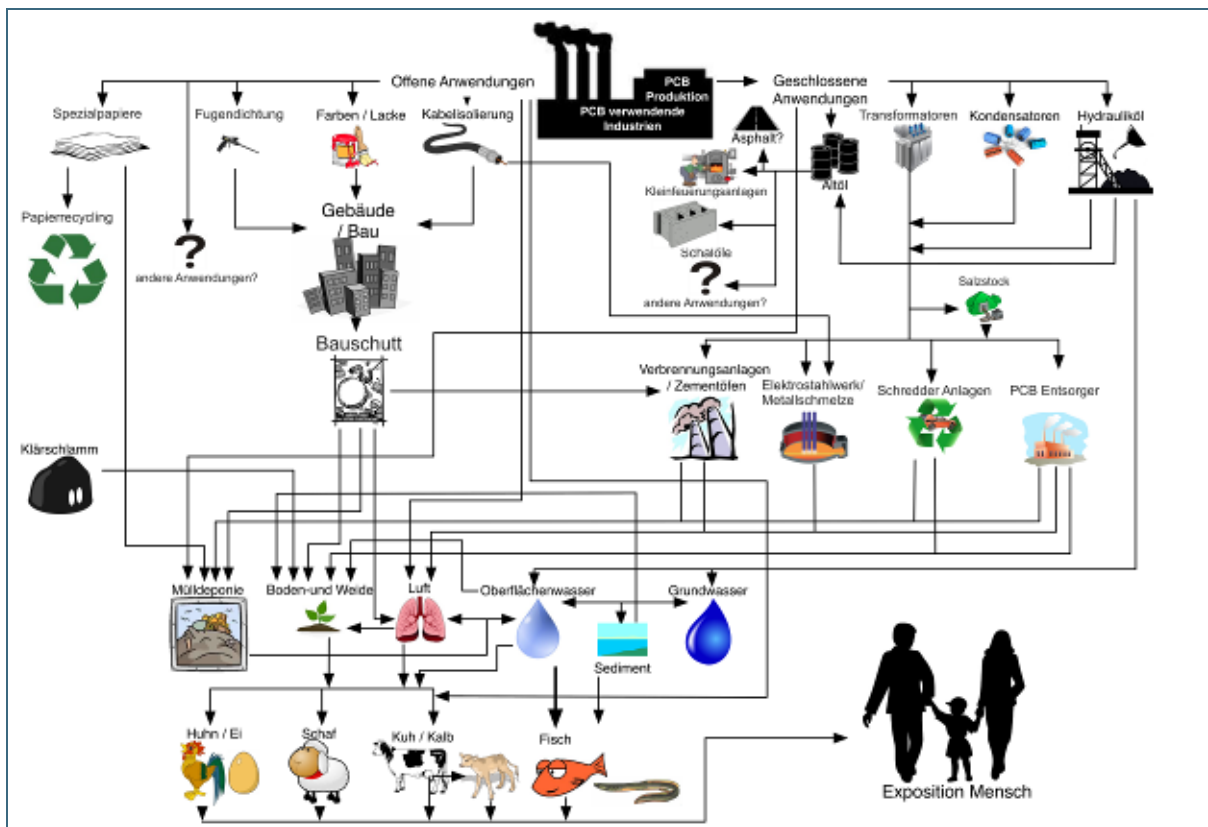


Abb. 55: Materialfluss und Abfallmanagement von offenen und geschlossenen PCB- Anwendungen und Expositionspfade für Nutztiere und Mensch (Quelle: Weber et al. 2015)

Der hohe Gebäudebestand aus den 1960er/1970er-Jahren macht Städte zur PCB-Quelle. In der Nähe dieser Quellen führen die Emissionen zu hohen PCB-Anreicherungen an allen Oberflächen. In Gebäuden in denen PCB-haltige Baumaterialien vorhanden sind, kann diese Sekundärbelastung dazu führen, dass ursprünglich PCB-freie Gegenstände PCB-Konzentrationen erreichen, die über dem Grenzwert von 50 mg PCB/kg für POP-Abfall liegen und am Ende der Nutzungszeit als gefährlicher

¹³ Vor allem die ehemalige Bundesrepublik, da von den 25,000 t PCB in offener Anwendung 24,000 t dort verbaut wurden (Detzel et al. 1998; Knetsch 2012).

¹⁴ Zur Dokumentation der Emission der PCB aus offenen Anwendungen wurde im Rahmen eines F&E-Projekts des Umweltbundesamtes eine Studie zu PCB im Bausektor erstellt (Weber und Herold 2015).

Abfall entsorgt werden müssen. Gegenstände mit hoher Sekundärbelastung werden selbst zur PCB-Quelle (Sekundär-Quelle). Durch die Emissionen offener Anwendungen aus Gebäuden und anderen Bauwerken werden somit die direkte und die weitere Umgebung mit PCB belastet (Bauwerke, Infrastruktur, Boden, Vegetation, Gewässer etc.). Die so über die Jahre und Jahrzehnte durch Sekundärkontamination aufgeladenen Städte emittieren auch in die weitere Umgebung. Diese PCB-Freisetzung ist durch mehrere Studien für Städte oder Stadtviertel dokumentiert. Bogdal et al. (2014) und Gasic et al. (2009) berechneten aus Außenluftmessungen die PCB-Emission von Zürich (Schweiz) zu 78 kg/Jahr und 600 kg/Jahr. Csiszar et al. (2013) berechneten die jährliche PCB-Freisetzung aus Toronto (Kanada) zu etwa 230 kg/Jahr (40 bis 480 kg/Jahr) bei einem abgeschätzten PCB-Inventar von Toronto von 280 bis 800 Tonnen PCB. In England zeigten Jamshidi et al. (2007) in einer Transekt-Studie, dass PCB-Emissionen aus dem Stadtzentrum von Birmingham mit dem Wind in die nähere und weitere Umgebung transportiert werden.

Die aktuelle PCB-Emission in Westdeutschland aus den offenen PCB-Anwendungen (Fugendichtungen, Farben und Oberflächenbeschichtungen) wird auf 7 bis 12 Tonnen PCB pro Jahr abgeschätzt (Weber et al. 2015)¹⁵.

4.2.2 PCB-Immission

Dioxinähnliche PCB werden von Gräsern wesentlich besser aus der Luft gefiltert als PCDD/F. Das wurde vom Bayerischen Landesamt für Umwelt an den Dauerbeobachtungsstationen Augsburg und Kulmbach gezeigt. Dort wurden in den Jahren 2002 und 2003 die PCB- und PCDD/F-Konzentrationen der Außenluftproben mit den Konzentrationen der exponierten Graskulturen verglichen (LfU 2006). Als Maß für den Transfer Luft–Gras für die jeweiligen Verbindungen wurde der Quotient aus den Konzentrationen in Luft und Graskultur verwendet. Dabei zeigte sich eindeutig, dass der Transfer von dioxinähnlichen PCB von der Luft auf/in Gräser wesentlich effizienter ist als derjenige der PCDD/F (jeweils bezogen auf den TEQ (WHO 1998)) (LfU 2006). Die Unterschiede in den Transferraten lagen im Mittel bei einem Faktor von etwa 4. Für dioxinähnliche und Indikator-PCB war der Transfer Luft–Gras ähnlich und innerhalb eines Chlorierungsgrades ergaben sich nur kleine Unterschiede in den Transferraten. Jedoch stiegen die Transferraten von den tri- bis heptachlorierten PCB-Kongeneren mit dem Chlorierungsgrad stark an (LfU 2006). Für den PCB-TEQ(1998) war die Transferrate Luft-Gras höher als für die Summe der Indikator-PCB (LfU 2006).

Bei den Außenluftkonzentrationen der dioxinähnlichen PCB (Abb. 56) und der Indikator-PCB (Abb. 57) zeigte sich ein zu den PCDD/PCDF-Konzentrationen (Abb. 51) entgegengesetzter jahreszeitlicher Verlauf: Die höchsten Gehalte in der Außenluft wurden bei den PCB in den Sommermonaten gemessen, während die Werte im Winter deutlich niedriger lagen. Dioxinähnliche PCB werden, zusammen mit PCDD/F, auch bei Verbrennungsprozessen gebildet. Doch der entgegengesetzte Jahresgang der PCB im Vergleich zu PCDD/PCDF zeigt, dass der Eintrag des allergrößten Teils der PCB nicht aus thermischen Quellen stammt. Quellen der freigesetzten PCB (einschließlich dioxinähnlicher PCB) sind hier die Reservoirs mit industriell hergestellten PCB, aus denen PCB bei erhöhten Temperaturen in den warmen Monaten ausgasen/emittieren (siehe Kapitel 4.2.1). Allerdings zeigt der PCB-TEQ, der primär (>90 %) durch PCB-126 bestimmt wird, auch in den Wintermonaten erhöhte Konzentrationen in der Außenluft (Abb. 56). PCB-126 wird auch zusammen mit den PCDD/F in der *de novo* Synthese bei der Verbrennung von chlorhaltigen Materialien gebildet und macht etwa 3 % des Gesamt-TEQ aus (Sakai et al. 2001; Sakurai et al. 2003). Der PCB-TEQ in der Immissionsstudie liegt in den Wintermo-

¹⁵ Die Emission von PCB aus offenen Anwendungen (vor allem aus Fugendichtungen und Farbanstrichen) von Gebäuden wurde berechnet aus der verwendeten PCB-Menge von 25.000 t, von denen geschätzt noch 50–80% vorhanden sind, sowie einer jährlichen Ausdünstung von 0,06 %. Die Ausdünstungsrate basiert auf einer schwedischen Studie mit gemessenen 0,067 % PCB-Emission pro Jahr (Sundahl et al. 1999), einer deutschen Studie mit gemessenen 0,06 % pro Jahr (Weber und Herold 2015) und einer kanadischen Studie mit abgeschätzten 0,01 bis 0,1 % pro Jahr (Csiszar et al. 2013).

naten bei 4 % des PCDD/F-TEQ (LfU 2006) und stammt hier zum Großteil aus thermischen Quellen bei gleichzeitiger, und in den Wintermonaten niederer, Emission/Immission von PCB (einschließlich PCB-126) aus PCB-Reservoiren.

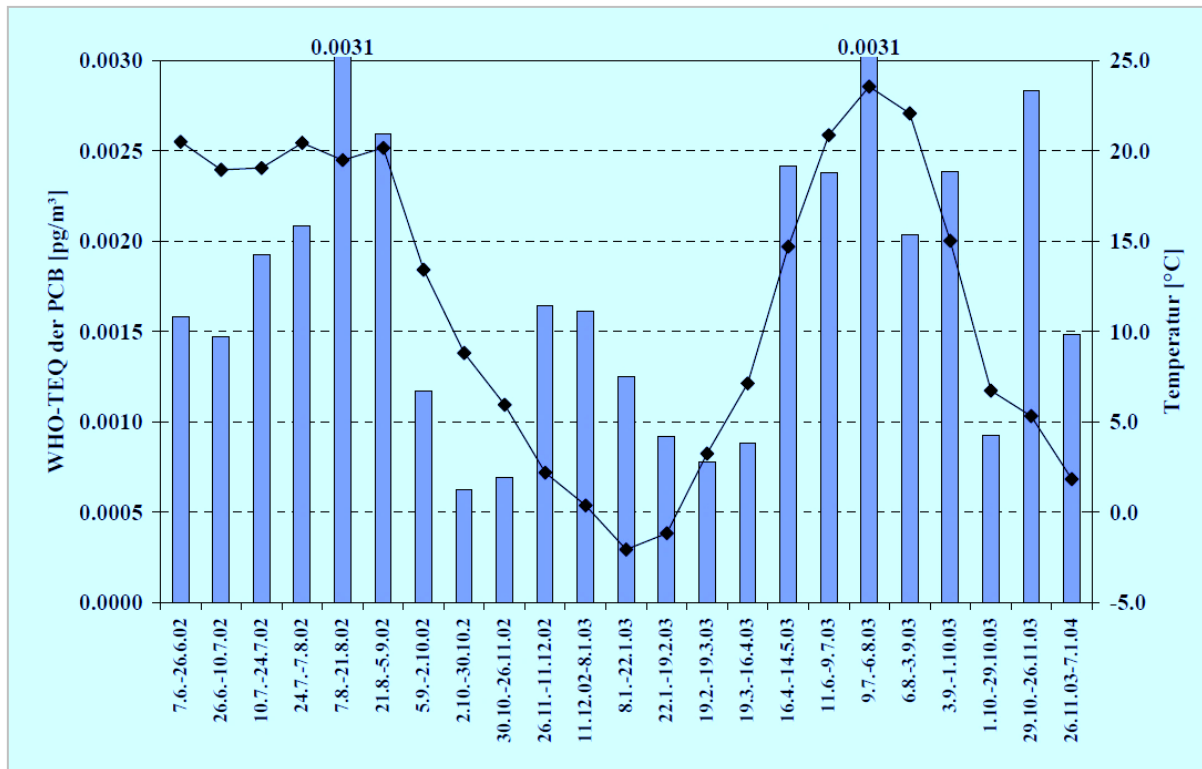


Abb. 56: WHO-TEQ der PCB [pg/m³] in Immissionsproben aus Kulmbach sowie die mittleren Temperaturen [°C] in der Immissionsstudie 2002/2003 (Quelle: LfU 2006)

4.2.3 Unterschiede der PCB-Belastung in städtischen und ländlichen Gebieten

Die Indikator-PCB- und PCB-TEQ-Gehalte in Gras- und Grünkohlkulturen der städtischen DBS München liegen im Mittel um den Faktor 3 bis 4 höher als die mittleren Gehalte der ländlich geprägten DBS (Abb. 12, , Abb. 20, Abb. 25). Der Grund für die relativ hohen PCB-Gehalte der DBS München ist die Langzeitemission aus offenen Anwendungen in Städten (vor allem Fugendichtungen und Farbanstriche) wie sie auch für andere Städte dokumentiert sind (Cziszar et al. 2013; Diefenbacher et al 2015, 2016; Gasic et al. 2009; Jartun et al. 2009; Weber und Herold 2015). Für Graskulturen werden in Kapitel 3.1 der jeweilige Gehalt der hochchlorierten Indikator-PCB (PCB-138, PCB-153 und PCB-180) und der niederchlorierten Indikator-PCB (PCB-28, PCB-52 und PCB-101) getrennt angegeben (Abb. 17). Der Anteil der hochchlorierten Indikator-PCB ist in den Grasproben fast immer höher als der Anteil der niederchlorierten Indikator-PCB. Jedoch wurden an der DBS München in den Messserien 2000-4 und 2001-4 Spitzenwerte von niederchlorierten PCB detektiert (Abb. 17). Niederchlorierte PCB-Mischungen (Clophen A30 und Clophen A40) wurden überwiegend in geschlossenen Anwendungen, vor allem in Kondensatoren, verwendet (Fiedler et al. 1995; Weber et al. 2015). Die Belastungsspitzen könnten aus einer nicht adäquaten Entsorgung von Kondensatoren oder einem anderen Clophen A30/A40-haltigen Gerät resultieren. Ursache könnte jedoch auch eine PCB-Freisetzung aus offenen Anwendungen sein. In offenen Anwendungen wie Fugendichtungen und Farbanstrichen wurden zwar meist Clophen A50 oder A60 verwendet (oder Aroclor-Mischungen gleichen Chlorierungsgrades) (Weber et al. 2015; Kohler et al. 2005, Herrick et al. 2004). Jedoch wird auch in Fugenmassen in Deutschland Clophen A40 gefunden (Abb. 59). Kohler et al (2005) fanden in der Schweiz in 10 % der Fugenmassen, für die eine industrielle PCB-Mischung angegeben werden konnte, eine nieder-

chlorierte PCB-Mischung (Clophen A30/A40). Bei Sanierungen von Gebäuden mit PCB-haltiger Baustoffsubstanz können große Mengen PCB freigesetzt werden. Zum Beispiel ist das Abstrahlen der Fassade mit Hochdruck-Wasserstrahl ein gängiges Verfahren bei Fassadensanierungen. Die Oberfläche PCB-haltiger Fugenmassen an Mauern oder Fenstern wird dabei mit abgetragen und in Form von PCB-haltigem Staub freigesetzt (Weber et al. 2015). Guo et al. (2011) zeigten, dass die PCB-Freisetzung aus Fugenmassen umso größer ist, je größer die Oberfläche ist. Frisch geschnittene Oberflächen emittierten zudem bis zu 40 % mehr PCB und einen höheren Anteil an niederchlorierten PCB als alte Oberflächen.

Auch an den ländlichen DBS werden relevante PCB-Immissionen beobachtet, wie die Depositionsmessungen von 2002/2003 (siehe oben; LfU 2006) und die Menge an PCB in den Bioindikatoren (ca. 25 bis 33 % der städtischen Station München) belegen. Das liegt daran, dass auch in ländlichen Gebieten offene PCB-Anwendungen vorhanden sind (z.B. Gebäude, Strommasten, Straßenmarkierungen) (Abb. 55; Jartun et al. 2009; LfU 2011; Weber et al. 2015). Auffallend sind die hohen PCB-TEQ-Gehalte in Graskulturen an der ländlichen DBS Bidingen mit einem durchschnittlich um den Faktor 2 bis 3 höheren PCB-TEQ-Gehalt als an anderen DBS im ländlich geprägten Raum (Abb. 11). Auch sind dort die höher chlorierten Indikator-PCB im Vergleich zu den niederchlorierten erhöht (ohne Abbildung). Der Ferntransport spielt bei der PCB-Immission insgesamt eine geringe Rolle, da der Großteil der höher chlorierten PCB in der Nähe der Quellen deponieren (von Waldow et al. 2010; LfU 2011)¹⁶. Jedoch kann bei Freisetzung sehr großer PCB-Mengen auch noch im weiteren Umland eine erhöhte Depositionsrates nachgewiesen werden: Für Toronto wurde eine jährliche PCB-Freisetzung von 230 kg berechnet und eine Depositionsfahne in Windrichtung von 50 km gemessen (Csiszar et al. 2013, 2014). Die Emissionen aus dem Stadtzentrum von Birmingham führten bis in 30 km Entfernung (Hauptwindrichtung) zu erhöhten Konzentrationen im Boden (Jamshidi et al. 2007) und für eine ehemalige PCB-Produktion in der Slowakei wurden erhöhte Gehalte in der Bevölkerung bis 70 km in Hauptwindrichtung gefunden (Wimmerova et al. 2015). Die DBS Bidingen liegt jedoch außerhalb des direkten Einflussbereichs von Städten und Großindustrien. Im näheren Umfeld der DBS Bidingen konnte eine offene PCB-Anwendung auffindig gemacht werden. Dabei handelt es sich um einen Schutzanstrich mit PCB-Anteil (41,3 µg/kg gesamt PCB und 3,9 µg/kg PCB-TEQ (WHO 2005)).

Die PCB-Gehalte der Gras- und Grünkohlkulturen an der DBS München zeigen über die Jahre und innerhalb eines Jahres starke Schwankungen. Diese Schwankungen mit zum Teil mehrfach höheren Konzentrationen im Vergleich zu Messungen in den Jahren zuvor und danach (z.B. für Grünkohl 2002-1; 2004-1; 2004-2; 2012; Abb. 20) können am besten durch hohe Emissionen bei Sanierungen oder Abbruch von Gebäuden und anderen Bauwerken erklärt werden, die PCB in Fugendichtungen oder Farbanstrichen enthalten. Bei solchen Sanierungen oder bei Abbruch können relevante Mengen PCB freigesetzt werden (Herrick et al. 2007; Jartun et al. 2009; Sundahl et al. 1999; Weber und Herold 2015).

4.2.4 Jahrgang und zeitliche Trends der PCB-Belastung

Der Jahrgang der atmosphärischen PCB-Gehalte wurde an drei ländlichen DBS (Augsburg, Grassau und Kulmbach) in den Jahren 2002/2003 mit Aktivprobenahme gemessen. Die Gehalte der Indikator-PCB und der dl-PCB sind in den Sommermonaten drei- bis fünfmal höher als in den Wintermonaten und korrelieren mit der Außentemperatur (Abb. 57; LfU 2006). Dies resultiert, wie oben beschrieben, primär aus der Desorption/Emission von PCB aus offenen PCB-Anwendungen, da der Dampfdruck der PCB, und damit die Emission, temperaturabhängig ist (Falconer und Bidleman 1994, Guo et al. 2011, Volland und Neuwirth 2005).

¹⁶ Höher chlorierte PCB werden durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre herausgekämmt (von Waldow et al. 2010).

Der in Bayern gefundene Jahrgang der PCB-Immission ist vergleichbar mit anderen Studien (Bogdal et al. 2014; Eurofins 2010). Bei der Untersuchung der PCB-Freisetzung aus der Stadt Zürich zeigten Bogdal et al. (2014), dass die PCB-Freisetzung im Sommer für Indikator-PCB um das 4,7-Fache, der dl-PCB um das 3,5-Fache und des PCB-TEQ(1998) um das 5,9-Fache im Vergleich zum Winter erhöht waren. Diese erhöhte Immission im Sommer wird primär durch die Desorption aus offenen Anwendungen verursacht (Bogdal et al. 2014; Diefenbacher 2015, 2016; Weber und Herold 2015).

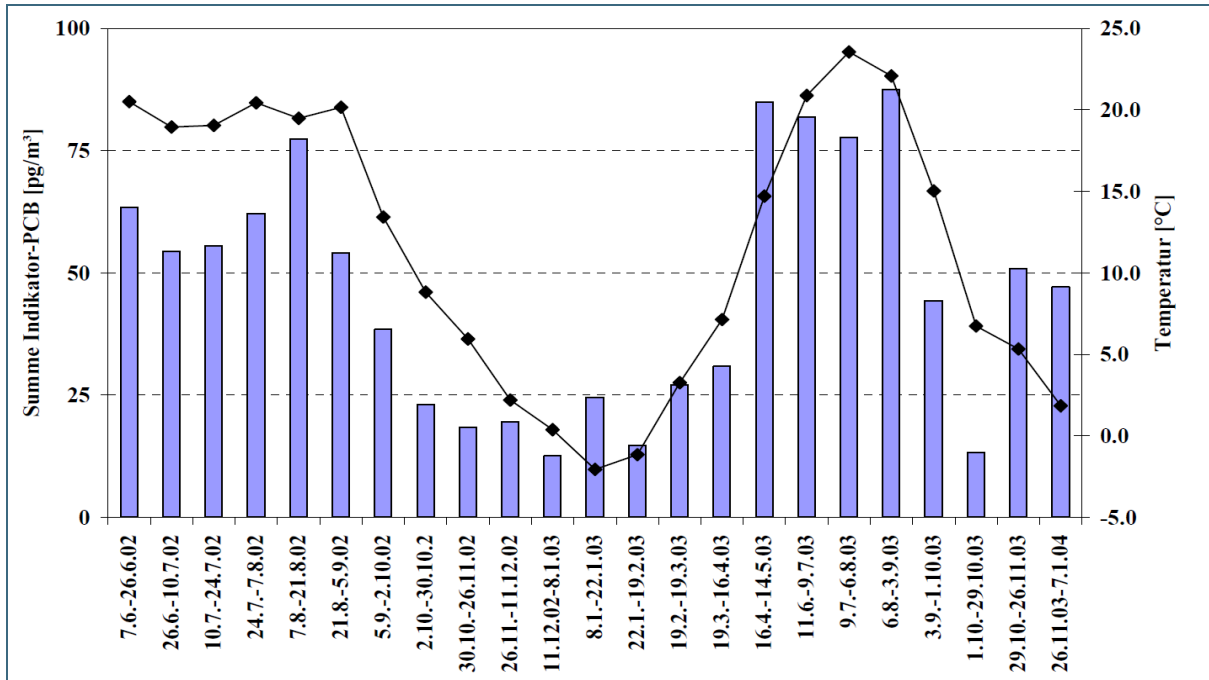


Abb. 57: Summe der Indikator-PCB [pg/m³] in Immissionsproben aus Kulmbach sowie die mittleren Temperaturen [°C] in der Immissionsstudie 2002/2003 (Quelle: LfU 2006)

Die PCB-Gehalte in den Bioindikatoren spiegeln diesen Jahrgang nur zum Teil und abgeschwächt wieder. An der DBS München liegen zwischen 2002 und 2014 die August-Messwerte für Indikator-PCB in Graskulturen im Mittel höher als die Messwerte von Mai-Juli, jedoch nur um den Faktor 1,15, während die September-Messwerte in gleicher Höhe wie die von Mai-Juli (Faktor 0,99) liegen (). Da es bei den Graskulturen an der DBS München im August 2000 und 2001 ungewöhnlich hohe Werte von niederchlorierten Indikator-PCB gab, die andere Ursachen haben müssen (z.B. offener Kondensator bei Entsorgung) als erhöhte Ausdünstung infolge höherer Temperaturen, wurden diese Jahre hier beim jahreszeitlichen Trend nicht berücksichtigt. Auch an den ländlich geprägten DBS gibt es zwischen den drei Messintervallen (Mai-Juli, August, September) nur geringe Unterschiede im Indikator-PCB-Gehalt (); die Werte von August liegen im Mittel 1,01-fach und die von September 1,15-fach über den Werten der Messperiode Mai-Juli. Trotz der ca. 30 % bis 50 % geringeren atmosphärischen PCB-Gehalte im September im Vergleich zum August (Abb. 57; LfU 2006) wurden also im September im Schnitt höhere Gehalte in den Graskulturen der ländlichen DBS detektiert als im August. Dies liegt sehr wahrscheinlich an einer besseren Adsorption der PCB an den Gräsern in den kälteren Septembermonaten (insbesondere Nächten).

Grund für die Abnahme der PCB-Emission/Immission seit Beginn der Messungen ist die Abnahme der Emission aus offenen und geschlossenen Anwendungen über die Zeit. Zum einen wird geschätzt, dass nur noch 50 % bis 80 % der offenen Anwendungen vorhanden sind (Weber et al 2015), was die Emission über die letzten 40 Jahre reduzierte. Fugenmassen wurden zum Teil abgedeckt oder versiegelt, wodurch die Emission stark reduziert wird (Guo et al. 2012; Weber und Herold 2015). Auch wur-

den PCB enthaltende Farbanstriche in Freibädern oder an Metallkonstruktionen wie Strommasten, aber auch PCB-haltige Fugenmassen, in den letzten vier Jahrzehnten zum Teil mehrfach überstrichen, was ebenfalls zu einer Verminderung der PCB-Emission führt. Jedoch können PCB-haltige Materialien bei unsachgemäßer Sanierung offengelegt und freigesetzt werden (Jartun et al. 2012; Weber und Herold 2015; Abb. 55). PCB in geschlossenen Anwendungen wurden in Deutschland in den letzten 30 Jahren zum größten Teil entsorgt, sodass diese inzwischen nicht mehr zur PCB-Emission beitragen, mit Ausnahme von PCB-Kleinkondensatoren die zum Teil noch für PCB-Emissionen in Schredderanlagen verantwortlich sind (Hiester et al. 2004; Gebhardt 2012; LfU 2011). Bei der Entsorgung von PCB in geschlossenen Anwendungen in den letzten 40 Jahren wurden 30 % bis 50 % nicht sachgerecht entsorgt (Detzel et al. 1998; Weber et al. 2015). Dies trug in den letzten 30 Jahren (primär vor 2000) auch zur Belastung der Umwelt, einschließlich der Atmosphäre, mit PCB bei.

4.2.5 Relative Zunahme von hochchlorierten PCB und des PCB-TEQ

Die Belastung der Atmosphäre mit PCB, und damit die Belastung der Pflanzen, wird durch die Freisetzung aus noch vorhandenen PCB-Anwendungen verursacht (Kapitel 4.2.1). Niederchlorierte PCB werden in der Luft schnell abgebaut (Wania und Daly 2002) und nur ein Teil davon gelangt auf die Oberflächen der Pflanzen. Beim Indikator-PCB-Gehalt in den untersuchten Bioindikatoren überwiegt der Anteil der hochchlorierten Indikator-PCB¹⁷. Dies wird in Kapitel 3.1.4 für Graskulturen dargestellt. Die Indikator-PCB-Gehalte in den Bioindikatoren Gras, Grünkohl und Fichtennadeln nahmen zwischen 2000 und 2014 deutlich ab. Die Abnahme war bei Graskulturen der DBS mit über 80 % am höchsten. Bei Grünkohlkulturen war die Abnahme der Indikator-PCB-Gehalte mit 70 % und bei Fichtennadeln des Fichtenmessnetzes mit 64 % etwas geringer. Jedoch nahmen die Gehalte der niederchlorierten Indikator-PCB in den drei Bioindikatoren stärker ab, als die der hochchlorierten Indikator-PCB. Abb. 58 zeigt dies am Beispiel der Graskulturen. Im Jahr 2000 war der Gehalt an hochchlorierten Indikator-PCB in Graskulturen etwa ebenso hoch wie der Gehalt an niederchlorierten Indikator-PCB. 2014 war er doppelt so hoch.

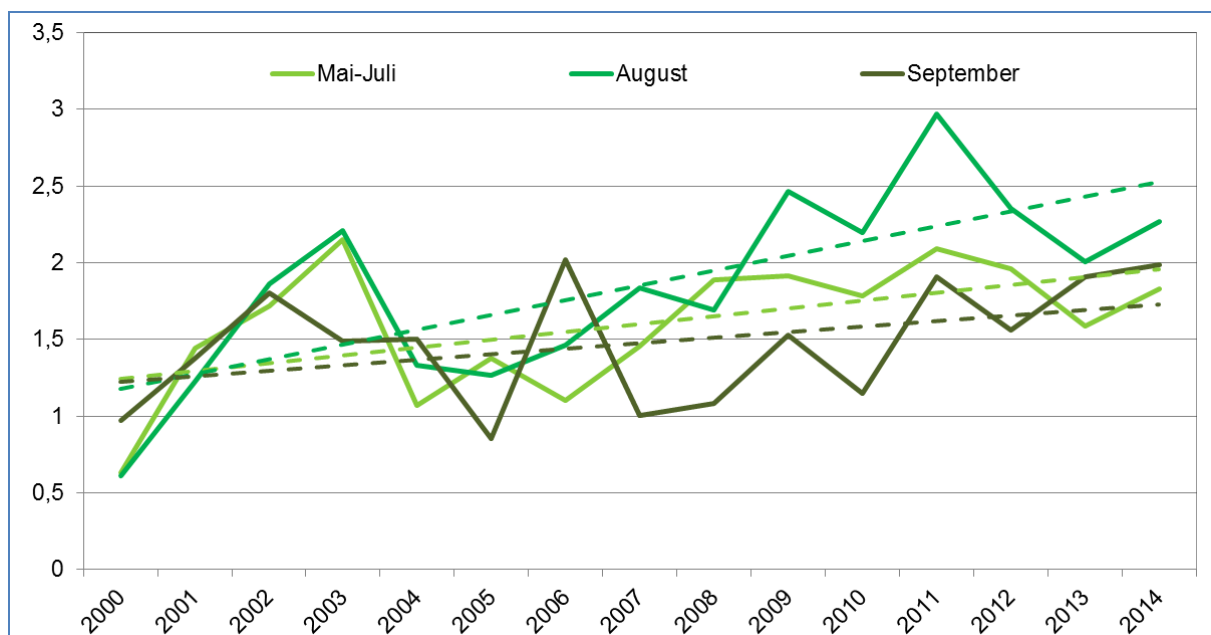


Abb. 58: Zeitreihen zum Verhältnis hochchlorierter Indikator-PCB zu niederchlorierten Indikator-PCB für Graskulturen an den ländlichen DBS, sowie deren lineare Trendlinien

¹⁷ In Kiefernnadeln des ostdeutschen Industriegebietes Dübener Heide überwog in mehreren Jahren der Anteil der niederchlorierten Indikator-PCB

Der stärkere Rückgang der Emission an niederchlorierten Indikator-PCB kann zwei Gründe haben. In geschlossenen Geräten wurden überwiegend PCB-Öle (z. B. Clophen A30/A40) verwendet. Diese haben einen geringeren mittleren Chlorierungsgrad und einen größeren Anteil an niederchlorierten PCB als die harzartigen höher chlorierten PCB-Mischungen (z.B. Clophen A50/A60), die in offenen Anwendungen im Baubereich verwendet wurden (Takasuga et al. 2006). Die Weiterverwendung PCB-haltiger Kondensatoren ist seit dem Jahr 2000 untersagt und bis spätestens zum 31.12.2010 mussten PCB-haltige Geräte, mit Ausnahme von z.B. Kleinkondensatoren in Elektrogeräten, beseitigt sein. Seit dem Jahr 2000 sollten sich die PCB-Emissionen aus Leck gewordenen oder unsachgemäß entsorgten geschlossenen Anwendungen deshalb deutlich verringert haben. Dies sollte sich insbesondere in einem Rückgang der Emission der niederchlorierten PCB widerspiegeln.

Auch bei der Emission aus offenen PCB-Anwendungen ist zu erwarten, dass sich der Anteil der niederchlorierten PCB an der PCB-Emission über die Jahre kontinuierlich verringert. Denn niederchlorierte PCB dünsten aufgrund ihres niedrigeren Dampfdrucks leichter aus als höher chlorierte PCB. Dies verringert deren Konzentration im Laufe der Jahre in Fugenmassen (Melymuk et al. 2008) und Farb-anstrichen. Die relative Anreicherung von PCB-180 im Vergleich zur verwendeten PCB-Mischung lässt sich gut an den Proben von Fugenmassen und Farb-anstrichen erkennen (Abb. 59).

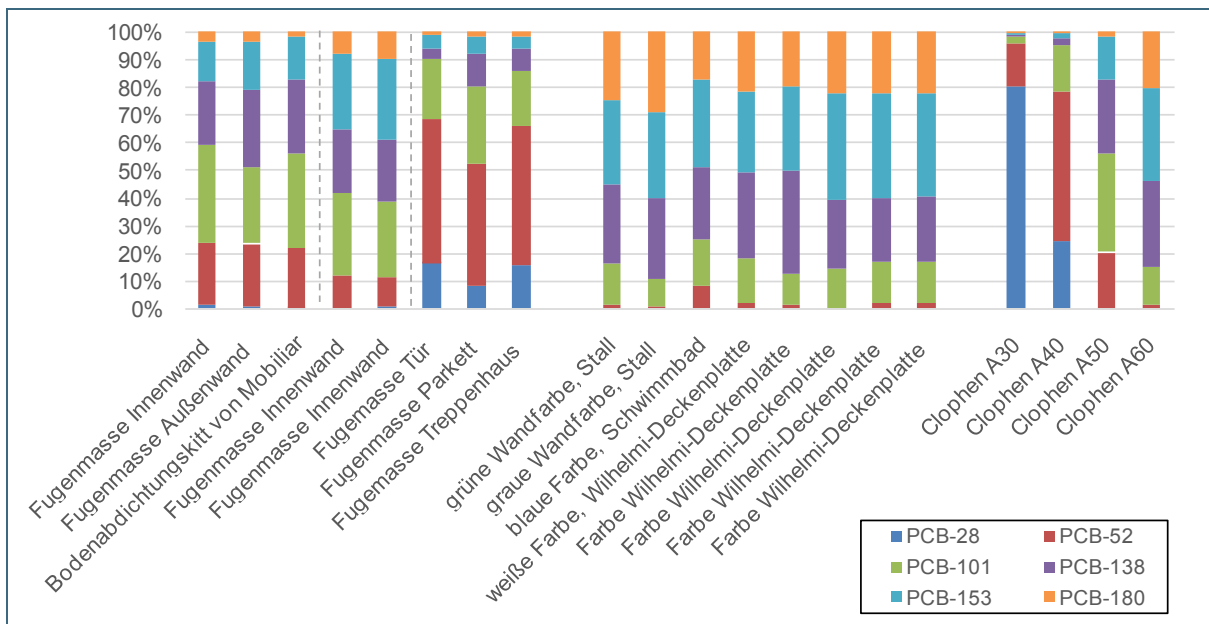


Abb. 59: Anteile der Indikator-PCB am Indikator-PCB-Gehalt in Proben von Fugenmassen und Farb-anstrichen im Vergleich zu verschiedenen Clophen-Mischungen

Wie bei den hoch- und niederchlorierten Indikator-PCB, so zeigt sich auch bei den dioxinähnlichen PCB, dass die Höhe der Abnahme von einzelnen PCB-Kongeneren über die Zeit nicht mit der Höhe der Abnahme der Summe der Indikator-PCB (Indikator-PCB) übereinstimmen muss. Denn die PCB-TEQ-Gehalte fielen zwischen 2002/2004 und 2014 in Graskulturen (33 %), Grünkohlkulturen (47 %) und Fichtennadeln (35 %) weniger stark ab als die entsprechenden Indikator-PCB-Gehalte in diesem Zeitraum (61 %, 52 % bzw. 49 %). Der PCB-TEQ in den Bioindikatoren wird überwiegend von der Konzentration des PCB-126 bestimmt. Das wird für Graskulturen in Abb. 11 gezeigt. Das Verhältnis der Konzentration von PCB-126 zur Summe der Indikator-PCB steigt im Beobachtungszeitraum (2002 bis 2014) in den Gras- und Grünkohlkulturen an (Abb. 39). Für Graskulturen (Septemberrmessung) ist der Anstieg auf das Dreifache von 50 pg PCB-126-TEQ/µg Indikator-PCB auf 150 pg PCB-126-

TEQ/ μg Indikator-PCB besonders hoch. Jedoch ist in Fichtennadeln in allen Jahren das Verhältnis mit Werten zwischen 300 und 400 $\text{pg PCB-126-TEQ}/\mu\text{g Indikator-PCB}$ am höchsten.

Das Verhältnis des PCB-126 zum Indikator-PCB (Abb. 39) ist hier ein Indikator für das Maß des photolytischen Abbaus von PCB auf den Bioindikatoren. Hierbei wird durch die UV-Strahlung im Sonnenlicht aus höherchlorierten PCB-Molekülen ein Chloratom abgespalten (partielle Dechlorierung). Dabei wird zum Teil PCB-126 gebildet. Dabei nimmt die Konzentration der Indikator-PCB ab und die des PCB-126 nimmt zu. Durch den hohen TEF-Faktor des PCB-126 nimmt trotz des Gesamtabbaus der PCB der PCB-TEQ zu. Die Verringerung der Konzentration der Indikator-PCB bei gleichzeitiger Erhöhung des PCB-TEQ zeigt sich auch im Vergleich der drei Bioindikatoren. Der Indikator-PCB-Gehalt ist in Grünkohl am höchsten und in Fichtennadeln am geringsten (Abb. 37), während der PCB-TEQ-Gehalt umgekehrt in Fichtennadeln am höchsten und im Grünkohl am geringsten ist (Abb. 38). Ein höherer photolytischer Abbau von PCB auf Graskulturen im September im Vergleich zum Grünkohl im Oktober/November lässt sich durch den stärkeren Sonneneinfall im September im Vergleich zum Oktober/November erklären, der durch die senkrecht stehenden Grashalme noch begünstigt wird. Dadurch trifft auf allen Oberflächen des Grases Sonneneinstrahlung auf. Beim Grünkohl liegen, bei tiefer stehender Sonne im Herbst, stets größere Teile der Blätter im Schatten, zum einen aufgrund der gewellten Blattstruktur und zum anderen weil sich die Blätter gegenseitig beschatten. Die Fichtennadeln werden dem Kronenbereich entnommen und sind über die ganzen Sommermonate dem Sonnenlicht ausgesetzt.

Die partielle Dechlorierung ist ein gut belegter Mechanismus (Miao et al. 1999, Barr et al. 1997, Chang et al. 2003, Xue et al. 2008, Wang et al. 2014). Dabei gibt es eine Präferenz der Dechlorierung des höher chlorierten Phenylrings und der ortho-Position. Bei coplanaren oder symmetrischen PCB ist die UV-Abbaurate am geringsten (Barr et al. 1997, Miao et al. 1999, Chang et al. 2003). Zu den coplanaren PCB gehören PCB-77 und PCB-126. Dass Sonnenlicht in einer hochchlorierten PCB-Mischung die Konzentration von PCB-126 und PCB-77 ansteigen lässt, zeigten Lepine et al. (1992). Sie setzten eine Aroclor 1254-Lösung 55 Tage lang dem kanadischen Sonnenlicht aus (Dezember bis Januar, 10°C). PCB-77 und PCB-126, die zuvor unter der Nachweisgrenze lagen, hatten danach Konzentrationen von 2,5 % bzw. 0,43 %.

Dass die Dechlorierung von PCB durch UV-Licht bereits an der Quelle stattfindet, zeigen Proben von Farbanstrichen, die auf dl-PCB untersucht wurden (Abb. 59 und Abb. 60). Im PCB-haltigen Farbanstrich eines Schwimmbads mit Sonneneinstrahlung wurde eine erhöhte PCB-126-Konzentration (22,5 $\mu\text{g PCB-126-TEQ}/\text{g Indikator-PCB}$) gefunden, während PCB-126 in den PCB-haltigen Farbanstrichen zweier Ställe (Innenraum) bedeutend geringer war (1,1 bzw. 2,5 $\mu\text{g PCB-126-TEQ}/\text{g Indikator-PCB}$) (Weber et al. 2015). Der Farbanstrich einer Wilhelmi-Akustik-Deckenplatte aus einem Büro, das mit Leuchtstofflampen beleuchtet wurde, lag mit 12,2 $\mu\text{g PCB-126-TEQ}/\text{g Indikator-PCB}$ zwischen diesen Werten von Stall und Schwimmbecken (Abb. 60). Alle vier Farbanstriche enthielten die PCB-Mischung Clophen A60 als Weichmacher (Abb. 59). Im ursprünglichen industriellen Clophen A60 ist PCB-126 jedoch nur in einer Konzentration vorhanden, die bei einer Analyse aller PCB-Einzelkongenere unter der Bestimmungsgrenze von 0,0001% lag (dies entspricht $<0,26 \mu\text{g PCB-126-TEQ}/\text{g Indikator-PCB}$) (Takasuga et al. 2006; Abb. 60). In der Farbe der Wilhelmi-Deckenplatte und in der Original-Clophen A60-Mischung konnten nicht alle dl-PCB bestimmt werden. In Abbildung Abb. 60 ist für diese Proben der PCB-TEQ jeweils mit Bestimmungsgrenze (upper bound (ub)) und ohne Bestimmungsgrenze (lower bound (lb)) angegeben. Eine relevante Zunahme des PCB-126 durch Dechlorierung ist nur bei höher chlorierten PCB-Mischungen wie Clophen A50/A60 oder bei entsprechenden Mischungen anderer PCB-Hersteller möglich. Diese starke Zunahme des PCB-TEQ durch Sonnen oder Lichteinstrahlung der hochchlorierten Mischungen führt zu einer starken Gesamtzunahme des Gesamt PCB-TEQ der PCB Mischungen, insbesondere einer Zunahme des TEQs bei Farben und anderen offenen An-

wendungen, die zu einem großen Teil Clophen A60 enthalten. Diese langsame partielle Dechlorierung über die Jahre und die damit verbundene Zunahme des TEQs ist sehr wahrscheinlich der Grund, warum der PCB-TEQ in der Umwelt/den Bioindikatoren bedeutend weniger über die Zeit abnimmt, als die Indikator-PCB Konzentration (siehe Kapitel 3).

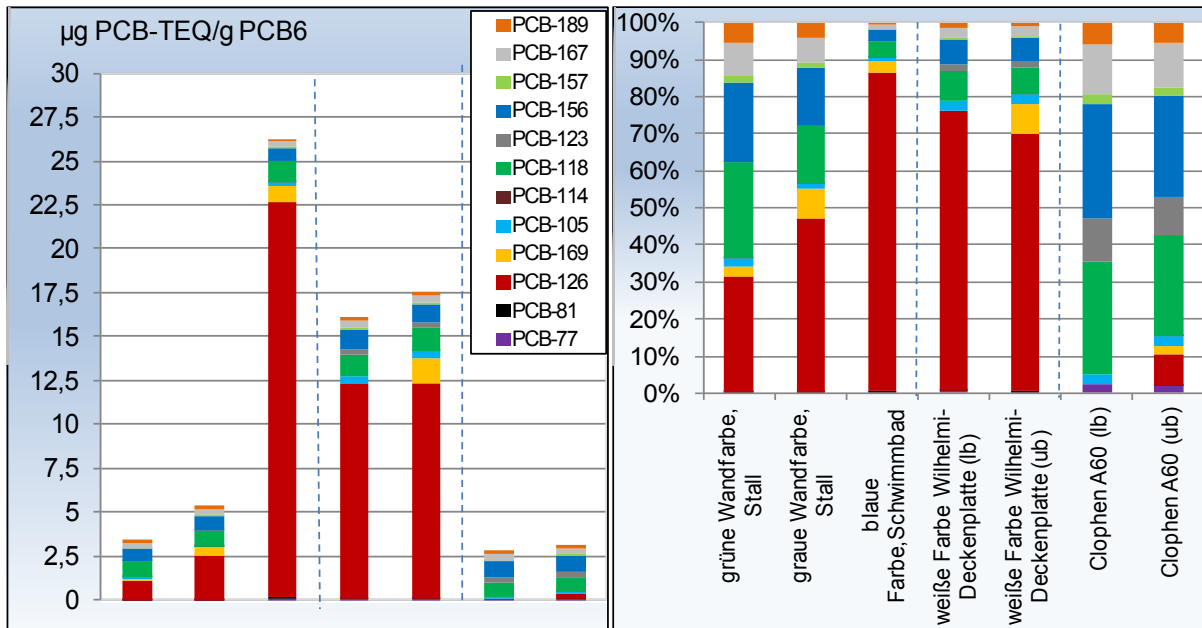


Abb. 60: PCB-TEQ-Gehalt in Proben von Farbanstrichen im Vergleich zu Clophen A60 (links) und Anteile der dl-PCB am jeweiligen PCB-TEQ (rechts) mit Benennung der x-Achse im rechten Diagramm

Auch der ungewöhnlich hohe Anteil von PCB-52 in der Farbe des Schwimmbekens (Abb. 59) lässt sich durch die Dechlorierung von höher chlorierten PCB erklären. Als symmetrisches Molekül erwies sich PCB-52 als besonders resistent gegen eine weitere Dechlorierung (Wang und Wang 2006, Xue et al. 2008). Die Neubildung von PCB-52 durch Dechlorierung höherchlorierter PCB muss nicht mit einer Reduzierung der hochchlorierten Indikator-PCB verknüpft sein. Denn 80 % der PCB-Menge einer Clophen-Mischung sind keine Indikator-PCB¹⁸. Der größte Teil einer PCB-Mischung besteht aus PCB-Kongeneren, die weder Indikator-PCB noch dioxinähnliche PCB sind. Diese werden meist schnell in der Umwelt abgebaut, werden bei den üblichen Messungen nicht erfasst und bilden ein großes Reservoir für die Bildung von PCB-52 und insbesondere für die Bildung von PCB-126 durch Dechlorierung.

5 Vergleich mit anderen Hintergrunddaten

5.1 Vergleich mit Beobachtungsstationen in Baden-Württemberg

Baden-Württemberg hat für die Überwachung von Futtermitteln (Aufwuchs/Gras, Heu, Silage) fünf Beobachtungsstationen. Die Beobachtungsstationen sind nach der Bevölkerungsdichte unterteilt (ländlicher Raum, Verdichtungsansätze und großer Verdichtungsraum) (Tab. 19). Eine städtische Beobachtungsstation (wie München) ist im Untersuchungsprogramm nicht enthalten.

¹⁸ Für die Bestimmung des PCB-Gesamt-Gehaltes wird die Summe der Indikator-PCB mit dem Faktor 5 multipliziert

Das Chemische und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA) Freiburg untersucht jährlich Futtermittelproben aus den Beobachtungsstationen auf PCDD/F, dl-PCB und PCB. In den Aufwuchs-/Futterproben (Gras, Heu, Silage) (Probenahme 2005-2012) aus ländlichen Regionen lagen die mittleren Gehalte (Mediane) der dl-PCB bei 0,06 und 0,07 ng PCB-TEQ/kg 88%TS (Tab. 19). Umgerechnet auf 100% TS entspricht dies einem Gehalt von 0,07 und 0,08 PCB-TEQ/kg TS. Die PCB-TEQ-Gehalte in Aufwuchsproben aus den ländlichen Dauerbeobachtungsstationen Baden-Württembergs sind damit etwas niedriger doch vergleichbar mit dem mittleren PCB-TEQ-Gehalt (Median) in Graskulturen an den ländlichen DBS in Bayern von 0,11 ng PCB-TEQ/kg TS im Zeitraum 2005 bis 2012 (siehe Kapitel 3.1.2). Diese Gehalte sind unter den für Rinder kritischen Futtermittelgehalten, die zu Höchstgehaltsüberschreitungen in Rindfleisch führen können (siehe Kapitel 6; Weber et al. 2015).

Die PCB-TEQ-Gehalte im Aufwuchs nehmen in Baden-Württemberg mit der Besiedlungsdichte zu (Tab. 19). In großen Verdichtungsräumen lag der mittlere Gehalt im Aufwuchs (Median 2005-2012) um 0,15 PCB-TEQ/kg TS (0,13 ng PCB-TEQ/kg 88%TS) und somit doppelt so hoch wie im Aufwuchs aus ländlichen Regionen. Damit wird für Kälber aus Mutterkuhhaltung die kritische dl-PCB-Aufnahme schon allein durch den Aufwuchs ausgeschöpft (siehe Kapitel 5.3). Dieser Gehalt liegt über dem Gehalt von Graskulturen an den bayerischen ländlichen DBS aber deutlich unterhalb des mittleren Gehalts an der DBS München, der im Zeitraum 2005-2012 bei 0,40 ng PCB-TEQ/kg TS liegt.

Die PCB-TEQ-Gehalte in den Aufwuchsproben an den einzelnen Standorten in Baden-Württemberg zeigen relativ starke Schwankungen (Tab. 19). Vergleichbare Schwankungen gibt es in Bayern vor allem an der DBS München und zum Teil auch in Bidingen (siehe Kapitel 3.1.2).

Die durchschnittlichen PCDD/F-Gehalte (Probenahme aus 1996-2012) in Aufwuchsproben an den Beobachtungsstationen in Baden-Württemberg liegen in den ländlichen Gebieten bei 0,07 bis 0,09 ng PCDD/F-TEQ/kg TS (0,06 bis 0,08 ng TEQ/kg 88%TS) und an der Beobachtungsstation des Verdichtungsansatzes bei 0,10 ng PCDD/F-TEQ/kg TS (0,09 ng PCDD/F-TEQ/kg 88%TS) (Tab. 19). Die mittleren PCDD/F-Gehalte Graskulturen, die in fünf Messserien von Mai bis September an den DBS Bayerns exponiert wurden, liegen in diesem Zeitraum etwas höher mit einem mittleren Gehalt von 0,12 ng TEQ/kg TS (Median) seit Beginn der Messungen im Jahr 1997 bis zum Jahr 2012.

Die durchschnittlichen PCDD/F-Gehalte in Aufwuchsproben der großen Verdichtungsräume in Baden-Württemberg liegen bei 0,13 bzw. 0,14 ng TEQ/kg TS (0,11 bzw. 0,12 ng TEQ/kg 88%TS) (Tab. 19). Auch hier liegt der mittlere PCDD/F-TEQ-Gehalt in Graskulturen der DBS München für den Zeitraum 1997–2011 mit 0,16 ng TEQ/kg TS (Median) leicht darüber.

Tab. 19: PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Futterproben (Gras, Heu, Silage) aus dem Dioxin-Referenzmessprogramm aus Baden-Württemberg

Aufwuchsproben Beobachtungsstationen Baden- Württemberg	PCDD/F (1996-2012) (ng WHO(2005)-PCDD/F-TEQ/kg 88% TS)		dl-PCB (2005-2012) (ng WHO(2005)-PCB-TEQ/kg 88% TS)	
	Bereich	Median	Bereich	Median
Ländliche Region 1	0,03 - 0,26	0,06	0,05 - 0,18	0,07
Ländliche Region 2	0,02 - 0,31	0,08	0,04 - 0,21	0,06
Verdichtungsansätze	0,03 - 0,33	0,09	0,05 - 0,18	0,10
großer Verdichtungsraum1	0,03 - 1,04	0,12	0,07 - 0,47	0,13
großer Verdichtungsraum 2	0,02 - 0,42	0,11	0,07 - 0,37	0,13

Quelle: Dioxin-Referenzmessprogramm aus Baden-Württemberg (2005-2012; 111 Proben)

Insgesamt zeigt dieser Vergleich, dass die mittleren Gehalte in Graskulturen der DBS Bayerns und die Gehalte des Wiesenaufwuchses der Beobachtungsstationen Baden-Württembergs eine gute Übereinstimmung aufweisen.

Eine Zunahme der TEQ-Gehalte mit der Besiedlungsdichte zeigt sich auch bei Fichtennadeln an den Standorten des bayerischen Dioxin-Messnetzes (Tab. 20, Abschnitt 3.3.2 Abb. 31 oben). Während sich die bayerischen Dauerbeobachtungsstationen an Hintergrundstandorten befinden (Ausnahme DBS München), gibt es im bayerischen Fichtenmessnetz verschiedene Standorttypen. Im aktuellen Dioxinmessnetz sind zehn Standorte als ländlich und fünf als ländlich siedlungsnah klassifiziert. Ein Standort befindet sich im Hochgebirge der Alpen. Der Fichtenstandort in der Stadt München zählt zwar nicht zum aktuellen Dioxin-Messnetz, doch aus München gibt es Messwerte von 2004, 2005 und 2006. Für die PCDD/F-TEQ-Gehalte und insbesondere für die PCB-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln in Bayern ergibt sich eine Zunahme mit der Siedlungsdichte (Tab. 20). Dies ist in Übereinstimmung mit der entsprechenden Zunahme der PCDD/F- und PCB-TEQ-Gehalte in Grünfütterproben der Beobachtungsstationen Baden-Württembergs (Tab. 19).

Auch Einzeluntersuchungen des LfU an Grünkohlkulturen in den 1990er-Jahren deuteten bereits auf eine Abhängigkeit der PCB-Konzentrationen von der Besiedlungsdichte hin (Wäber et al. 1996).

Tab. 20: Vergleich der PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Fichtennadeln von Standorten des Dioxin-Messnetzes mit unterschiedlicher Siedlungsdichte

Fichtennadeln Standorte des bayerischen Dioxin-Messnetzes + Mün- chen 3 Herbst-/3 Frühjahrmess.	PCDD/F (2008-2013) (ng WHO(2005)-PCDD/F-TEQ/kg TS)		dl-PCB (2008-2013) (ng WHO(2005)-PCB-TEQ/kg TS)	
	Bereich	Median	Bereich	Median
Hochgebirge (n=1)	0,02 - 0,44	0,05	0,08 - 0,13	0,10
ländlich (n=10)	0,09 - 0,30	0,21	0,09 - 0,14	0,13
ländlich siedlungsnah (n=5)	0,07 - 0,30	0,20	0,11 - 0,16	0,15
München (2004-2006) ¹	Faktor 1,0 – 1,8	Faktor 1,4	Faktor 1,9 – 2,8	Faktor 2,4

¹ Der Fichtenstandort München gehört nicht zu den Standorten des aktuellen Dioxin-Messnetzes und wurde nach 2006 nicht mehr beprobt. Der Faktor gibt die Erhöhung gegenüber den Messungen an Standorten des aktuellen Dioxin-Messnetzes in den Jahren 2004–2006 an

5.2 Vergleich mit Daten von MONARPOP und POPAlp

Im länderübergreifenden MONARPOP Projekt (**MON**itoring **Net**work in the **Al**pine **R**egion for **P**ersistent and other **O**rganic **P**ollutants) wurde das Ausmaß der Belastung der Alpen mit langlebigen organischen Schadstoffen (POPs) untersucht. In Österreich, Deutschland, Italien, Slowenien und der Schweiz wurde an 40 entlegenen Alpen-Standorten und sieben Höhengradienten die Belastungen durch organische Schadstoffe (30 Substanzen bzw. Substanzgruppen) gemessen, unter anderem in Fichtennadeln (LfU 2014; Offenthaler et al. 2009a,b). Das POPAlp-Projekt ist die Fortführung der MONARPOP-Untersuchungen zu Ausmaß und Bedeutung des Ferntransports von POPs für den bayerischen Alpenraum. Die Ergebnisse von POPAlp konnten in einigen Punkten detailliertere und ergänzende Aussagen zu den alpenweiten Untersuchungen aus MONARPOP liefern. Fichtennadeln erwiesen sich als geeignete Bioindikatoren für alle POPs (Kirchner et al. 2011). Die Ergebnisse der Projekte lieferten durch den Bezug auf Herkunftsgebiete in Europa erste Indizien für atmosphärische Ferntransportprozesse von POPs an und über die Alpen.

In Fichtennadeln und im Boden am nördlichen und südlichen Alpenrand wurden höhere Belastungen als in den Zentralalpen gefunden. Dies zeigt, dass POPs stärker in der Nähe der Quellen deponieren (von Waldow et al. 2010). Messungen auf drei Alpengipfeln zeigten z.T. Konzentrationen im Niederschlag, die mit denen von Stationen aus städtischen Gebieten durchaus vergleichbar waren. Auf Grund der großen Konzentrationsunterschiede zwischen Luftmassen unterschiedlicher Herkunft musste davon ausgegangen werden, dass ein Stofftransport von Quellen außerhalb des Alpenraumes vorlag (Kirchner et al. 2011). Daneben gibt es auch durch lokale Quellen hausgemachte Belastungen im Alpenraum. Höhere Konzentrationen an den tiefst gelegenen Standorten bzw. in mittleren Höhen lassen den Einfluss regionaler bzw. lokaler Ursachen (z. B. Hausbrand, Verkehr) sowie den Einfluss von den in den Alpentälern häufig auftretenden Temperaturinversionen vermuten (Umweltbundesamt Österreich 2009).

An der bayerischen Umweltforschungsstation (UFS) Schneefernerhaus an der Zugspitze werden im Vergleich zu den Stationen in Österreich und der Schweiz die höchsten Belastungen bei der Immission und Deposition von POPs gemessen. Dabei spielen sowohl der höhere Niederschlag am nördlichen Alpenrand eine Rolle als auch die größeren Belastungen von Luftmassen aus dem Herkunftsgebiet Nordost im Gegensatz zu denen aus anderen Gebieten. Offen ist, ob das bayerische Alpenvorland bzw. Bayern an den Belastungen der Luftmassen aus Nordost einen Anteil hat (Kirchner et al. 2011).

Frühere Untersuchungen im bayerischen Alpenraum haben bereits gezeigt, dass organische Schadstoffe im kälteren und niederschlagsreicheren Höhenklima vermehrt deponiert und nur sehr langsam wieder ausgetragen werden. Dadurch kann eine Anreicherung dieser Stoffe stattfinden. Gerade in kalten Gebirgsregionen mit Eis und Schnee reichern sich diese Stoffe durch den Prozess der kalten Kondensation an. Allgemein gelten Waldökosysteme aufgrund des Effekts der Kronenfilterung als Senken für POPs (LfU 2014; Rotard et al. 1994).

Fichtennadeln, die im Rahmen von MONARPOP in entlegenen Gebieten der Alpen im Herbst 2004 beprobt wurden, hatten PCDD/F-TEQ-Gehalte, die im Mittel bei 0,034 PCDD/F-TEQ/kg TS lagen. Die der Fichtennadeln im Alpenraum hatten damit nur ein Drittel der mittleren PCDD/F-TEQ-Gehalte der Fichtennadeln des bayerischen Dioxin-Messnetzes, die im Herbst 2005 untersucht wurden und deren Konzentration bei 0,10 PCDD/F-TEQ/kg TS lag (Tab. 21). Der PCB-TEQ der Fichtennadeln aus entlegenen Alpengebieten erreichte im Mittel mit 0,125 ng PCB-TEQ/kg TS fast die Werte der Fichtennadeln im Dioxin-Messnetz (0,16 ng PCB-TEQ/kg TS). Die Summe der Indikator-PCB war in den Fichtennadeln der Alpen mit 905 ng/kg TS hingegen fast doppelt so hoch wie in den Fichtennadeln des bayerischen Dioxin-Messnetzes (465 ng/kg TS) (Tab. 21). An einzelnen Standorten der MONARPOP-Fichten lagen die PCDD/F-TEQ-Werte im Herbst 2004 ebenso hoch wie an den am höchsten belasteten Standorten des Dioxin-Messnetzes im Herbst 2005, beim PCB-TEQ liegen einzelne MONARPOP-Standorte bei mehr als dem Dreifachen und bei Indikator-PCB bei fast dem Vierfachen der höchsten Gehalte im Dioxin-Messnetz.

Auch das Verhältnis PCB-TEQ zu PCDD/F-TEQ ist in den Fichtennadeln des Alpenraums deutlich höher als im bayerischen Dioxin-Messnetz: Der PCB-TEQ lag 2005 im Dioxin-Messnetz im Mittel beim 1,5-Fachen des PCDD/F-TEQ, während im Jahr 2004 der PCB-TEQ im MONARPOP-Projekt beim 3,7-Fachen des PCDD/F-TEQ lag (Tab. 21).

Tab. 21: Vergleich der PCDD/F-TEQ-, PCB-TEQ- und Indikator-PCB-Gehalte (Mittelwerte) von Fichtennadeln in den Alpen von Herbst 2004 mit den Messwerten des Dioxin-Messnetzes von Herbst 2005

Fichtennadeln Herbst 2004 und 2005	PCDD/F-TEQ in ng/kg TS Mittelwert (Bereich)	PCB-TEQ in ng/kg TS Mittelwert (Bereich)	PCB₆ in ng/kg TS Mittelwert (Bereich)
MONARPOP (2004, n=40)	0,034 (nd–0,174)	0,125 (0,008–0,868)	905 (394–2370)
Dioxin-Messnetz (2005, n=8)	0,10 (0,03–0,16)	0,16 (0,09–0,24)	465 (357–627)
Fichtennadeln an Standorten von DBS (2005, n=6 für Indikator-PCB)	0,09 (0,06–0,15)	0,15 (0,10–0,21)	480 (357–585)

Die sechs Fichtenstandorte im Nationalpark Berchtesgaden (NP BG), die im Rahmen des POPAlp-Projektes beprobt wurden, befinden sich in unterschiedlicher Höhenlage (ansteigend von BG1 zu BG6) und repräsentieren im Wesentlichen die siedlungserne Hintergrundbelastung wenig belasteter Gebiete. Je nach Substanzgruppe zeigen viele POPs in den Fichtennadeln eine Höhenabhängigkeit (Kirchner et al. 2011). Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material (Kohle, Kraftstoff, Heizöl, Holz) entstehen, zeigen eher eine U-Verteilung, mit den höchsten Werten im Tal, geringeren Konzentrationen in mittleren Höhen und nach oben wieder einem leichten Anstieg. Organochlorpestizide und PCB zeigen eher eine generelle Zunahme mit der Höhe über den ganzen Höhengradienten (Kirchner et al. 2011) (Abb. 61). Die Form des Anstiegs gibt Aufschluss über mögliche Quellen im Talbereich und den Einfluss des Ferntransports. Einfluss haben jedoch auch örtliche meteorologische Verhältnisse, wie Häufigkeit von Inversionswetterlagen oder warme Hangzonen.

Die Zunahme des Schadstoff-Gehalts in Fichtennadeln vom 1. bis zum 3. Nadeljahrgang zeigte sich im Rahmen des POPAlp-Projekts nicht nur beim PCDD/F-TEQ, sondern auch bei anderen POPs. Abb. 61 zeigt diese Zunahme für die Summe der Indikator-PCB (Oktober 2008) und Abb. 62 für den PCDD/F-TEQ (Oktober 2008 und Mai 2009).

Die Zunahme des PCDD/F-TEQ mit dem Nadelalter (1. bis 3. Nadeljahrgang) konnte das LfU bereits im Jahr 1995 bei Parallelmessung an verschiedenen Standorten des bayerischen Fichtenmessnetzes nachweisen (LfU 2009).

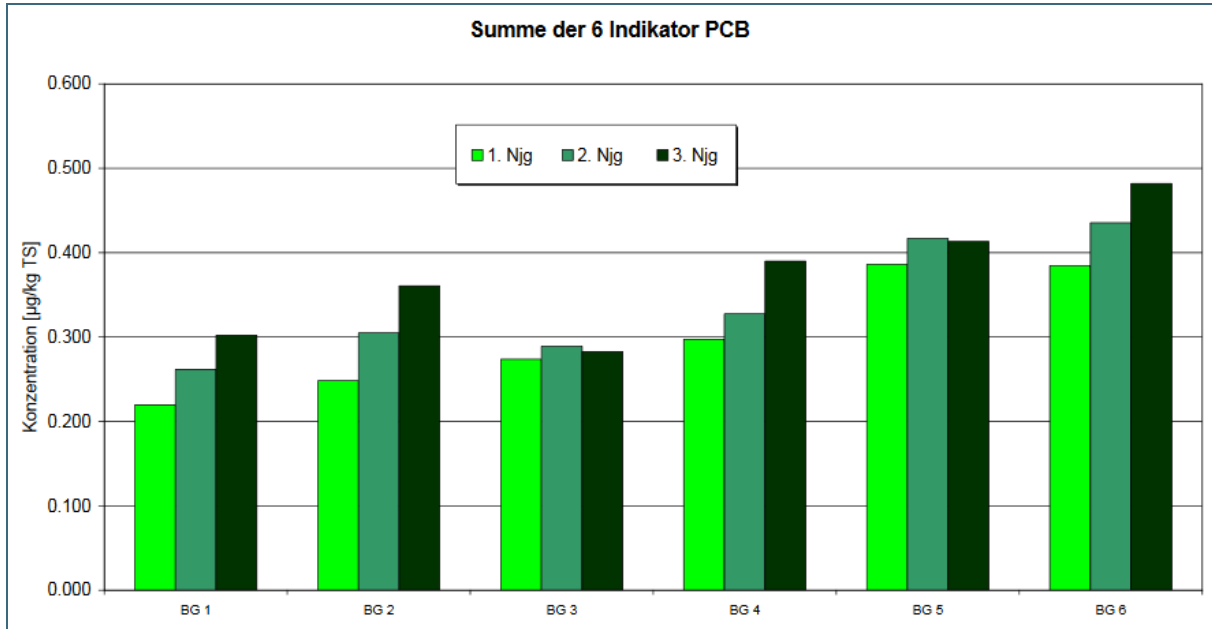


Abb. 61: Zunahme der Indikator-PCB-Gehalte in Fichtennadeln mit zunehmender Höhenlage und zunehmendem Nadelalter an Standorten des Nationalpark Berchtesgaden

Kirchner et al. (2011)

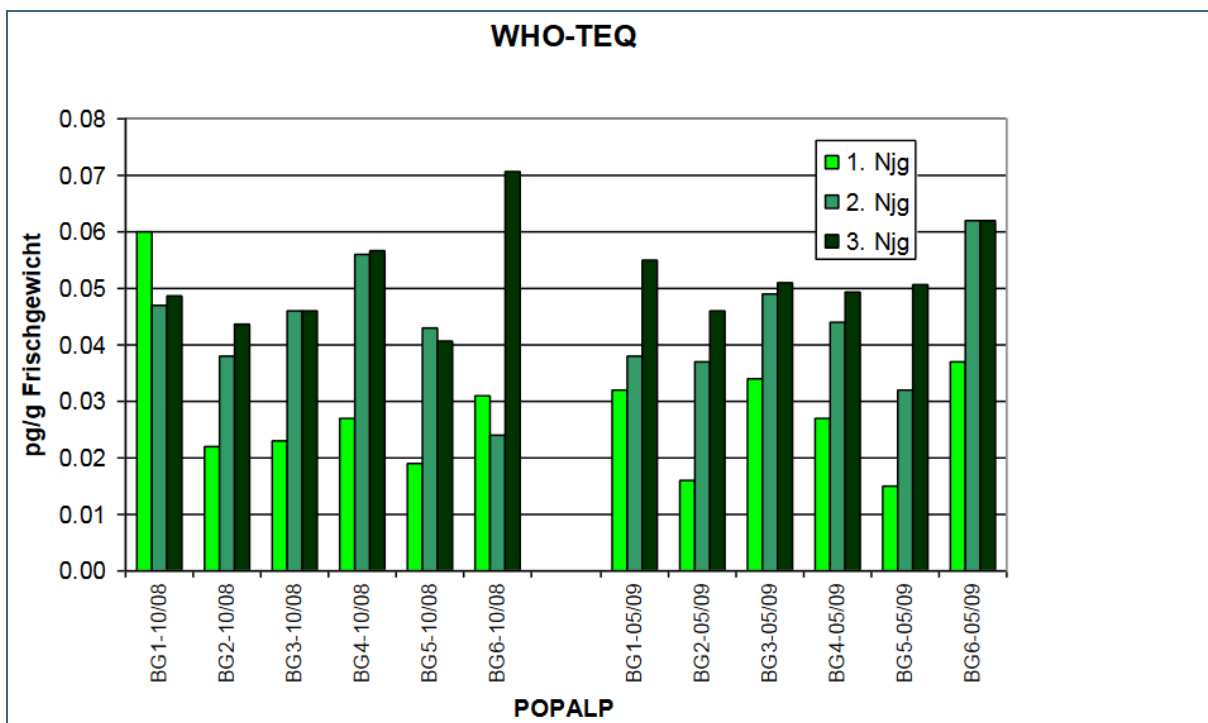


Abb. 62: Zunahme der PCDD/F-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln mit zunehmender Höhenlage und zunehmendem Nadelalter an Standorten des Nationalpark Berchtesgaden

Kirchner et al. (2011)

Während sich für die Gehalte der meisten POPs in Fichtennadeln im NP Berchtesgaden seit Beginn der MONARPOP-Messung in 2004 bis Ende der POPALp-Messungen in 2009 eine Abnahme zeigt, gilt dies nicht für PCDD/F. Abb. 63 zeigt die PCDD/F-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln von vier Standorten im NP Berchtesgaden in Oktober 2004, November 2005 und Mai 2006 und von sechs Standorten in Oktober 2008 und Mai 2009. Der PCDD/F-TEQ nahm von 2004 bis 2009 zu. Starke Schwankungen

zwischen den Messungen verschiedener Jahre, bei denen auf einen Anstieg wieder ein Abfall folgt, zeigen sich auch für einzelne Standorte des bayerischen Dioxin-Messnetzes (Kapitel 3.3.1 Abb. 28). Obwohl auch die Mittelwerte von Jahr zu Jahr schwanken, zeigt sich im Dioxin-Messnetz zwischen 2004 und 2013 jedoch kein eindeutiger Trend für einen Anstieg (Kapitel 3.3 1 Abb. 27).

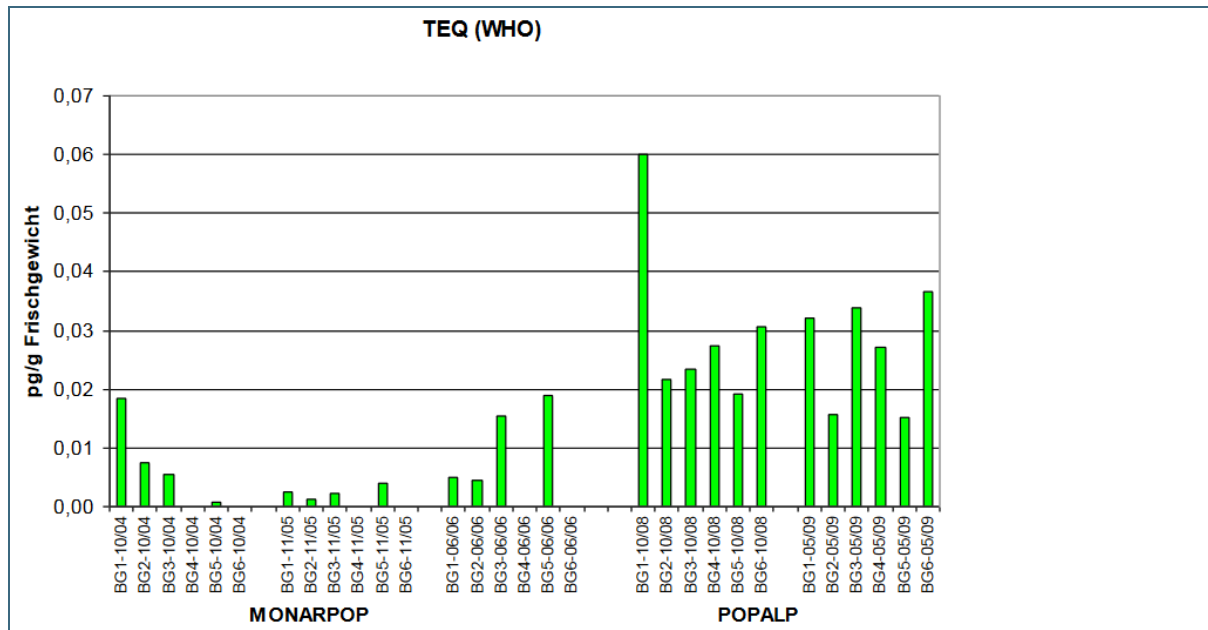


Abb. 63: Anstieg der PCDD/F-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln im Nationalpark Berchtesgaden von 2004–2009
Kirchner et al. (2011)

5.3 Vergleich mit Fichten- und Kiefernnadeln aus der Umweltprobenbank

Seit 1985 werden in Deutschland jedes Jahr Tausende von Umweltproben aus repräsentativen Ökosystemen systematisch gesammelt und in der Umweltprobenbank des Bundes dauerhaft eingelagert (Umweltbundesamt 2016). Mithilfe dieses Archivs können Wissenschaftler analysieren, mit welchen Schadstoffen und in welcher Höhe Proben aus der Umwelt belastet sind und wie sich dies im Laufe der Zeit änderte. Zu den Probearten, die in der Umweltprobenbank archiviert werden, gehören Fichten- und Kiefernnadeln. Die Probenahme erfolgt jährlich im Frühjahr ab März bis Ende Mai vor Beginn des Neuaustriebs. Die Kiefer wird dort beprobt, wo sie gegenüber der Fichte dominiert, beispielsweise in der Dübener Heide (Umweltbundesamt 2016).

Im Rahmen eines Kooperationsprojektes des LfU mit dem Umweltbundesamt wurden einjährige Fichten- und Kiefertriebe aus den Archiven der Umweltprobenbank auf ihre historische Belastung durch PCDD/F, dioxinähnliche PCB und Indikator-PCB untersucht (LfU 2005c). Die Proben stammten von Fichtennadeln aus dem Warndt aus der Zeit von 1985 bis 2004 und von Kiefernnadeln aus der Dübener Heide aus der Zeit von 1991 bis 2004. Der Warndt und die Dübener Heide sind zwei Standorte in städtisch-industriellen Verdichtungsräumen in West- bzw. Ostdeutschland. Der Warndt ist ein ausgehntes Waldgebiet inmitten des saarländischen Industriegebiets, in dem Schwerindustrie und Bergbau dominierten. Die Dübener Heide ist eine Landschaft mit Mischwald im Großraum Halle/Leipzig in Ostdeutschland, zwischen Elbe und Mulde gelegen, östlich bzw. nördlich der Industriestädte Bitterfeld und Leipzig. Im Westen der Dübener Heide wurde Braunkohle im Tagebau gefördert.

In diesem Kapitel wird die zeitliche Entwicklung der PCDD/F- und PCB-Gehalte der Fichten- und Kiefernnadeln aus der Umweltprobenbank des Bundes mit den Gehalten in Fichten des aktuellen bayerischen Dioxin-Messnetzes, der Dauerbeobachtungsstationen und des Fichtenstandorts München ver-

glichen. Da die Fichtennadeln aus dem Warndt und die Kiefernnadeln aus der Dübener Heide aus Frühjahrsbeprobungen stammen, werden bei den Fichten aus dem bayerischen Messnetz nur die Frühjahrsbeprobungen zum Vergleich herangezogen.

5.3.1 Zeitreihen der PCDD/F-TEQ-Gehalte in Fichten- und Kiefernnadeln von 1985 bis 2013

In den Fichtennadeln des Warndt (saarländischer Verdichtungsraum) fielen die PCDD/F-TEQ-Gehalte von 3,38 ng PCDD/F-TEQ/kg TS in 1985 auf 0,95 ng PCDD/F-TEQ/kg TS in 1997 (Abb. 64). Das entspricht einer Abnahme von etwa 72 % in diesen zwölf Jahren. In Kiefernnadeln der Dübener Heide (Verdichtungsraum Halle/Leipzig) fiel der PCDD/F-TEQ-Gehalt seit der ersten Probennahme im Jahr 1991 bis zum Jahr 1995 von 1,62 auf 0,97 ng PCDD/F-TEQ/kg TS. Das entspricht einer Abnahme von 40 % in vier Jahren. Zwischen 1997 und 2004 gab es an beiden Standorten keine weitere Abnahme und die durchschnittliche PCDD/F-TEQ-Belastung der Kiefernnadeln der Dübener Heide lag in diesem Zeitraum mit 0,79 ng PCDD/F-TEQ/kg TS etwa ebenso hoch wie die der Fichtennadeln des Warndt (Durchschnitt 0,86 ng PCDD/F-TEQ/kg TS).

Der mittlere PCDD/F-TEQ-Gehalt der Fichten des bayerischen Messnetzes lag bei Beginn der Messungen im Jahr 1996 bei 0,90 ng PCDD/F-TEQ/kg TS und war damit im Jahr 1996 ebenso hoch wie in den Nadeln der beiden Verdichtungsräume (schwarze Linie in Abb. 64). Anders als im Warndt und der Dübener Heide sank in den Fichtennadeln des bayerischen Messnetzes der PCDD/F-TEQ bis 2000 deutlich ab, auf im Mittel 0,20 ng PCDD/F-TEQ/kg TS. Er stieg jedoch bis 2004 wieder auf 0,42 ng PCDD/F-TEQ/kg TS an und schwankte bis 2013 zwischen 0,18 und 0,33 ng PCDD/F-TEQ/kg TS. Die in den Jahren 2004 und 2006 bei Frühjahrsmessungen bestimmten PCDD/F-TEQ-Gehalte am Fichtenstandort München lagen im Bereich der mittleren Belastung der Fichten des bayerischen Messnetzes (Abb. 64). An einzelnen Fichtenstandorten wurden jedoch 2011 (Fladungen und Tiefenbach) und 2013 (Tiefenbach) PCDD/F-TEQ-Gehalte gemessen, die ebenso hoch lagen, wie zehn Jahre zuvor im Warndt und der Dübener Heide (Abb. 64).

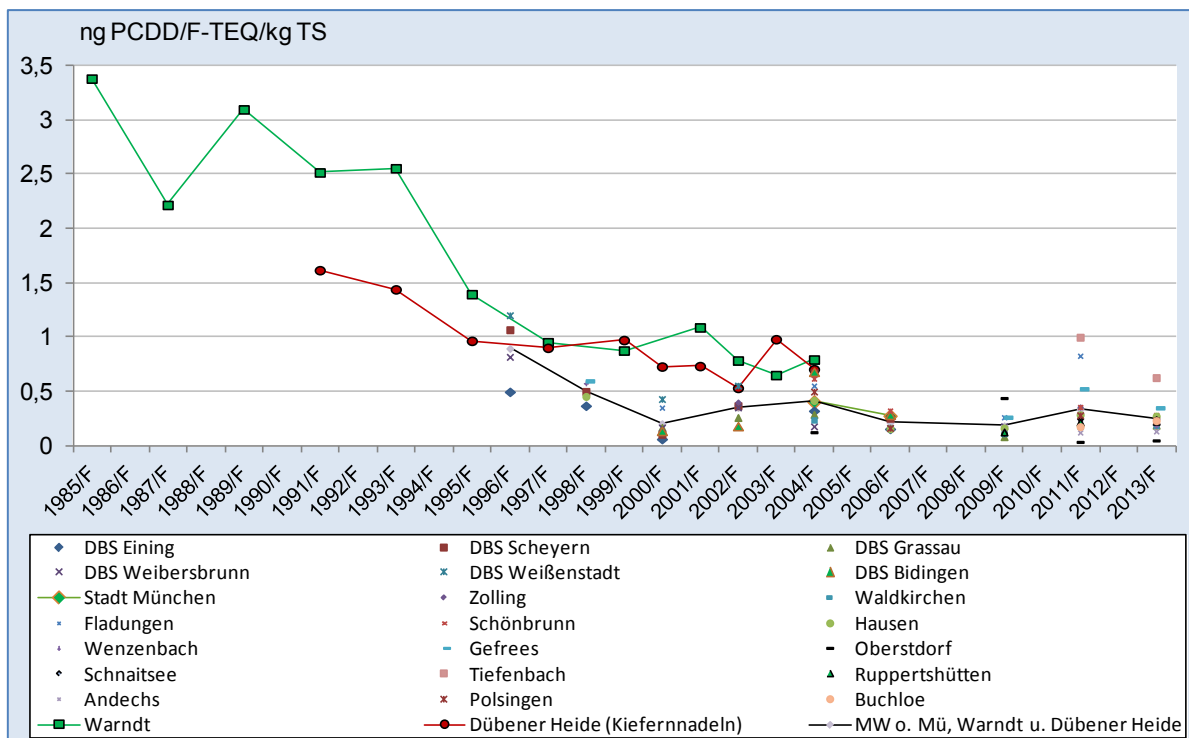


Abb. 64: PCDD/F-TEQ in Fichtennadeln im Zeitraum 1985 bis 2013

5.3.2 Zeitreihen der PCB-TEQ-Gehalte in Fichten- und Kiefernadeln von 1985 bis 2013

1985 war der PCB-TEQ-Gehalt in Fichtennadeln des Warndt mit 1,70 ng PCB-TEQ/kg TS halb so hoch wie der PCDD/F-TEQ (3,38 PCDD/F-TEQ/kg TS). Er fiel bis 1999 um 80 % auf 0,34 ng PCB-TEQ/kg TS. In den Kiefernadeln der Dübener Heide nahm der PCB-TEQ zwischen 1991 und 2000 um 60 % ab, von 0,47 auf 0,18 ng PCB-TEQ/kg TS. Von 1999/2000 bis 2004 verringerten sich die PCB-TEQ-Gehalte im Warndt und in der Dübener Heide nicht weiter (Abb. 65). Während die TEQ-Gehalte der PCDD/F im Warndt und in der Dübener Heide zwischen 1997 und 2004 in etwa auf gleicher Höhe lagen, war der PCB-TEQ im westdeutschen Verdichtungsraum Warndt in diesem Zeitraum um das 1,5-Fache höher als in der Dübener Heide in Ostdeutschland und lag im Warndt im Mittel bei 0,36 ng PCB-TEQ/kg TS und in der Dübener Heide bei 0,23 ng PCB-TEQ/kg TS (Abb. 64 und Abb. 65).

Die meisten der in diese Auswertung einbezogenen Fichten des bayerischen Messnetzes hatten 2004 PCB-TEQ-Gehalte, die höher lagen als im ostdeutschen Verdichtungsraum Dübener Heide. Dies zeigt die niedrigen PCB-Emissionen und Immissionen in Ostdeutschland, die sich auch in geringeren Gehalten in Böden widerspiegeln (Bussian et al. 2013) und die vor allem in der geringeren Menge an offenen PCB-Verwendungen in Ostdeutschland (1000 t) im Vergleich zu Westdeutschland (24.000 t) begründet sind (siehe Kapitel 1).

Jedoch lag an allen bayerischen Standorten der PCB-TEQ niedriger als im westdeutschen Verdichtungsraum Warndt, mit Ausnahme des Standorts München, der mit 0,58 ng PCB-TEQ/kg TS im Jahr 2004 fast den doppelten PCB-TEQ-Gehalt von Warndt erreichte (Abb. 65). Dies ist konsistent mit der steigenden PCB-Emission bei höherer Bevölkerungsdichte und einhergehender höherer Verwendung von emissionsrelevanten offenen PCB-Anwendung (siehe Kapitel 5.1 und Kapitel 4.2.1; Weber et al. 2015). Vom Fichten-Standort München gibt es nur zwei Frühjahrmessungen, von 2004 und von 2006. 2006 war der PCB-TEQ-Gehalt nur halb so hoch wie 2004 (0,29 ng PCB-TEQ/kg TS), was an den PCB-Emissions-/Immissionsschwankungen in Städten liegt (siehe Kapitel 4.2). Er lag jedoch auch 2006 über den Gehalten der anderen bayerischen Fichten-Standorte (Abb. 65).

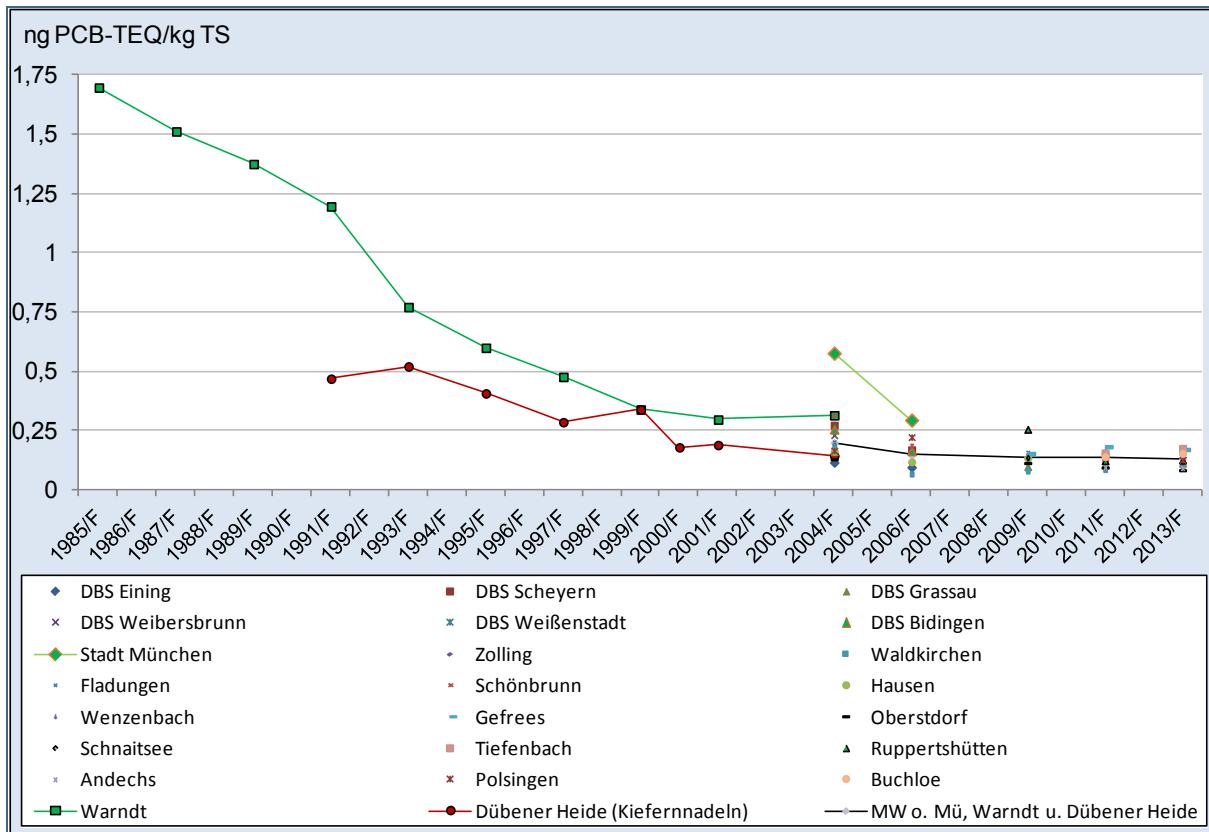


Abb. 65: PCB-TEQ in Fichtennadeln im Zeitraum 1985 bis 2013

5.3.3 Zeitreihen der Gesamt-TEQ-Gehalte in Fichten- und Kiefernadeln von 1985 bis 2013

Im Zeitraum 1985 bis 2004 nahm der PCDD/F-PCB-TEQ im Warndt um 80 % ab, von 5,1 ng TEQ/kg TS auf 1,1 ng TEQ/kg TS. In der Dübener Heide lag der Gesamt-TEQ 1991 bei 2,1 ng TEQ/kg TS und 2004 bei 0,8 ng TEQ/kg TS; dies entspricht einer Reduktion von 60 % im Zeitraum 1991 bis 2004 (Abb. 66). Der Gesamt-TEQ der Fichten in Bayern lag 2004 im Mittel bei 0,6 ng TEQ/kg TS und damit etwa halb so hoch wie im Warndt und etwas niedriger als in der Dübener Heide. Er nahm bis 2013 kaum ab (Abb. 66). Der Gesamt-TEQ-Gehalt in den Fichtennadeln des Standorts München lag 2004 mit 1,0 ng TEQ/kg TS zwischen den Werten der Dübener Heide und des Warndt, und er lag sowohl 2004 als auch 2006 höher als an den anderen bayerischen Fichten-Standorten.

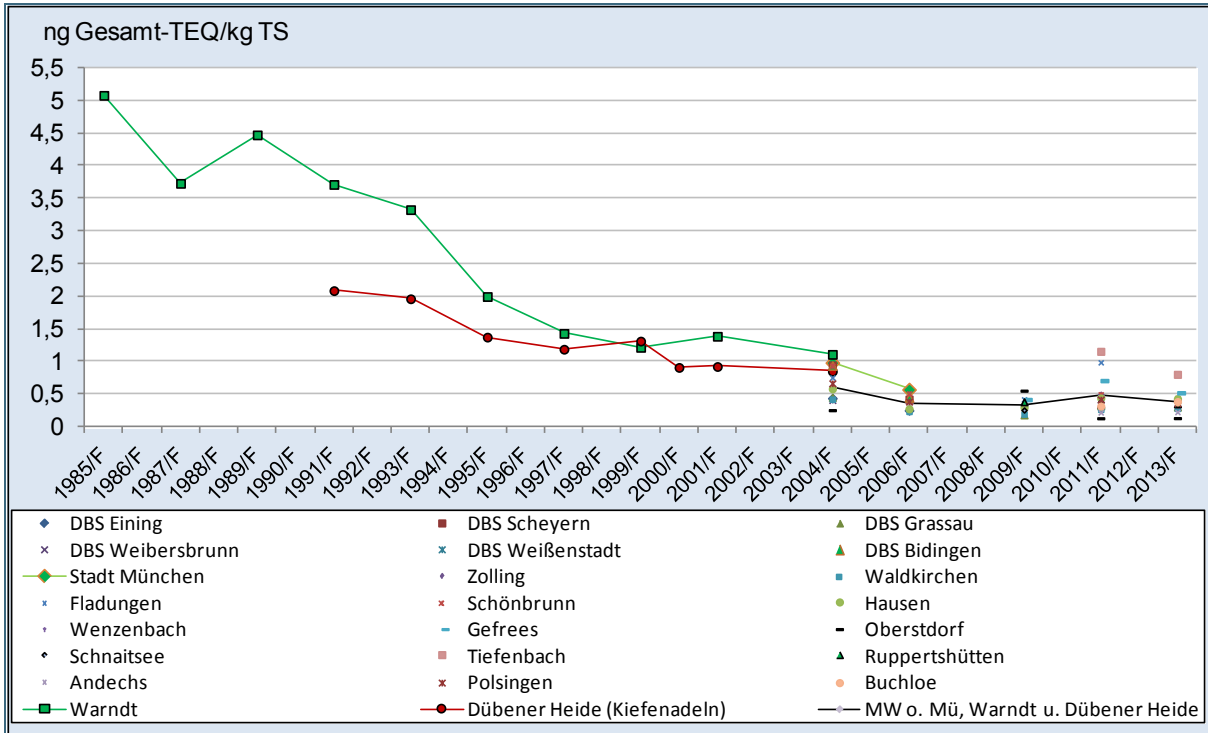


Abb. 66: Gesamt-TEQ in Fichtennadeln im Zeitraum 1985 bis 2013

Der Anteil des PCB-TEQ am Gesamt-TEQ lag in der Nähe der Industrie- und Bergbauggebiete niedriger als in den ländlichen Regionen Bayerns (Abb. 67). Im Warndt lag der Beitrag des PCB-TEQ im Zeitraum 1985 bis 2004 im Mittel bei 30 % (21 % bis 41 %), in der Dübener Heide bei 23 % (17 % bis 30 %) und an den Standorten des Dioxin-Messnetzes im Jahresmittel bei 38 % (34 % bis 45 %). Die höchsten Anteile hatte der PCB-TEQ am Gesamt-TEQ in Oberstdorf in den bayerischen Alpen mit 72 % (2011) und 62 % (2013) und in Ruppertshütten mit 67 % (2009) (Abb. 67).

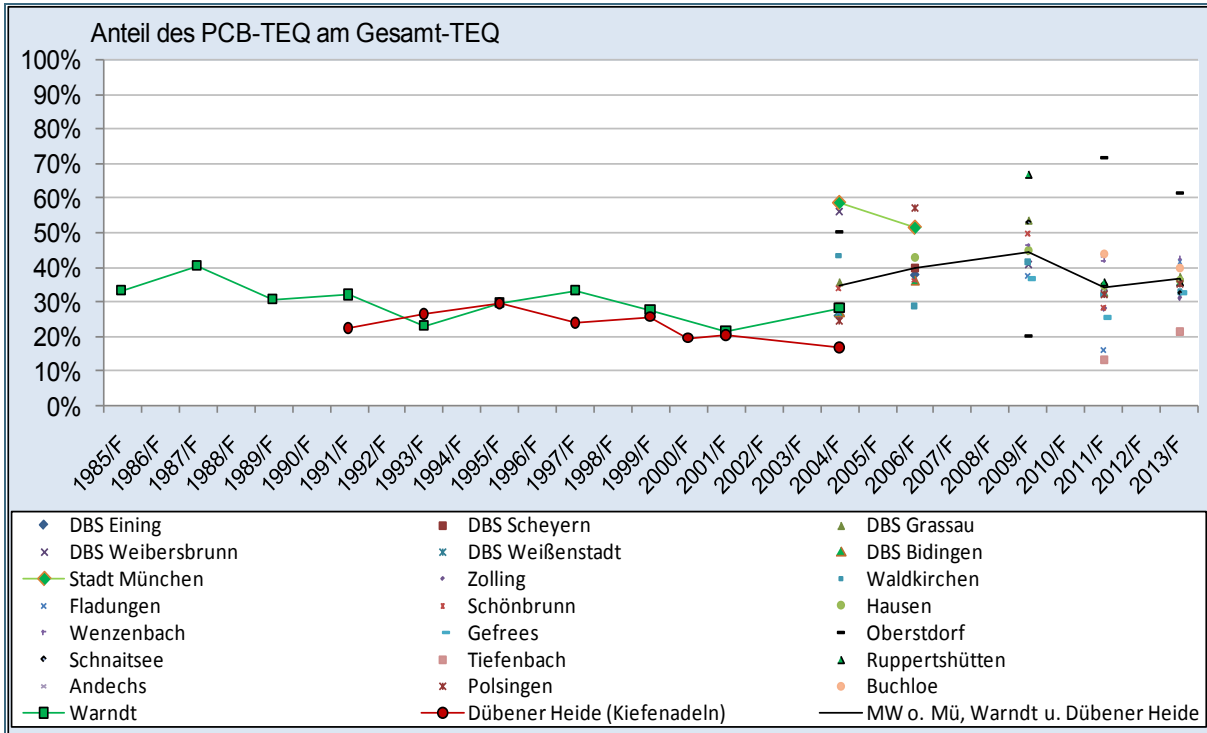


Abb. 67: Anteil der PCB-TEQ am Gesamt-TEQ in Fichtennadeln im Zeitraum 1985 bis 2013

5.3.4 Zeitreihen der Indikator-PCB in Fichten- und Kiefernnadeln von 1985 bis 2013

Der Abfall des Gehalts der Indikator-PCB in den Fichtennadeln des Warndt um 80 % zwischen 1985 und 2004 (von 9,6 µg/kg TS auf 2,2 µg/kg TS) (Abb. 68) ist vergleichbar mit dem Abfall des PCB-TEQ in diesem Zeitraum. In der Dübener Heide ist der Rückgang des Indikator-PCB-Gehalts in den Kiefernnadeln mit 60 % zwischen 1991 und 2004 ebenfalls vergleichbar mit dem Rückgang des PCB-TEQ. Jedoch stieg, anders als der PCB-TEQ (Abb. 65), der Indikator-PCB-Gehalt in der Dübener Heide bis 1999 zunächst an: Er lag 1991 bei 2,1 µg Indikator-PCB/kg TS, überstieg 1999 mit 2,5 µg Indikator-PCB/kg TS den Indikator-PCB-Gehalt im Warndt und fiel bis 2004 auf 0,9 µg Indikator-PCB/kg TS (Abb. 68).

Im Zeitraum 2000 bis 2004 lag der mittlere Indikator-PCB-Gehalt in Fichtennadeln des bayerischen Dioxin-Messnetzes und der DBS bei 0,82 µg Indikator-PCB/kg TS und fiel bis 2013 auf 0,35 µg Indikator-PCB/kg TS. Die mittleren Indikator-PCB-Gehalte in den Fichtennadeln in Bayern lagen in diesem Zeitraum deutlich niedriger als in der Dübener Heide (1,2 µg Indikator-PCB/kg TS) und im Warndt (2,3 µg Indikator-PCB/kg TS (Abb. 68). Hingegen lag der mittlere PCB-TEQ-Gehalt 2004 zwischen den PCB-TEQ-Gehalten im Warndt und der Dübener Heide (Abb. 65).

Im Jahr 2004 lag der Indikator-PCB-Gehalt in den Nadeln des Münchner Standorts mit 1,45 µg Indikator-PCB/kg TS zwischen den Werten des Warndt und der Dübener Heide (Abb. 68) während der PCB-TEQ der Nadeln aus München den PCB-TEQ dieser beiden industriell geprägten Standorte im Jahr 2004 deutlich überstieg (Abb. 65).

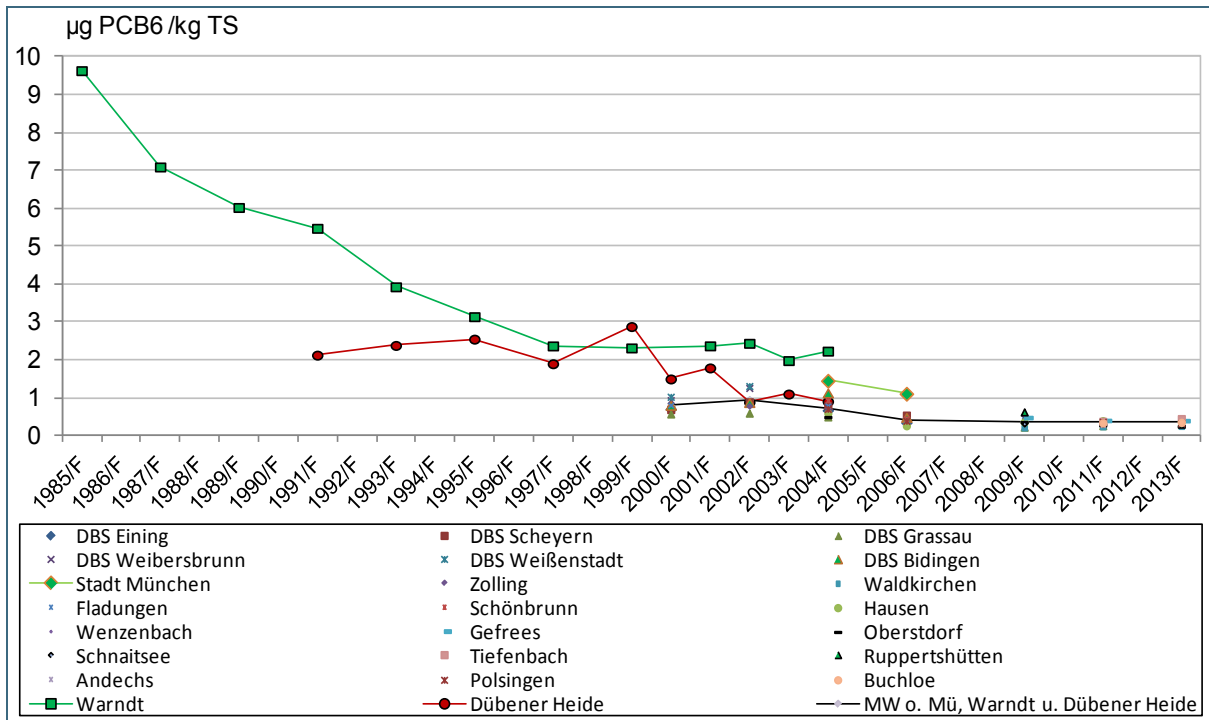


Abb. 68: Indikator-PCB in Fichtennadeln im Zeitraum 1985 bis 2013

6 Bewertung der Stoffgehalte in den Bioindikatoren

6.1 Einführung und Hintergrund

Die Belastung des Menschen durch PCDD/F und PCB erfolgt ganz überwiegend, häufig zu über 90 %, über die Nahrung (BMU 2013). Dies gilt für die beruflich nicht spezifisch exponierte Normalbevölkerung, während an Arbeitsplätzen mit spezifischer Belastung, z.B. durch kontaminierte Stäube, die Aufnahme über die Atmung unter Umständen ein weiterer, wichtiger Expositionspfad sein kann (LfU 2007).

Untersuchungen von Lebensmitteln in Deutschland und anderen Ländern zeigten, dass der Beitrag der dioxinähnlich wirkenden PCB zum Gesamt-TEQ oft höher liegt als der TEQ der PCDD/F (Alcock et al. 1998; Körner 2005; Weber et al. 2015). Obwohl der Eintrag in die Umwelt und die Belastung der Nahrungsmittel mit PCDD/F und PCB seit den 1980er-Jahren in vielen europäischen Ländern abgenommen hat, liegt die durchschnittliche ernährungsbedingte Aufnahme an Gesamt-TEQ in der EU im Bereich von 1,2 bis 3 pg TEQ pro kg Körpergewicht (KG) pro Tag (Europäische Kommission 2000a,b). Ein Teil der europäischen Bevölkerung überschreitet die tolerierte Tagesdosis (TDI) an dioxinähnlichen Substanzen von 2 pg TEQ pro kg KG pro Tag (van den Berg und Dennison 2012; BfR 2003). Die mittlere Gesamt-Dioxinaufnahme (pro Kilogramm Körpergewicht) von Kindern übersteigt die mittlere Aufnahme von Erwachsenen um das 2- bis 3-Fache (Lorber und Phillips 2002), d.h. ihre mittlere tägliche Gesamt-Dioxinaufnahme liegt oft, je nach Ernährungsgewohnheiten, 2 bis 3-fach über dem TDI. Das liegt einerseits daran, dass Kinder meist mehr potentiell belastete Milchprodukte zu sich nehmen als Erwachsene, andererseits aber ein deutlich geringeres Körpergewicht haben. Besonders hoch ist die TDI-Überschreitung bei Säuglingen. Wittsiepe et al. (2007) untersuchten zwischen 2000 und 2003 die Milch von 169 Müttern und berechneten aus den gemessenen Dioxin-Konzentrationen (Dioxine, Furane und dioxinähnliche PCB) die mittlere tägliche Dioxinaufnahme eines Säuglings. Sie lag wäh-

rend des untersuchten Zeitraums bei 131 pg TEQ/kg KG/Tag und damit beim 65-Fachen des TDI. 5 % der Säuglinge überschritten den TDI um mehr als das 100-Fache. Trotz des Rückgangs um 60 % zwischen 2000 und 2009 (Vieth et al. 2011) liegt die Milch von Müttern noch ca. 10- bis 50-fach über den aus dem WHO-TDI abgeleiteten Gehalten von 0,2 bis 0,9 pg TEQ/g Fett (UNEP 2013).

Bei der Abschätzung der Exposition der Normalbevölkerung ist insbesondere die Immissionsbelastung zu berücksichtigen, da einerseits bei partikelförmigen bzw. staubgebundenen persistenten Schadstoffen wie PCDD/F (Schwind und Jira 2012), wie auch für mittelflüchtige gasförmige Schadstoffe wie PCB (Kerst et al. 2004) der Übergang dieser Stoffe auf die Vegetation und damit in die menschliche Nahrungskette eine zentrale Rolle spielt (BfR 2003). Relevant ist hier vor allem die Nahrungskette "Futterpflanze – Nutztier – tierische Nahrungsmittel" (BMU 2013; Weber et al 2015). Die Exposition für den direkten Weg über die pflanzliche Ernährung (z.B. Gemüse, insbesondere Blattgemüse) ist für PCDD/F und PCB insgesamt gering (weniger als 10 %) (BMU 2013).

Bei der Erfassung der Hintergrundbelastung mittels Bioindikatoren und deren Bewertung ist die Berücksichtigung vorhandener Grenz- und Richtwerte geboten (LfU 2009). Nach VDI 3957 Blatt 2 und 3 sind gezielt weitere Untersuchungen z.B. an Nahrungs- und/oder Futterpflanzen durchzuführen, wenn eine Gefährdung von Schutzgütern (z. B. Schutzgut Mensch, einschließlich der menschlichen Gesundheit; Schutzgut Tiere und Pflanzen; Schutzgut Boden, ...) vermutet wird. Zur Bewertung von Stoffanreicherungen in Graskulturen, insbesondere in Hinblick auf mögliche Gesundheitsrisiken für den Menschen, können grundsätzlich die Grenz- bzw. Höchstwerte sowie Richt- und Orientierungswerte für Schadstoffgehalte in pflanzlichen Futtermitteln sowie in pflanzlichen Nahrungsmitteln herangezogen werden. Die standardisierte Graskultur repräsentiert einen (Futter-) Grasbestand, dessen Schadstoffgehalt – in einem einheitlichen, schadstoffarmen Bodensubstrat und mit kontrollierter Bewässerung – ganz überwiegend von Immissionseinträgen bestimmt wird. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die immissionsbedingte Stoffanreicherung in Graskulturen sich ähnlich verhält wie in anderen grasartigen krautigen Pflanzen, z.B. in Futterpflanzen, sowie in blattreichen Nahrungspflanzen, insbesondere in Blattgemüse, dass also die immissionsbedingten Stoffgehalte in Graskulturen repräsentativ für (Blatt-)Gemüse und Futterpflanzen sind (LfU 2009). In einem Forschungsprojekt des LfU konnte gezeigt werden, dass die PCB- und PCDD/F-Gehalte in Proben von Graskulturen an zwei Dauerbeobachtungsstationen von einem Faktor 2 niedriger bis zu einem Faktor 4 höher lagen als die Gehalte in zeitgleich an den gleichen Standorten gemähten Wiesenaufwuchsproben (LfU 2006). Insgesamt scheint die Graskultur ein geringfügig besseres Adsorptionsverhalten zu haben als durchschnittlicher Aufwuchs. Die Abschätzung der Belastung von Aufwuchs über die Gehalte von standardisierten Graskulturen kann deshalb als konservativ angesehen werden.

Die EU-Höchstgehalte und Auslösewerte sind in Tab. 22 bis Tab. 25 zusammengestellt. Für die PCDD/F ist nach der EU-Richtlinie über unerwünschte Stoffe in Futtermitteln ein Höchstgehalt von 0,75 ng WHO-TEQ/kg 88% TS zulässig; die Summe aus PCDD/F und dioxinähnlichen PCB darf im Futtermittel den Höchstgehalt von 1,25 ng WHO-TEQ/kg 88% TS nicht überschreiten (Europäische Kommission 2012).

Die Auslösewerte, ab denen die Kontaminationsquelle zu ermitteln und für deren Eindämmung oder Beseitigung zu sorgen ist (Europäische Kommission 2006), liegen bei 0,5 ng WHO-TEQ/kg 88% TS für Dioxine/ Furane und bei 0,35 ng WHO-TEQ/kg 88% TS für dioxinähnliche PCB. Diese EU-Höchstgehalte und EU-Auslösewerte beziehen sich auf einen Feuchtigkeitsgehalt des Futtermittels von 12 % (d. h. 88 % TS). Für den Vergleich zwischen den Messwerten, die auf 100% TS bezogen sind, und den auf 88 % TS bezogenen Grenzwerten, werden die Grenzwerte auf einen Trockensubstanzgehalt von 100 % umgerechnet. (Tab. 22 bis Tab. 25). Die auf 100 % TS umgerechneten Grenzwerte sind in der Tabelle grau hinterlegt und werden hier zur Beurteilung benutzt.

Tab. 22: EU-Höchstgehalte und EU-Auslöswerte in pflanzlichen Lebens- und Futtermitteln für die Stoffklasse der PCDD/F

Futtermittel	Tierart / Nahrungsmittel	Höchstgehalt in Lebensmitteln in ng TEQ(2005) /kg Frischsubstanz	Höchstgehalt in Futtermitteln in ng TEQ(2005) /kg (88 % TS) ⁽¹⁾	Höchstgehalt in Futtermitteln umgerechnet auf ng TEQ(2005) /kg (100 % TS) ⁽¹⁾	Quelle
Futtermittel-Ausgangserzeugnisse	pflanzlichen Ursprungs	-	0,75	0,85	Höchstgehalt nach EU Verordnung 277/2012
Futtermittel-Ausgangserzeugnisse	pflanzlichen Ursprungs	-	0,5	0,57	Auslöswert nach EU Verordnung 277/2012
Obst und Gemüse einschließl. frischer Kräuter	-	0,30		(0,30 / Trockensubstanzgehalt)	Auslöswert nach Empfehlung 663/2014 der EU-Kommission
Obst, Gemüse und Kräuter - getrocknet (Konzentrationsfaktor 7)	-		2,10 (0,30 multipliziert mit dem Konzentrationsfaktor 7)		Auslöswert nach Empfehlung 663/2014 der EU-Kommission

Tab. 23: EU-Höchstgehalte und EU-Auslöswerte in pflanzlichen Lebens- und Futtermitteln für die Stoffklassen PCDD/F + dl PCB⁽²⁾

Futtermittel	Tierart / Nahrungsmittel	Höchstgehalt in Lebensmitteln in ng TEQ(2005) /kg Frischsubstanz	Höchstgehalt in Futtermitteln in ng TEQ(2005) /kg (88 % TS) ⁽¹⁾	Höchstgehalt in Futtermitteln umgerechnet auf ng TEQ(2005) /kg (100 % TS) ⁽¹⁾	Quelle
Futtermittel-Ausgangserzeugnisse	pflanzlichen Ursprungs ⁽³⁾	-	1,25	1,42	Höchstgehalt nach EU Verordnung 277/2012

Tab. 24: EU-Höchstgehalte und EU-Auslöswerte in pflanzlichen Lebens- und Futtermitteln für die Stoffklasse der dl PCB⁽²⁾

Futtermittel	Tierart / Nahrungsmittel	Höchstgehalt in Lebensmitteln in ng TEQ(2005) /kg Frischsubstanz	Höchstgehalt in Futtermitteln in ng TEQ(2005) /kg (88 % TS) ⁽¹⁾	Höchstgehalt in Futtermitteln umgerechnet auf ng TEQ(2005) /kg (100 % TS) ⁽¹⁾	Quelle
Futtermittel-Ausgangserzeugnisse	pflanzlichen Ursprungs ⁽³⁾	-	0,35	0,40	Auslöswert nach EU Verordnung 277/2012
Obst und Gemüse einschließl. frischer Kräuter	-	0,10	-	(0,10 / Trockensubstanzgehalt)	Auslöswert nach Empfehlung 663/2014 der EU-Kommission
Obst, Gemüse und Kräuter - getrocknet (Konzentrationsfaktor 7)	-	-	0,70 (0,10 multipliziert mit dem Konzentrationsfaktor 7)		Auslöswert nach Empfehlung 663/2014 der EU-Kommission

Tab. 25: EU-Höchstgehalte und EU-Auslösewerte in pflanzlichen Lebens- und Futtermitteln für die Stoffklasse der sechs Indikator-PCB

Futtermittel	Tierart / Nahrungsmittel	Höchstgehalt in Lebensmitteln in µg / kg Frischsubstanz	Höchstgehalt in Futtermitteln in µg/kg (88 % TS) ⁽¹⁾	Höchstgehalt in Futtermitteln umgerechnet auf µg/kg (88 % TS) ⁽¹⁾	Quelle
Futtermittel-Ausgangserzeugnisse	pflanzlichen Ursprungs	-	10 (Summe über 6 Kongenere)	11,4 (Summe über 6 Kongenere)	Höchstgehalt nach EU Verordnung 277/2012

¹⁾ TS Trockensubstanzgehalt

²⁾ dl-PCB dioxinähnliche PCB

³⁾ außer Pflanzenöle und ihre Nebenerzeugnisse

Neben dem Vergleich mit den Beurteilungswerten für pflanzliche Nahrungsmittel und Futtermittel (= Absolutbewertung) können Stoffgehalte in Bioindikatoren durch Vergleiche mit Werten von gering belasteten Standorten (Referenzwerten, Hintergrundwerten) aus anderen Untersuchungen mit derselben Methodik bewertet werden (= Relativbewertung) (LfU 2007); (siehe Kapitel 3.5).

6.2 Vergleich mit dem Grenzwert für Futtermittel

6.2.1 Vergleich mit EU-Höchstgehalten

Die seit 2012 geltenden EU-Höchstgehalte für Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs (0,75 ng PCDD/F-TEQ/kg TS(88%), und 1,25 ng PCDD/F-PCB-TEQ/kg TS(88%) und 10 µg/kg Indikator-Indikator-PCB/kg TS(88%) (Europäische Kommission 2012) wurden in Graskulturen der Dauerbeobachtungsstationen nur in wenigen Fällen überschritten (siehe Kapitel 3.1). Für die Überschreitungen waren fast ausschließlich die PCDD/F verantwortlich. Nur in einem Fall waren für die Überschreitung der Summe PCDD/F + PCB die PCB wesentlich mitverantwortlich (DBS München, Messung September /2003). Der Großteil dieser Überschreitungen (75%) wurde in der letzten untersuchten Vegetationsperiode (September) von Graskulturen gemessen. Auch beim Grünkohl wurden nur in einzelnen Fällen die Höchstgehalte für Futtermittel überschritten (Kapitel 3.2).

Alle Überschreitungen der (seit 2012 geltenden) Futtermittelhöchstgehalte datieren vor 2006. In den letzten 10 Jahren wurden an den DBS in Bayern keine hohen Einzelbelastungen mehr festgestellt, die zu Höchstgehaltsüberschreitungen geführt hätten.

6.2.2 Vergleich mit EU-Auslösewerten

Die Höchstgehalte für PCDD/F und die Summe aus PCDD/F und dl-PCB werden durch freiwillig anzuwendende Auslösewerte für PCDD/F und für dl-PCB ergänzt, die als Frühwarnsystem dienen sollen. Die EU-Auslösewerte für Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs liegen bei 0,5 ng PCDD/F-TEQ/kg TS(88%), und 0,35 ng PCB-TEQ/kg TS(88%) und gelten seit 2012.

Für PCDD/F werden seit 2007 auch diese Gehalte in Graskulturen in allen Vegetationsperioden nicht mehr überschritten. Für Grünkohl wurden die Auslösewerte für alle DBS mit Ausnahme Münchens seit 2008 unterschritten. Für München lagen die PCDD/F-TEQ-Gehalte auch 2010 und 2011 über den Auslösewerten. Auch bei den PCB-Auslösewerten lag in den letzten 10 Jahren nur München zum Teil darüber (siehe Kapitel 3.1 und 3.2).

6.2.3 Vergleich mit PCB-TEQ-Gehalten, die für Höchstgehaltsüberschreitung von Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung relevant sind

Die PCB-TEQ-Gehalte im Aufwuchs, bei denen es bei Kälbern aus Mutterkuhhaltung zu Überschreitungen des Höchstgehalts für Rindfleisch kommt, liegen deutlich unterhalb der EU-Auslöswerte für Futtermittel (Weber et al. 2015). Nehmen Tiere PCB über Futtermittel auf, so gelangt nur ein Teil der PCB ins Fleisch, denn PCB werden nicht zu 100% vom Darm aufgenommen. Zudem werden PCB im Körper, abhängig von der Halbwertszeit ($t_{1/2}$), zum Teil abgebaut oder werden mit der Zeit wieder ausgeschieden. Der Anteil eines Schadstoffs im Futtermittel, der im tierischen Nahrungsmittel noch nachweisbar ist, wird als Carry-Over(-Rate) bezeichnet. Berechnungen und Carry-Over-Betrachtungen für das Fleischrind (Carry-Over von 50 %; $t_{1/2}$ ca. 200 Tage) zeigen, dass der EU-Höchstgehalt für die Summe von PCDD/F und dl-PCB im Fleisch in Höhe von 4 pg WHO-TEQ/g Fett erreicht wird, wenn das Tier täglich insgesamt etwa 2 ng WHO-PCB-TEQ über alle Quellen aufnimmt (Hoogenboom 2013; Weber et al. 2015). Bei einer moderaten Aufnahme von 10 kg Futter Trockensubstanz (TS) am Tag (Hembrock-Heger et al. 2013) würde dieser Wert bei einem Gehalt von 0,2 ng WHO-PCB-TEQ/kg TS im Futter allein schon durch den Aufwuchs (ohne Bodenanteil) erreicht werden. Da sich die Belastung aus der Aufnahme von Aufwuchs und Boden zusammensetzt und ein extensiv gehaltenes Rind im Schnitt beim Grasens mindestens 3 % Boden aufnimmt, können Überschreitungen des EU-Höchstgehalts schon bei einem geringeren PCB-Gehalt als 0,2 ng PCB-TEQ/kg TS im Aufwuchs erreicht werden¹⁹ (Weber et al. 2015).

Der EU-Höchstgehalt für die Summe von PCDD/F und dl-PCB (WHO-TEQ) in Fleisch aus Mutterkuhhaltung kann daher schon bei Aufnahme von dl-PCB im Futter, das durchschnittlich nur ca. 20 % des EU-Höchstgehalts ausschöpft, überschritten werden.

Die Belastung von Rindfleisch aus der Mutterkuhhaltung ist von hoher Relevanz, da in den Kontrollen des bundesweiten Überwachungsplans (BÜp) in 2011 auch zwei Herden aus Bayern gesichert über dem EU-Höchstgehalt für Rindfleisch lagen und weitere sechs Herden rechnerisch knapp, jedoch nicht sicher über dem EU-Höchstgehalt lagen. Von diesen acht Herden konnten nur für zwei Fälle die Herkunft der Belastungen geklärt werden. Eine Ursache der Überschreitung der Höchstgehalte in den sechs anderen Herden konnten nicht gefunden werden und wurde mit Hintergrundgehalten erklärt.

Die dl-PCB-Daten von Graskulturen an den bayerischen DBS zeigen, dass die Hintergrundgehalte in Bayern (Mittelwert 0,07 ng PCB-TEQ/kg TS in 2014) heute deutlich unterhalb der problematischen Gehalte für Aufwuchs liegen (Abb. 69). Jedoch sind die durchschnittlichen dl-PCB-Gehalte an der DBS München (0,44 ng TEQ/kg TS) weit über dem kritischen Gehalt für die Mutterkuhhaltung, der bei 0,15 ng PCB-TEQ/kg TS liegt – sofern keine zusätzliche Aufnahme durch belastete Bodenpartikel stattfindet. Da Futter für Rinder gewöhnlich nicht im städtischen Bereich gewonnen wird, ist dieser Befund für Rinder zunächst von wenig Relevanz. Kritisch sind jedoch bereits die mittleren dl-PCB-Gehalte in großen Verdichtungsräumen in Baden-Württemberg (Kapitel 5.1), die im Aufwuchs um 0,13 ng PCB-TEQ/kg TS liegen. Damit wird für Kälber aus Mutterkuhhaltung die kritische PCB-Aufnahme schon allein durch den Aufwuchs zu 80 % ausgeschöpft. Somit können die dl-PCB-Gehalte in dichter besiedelten Gebieten, vor allem in Gebieten mit Gebäudebestand aus den 1960er- und 1970er-Jahren, zu einer PCB-TEQ-Belastung in Höhe des kritischen Gehalts für Aufwuchs führen. Wenn zusätzlich dann noch eine geringe Belastung des Bodens mit dl-PCB vorliegt (Abb. 69), dann kann das Fleisch aus extensiv gehaltenen Rinderherden EU-Höchstgehalte überschreiten (Weber et al. 2015). In Regionen mit Gebäudebestand aus den 1960er- und Anfang der 1970er-Jahren, in denen PCB in offenen Anwendungen verbaut wurden, resultiert durch die jahrzehntelange PCB-Emission auch eine

¹⁹ Die vorgeschlagenen Grenzgehalte müssen noch experimentell untersucht und abgesichert werden (Weber et al. 2015).

akkumulierende Immission und somit auch erhöhte Gehalte im Boden (Herrick et al. 2007; Jamshidi et al. 2007; Knechtenhofer 2009).

Die zum Teil hohen PCB-TEQ-Gehalte in Bidingen (siehe Kapitel 3.1.2), ein Standort der ausschließlich ländlich geprägt ist, zeigen, dass auch im ländlichen Gebiet PCB-Emissionsquellen vorhanden sein können, die zu relevanten Belastungen im Futtermittel führen. Neben PCB-belasteten Gebäuden können hier zum Beispiel auch Strommasten (LfU 2011), Schwimmbäder (Knechtenhofer 2009) oder Straßen mit belasteter Fahrbahnmarkierung als Kontaminationsquellen dienen (BUWAL 2000; Jartun et al. 2009; Weber et al. 2015).

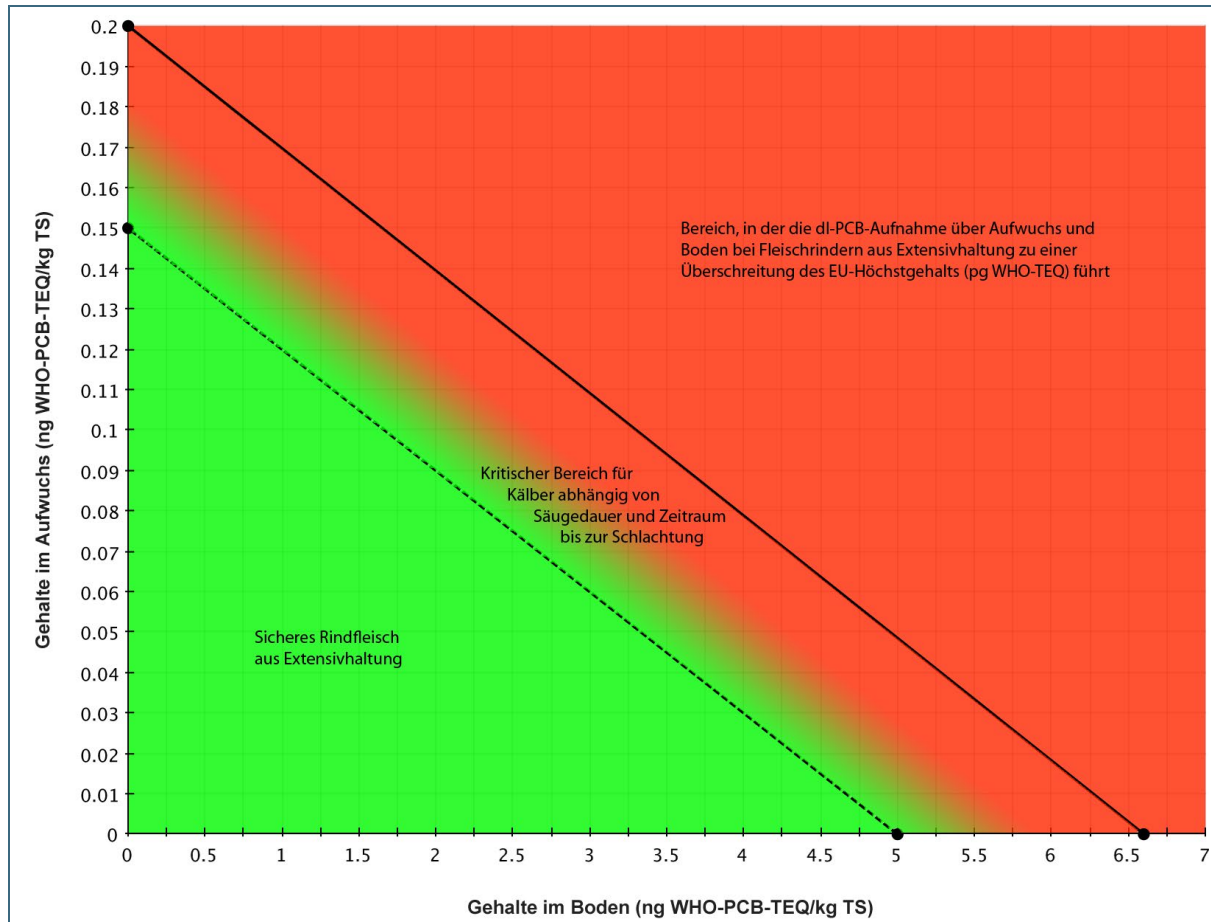


Abb. 69: PCB-TEQ-Gehalte in Aufwuchs und Boden, die bei Rindfleisch aus extensiver Haltung zur Höchstgehaltsüberschreitung führen (3 % Bodenanteil im Futter)²⁰

Weber et al. 2015

6.3 Bedeutung der Gehalte in Bezug auf die Einhaltung des TDI

Wie in Kapitel 6.1 erwähnt, liegt die Exposition eines Teils der europäischen Bevölkerung über der tolerierten Tagesdosis (TDI) an PCDD/F und dl-PCB (van den Berg und Dennison 2012; BfR 2003). Von daher muss man besonders für Kinder, die über die Nahrung eine größere Menge Fett/kg Körpergewicht (KG) aufnehmen, die Aufnahme über die Nahrung so gering wie möglich halten.

²⁰ Basierend auf der kritischen WHO-PCB-TEQ Gesamtaufnahme von Fleischrindern (2 ng WHO-PCB-TEQ) (Hoogenboom 2013) und moderater Menge an Aufwuchs (10 kg/Tag) und Boden (unvermeidlicher Verschmutzungsgrad 3 % Boden). Die vorgeschlagenen problematischen Grenzgehalte gelten für Kälber aus Mutterkuhhaltung und müssen experimentell untersucht und abgesichert werden (Weber et al. 2015).

Basierend auf der von der WHO zur gesundheitlichen Vorsorge empfohlenen täglichen Aufnahmemenge von PCDD/F in Höhe von 1 pg WHO-TEQ pro kg KG wurde nach einem Modell zur Anreicherung in der Nahrungskette ein Höchstwert für PCDD/F von 0,1 ng TEQ/kg Trockensubstanz für Futtermittel abgeleitet (BfR 2003; Hapke 2003; VDI 2005) (Tab. 26): Als Zielwert für Milchfett errechnet sich bei einer täglichen Aufnahme von 50 g eine Konzentration von 0,7 pg WHO-TEQ/g Milchfett. Daraus ergibt sich unter Zugrundelegung eines Transfer-Faktors (Carry-over-Rate Futtermittel - Milchfett) von 0,35, einer täglichen Milchfettproduktion von 1 kg und einer Futteraufnahme von 17,5 kg Trockensubstanz (TS) der oben erwähnte Zielwert von 0,1 ng WHO-TEQ/kg TS für das Futtermittel (BfR 2003). Bei Berücksichtigung der dl-PCB, die in etwa ähnlicher TEQ-Konzentration wie die PCDD/F in der Milch vorkommen, reduzieren sich die tolerierbaren Gehalte auf 0,05 ng PCDD/F-TEQ/kg TS (BfR 2003) und 0,033 ng dl-PCB-TEQ/kg TS im Futtermittel (aufgrund des besseren Carry-Over der PCB) als Zielwert.

Nach Meinung des BfR (2003) reicht es zudem nicht aus, den Zielwert im Mittel nicht zu überschreiten. Denn dies bedeutet, dass bei täglichem Verzehr von 50 g Milchfett nur 50 % der Bevölkerung den TDI unterschreiten und die anderen 50 % über dem TDI liegen. Der Zielwert sollte in einer Höhe festgesetzt werden, bei der 95 % der Bevölkerung in das Schutzniveau einbezogen sind. Das würde dann eine weitere Halbierung der Zielwerte bedeuten.

Wird bei der Berechnung der Zielwerte anstelle einer tolerierten Tagesdosis (TDI) von 1 pg TEQ/kg KG/Tag, der höhere TDI-Wert der EFSA (Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit) von 28 pg TEQ/kg KG in 14 Tagen zugrunde gelegt (entspricht 2 pg TEQ/kg KG/Tag), dann wäre man hier bei den doppelten Gehalten. Damit lägen dann die Zielwerte für Futtermittel bei 0,1 ng PCDD/F-TEQ/kg TS und – bei analoger Berechnung für dl-PCB – bei 0,066 ng PCB-TEQ/kg TS. In Tab. 26 werden für die Bewertung von PCDD/F- und PCB-TEQ-Gehalten Spannen für die Einhaltung des TDI vorgeschlagen.

In LfU-Publikationen wurde schon auf die Problematik dieser niedrigen Futtermittelgehalte hingewiesen und dass die Gehalte in Futtermitteln wie Aufwuchs 2003 über diesen Gehalten lagen (LfU 2003). Die Auswertung der Grasproben der DBS in Bayern zeigt, dass inzwischen die Gehalte an PCDD/F- und PCB-TEQ Grasproben in ländlichen Regionen die Einhaltung des EFSA-TDI über Milch und Milchprodukte ermöglichen (0,1 ng PCDD/F-TEQ/kg TS und 0,07 dl-PCB-TEQ/kg TS; Tab. 26; siehe Kapitel 3.1.1). Für Weideflächen, die nicht in ländlich geprägten Regionen liegen, ist dieser Gehalt sehr wahrscheinlich noch nicht erreicht (siehe Kapitel 5.1). Es muss noch erwähnt werden, dass diese Berechnungen für Erwachsene gemacht wurden (BfR 2003) und für Kinder, aufgrund ihres im Vergleich zum Körpergewicht höheren Verzehrs von Milch und Milchprodukten, die Gehalte in Futtermitteln für die Einhaltung des TDI noch niedriger sein müssen. Die Zielwerte des BfR sollten hier eher das Ziel sein, das mittelfristig erreicht werden muss.

Tab. 26: Grenzgehalte für Futtermittel, die sich bei Berücksichtigung der Kette Futtermittel - Tier - tierische Lebensmittel - Mensch berechnen lassen

Stoff-klasse	Futtermittel - Tierart - Nahrungsmittel	berechneter Höchstgehalt in Futtermitteln und Einheit	Quelle
PCDD/F	Futtermittel - Milchkühe - Milchfett (TDI-Ausschöpfung ⁽³⁾ durch den Verzehr von 50g Milchfett pro Tag)	0,1* (0,05)** [ng TEQ(2005) / kg (100 % TS) ⁽¹⁾]	analog zu Hapke (2003); VDI (2005)
dl-PCB ⁽²⁾	Futtermittel - Milchkühe - Milchfett (TDI-Ausschöpfung ⁽³⁾ durch den Verzehr von 50g Milchfett pro Tag)	0,066* (0,033)** [ng TEQ(2005) / kg (100 % TS) ⁽¹⁾]	analog ⁽⁵⁾ zu Hapke (2003)
	Futtermittel - Rind - Rindfleisch aus Mutterkuhhaltung (Überschreitung des EU-Höchstgehalts für PCDD/F + dl-PCB für Rindfleisch von 4 pg TEQ/ g Fett)	0,15-0,2 [[ng TEQ(2005) / kg (100 % TS) ⁽¹⁾]	Weber et al. (2015)
PCB drei höher chlorierte Indikator-Kongenere ⁽⁶⁾	Futtermittel- Milchkühe - Milchfett (TDI-Ausschöpfung ⁽⁴⁾ durch den Verzehr von 50g Milchfett pro Tag)	0,8 (Summe über 3 Kongenere) [µg / kg (100 % TS) ⁽¹⁾]	analog ⁽⁵⁾ zu Hapke (2003)

* Wert für die Einhaltung des EFSA-TDI von 2 pg TEQ/kg/Tag KG (28 pg TEQ/kg KG/14 Tage) unter der Annahme einer Aufnahme von 50 g Milchfett/Tag für eine 70 kg Person

** Zielwert für Futtermittel bei Berücksichtigung der Empfehlungen des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR 2003)

⁽¹⁾ TS Trockensubstanzgehalt

⁽²⁾ dl-PCB dioxinähnliche PCB

⁽³⁾ TDI (tolerierbare tägliche Aufnahme) für PCDD/F + dl-PCB: 2 pg TEQ pro kg Körpergewicht und Tag

⁽⁴⁾ TDI für Gesamt-PCB: 20 ng pro kg Körpergewicht und Tag (WHO 2003)

⁽⁵⁾ berechnet mit einer Carry-Over-Rate von 0,5 für dl-PCB und die drei höher-chlorierten Indikator-PCB (anstelle von 0,35 für PCDD/F nach Hapke (2003))

⁽⁶⁾ mit der Annahme, dass PCB-138, -153 und -180 mit 50 % zur Gesamt-PCB-Aufnahme über Milchfett beitragen

Die Zielwerte für PCDD/F und PCB, die eine tägliche Aufnahme unter 1 pg TEQ/kg KG garantieren (0,05 ng PCDD/F-TEQ/kg TS und 0,033 dl-PCB-TEQ/kg TS), werden in Bayern zurzeit auch in ländlich geprägten Regionen nicht erreicht. Diese Zielwerte sind auch deshalb anzustreben, weil die Muttermilch in Deutschland trotz des Rückgangs des PCDD/F- und PCB-Gehalts um 75% in den letzten 30 Jahren immer noch um einen Faktor von 10 bis 50 über den Gehalten von 0,2 bis 0,9 pg TEQ/g Fett (UNEP 2013)²¹ liegt, die auch für einen Säugling die Einhaltung des TDI über Muttermilch sicherstellen. Somit müssen auch oder vor allem aus diesem Grund die PCB- und PCDD/F-Gehalte in der Umwelt und Technosphäre weiter reduziert werden. Im Rahmen eines F&E-Projektes für das Umweltbundesamt wurde unter anderem dafür Forschungsbedarf und regulativer Handlungsbedarf formuliert (Weber et al. 2015b).

²¹ Aufgrund des Nutzens von Muttermilchgabe (Mead 2008; Stuebe 2009) empfiehlt die WHO das 6-monatige Stillen für Säuglinge (WHO 2002).

7 Literatur

- Aichner, B., Bussian, B., Lehnik-Habrink, P., Hein S. (2013) Levels and spatial distribution of persistent organic pollutants in the environment: a case study of German forest soils. *Environ Sci Technol.* 47, 12703-12714.
- Altholzverordnung (2002) AltholzV vom 15. August 2002 (BGBl. I S. 3302), die zuletzt durch Artikel 96 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474) geändert worden ist.
- Amt für Umwelt Stadt Freiburg/Schweiz (2012) Gutachten: 30 Empfehlungen, um die von der Deponie La Pila verursachten Verschmutzungen besser zu verstehen 10.12.2012.
www.fr.ch/pila/de/pub
- Baker, J., Hites, R. (2000) Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation. *Env Sci Technol* 34, 2879–2886.
- Balzer, W., Gaus, H.-M., Gaus, C., Weber, R., Schmitt-Biegel, B., Urban, U. (2007) Remediation Measures in a Residential Area Highly Contaminated with PCDD/F, Arsenic and Heavy Metals as a result of Industrial Production in the Early 19th Century. *Organohalogen Compd.* 69, 857-860.
- Balzer, W., Gaus, H.-M., Gaus, C., Urban, U., Weber, R. (2008) PCDD/F emission from Leblanc soda factories in Great Britain, France and Germany during the late 18th to early 20th century. *Organohalogen Compounds* 70, 809-812.
- Barr, J. R., Oida, T., Kimata, K., McClure, P. C., Lapeza, Jr. C. R., Maggio, V. L., Hosoya, K., Tanaka, N., Patterson, Jr. D. G., 1997. Photolysis of environmentally important PCBs. *Organohalogen Compounds* 33, 199±204.
- Bayerisches Landesamt für Wald und Forstwirtschaft (2010) Altholz - LWF-Wissen 70.
www.lwf.bayern.de/forsttechnik-holz/biomassenutzung/033366
- Becker, L., Hennecke, D., Düring, R.-A. (2011) Expositionsbeurteilung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB – Literaturstudie im Auftrag des Umweltbundesamtes, UFOPLAN FKZ 3709 72 228, 2010.
- BMU - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, und Reaktorsicherheit (2013) Umweltschutz – Standbein der Lebensmittelsicherheit – Dioxin- und PCB-Einträge vermeiden. 5. aktualisierte Auflage, Januar 2013.
- Boucher, O., Muckle, G., Bastien, C. H. (2009). Prenatal exposure to polychlorinated biphenyls: a neuropsychologic analysis. *Environmental health perspectives*, 117(1), 7.
- BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) (2003) Festlegung von Dioxin-Zielwerten für Futtermittel und Milchfett. Stellungnahme des BfR vom 18. März 2003.
- Bogdal, C., Müller, C. E., Buser, A. M., Wang, Z., Scheringer, M., Gerecke, A. C., Schmid, P., Zennegg, M., Macleod, M., Hungerbühler, K. (2014) Emissions of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans during 2010 and 2011 in Zurich, Switzerland. *Environ Sci Technol.* 48, 482-490.
- Brambilla, G., D'Hollander, W., Oliaei, F., Stahl, T., Weber, R. (2015) Pathways and factors for food safety and food security at PFOS contaminated sites within a problem based learning approach. *Chemosphere* 129, 192-202.

- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., Jones, K. (2002) Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Sci Tot Environ* 290, 181–198.
- Brodbeck, J., Hammer, F., Herwig, R., Kohler, H., Leize, T., Struschka, M. (2013) Holzverbrennung 2015 – Konzeption, Darstellung und Untersuchung eines extrem emissionsarmen Stückholz-Heizkessels. Förderprojekt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt. Abschlussbericht.
- Brzuzy, L. P., Hites, R. A. (1996) Global mass-balance for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1797-1804.
- Bussian, B., Schmidt, S., Utermann, J. (2013) Typische Gehalte von Dioxinen und dl-PCB in Böden, Fachgespräch „Dioxine und PCB: Bessere Daten – Schnellere Aufklärung“ Bonn 28.10.2013.
- Chang, F. C., Chiu, T. C., Yen, J. H., Wang, Y. S. (2003) Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV irradiation in n-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom. *Chemosphere* 51(8), 775-784.
- Csiszar, S. A., Daggupati, S. M., Verkoeyen, S., Giang, A., Diamond, M. L. (2013) SO-MUM: a coupled atmospheric transport and multimedia model used to predict intraurban-scale PCB and PBDE emissions and fate. *Environ Sci Technol.* 47, 436-445.
- Csiszar, S. A., Diamond, M. L., Daggupati, S. M. (2014) The Magnitude and Spatial Range of Current-Use Urban PCB and PBDE Emissions Estimated Using a Coupled Multimedia and Air Transport Model. *Environ. Sci. Technol.* 48, 1075–1083.
- Delschen (2012) Aktuelle Ergebnisse zur PCDD/F- und PCB-Belastung aus Untersuchungen Nordrhein-Westfalens. Tagung „Belastung der Umwelt mit Dioxinen und dioxinähnlichen Verbindungen / PCB“, Mainz 13.09.2012.
- Detzel, A., Patyk, A., Fehrenbach, H., Franke et al. (1998) Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. FuE-Vorhaben 360 12 008, im Auftrag des Umweltbundesamtes. UBA-Texte 74/98. Berlin.
- Dickson, L. C., Lenoir, D., Hutzinger, O. (1989) Surface-catalyzed formation of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during incineration. *Chemosphere* 19, 277–282.
- Diefenbacher, P. S., Bogdal, C., Gerecke, A. C., Glüge, J., Schmid, P., Scheringer, M., Hungerbühler, K. (2015b) Emissions of polychlorinated biphenyls in Switzerland: a combination of long-term measurements and modeling. *Environ Sci Technol.* 49(4), 2199-2206.
- Diefenbacher, P. S., Gerecke, A. C., Bogdal, C., Hungerbühler, K. (2016) Spatial Distribution of Atmospheric PCBs in Zurich, Switzerland: Do Joint Sealants Still Matter? *Environ Sci Technol.* 50(1), 232-239.
- EG-Richtlinie 96/59/EG (1996), Richtlinie 96/59/EG des Rates vom 16. September 1996 über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT), ABl. L 243 vom 24.9.1996 S. 31.
- Eisenberg, J. N. S., Bennett, D. H., Mckone, T. E. (1998) Chemical dynamics of persistent organic pollutants: A sensitivity analysis relating soil concentration levels to atmospheric emissions *Environ. Sci. Technol.*, 32, 115-123.
- Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J. (1999) Decline in PCDD and PCDF levels in sewage sludges from Catalonia (Spain). *Environ Sci Technol* 33, 2493–2498.
- EnEV Energieeinsparverordnung (2004) Verordnung über energiesparenden Wärmeschutz und energiesparende Anlagentechnik bei Gebäuden.

- Eubig, P. A., Aguiar, A., Schantz, S. L. (2010) Lead and PCBs as Risk Factors for Attention Deficit/Hyperactivity Disorder. *Environmental Health Perspectives*, 118(12), 1654–1667.
- Eurofins (2010) Messungen auf polychlorierte Dioxine und Furane sowie polychlorierte Biphenyle in der Außenluft und in der Deposition in Niedersachsen. Abschlussbericht GfA-Bericht 64997-004 B13
- Europäische Kommission (2000a). European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General, Report on tasks for scientific cooperation. Report of experts participating in task 3.2.5: Assessment of dietary intake of dioxins and related PCB by the population of EU member states.
- Europäische Kommission (2000b). European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General, Directorate C, Scientific Committee on Food. Opinion of the SCF on the risk assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food.
- Europäische Kommission (2006) RICHTLINIE 2006/13/EG der Kommission vom 3. Februar 2006 zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über unerwünschte Stoffe in Futtermitteln in Bezug auf Dioxine und dioxinähnliche PCB, ABl. EG Nr. L 32 S. 44.
- Europäische Kommission (2009) Verordnung (EU) Nr. 152/2009 der Kommission vom 27. Januar 2009
- Europäische Kommission (2011), Empfehlung 2011/516/EU der Kommission vom 23. August 2011 zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln
- Europäische Kommission (2012) Verordnung (EU) Nr. 277/2012 der Kommission vom 28. März 2012
- Europäische Kommission (2014) Verordnung (EU) Nr. 589/2014 der Kommission vom 2. Juni 2014
- Faroon, O. M., Keith, L. S., Smith-Simon, C., De Rosa, C. T. (2003) Polychlorinated biphenyls: human health aspects. Concise international chemical assessment. Document 55. WHO.
www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad55
- Fiedler, H., Lau, C., Schulz, S., Wagner, C., Hutzinger, O. (1995) Stoffbericht Polychlorierte Biphenyle (PCB). Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle. Herausgegeben von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1. Auflage Karlsruhe 1996.
- Fiedler, H., Hilpert, M., Hub, M., Hutzinger, O. (1996) Stoffbericht Pentachlorphenol (PCP). Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle. Herausgegeben von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1. Auflage Karlsruhe 1996.
- Fiedler, H., Hutzinger, O., Welsch-Pausch, K., Schmiedinger, A. (2000) Evaluation of the Occurrence of PCDD/F and POPs in Wastes and Their Potential to Enter the Foodchain. Study on behalf of the European Commission, DG Environment, 30. September 2000.
- Fiedler, H. (2001) Global and local disposition of PCB. In: PCBs - recent advances in the environmental toxicology and health effects. University Press of Kentucky, Kentucky, pp 11–15.
- Flahr, L. M., Michel, N. L., Zahara, A. R., Jones, P. D., Morrissey, C. A. (2015) Developmental exposure to Aroclor 1254 alters migratory behavior in juvenile European starlings (*Sturnus vulgaris*). *Environ Sci Technol.*, 49(10), 6274-6283, http://dioxindb.de/dokumente/PCB_Birds_migration.pdf
- Fuerst (2001) Organochlorine pesticides, dioxins, PCB and polybrominated diphenylethers in human milk from Germany in the course of time. *Organohalogen Compounds* 52, 185-188.
- Gasic, B., Moeckel, C., MacLeod, M., Brunner, J., Scheringer, M., Jones, K. C., Hungerbühler, K. (2009) Measuring and Modeling Short-Term Variability of PCBs in Air and Characterization of Ur-ban Source Strength in Zurich, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 769–776.

Gebhardt, P. (2012) Umfeld von Schredderanlage hoch mit PCB belastet. Oekoinstitut; Rundbrief der Koordinationsstelle Genehmigungsverfahren, 01/2012 ISSN 0949-8192

Genßler, L., Peichl, L., Rammert, U. (2011) Arbeitskreis Bioindikation/Wirkungsermittlung der Landesanstalten und –ämter: Konzeption der künftigen Aufgabenbereiche. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 71(4), 147-150.

Grochowalski, A., Węgiel, M., Maslanka, A., Chrzęszcz, R., Chyc, M. (2015) Dioxin catalytic formation in fireplaces and coal heating stoves in Poland. *Organohalogen Compounds* 77, 202-205.

Guo, Z., Liu, X., Krebs, K. A., Stinson, R. A., Nardin, J. A., Pope, R. H., Roache, N. F. (2011) Laboratory study of polychlorinated biphenyl (PCB) contamination and mitigation in buildings part 1. Emissions from Selected Primary Sources. National Risk Management Research Laboratory, US EPA. EPA/600/R-11/156, www.clu-in.org/download/contaminantfocus/pcb/PCB-lab-studies-1.pdf

Hagenmaier, H., Brunner, H., Haag, R., Berchtold, A. (1986) PCDDs and PCDFs in sewage sludge, river and lake sediments from south west Germany. *Chemosphere* 15, 1421-1428.

Hagenmaier, H., Brunner, H. (1987) Isomerspecific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels. *Chemosphere* 16, 1759-1764.

Hagenmaier, H., Horch, K., Fahlenkamp, H., Schetter, G. (1991) Destruction of PCDD and PCDF in refuse incineration plants by primary and secondary measures. *Chemosphere* 23, 1429-1437. Hapke H.-J. (2003) Schwellenwerte für Dioxine in der Nahrungskette, in Tagungsband zur Fachtagung Dioxinähnliche PCB in der Umwelt, 11-12, LfU Augsburg 13./14. Januar 2003.

Hembrock-Heger, A., Leisner, J., Hartmann, F. (2013) PCB in Böden, Pflanzen und Rindfleisch aus Weidehaltung – Untersuchungen in Nordrhein-Westfalen. Vortrag UBA-Fachgespräch „Belastung von Rindfleisch mit PCB aus extensiver Haltung“ 5. Februar 2013, BMU, Bonn.

Herrick, R. F., McClean, M. D., Meeker, J. D., Baxter, L. K., Weymouth, G. A. (2004) An unrecognized source of PCB contamination in schools and other buildings. *Environ. Health Perspect.* 112, 1051-1053.

Herrick, R. F., Lefkowitz, D. J., Weymouth, G. A. (2007) Soil Contamination from PCB-Containing Buildings. *Environ Health Perspect.* 115, 173–175.

Hoogenboom, L. A., Kan, C. A., Zeilmaker, M. J., Van Eijkeren, J., Traag, W. A. (2006) Carry-over of dioxins and PCBs from feed and soil to eggs at low contamination levels - influence of mycotoxin binders on the carry-over from feed to eggs. *Food Addit Contam.* 23, 518-527.

Hiester, E., Bruckmann, P., Hembrock-Heger, A., Gerlach, A., Magdt, S., Porta, M., Ristow, H., Wasin, M. (2004) Dioxin-like PCB in the environment – impacts of the new WHO-TEFs on assessment thresholds. *Organohalogen Compounds* 66, 3343-3349.

Hoogenboom, L. (2013) Carry-over of PCBs to cows and chickens - knowns and unknowns. Vortrag UBA Fachgespräch „Belastung von Rindfleisch mit PCB aus extensiver Haltung“ 5. Februar 2013, BMU, Bonn.

Hunsinger, H., Jay, K., Vehlow, J., 2002. Formation and destruction of PCDD/F inside a grate furnace. *Chemosphere* 46, 1263-1272.

IARC (2016) List of classifications, Volumes 1–117, http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php

Jepson, P. D., und Law, R. J. (2016). Persistent pollutants, persistent threats. *Science*, 352(6292), 1388-1389. www.researchgate.net/profile/Paul_Jepson3/publication/304031361_Persistent_pollutants_persistent_threats/links/5767e93408aeb4b9980b0100.pdf

- Jamshidi, A., Hunter, S., Hazrati, S., Harrad, S. (2007) Concentrations and chiral signatures of polychlorinated biphenyls in outdoor and indoor air and soil in a major U.K. conurbation. *Environ Sci Technol.* 2007 41, 2153-2158.
- Jartun, M., Ottesen, R. T., Steinnes, E., Volden, T. (2009) Painted surfaces – Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment. *Environmental Pollution* 157, 295–302.
- Karl, U., Haase, M., Van der Kamp, J. (2010) Nationaler Durchführungsplan unter dem Stockholmer Abkommen zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs) – Aktualisierung 2010. FuE-Vorhaben 360 01053, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau-Roßlau, November 2010.
- Kerst, M., Waller, U., Reifenhäuser, W., Körner, W. (2004) Carry-over rates of dioxin-like PCB from grass to cows' milk. *Proceedings of 24th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs. Organohalogen Compounds* 66, 2412-2415
- Kieper, H., Hemminghaus, H.-J. (2005) PCB-Untersuchungen in Innenräumen: „Untersuchungen zur PCB-Belastung der Luft in Innenräumen unter Einschluss der Verbindungen, für die toxisch besonders bedeutsame TEQ-Werte ermittelt worden sind“, FKZ 203 61 218/04
- Kirchner, M., Jakobi, G., Levy, W., Kocsis, G., Henkelmann, B., Pfister, G., Bernhöft, S., Fischer, N., Schramm, K.-W. (2011) Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im bayerischen Alpenraum, Projekt: POPALP, Endbericht – Teil Boden, Nadeln, Deposition, Luft, Helmholtz Zentrum München in Zusammenarbeit mit Hangen, E. und Körner, W. (Bayerisches Landesamt für Umwelt) und Kronawitter, H. (Wasserwirtschaftsämter Traunstein), www.lfu.bayern.de/umweltqualitaet/umweltbeobachtung/schadstoffe_luft/projekte/doc/schlussbericht_popalp.pdf
- Knechtenhofer, L. (2009), Schweiz, Ein Fünftel der Bäder ist mit PCB belastet, *Kommunalmagazin, Bauen und Bauten*, Nr. 2 2009.
- Knetsch, G. (2012) Auswahl und Bewertung von Daten aus Umweltbeobachtungsprogrammen zur Bilanzierung von Polychlorierten Biphenylen - Modelltheoretische Ansätze der Integration. Dissertation, FU Berlin.
- Kohler, M., Tremp, J., Zennegg, M., Seiler, C., Minder-Kohler, S., Beck, M., Schmid, P. (2005) Joint sealants: an overlooked diffuse source of polychlorinated biphenyls in buildings. *Environ Sci Technol.*, 39(7), 1967-1973.
- Körner, W. (2005) Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Umwelt. *UWSF - Z Umweltchem Ökotox* 5, 116 - 121.
- Kylin, H., Grimvall, E., Oestman, C. (1994) Environmental Monitoring of Polychlorinated Biphenyls Using Pine Needles as Passive Samplers. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28 (7), pp 1320–1324, DOI: 10.1021/es00056a021
- Lanphear, B. P. (2015). The impact of toxins on the developing brain. *Public Health*, 36(1), 211-230. Kurzvideo unter: www.youtube.com/watch?v=E6KoMABz1Bw
- Lau, C., Fiedler, H., Hutzinger, O., Rippen, G., Wesp, H. F., Sievers, S., Friesel, P., Schacht, U., Gras, B., Reich, T., Vahrenholt, F. (1996) Dioxin Mass Balance for the City of Hamburg, Germany: Part 1: Objective of the Study and Emission Inventory. *Organohalogen Compd.* 28, 83-88.
- Launhardt, T., Hurm, R., Schmid, V., Link, H. (1998) Dioxin - und PAK-Konzentrationen in Abgas und Aschen von Stückholzfeuerungen, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU), Schriftenreihe StMLU, Materialien Band 142, München 1998.

- Lehmann, G. M., Christensen, K., Maddaloni, M., Phillips, L. J. (2015) Evaluating health risks from inhaled polychlorinated biphenyls: research needs for addressing uncertainty. *Environ Health Perspect* 123, 109–113.
- Lepine, F., Masse, R. (1990) Degradation pathways of PCB upon gamma irradiation. *Environ Health Perspect*. 89, 183.
- LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) [Hrsg.] (2003) Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren. Teil 1.
- LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) [Hrsg.] (2004) Dioxinmessungen an Standortfichten – statistische Analyse der Messdaten des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz. Mai 2004 überarbeitet März 2005.
- LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) [Hrsg.] (2005a) Dioxinmessungen im bayerischen Standortfichten-Netz – Ergebnisse der bisherigen Untersuchung und Perspektiven.
- LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) [Hrsg.] (2005b) Umwelt Wissen Pentachlorphenol (PCP).
- LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) [Hrsg.] (2005c) Bestimmung von Dioxinen, Furanen, dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB in Fichten- und Kieferntrieben aus der Umweltprobenbank des Bundes, Kooperationsprojekt des Umweltbundesamtes mit dem Bayerischen Landesamt für Umweltschutz.
- LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) [Hrsg.] (2006) Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7050.
- LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) [Hrsg.] (2007) Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren. Teil 2. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7000 (01.12.2000 – 28.02.2003).
- LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) [Hrsg.] (2009) 30 Jahre Immissionsökologie am Bayerischen Landesamt für Umwelt. *Umwelt Spezial*.
- LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) [Hrsg.] (2011) Untersuchungen möglicher Boden- und Pflanzenbelastungen im Umfeld von Strommasten. Stand November 2011.
- LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) [Hrsg.] (2014) Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im bayerischen Alpenraum. Zusammenfassung.
- Li, X., Fang, L., Huang, J., Yu, G. (2008). Photolysis of mono-through decachlorinated biphenyls by ultraviolet irradiation in n-hexane and quantitative structure-property relationship analysis. *Journal of Environmental Sciences*, 20(6), 753-759.
- Lorber, M., Phillips, L. (2002) Infant exposure to dioxin-like compounds in breast milk. *Environ Health Perspect*. 110(6), A325–A332.
- Lyall, K., Croen, L. A., Sjödin, A., Yoshida, C. K., Zerbo, O., Kharrazi, M., Windham, G. C. (2016) Polychlorinated Biphenyl and Organochlorine Pesticide Concentrations in Maternal Mid-Pregnancy Serum Samples: Association with Autism Spectrum Disorder and Intellectual Disability. *Environ Health Perspect*. DOI:10.1289/EHP277.
- Masunaga, S., Takasuga, T., Nakanishi, J. (2001) Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations. *Chemosphere* 44, 873-885.

- McKay, G. (2002) Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal* 86,343–368.
- McCrary, J. K., Maggard, S. P. (1993) Uptake and photodegradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin sorbed to grass foliage. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 343–350.
- Mead, M. N. (2008) Contaminants in Human Milk: Weighing the Risks against the Benefits of Breast-feeding *Environ Health Perspect.* 116(10), A426–A434.
- Melymuk, L., Robson, M., Csiszar, S., Diamond, M., Helm, P., Blanchard, P., Backus, S. (2008). Continuing sources of PCBs: the significance of building sealants. *Organohalogen Compounds* 70, 681-684.
- Meyer, H. W., Frederiksen, M., Göen, T., Ebbehøj, N. E., Gunnarsen, L., Brauer, C., Kolarik, B., Müller, J., Jacobsen, P. (2013) Plasma polychlorinated biphenyls in residents of 91 PCB-contaminated and 108 non-contaminated dwellings-an exposure study. *Int J Hyg Environ Health.* 216(6), 755-762.
- Miao, X. S., Chu, S. G., Xu, X. B. (1999) Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane. *Chemosphere* 39(10), 1639-1650.
- Mocarelli P. (2001) Seveso: a teaching story. *Chemosphere* 43(4-7), 391-402.
- Niu, J., Chen, J., Henkelmann, B., Quan, X., Yang, F., Kettrup, A., Schramm, K.-W. (2003) Photodegradation of PCDD/Fs adsorbed on spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles under sunlight irradiation. *Chemosphere* 50, 1217-1225.
- Niu, J., Chen, J., Martens, D., Henkelmann, B., Quan, X., Yang, F., Seidlitz, H. K., Schramm, K.-W. (2004) The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles. *Science of the Total Environment* 322, 231–241.
- Nussbaumer (2004) Dioxin- und PAK-Emissionen der privaten Abfallverbrennung. *Umwelt-Materialien NR. 172 Luft*. Herausgegeben vom Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL. Bern.
- Offenthaler, I., Bassan, R., Belis, C., Garo-Stach, I., Ganz, S., Iozza, S., Kaiser, A., Kirchner, M., Knoth, W. et al. (2009a) Technical Report MONARPOP. Revised edition (July 2009),
- Offenthaler, I., Bassan, R., Belis, C., Jakobi, G., Kirchner, M., Kräuchi, N., Moche, W., Schramm, K.-W., Sedivy, I., Simoncic, P., Uhl, M., Weiss, P. (2009b) PCDD/F and PCB in spruce forests of the Alps. *Environ Pollut.* 157(12):3280-3289
- PCB-Richtlinie ARGEBAU (1995) Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCB-Richtlinie), Muster-Richtlinie der Arbeitsgemeinschaft der für das Bau-, Wohnungs- und Siedlungswesen zuständigen Minister der Länder (ARGEBAU), (von den einzelnen Bundesländern wurden nicht alle Abschnitte übernommen), www.bgbau-medien.de/html/bau/pcb_rl.pdf
- Peichl, L. (1997) Landesweite Erhebung von Immissionswirkungen mit Bioindikatoren. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 9 (5), 273 – 282.
- Peichl, L. (2001) Umweltindikatoren für Immissionswirkungen. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 13 (3), 130 – 138.
- Pentachlorphenolverbotsverordnung (PCP-Verbotsverordnung) (1989) vom 12. Dezember 1989. *BGBI. I S.* 2235.
- Prange, J. A., Gaus, C., Weber, R., Pöpke, O., Müller, J. F. (2003) Assessing forest fires as a potential PCDD/F source in Queensland, Australia. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4329-4329 (2003).

Rat der Europäischen Union (1996), Richtlinie 96/59/EG des Rates vom 16. September 1996 über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT), ABl. L 243 vom 24.9.1996 S. 31.

Rotard, W., Christmann, W., Knoth, W. (1994) Background levels of PCDD/F in soils in Germany. *Chemosphere*, 29, 2193-2200.

Sagiv, S. K., Thurston, S. W., Bellingier, D. C., Altshul, L. M., Korrick, S. A. (2012) Neuropsychological measures of attention and impulse control among 8-year-old children exposed prenatally to organochlorines. *Environ Health Perspect*; 120(6), 904-909.

Sakai, S.-I., Hayakawa, K., Takatsuki, H., Kawakami, I. (2001) Dioxin-like PCBs Released from Waste Incineration and Their Deposition Flux. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3601–3607.

Sakurai, T., Weber, R., Ueno, S., Nishino, J., Tanaka, M. (2003) Relevance of PCBs for TEQ Emission of Fluidized Bed Incineration and Impact of Emission Control Devices. *Chemosphere* 53, 619-625.

Schuler, F., Schmid, P., Schlatter, C. (1998) Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in cuticular waxes of laurelcherry (*Prunus laurocerasus*). *Chemosphere* 36(1), 21–34.

Schantz, S. L., Widholm, J. J., Rice, D. C. (2003) Effects of PCB exposure on neuropsychological function in children. *Environ Health Perspect.* 111(3), 357-376.

Schwind, K.-H., Jira, W. (2012) Übergang von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB aus dem Futter in Nutztiere. *Mitteilungsblatt Fleischforschung Kulmbach* 51, Nr. 196, 115-122.

Sinkkonen, S., Paasivirta, J. (2000) Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 40, 943-949.

Stahl, T., Heyn, J., Thiele, H., Hüther, J., Failing, K., Georgii, S., Brunn, H. (2009) Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. *Arch Environ Contam Toxicol.* 57(2), 289-298.

Stuebe, A. (2009) The Risks of Not Breastfeeding for Mothers and Infants. *Rev Obstet Gynecol.* 2(4): 222–231.

Sundahl, M., Sikander, E., Ek-Olausson, B., Hjorthage, A., Rosell, L., Tornevall, M. (1999) Determinations of PCB within a project to develop cleanup methods for PCB-containing elastic sealant used in outdoor joints between concrete blocks in buildings. *J. Environ. Monit.*, 1999, 1, 383–387

Swedish EPA (2005) Survey of sources of unintentionally produced substances. Report for the Swedish Government.

Takasuga, T., Inoue, T., Ohi, E., Ireland, P., Suzuki, T., Takeda, N. (1994) Hydrocarbons Formed During MSW Incineration. *Organohalogen Compounds* 19, 41-44.

Takasuga, T., Senthilkumar, K., Matsumura, T., Shiozaki, K., Sakai, S. (2006) Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 62, 469-484

Thuan, N. T., Dien, N. T., Chang, M. B. (2013) PCDD/PCDF behavior in low-temperature pyrolysis of PCP-contaminated sandy soil. *Sci Total Environ.* 443:590-596.

Trasande, L., Zoeller, R. T., Hass, U., Kortenkamp, A., Grandjean, P., Myers, J. P., Skakkebaek, N. E. (2015) Estimating burden and disease costs of exposure to endocrine-disrupting chemicals in the European Union. *J Clin Endocrinol Metab.* 100(4), 1245-1255,

Umlauf, G., Christoph, E.H., Savolainen, R., Skejo, H., Clemens, J., Goldbach, H., Scherer, H., Lanzini, L. (2004) PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs in Soil after 42 Years of Bio Waste Application. *Organohalogen Compounds* 66, 1340-1345.

Umweltbundesamt (2007) DIOXINE Daten aus Deutschland. 5. Bericht des Bundes und der Länder.

Umweltbundesamt (2014) Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten. Hintergrund, Januar 2014.

Umweltbundesamt (2016) Die Umweltprobenbank -Umweltbeobachtungen mit Proben von Mensch und Umwelt, Broschüre des Umweltbundesamtes,
www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/die_umweltprobenbank.pdf

UNEP (2013) Results of the global survey on concentrations in human milk of persistent organic pollutants by the United Nations Environment Programme and the World Health Organization.

Van den Berg, M., Dennison, M. (2012) Understanding the Risks of Dioxins? Plenary presentation Plenary presentation 32nd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants. 26-31 August 2012, Cairns, Australia.

VDI (2005) VDI 2310 Blatt 46 Dioxine. VDI-Richtlinien zu Maximalen Immissions-Werten zum Schutz von landwirtschaftlichen Nutztieren.

VDI (2007) VDI 3957 Blatt 11: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) - Probenahme von Blättern und Nadeln zum Biomonitoring von immissionsbedingten Stoffanreicherungen (passives Biomonitoring), Berlin.

VDI (2008) VDI 3957 Blatt 3: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation); Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl, Berlin.

VDI (2016) VDI 3975 Blatt 2: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation); Verfahren der standardisierten Graskultur, Berlin.

Vieth, B., Albrecht, M., Bruns-Weller, E., Fromme, H., Fürst, P., Knoll, A., Pydde, E. (2011) Time trends and current levels of dioxin and dioxin-like PCBs in human milk from Germany. *Organohalogen Compounds* 73, 1559-1562.

VIS Bayern (2017): www.vis.bayern.de/produktsicherheit/technik_chemie_basis/gefahrstoffe/pcb.htm (Stand November 2017).

Volland, G. und Neuwirth, A. 2005, Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dioxine/Furane (PCDD/F) im Innenraum, ZO3W23002, Materialprüfungsanstalt Stuttgart,
www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/40225/?COMMAND=DisplayBericht&MODE=METADATA

Von Dohmen, F., Schmid, B. (2015) Gift bleibt Gift. *Der Spiegel* 7/2015. 07.02.2015.

Wäber, M., Köhler, J., Peichl, L. (1996) Polychlorinated Biphenyl (PCB) Contents in Curly Cale Cultures in the Conurbation of Munich, Germany. *Organohalogen Compounds* 28, 344-349.

Walkowiak, J., Wiener, J. A., Fastabend, A., Heinzow, B., Krämer, U., Schmidt, E., Winneke, G. (2001) Environmental exposure to polychlorinated biphenyls and quality of the home environment: effects on psychodevelopment in early childhood. *The Lancet*, 358(9293), 1602-1607.

Wallenhorst, T., Krauß, T., Hagenmaier, H. (1997) PCDD/F in ambient air and deposition in Baden-Württemberg, Germany. *Chemosphere* 34, 1369-1378.

- Wania, F., Daly, G. L. (2002) Estimating the contribution of degradation in air and deposition to the deep sea to the global loss of PCBs. *Atmospheric Environment* 36–37, 5581–5593.
- Weber, R., Hagenmaier, H. (1999) Mechanism of the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Chlorophenols in Gas Phase Reactions. *Chemosphere*, 38, 529-549 (1999). 38, 2633-2642.
- Weber, R., Sakurai, T., Hagenmaier, H. (1999) Formation and destruction of PCDD/PCDF during heat treatment of fly ash samples from fluidized bed incinerators. *Chemosphere* 38, 2633–2642.
- Weber, R., Iino, F., Imagawa, T., Takeuchi, M., Sakurai, T., Sadakata, M. (2001) Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in de novo synthesis from PAH: Mechanisms and Correlation to Fluidized Bed Incinerators. *Chemosphere* 44, 1429-1438.
- Weber, R., Takasuga, T., Nagai, K., Shiraishi, H., Nishino, J., Matuda, T., Hiraoka, M. (2002) Dechlorination and destruction of PCDD on selected fly ashes from municipal waste incineration. *Chemosphere* 46, 1247-1253.
- Weber, R., Hollert, H., Kamphues, J., Ballschmiter, K., Blepp, M., Herold, C. (2015) Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Forschungskennzahl 3712 65 407 1, im Auftrag des Umweltbundesamtes, UBA-Dokumentationen 114/2015, Dessau-Roßlau. 528 Seiten.
www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/doku_114_2015_analyse_und_trendabschaetzung_der_belastung_6.pdf
- Weber, R., Herold, C. (2015) Anhang 1: PCB im Bausektor und daraus freigesetzte Emissionen – eine Bestandsaufnahme und Neubewertung. (109 Seiten) In Weber, R., Hollert, H., Kamphues, J., Ballschmiter, K., Blepp, M., Herold, C. (2015) Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Forschungskennzahl 3712 65 407 1, im Auftrag des Umweltbundesamtes, UBA-Dokumentationen 114/2015, Dessau-Roßlau. 528 Seiten.
- WHO (1998) EXECUTIVE SUMMARY, Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI), WHO Consultation, 25.-29. Mai 1998, Genf,
www.who.int/ipcs/publications/en/exe-sum-final.pdf
- WHO (2002) Nutrient adequacy of exclusive breastfeeding for the term infant during the first six months of life.
- WHO (2012) Burden of disease from Ambient Air Pollution for 2012.
- Wimmerová, S., Watson, A., Drobná, B., Šovčíková, E., Weber, R., Lancz, K., Patayová, H., Jurečková, D., Jusko, T. A., Murínová, L., Hertz-Picciotto, I., Trnovec, T. (2015) The spatial distribution of human exposure to PCBs around a former production site in Slovakia. *Environ Sci Pollut Res Int.* 22, 14405-14415.
- Winneke, G., Ranft, U., Wittsiepe, J., Kasper-Sonnenberg, M., Fürst, P., Krämer, U., Wilhelm, M. (2014) Behavioral sexual dimorphism in school-age children and early developmental exposure to dioxins and PCBs: a follow-up study of the Duisburg cohort. *Environ Health Perspect.* 122(3), 292-298.

Wittsiepe, J., Fürst, P., Schrey, P., Lemm, F., Kraft, M., Eberwein, G., Winneke, G., Wilhelm, M. (2007) PCDD/F and dioxin-like PCB in human blood and mil from German mothers. *Chemosphere* 67, 286–294.

Wong, K. H., Wong, P. K. (2006) Degradation of polychlorinated biphenyls by UV-catalyzed photolysis. *Human and Ecological Risk Assessment* 12(2), 259-269.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Struktur der PCDD, PCDF und PCB und Nummerierung der Positionen der gebundenen Chloratome	7
Abb. 2:	Graskulturen für das aktive Biomonitoring von Luftschadstoffen	14
Abb. 3:	Grünkohlkulturen für das aktive Biomonitoring von Luftschadstoffen	15
Abb. 4:	Fichtentriebe für das passive Biomonitoring von Luftschadstoffen	16
Abb. 5:	Lage der immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern	17
Abb. 6:	Typisierte Standorte im Fichten-Messnetz (Quelle: LfU 2005a)	18
Abb. 7:	Standorte des aktuellen Dioxin-Fichten-Messnetzes sowie weitere Fichten-Standorte (Eining, Scheyern, Bidingen und München), Stand Juni 2016	19
Abb. 8:	Probenvorbereitung zur Bestimmung der PCDD/F und PCB (nach LfU 2007; Benzol wurde 2008 durch Toluol ersetzt)	20
Abb. 9:	Zeitliche Entwicklung des PCDD/F-TEQ in Graskulturen der Dauerbeobachtungsstationen von 1997 bis 2014	24
Abb. 10:	Mittelwerte des PCDD/F-TEQ in Graskulturen der ländlichen Dauerbeobachtungsstationen und Einzelwerte für München, sowie lineare Trendlinien	24
Abb. 11:	Zeitliche Entwicklung des PCB-TEQ (oben) und des PCB-126-TEQ (unten) in Graskulturen der Dauerbeobachtungsstationen von 2002 bis 2014	25
Abb. 12:	Mittelwerte und lineare Trendlinien des PCB-TEQ in den Messserien Mai-Juli (a), August (b) und September (c) in Graskulturen der ländlichen Dauerbeobachtungsstationen und Einzelwerte für München	27
Abb. 13:	Zeitliche Entwicklung des Gesamt-TEQ (PCDD/F+PCB) in Graskulturen der Dauerbeobachtungsstationen von 2002 bis 2014	27
Abb. 14:	Anteile des PCDD/F- und PCB-TEQ am Gesamt-TEQ in Graskulturen der ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (a) und in München (b), sowie exponentielle Trendlinien	28
Abb. 15:	Zeitliche Entwicklung der Indikator-PCB in Graskulturen der Dauerbeobachtungsstationen von 2000 bis 2014	29
Abb. 16:	Indikator-PCB-Gehalte in Graskulturen der drei Messserien an den ländlichen DBS (Mittelwert) und München (Einzelwerte) mit ihren exponentiellen Trendlinien	30
Abb. 17:	Gehalte der hoch- und niederchlorierten Indikator-PCB in Graskulturen der ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (Mittelwerte) und München (Einzelwerte) für die einzelnen Messserien	31
Abb. 18:	Vergleich der PCDD/F-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen der Messperioden August/September und Oktober/November. Für Oktober/November-Messungen sind lineare Trendlinien eingezeichnet.	32
Abb. 19:	Zeitreihe der PCDD/F-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen der Dauerbeobachtungsstationen in der Messperiode Oktober /November von 1997 bis 2014	33
Abb. 20:	PCB-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen an ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (Mittelwerte) und München (Einzelwerte) der Messperiode Oktober/November, sowie die exponentielle Trendlinie für die ländlichen Standorte	34

Abb. 21:	Zeitreihe der PCB-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen der Dauerbeobachtungsstationen in der Messperiode Oktober /November von 2002 bis 2014	35
Abb. 22:	Zeitreihe der PCDD/F-PCB-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen der Dauerbeobachtungsstationen in der Messperiode Oktober /November von 2002 bis 2014	36
Abb. 23:	PCDD/F-PCB-TEQ-Konzentrationen in Grünkohlkulturen an ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (Mittelwerte) und München (Einzelwerte) der Messperiode Oktober/November, sowie die exponentielle Trendlinie für die ländlichen Standorte	36
Abb. 24:	Anteile des PCDD/F- und PCB-TEQ am Gesamt-TEQ in Grünkohlkulturen der ländlichen Dauerbeobachtungsstationen und der DBS München	37
Abb. 25:	Vergleich der Indikator-PCB-Konzentrationen in Grünkohlkulturen der Messperioden August/September und Oktober/November	38
Abb. 26:	Zeitreihe der Indikator-PCB-Konzentrationen (Messserien Okt./Nov.) in Grünkohlkulturen der Dauerbeobachtungsstationen von 1997–2014	38
Abb. 27:	Vergleich der mittleren PCDD/F-TEQ-Konzentrationen der Herbst- und Frühjahrmessungen in Fichtennadeln des (erweiterten) Dioxin-Messnetzes. Für die ländlichen Standorte wurden logarithmische Trendlinien berechnet.	42
Abb. 28:	Zeitreihen des PCDD/F-TEQ in Fichtennadeln des (erweiterten) Dioxin-Messnetzes von 1995 bis 2013. In schwarz sind die Mittelwerte über alle ländlichen Standorte dargestellt.	42
Abb. 29:	Vergleich der durchschnittlichen PCB-TEQ-Gehalte in Fichten im Herbst bzw. Frühjahr mit den entsprechenden PCB-TEQ-Gehalte in Fichten in München. Für die ländlichen Standorte wurden logarithmische Trendlinien berechnet.	44
Abb. 30:	Zeitreihen des PCB-TEQ in Fichtennadeln des Dioxin-Messnetzes, von München und den DBS von 2004 bis 2013. In schwarz sind die Mittelwerte über alle ländlichen Standorte dargestellt.	45
Abb. 31:	PCB-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln an ländlich siedlungsnahen (a) und ländlich-siedlungsfernen (b) Standorten des Dioxin-Messnetzes im Zeitraum 2008 bis 2013	46
Abb. 32:	Anteile des PCDD/F- und PCB-TEQ am Gesamt-TEQ in Fichtennadeln des Dioxin-Messnetzes (Mittelwerte einschließlich der DBS) und des Fichtenstandorts München	47
Abb. 33:	Zeitreihen des Gesamt-TEQ in Fichtennadeln des Dioxin-Messnetzes, der DBS und München von 2004 bis 2013. In schwarz sind die Mittelwerte über alle ländlichen Standorte dargestellt.	47
Abb. 34:	Vergleich der durchschnittlichen Indikator-PCB-Konzentrationen in Fichten an ländlichen Standorten im Herbst bzw. Frühjahr mit den Indikator-PCB-Konzentrationen in Fichten in München	48
Abb. 35:	Indikator-PCB-Gehalte in Fichtennadeln an Standorten des Dioxin-Messnetzes, den DBS und in München. In schwarz sind die Mittelwerte über alle ländlichen Standorte dargestellt.	49
Abb. 36:	Vergleich der Zeitreihen der PCDD/F-TEQ-Gehalte in Graskulturen (Septembermessung), Grünkohlkulturen und Fichtennadeln	50
Abb. 37:	Vergleich der Zeitreihen der Indikator-PCB-Gehalte in Graskulturen (Septembermessung), Grünkohlkulturen und Fichtennadeln	51
Abb. 38:	Vergleich der Zeitreihen der PCB-TEQ-Gehalte in Graskulturen (Septembermessung) Grünkohlkulturen und Fichtennadeln	51
Abb. 39:	Verhältnis PCB-126-TEQ zu Indikator-PCB im zeitlichen Verlauf; Vergleich von Graskulturen (Septembermessung), Grünkohlkulturen und Fichtennadeln	52
Abb. 40:	Mittlere PCDD/F-TEQ-Gehalte in Graskulturen der Messperioden Mai–Juli, August und September im Zeitraum 2006–2014	53

Abb. 41:	Mittlere PCDD/F-TEQ-Gehalte in Grünkohlkulturen im Zeitraum 2006–2014	54
Abb. 42:	Mittlere PCDD/F-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln bei Herbst- und Frühjahrmessungen im Zeitraum 2005–2013	54
Abb. 43:	Mittlere PCB-TEQ-Gehalte in Graskulturen der Messperioden Mai–Juli (1-3), August (4) und September (5) im Zeitraum 2006–2014	55
Abb. 44:	Mittlere PCB-TEQ-Gehalte in Grünkohlkulturen der Messperiode Oktober/November im Zeitraum 2006–2014	56
Abb. 45:	Mittlere PCB-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln bei Herbst- und Frühjahrmessungen im Zeitraum 2005–2013	56
Abb. 46:	Mittlere Indikator-PCB-Gehalte in Graskulturen der Messperioden Mai–Juli (1-3), August (4) und September (5) im Zeitraum 2006–2014	57
Abb. 47:	Mittlere Indikator-PCB-Gehalte in Grünkohlkulturen der Messperiode Oktober/November im Zeitraum 2006–2014	58
Abb. 48:	Mittlere Indikator-PCB-Gehalte in Fichtennadeln bei Herbst- und Frühjahrmessungen im Zeitraum 2005–2013	58
Abb. 49:	Emissionsinventar der PCDD/F Luftemission für Deutschland	60
Abb. 50:	PCDD/F-Emission im Abgas einer Kleinf Feuerungsanlage bei der Verbrennung von naturbelassenem Holz und Mitverbrennung von häuslichen Abfällen (einschließlich PCP-Altholz) und resultierende HCl-Emission (Quelle: Launhardt et. al.1998)	61
Abb. 51:	WHO-TEQ der PCDD/PCDF [pg TEQ/m ³] in Immissionsproben aus Kulmbach sowie die mittleren Temperaturen [°C] während der Immissionsstudie 2002/2003 (Quelle: LfU 2006)	62
Abb. 52:	Durchschnittliche Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Immissionen in Deutschland	66
Abb. 53:	Konzentration der PCDD/PCDF-Kongenere in Grünkohlkulturen der DBS im Jahr 2014	66
Abb. 54:	Anteile der PCDD/PCDF-Kongenere in Pentachlorphenol-haltigen Holzschutzmitteln verschiedener Hersteller (nach Hagenmaier und Brunner 1987)	67
Abb. 55:	Materialfluss und Abfallmanagement von offenen und geschlossenen PCB-Anwendungen und Expositionspfade für Nutztiere und Mensch (Quelle: Weber et al. 2015)	68
Abb. 56:	WHO-TEQ der PCB [pg/m ³] in Immissionsproben aus Kulmbach sowie die mittleren Temperaturen [°C] in der Immissionsstudie 2002/2003 (Quelle: LfU 2006)	70
Abb. 57:	Summe der Indikator-PCB [pg/m ³] in Immissionsproben aus Kulmbach sowie die mittleren Temperaturen [°C] in der Immissionsstudie 2002/2003 (Quelle: LfU 2006)	72
Abb. 58:	Zeitreihen zum Verhältnis hochchlorierter Indikator-PCB zu niederchlorierten Indikator-PCB für Graskulturen an den ländlichen DBS, sowie deren lineare Trendlinien	73
Abb. 59:	Anteile der Indikator-PCB am Indikator-PCB-Gehalt in Proben von Fugenmassen und Farbanstrichen im Vergleich zu verschiedenen Clophen-Mischungen	74
Abb. 60:	PCB-TEQ-Gehalt in Proben von Farbanstrichen im Vergleich zu Clophen A60 (links) und Anteile der dl-PCB am jeweiligen PCB-TEQ (rechts) mit Benennung der x-Achse im rechten Diagramm	76
Abb. 61:	Zunahme der Indikator-PCB-Gehalte in Fichtennadeln mit zunehmender Höhenlage und zunehmendem Nadelalter an Standorten des Nationalpark Berchtesgaden	81
Abb. 62:	Zunahme der PCDD/F-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln mit zunehmender Höhenlage und zunehmendem Nadelalter an Standorten des Nationalpark Berchtesgaden	81
Abb. 63:	Anstieg der PCDD/F-TEQ-Gehalte in Fichtennadeln im Nationalpark Berchtesgaden von 2004–2009	82
Abb. 64:	PCDD/F-TEQ in Fichtennadeln im Zeitraum 1985 bis 2013	83

Abb. 65:	PCB-TEQ in Fichtennadeln im Zeitraum 1985 bis 2013	85
Abb. 66:	Gesamt-TEQ in Fichtennadeln im Zeitraum 1985 bis 2013	86
Abb. 67:	Anteil der PCB-TEQ am Gesamt-TEQ in Fichtennadeln im Zeitraum 1985 bis 2013	87
Abb. 68:	Indikator-PCB in Fichtennadeln im Zeitraum 1985 bis 2013	88
Abb. 69:	PCB-TEQ-Gehalte in Aufwuchs und Boden, die bei Rindfleisch aus extensiver Haltung zur Höchstgehaltsüberschreitung führen (3 % Bodenanteil im Futter)	93

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Dioxinähnliche PCB mit TEF-Werten und Indikator-PCB	11
Tab. 2:	TEF-Werte der PCDD/F nach NATO/CCMS, WHO 1998 und WHO 2005	12
Tab. 3:	Standorte der bayerischen Dauerbeobachtungsstationen, Nutzungszeit und Standorttypen	17
Tab. 4:	Spanne zwischen lower- und upper-bound-Gehalten (jeweils bezogen auf den medium-bound-Gehalt) die als Validierungskriterien für Einzelmessungen verwendet werden	22
Tab. 5:	Anzahl der jährlich beprobten Standorte des Fichten-Messnetzes in Bayern im Zeitraum 1995 bis 2013 (H=Herbstbeprobung, F=Frühjahrsbeprobung)	40
Tab. 6:	Anzahl der jährlich beprobten Standorte des aktuellen und erweiterten Dioxin-Fichten-Messnetzes in Bayern im Zeitraum 1995 bis 2013 (H=Herbstbeprobung, F=Frühjahrsbeprobung)	41
Tab. 7:	PCDD/F-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Graskulturen – Angaben in ng TEQ/kg TS	53
Tab. 8:	PCDD/F-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Grünkohlkulturen – Angaben in ng TEQ/kg TS	54
Tab. 9:	PCDD/F-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Fichtennadeln – Angaben in ng TEQ/kg TS	54
Tab. 10:	PCDD/F-TEQ-Hintergrundgehalte (Mediane) in Gras- und Grünkohlkulturen und in Fichtennadeln	55
Tab. 11:	PCB-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Graskulturen – Angaben in ng TEQ/kg TS	55
Tab. 12:	PCB-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Grünkohlkulturen – Angaben in ng TEQ/kg TS	56
Tab. 13:	PCB-TEQ-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Fichtennadeln – Angaben in ng TEQ/kg TS	56
Tab. 14:	PCB-TEQ-Hintergrundgehalte (Mediane) in Gras- und Grünkohlkulturen und in Fichtennadeln	57
Tab. 15:	Indikator-PCB-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Graskulturen – Angaben in µg Indikator-PCB/kg TS	57
Tab. 16:	Indikator-PCB-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Grünkohlkulturen – Angaben in µg Indikator-PCB/kg TS	58

Tab. 17:	Indikator-PCB-Hintergrundgehalte (Mittelwerte) in Fichtennadeln – Angaben in µg Indikator-PCB/kg TS	58
Tab. 18:	Indikator-PCB-Hintergrundgehalte (Mediane) in Gras- und Grünkohlkulturen und in Fichtennadeln	59
Tab. 19:	PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Futterproben (Gras, Heu, Silage) aus dem Dioxin-Referenzmess-programm aus Baden-Württemberg	77
Tab. 20:	Vergleich der PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Fichtennadeln von Standorten des Dioxin-Messnetzes mit unterschiedlicher Siedlungsdichte	78
Tab. 21:	Vergleich der PCDD/F-TEQ-, PCB-TEQ- und Indikator-PCB-Gehalte (Mittelwerte) von Fichtennadeln in den Alpen von Herbst 2004 mit den Messwerten des Dioxin-Messnetzes von Herbst 2005	80
Tab. 22:	EU-Höchstgehalte und EU-Auslösewerte in pflanzlichen Lebens- und Futtermitteln für die Stoffklasse der PCDD/F	90
Tab. 23:	EU-Höchstgehalte und EU-Auslösewerte in pflanzlichen Lebens- und Futtermitteln für die Stoffklassen PCDD/F + dl PCB ⁽²⁾	90
Tab. 24:	EU-Höchstgehalte und EU-Auslösewerte in pflanzlichen Lebens- und Futtermitteln für die Stoffklasse der dl PCB ⁽²⁾	90
Tab. 25:	EU-Höchstgehalte und EU-Auslösewerte in pflanzlichen Lebens- und Futtermitteln für die Stoffklasse der sechs Indikator-PCB	91
Tab. 26:	Grenzgehalte für Futtermittel, die sich bei Berücksichtigung der Kette Futtermittel - Tier - tierische Lebensmittel - Mensch berechnen lassen	95