

Literaturstudie zur Ermittlung des Depositionswertes von Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen PCB



Herausgegeben von der
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
1. Auflage

Karlsruhe 2004

IMPRESSUM

Herausgeber	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 76157 Karlsruhe · Postfach 21 07 52, http://www.lfu.baden-wuerttemberg.de
Bearbeitung	Dr. Zerrin Akkan Jan Oltmanns Dr. Fritz Kalberlah Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe, FoBiG GmbH Werderring 16 79098 Freiburg i. Br.
Redaktion	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Abteilung 2 – Ökologie, Boden- und Naturschutz Dr. Karl Theo von der Trenck
Umschlaglayout	Stephan May · Grafik-Design, 76227 Karlsruhe
Titelbild	Jutta Ruloff · Dipl.-Designerin, 76275 Ettlingen
Umwelthinweis	gedruckt auf Recyclingpapier aus 100 % Altpapier
Bezug über	Verlagsauslieferung der LfU bei JVA Mannheim - Druckerei, Herzogenriedstr. 111, 68169 Mannheim Telefax 0621/398-370

Nachdruck - auch auszugsweise - nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	5
2	Einleitung	14
3	Vorgehen des LAI (1994) zur Ermittlung des Depositionswertes.....	16
3.1	Tolerierbare Körperdosis (TDI-Wert)	16
3.2	Immissionsbegrenzender Wert (Luftkonzentration).....	17
3.3	Immissionsbegrenzender Wert (Deposition).....	17
3.3.1	Transferfaktoren	17
3.3.2	Rückrechnung zum Depositionswert	20
3.4	Zusammenfassung	23
4	Analytik und Konventionen zum Ausweis von Äquivalenzfaktoren (TEF) bzw. Dioxin-Äquivalenten (TEQ).....	25
4.1	Analytik	25
4.2	TEF und TEQ	26
4.3	Einschluss der PCB.....	27
4.4	Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze	28
5	Hintergrundbelastung.....	30
5.1	Nahrungsmittel	30
5.1.1	Kuhmilch	30
5.1.2	Fleisch	35
5.1.3	Fische und Muscheln.....	38
5.1.4	Eier	42
5.1.5	Gemüse und Obst.....	43
5.1.6	Andere	48
5.1.7	Zusammenfassung	48
5.2	Umweltmedien	49
5.2.1	Luft.....	49
5.2.2	Deposition.....	53
5.2.3	Boden	56
5.2.4	Zusammenfassung	60
5.3	Belastung des Menschen (Human-Biomonitoring).....	61
5.3.1	Fett.....	61
5.3.2	Blut.....	61
5.3.3	Muttermilch	64
5.3.4	Zusammenfassung	65
6	Transferfaktoren.....	66
6.1	Übergang von der Luft in andere Kompartimente.....	66
6.1.1	Luft-Boden	67
6.1.2	Luft-Pflanze.....	71
6.2	Übergang vom Boden in andere Kompartimente	78
6.2.1	Boden – Pflanze	78
6.2.2	Boden: Bioverfügbarkeit für Tier und Mensch	87
6.3	Übergang von der Pflanze in andere Kompartimente.....	90
6.3.1	Pflanze – (Tier) – Kuhmilch	90
6.3.2	Pflanze – Mensch	98
6.4	Nahrungsmittel – Muttermilch.....	98
6.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu Transferfaktoren	99
7	Expositionsabschätzung des Menschen	104
7.1	Aufnahme über die Nahrung	104
7.2	Aufnahme von Staub oder Boden	112
7.3	Aufnahme von Muttermilch durch den Säugling.....	113
7.4	Aufnahme über die Luft	113
7.5	Schlussfolgerungen	114

8	Toxikologie	116
9	Diskussion und Schlussfolgerungen	122
9.1	Hintergrundbelastung	122
9.2	Aufnahme von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB über die Nahrung	123
9.3	Diskussion immissionsbegrenzender Werte für die Luftkonzentration	124
9.4	Berechnung immissionsbegrenzender Werte für die Deposition.....	124
9.4.1	Ansatz 1	127
9.4.2	Ansatz 2	128
9.4.3	Ansatz 3.....	128
9.4.4	Diskussion	131
	Literatur	132
	Verzeichnis der Abkürzungen	143
	ANHANG 1: TEF für PCDD/F und dioxinähnliche PCB	144
	ANHANG 2: Berechnung der Transferfaktoren für nicht-dioxinähnliche PCB.....	145

1 Zusammenfassung

Auf Anfrage des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI; Unterausschuss „Wirkungsfragen“) soll die Datengrundlage zum immissionsbegrenzenden Depositionswert für Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) von 1994 (LAI, 1994) überprüft werden. Anlass für die Überprüfung sind a) eine Neubewertung der Dioxine und dioxinähnlichen Substanzen durch die Weltgesundheitsorganisation, b) der Ausweis von teilweise geänderten „Toxizitätsäquivalenzfaktoren“, c) relevante neuere Daten zur Belastung mit PCDD/F und d) zusätzliche Erkenntnisse zu Transferfaktoren zwischen einzelnen Umweltmedien.

Depositionswert des LAI (1994)

In seiner Ableitung immissionsbegrenzender Werte von 1994 konnte der Länderausschuss Immissionsschutz (LAI) von einer tolerierbaren Aufnahmemenge (TDI-Wert) von 1 – 10 pg Dioxin-Toxizitätsäquivalente (TEQ)/(kg • d) für PCDD/F ausgehen. Dabei wurden bei der Berechnung der Toxizitätsäquivalente die „internationalen“ Einheiten (I-TEQ; auch als NATO/CCMS-TEQ bezeichnet) herangezogen. Es zeigte sich, dass die damals vorliegende durchschnittliche Belastung über die Nahrung mit 1,8 pg I-TEQ/(kg • d) im Rahmen dieser noch tolerierten täglichen Aufnahmemenge lag. Bei intensivem Gemüseverzehr durch Kleingärtner musste beim damaligen Status der Umweltbelastung von einer höheren Gesamtaufnahme von PCDD/F in Höhe von bis zu 2,1 pg I-TEQ/(kg • d) (als „worst case“; in Teilrechnungen auch auf 2,6 pg I-TEQ/(kg • d) abgeschätzt) ausgegangen werden. Auch diese Belastung lag noch in der tolerablen Spanne. Der immissionsbegrenzende Wert sollte so beschaffen sein, dass diese Belastung eingehalten oder unterschritten würde. Es wurde unterstellt, dass Milch-, Fleisch- und Fischbelastung nicht direkt über den Immissionswert zu steuern seien, weil diese Nahrungsmittel in der Regel nicht durch lokale, sondern durch weiträumige Kontaminationen belastet sind. Entsprechend sollte mit einem vorzugebenden Depositionswert die (lokal beeinflussbare) Gemüsebelastung eingegrenzt werden, so dass der TDI-Wert auch unter pessimistischen Annahmen (hoher Gemüseverzehr von grenzwertig belastetem Gemüse) nicht überschritten würde. Rückrechnend von einer entsprechend maximal zu tolerierenden Körperbelastung über die Gemüseaufnahme wurde die maximal tolerierbare Gemüsebelastung mit PCDD/F errechnet. Diese wiederum wurde über Transferfaktoren in einen äquivalenten Depositionswert aus der Luft umgerechnet. Die folgende Tabelle zeigt die vom LAI zugrunde gelegten Transferfaktoren.

Pfad	Transferfaktor (LAI, 1994)
Boden-Blattpflanze	$\leq 0,01$ ng TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng TEQ/kg TS Boden
Boden-unterirdische Pflanzenteile	0,1 ng TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng TEQ/kg TS Boden
Luft-Pflanze	0,1-0,2 ng TEQ/kg TS Pflanze pro pg TEQ/(m ² • d) im Niederschlag
Futterpflanze-Milch	2 ng TEQ/kg Milchfett pro ng TEQ/kg TS Pflanze
Luft-Boden	1 ng TEQ/kg TS Boden pro pg TEQ/(m ² • d)

TS = Trockensubstanz; TEQ = BGA- bzw. I-Toxizitätsäquivalente; vgl. Kap. 3.3.1 (Quantifizierung vgl. Anhang 1)

Für die Berechnung eines immissionsbegrenzenden Depositionswertes wurde von einer maximal zu tolerierenden Körperbelastung über die Gemüseaufnahme von $0,5 \text{ pg I-TEQ}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ an PCDD/F ausgegangen. Es wurde zudem angenommen, dass sich eine (75 kg schwere) Person von 250 Gramm Gemüse/Tag (Frischgewicht) ernährt und dass dieses Gemüse entsprechend der tolerierten Immission mit PCDD/F belastet sei. Dies ergab nach Umrechnung auf das Trockengewicht einen „Zwischenwert“ von $1,5 \text{ ng I-TEQ}/\text{kg TS Pflanze}$. Als kritischer Belastungspfad erwies sich der direkte Übergang aus der Luft in die Pflanze (angenommener Transferfaktor 0,1 – 0,2; siehe Tabelle). Bei Anwendung des Transferfaktors von 0,1 ergab sich ein immissionsbegrenzender Depositionswert von **$15 \text{ pg I-TEQ}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$** . Dieser wäre auch ausreichend, um den indirekten Transfer (Deposition aus der Luft im Boden, Übergang vom Boden in die Pflanze) so einzugrenzen, dass die oben maximal tolerierbare Gemüsepflanzenbelastung eingehalten wäre. Allerdings wäre dieser Depositionswert zu hoch, um entsprechend belastete Grasflächen als Kuhweide vorzusehen. Eine Rückrechnung aus der gegenwärtigen Dioxinaufnahme des Erwachsenen über die Kuhmilch mit Hilfe der entsprechenden Transferfaktoren würde zu einem Depositionswert von **$9 \text{ pg I-TEQ}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$** (Niederschlag von PCDD/F auf Weideland) führen.

Es wurde errechnet, dass die direkte Inhalation (partikel- und gasförmige PCDD/F) nur unwesentlich zur Gesamtbelastung beiträgt. Aus diesem Grunde wurde ein gesundheitsbezogener Immissionswert für die PCDD/F-Aufnahme des Menschen über die Luft nicht abgeleitet.

Überprüfungsansatz

Die grundsätzliche Methodik zur Ableitung von immissionsbegrenzenden Depositionswerten, wie von LAI (1994) angewandt, wurde für die vorliegende Materialienaufbereitung übernommen. Neben PCDD/F wurden zusätzlich dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle (PCB) nach den Vorgaben der Weltgesundheitsorganisation (WHO) in die Toxizitätsäquivalente einbezogen. Damit wurden TEQ nicht mehr als I-TEQ (oder BGA-TEQ nach ähnlichen Faktoren des ehemaligen Bundesgesundheitsamts) charakterisiert, sondern als WHO-TEQ (zur genaueren Definition vgl. Gutachten und Anhang 1). Statt einer tolerierbaren Gesamtbelastung von bis zu $10 \text{ pg I-TEQ}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ für PCDD/F wurde der neue Wert der WHO von $1-4 \text{ pg WHO-TEQ}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ für PCDD/F und dioxinähnliche PCB zugrunde gelegt. Die aktuell anzunehmende Hintergrundbelastung über die Nahrung mit PCDD/F und dioxinähnlichen PCB wurde ermittelt und kann zur Eingrenzung einer möglichen Zusatzbelastung mit belastetem Gemüse (und Obst) herangezogen werden. Weiterhin wurden alle Transferfaktoren auf ihre Absicherung und aktuelle Gültigkeit (unter Einbezug der PCB) geprüft. Im Falle unsicherer Werte wurden statt Einzelwerten Spannen für diese Transferfaktoren ausgewiesen. Mit ihnen wurde analog dem Vorgehen von LAI (1994) eine Rückrechnung von einer tolerierten Körperbelastung mit PCDD/F und dioxinähnlichen PCB auf sich ergebende immissionsbegrenzende Depositionswerte vorgenommen. Es war nicht Aufgabe dieses Gutachtens, definitiv eine zu tolerierende Zusatzbelastung oder einen Depositionswert vorzuschlagen.

Hintergrundbelastung

Die Hintergrundbelastung mit PCDD/F hat in der Zeit seit dem LAI-Gutachten von 1994 deutlich abgenommen. Der LAI (1994) hatte seine Angaben auf BGA- und I-TEQ-Basis berichtet, während die aktuellen Daten zur Hintergrundbelastung auf WHO-TEQ-Basis angegeben werden. Die Unterschiede dieser beiden Berechnungsschemata sind in verschiedenen Medien unterschiedlich stark ausgeprägt und werden im Hauptteil dieses Gutachtens diskutiert.

Für **Kuhmilch** ist ein Rückgang der Hintergrundbelastung mit PCDD/F von 1,8 ng I-TEQ/kg Milchfett auf 0,5 ng I-TEQ/kg Milchfett in Gebieten mit Emittenteneinfluss zu verzeichnen. Auf WHO-TEQ bezogen liegt sie bei 0,7 ng WHO-TEQ/kg Milchfett. Dieser Rückgang wird jedoch durch den relativ hohen Anteil der dioxinähnlichen PCB von etwa 70% an den Gesamt-WHO-TEQ ausgeglichen. Derzeit ist von einer Gesamtbelastung (PCDD/F + dioxinähnliche PCB) von etwa 2,3 ng WHO-TEQ/kg Milchfett in Gebieten mit Emittenteneinfluss auszugehen.

Fleisch: LAI (1994) weist keine Fleischbelastungswerte aus. Nach den berichteten Erhebungsdaten zu den Zeiträumen 1990-1994 und 1995-1999 scheint ein leichter Rückgang der PCDD/F-Belastung von Fleisch zu bestehen. Dieser Rückgang ist jedoch insbesondere für die letzten Jahre schlecht abgesichert. Unter Einschluss der dioxinähnlichen PCB wird in der vorliegenden Abschätzung derzeit von einer Hintergrundbelastung von 0,62 ng WHO-TEQ/kg Fett ausgegangen.

Fisch: LAI (1994) weist keine Fischbelastungswerte aus. Die Hintergrundbelastung für PCDD/F liegt derzeit 7,5 ng WHO-TEQ/kg Fett. Es ist ein dominierender Einfluss der dioxinähnlichen PCB zu erkennen mit einem Anteil von 32 ng WHO-TEQ/kg Fett. Insgesamt ergibt sich hieraus eine Gesamt-Hintergrundbelastung (PCDD/F und dioxinähnliche PCB) von 40 ng WHO-TEQ/kg Fett.

Eier: Die Hintergrundbelastung für PCDD/PCDF liegt bei etwa 0,5 ng WHO-TEQ/kg Fett, für PCB bei 0,25 ng WHO-TEQ/kg Fett. Insgesamt resultiert eine Hintergrundbelastung von 0,75 ng WHO-TEQ/kg Fett.

Gemüse: LAI (1994) hat verschiedene Daten zum Vorkommen von PCDD/F in Gemüse und Obst Nordrhein-Westfalens berichtet. Für ländliche Gebiete wurde eine PCDD/F-Konzentration < 1 ng TEQ/kg TS in Grünkohl (überschläglich < 10 ng TEQ/kg FG; TEQ-Basis nicht angegeben) veranschlagt. Derzeit wird für PCDD/F eine Hintergrundbelastung von 0,01 ng I-TEQ/kg FG, und für PCB ein ebenso großer Anteil angenommen. Insgesamt resultiert eine durchschnittliche Hintergrundbelastung für Obst und Gemüse von 0,02 ng WHO-TEQ/kg FG. Dieser Wert schließt den gelegentlichen Verzehr höher belasteten Grünkohls mit ein.

Außenluft: Es ist ein Rückgang der Immissionskonzentration von 150 fg I-TEQ/m³ (LAI, 1994) auf derzeit 50 fg WHO-TEQ/m³ zu verzeichnen, dabei haben die PCDD/F einen Anteil von 35, die dioxinähnlichen PCB einen Anteil von 15 fg WHO-TEQ/m³.

Deposition: Es ist ein deutlicher Rückgang von 30 pg BGA-TEQ/(m² • d) für PCDD/F (LAI, 1994) auf derzeit 9,5 pg WHO-TEQ/(m² • d) für PCDD/F zu verzeichnen. Mit Einschluss der dioxinähnlichen PCB erhöht sich dieser Wert auf 16 pg WHO-TEQ/(m² • d) (s. 5.2.4, S. 61).

Boden: LAI (1994) gab für die Hintergrundbelastung von Böden in ländlichen Gebieten einen Wert <10 ng BGA-TEQ/kg Boden an. Dieser Wert kann derzeit als Median (in WHO-TEQ) für alle Siedlungsstrukturen übernommen werden. Unter Einschluss der PCB ist insgesamt von einer Hintergrundbelastung von 15 ng WHO-TEQ/kg Boden auszugehen.

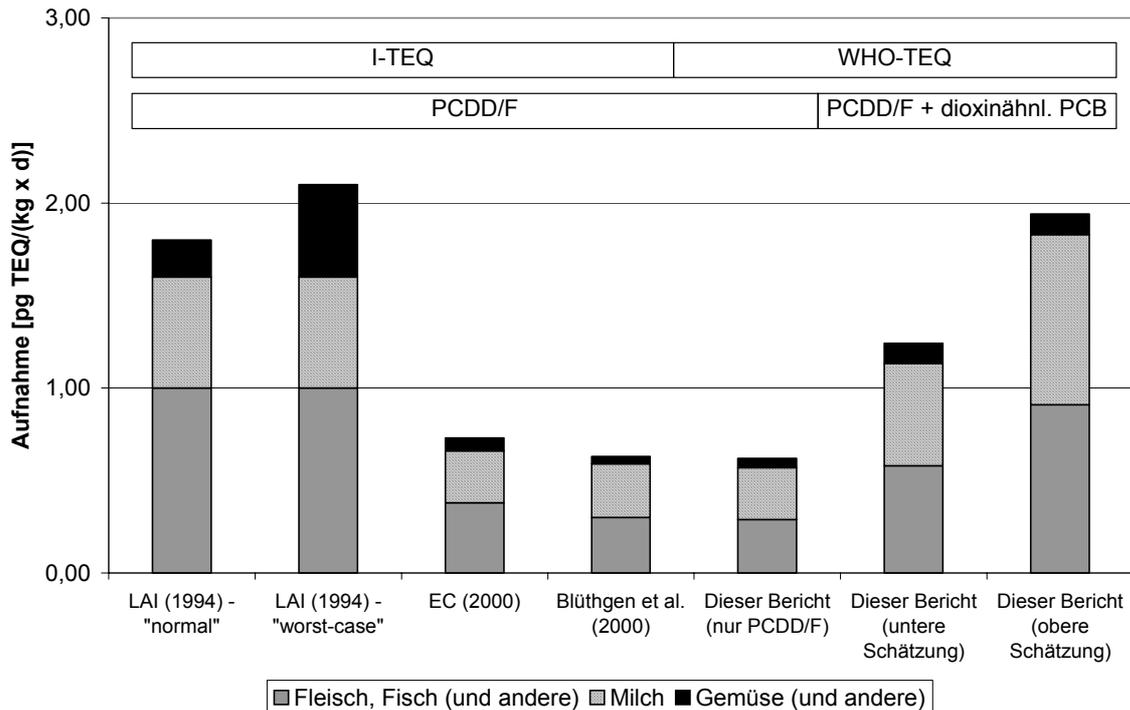
Auf Basis aktueller Belastungsdaten von Nahrungsmitteln und Verzehrdaten ist derzeit von einer PCDD/F-Aufnahme des Menschen von 0,6-0,7 pg WHO-TEQ/(kg • d) über die Nahrung auszugehen (0,62 pg WHO-TEQ/(kg • d) aus zwei unabhängigen Schätzungen). Im Vergleich zum LAI (1994) hat sich die PCDD/F-Aufnahme über den Pfad Fleisch von 1 auf 0,30-0,38, über den Pfad Milch von 0,6 auf 0,28-0,29, über den Pfad Gemüse von 0,2 auf 0,04-0,07 pg I-TEQ/(kg • d) reduziert. Diese auf I-TEQ-Basis berichteten Schätzungen anderer Autoren werden durch eine im Rahmen dieses Berichtes durchgeführte Abschätzung auf WHO-TEQ-Basis unterstützt (Fleisch: 0,29, Milch: 0,28, Gemüse und Obst: 0,05 pg WHO-TEQ/(kg • d)).

Durch den Einschluss der PCB ergeben sich relevante Unsicherheiten. Geht man von insgesamt von einem durchschnittlichen Anteil von 50% der dioxinähnlichen PCB an Gesamt-WHO-TEQ aus, ergibt sich eine Gesamtaufnahme von derzeit 1,24 pg WHO-TEQ/(kg • d). Geht man jedoch von einem durchschnittlichen Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-WHO-TEQ von 70% aus, ergeben sich folgende Aufnahmen für die Teilpfade:

Fleisch, Fisch und andere Nahrungsmittel	0,91 pg (0,29 nur Fleisch)	
Milch	0,92 pg	
Gemüse	0,07 pg	
Obst	0,04 pg	WHO-TEQ/(kg • d)

mit einer **Gesamtbelastung von 1,94 pg WHO-TEQ/(kg • d)**. Für weitere Berechnungen wurde von dem höheren Anteil von PCB ausgegangen, da eine differenzierte Analyse und gewichtete Hochrechnung sowie ein Vergleich mit dem benachbarten Ausland diese Kalkulation („obere Schätzung“) stützt. Die folgende Abbildung zeigt die angenommenen Belastungswerte im Zeitvergleich und in Gegenüberstellung zwischen den hier vorgenommenen Abschätzungen und anderen vergleichbaren Berechnungen.

Verglichen mit der Situation 1994 ist durch den Einschluss der dioxinähnlichen PCB zwischenzeitlich die Kontamination über den Pfad Milch als ebenso gewichtig wie über den Pfad Fleisch, Fisch (u. a.) einzustufen. Angesichts dieser anteiligen Belastungspfade ergibt sich für die Berechnung des immissionsbegrenzenden Depositionswertes der Nachteil, dass sich dieser wegen der Basis des Gemüseverzehr auf einen immer kleiner werdenden Teil der Gesamtbelastung als einzigen beeinflussbaren Faktor bezieht, sofern der Grundansatz des LAI (1994) beibehalten wird.



Transferfaktoren

Transfer Luft-Boden

LAI (1994) hatte aus Modellierungen für den Übertritt Luft-Boden Transferfaktoren von 0,11-0,33 ng I-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg I-TEQ/(m² · d) abgeschätzt. Da die gemessenen Bodengehalte höher waren, als man nach der Ableitung erwarten konnte, hatte LAI für den Pfad Luft-Boden eine sehr konservative Abschätzung vorgenommen und unter Verwendung eines Sicherheitszuschlages für Berücksichtigung von Weideland höhere Transferfaktoren (1 ng I-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg I-TEQ/(m² · d)) angesetzt als berechnet wurden.

Neuere Studien aus Dortmund legen einen niedrigeren Transferfaktor von durchschnittlich 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d) nahe. Aus neueren Messdaten aus England geht hervor, dass der Transferfaktor auch bei Einschluss der dioxinähnlichen PCB deutlich unter 1 liegt. Als orientierende Abschätzung könnte deshalb eine Spanne von 0,3-0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d) für den Transferfaktor Luft-Boden angesetzt werden. Dennoch verbleiben im Hinblick auf die obere Grenze des Transferfaktors Unsicherheiten.

Transfer Luft-Pflanze

Die Relevanz des Luftpfades für die Kontamination oberirdischer Pflanzenteile mit PCDD/F und dioxinähnliche PCB wird durch die neueren experimentellen Untersuchungen und Abschätzungen bestätigt. Auch für PCB legen die Daten den Schluss nahe, dass über den Luftpfad eine signifikante Anreicherung in Grünpflanzen und damit in Nahrungsketten stattfindet.

Der Übergang Luft-Pflanze ist stark von der Morphologie, besonders der spezifischen Blattoberfläche abhängig. Wegen der je nach Jahreszeit unterschiedlichen Gas-Partikelverteilung der Schadstoffe ist der Transfer darüber hinaus auch vom Zeitpunkt der Vegetationsperiode und somit ebenfalls von der Pflanzenart abhängig. Für die meisten Pflanzen bleibt die Gas-Partikelverteilung während der Vegetationsperiode jedoch annähernd konstant.

LAI (1994) legte für die Depositionsgeschwindigkeit der partikelgebundenen Deposition über Gras einen Näherungswert von 0,1-1 mm/Sekunde zu Grunde. Diese Depositionsgeschwindigkeit wird durch die Ergebnisse aus neueren Studien bestätigt, sieht man von Grobstaubdepositionen ab, die im wesentlichen auf die nahe Umgebung von Emittenten begrenzt bleiben.

Die Ergebnisse der neueren experimentellen Untersuchungen sowie der Modellierungen stützen den von LAI (1994) abgeleiteten Wert eines Transferfaktors für die PCDD/F. Für diese Substanzgruppe kann ein Transferfaktor im Bereich von 0,1-0,2 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d) abgeleitet werden.

Zum Transfer der dioxinähnlichen PCB liegt nur eine Studie vor, die Hinweise darauf gibt, dass der Einschluss der dioxinähnlichen PCB zu höheren Transferfaktoren führt. Die aus Depositions- und Aufwuchsmessungen in Dortmund erhaltenen Daten legen den Schluss nahe, dass über den Luftpfad eine signifikante Anreicherung in Pflanzen stattfindet. Unter Berücksichtigung der sehr begrenzten Datenbasis und der unsicheren Abschätzung für den PCB-Übertritt Luft-Pflanze könnte anstelle eines Mittelwertes ein Bereich von 0,1 bis 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d) für den Transferfaktor angenommen werden.

Transfer Boden – Pflanze

Im Hinblick auf den Transfer Boden – Pflanze bestätigen neuere Messdaten und Modellierungen die Annahme des LAI (1994), dass die Aufnahme von PCDD/F über die Wurzeln eine ausgesprochen untergeordnete Rolle spielt. Freilandversuche zu PCDD/F ergaben auch auf hoch belasteten Böden eine sehr geringe Abhängigkeit der Pflanzengehalte von den Bodengehalten, sofern eine äußere Kontamination durch anhaftende Bodenpartikel ausgeschlossen wurde. Der überwiegende Eintrag von PCDD/F und PCB in Pflanzen erfolgt über Deposition und Anlagerung von Bodenpartikeln, hierbei sind speziesspezifische und pflanzenteilspezifische Unterschiede zu erkennen.

Unter Berücksichtigung der seit der Ableitung des LAI hinzugekommenen Befunde an einzelnen Pflanzenarten, wie Zucchini und Kürbis, bei denen eine nennenswerte Verlagerung mit dem Transpirationsstrom belegt ist, könnte unter worst-case-Betrachtungen der vom LAI (1994) angewandte Transferfaktor für PCDD/F von 0,01-0,1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden nach oben auf einen Wert von 0,2 ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden korrigiert werden, um Ausnahmen unter den Nutzpflanzen mit größerer systemischer Aufnahme und Verlagerung in den Spross mit zu berücksichtigen.

Anders als bei den PCDD/F sind - auf Basis der Daten von nicht-dioxinähnlichen PCB - teilweise relevante Aufnahmen von PCB aus dem Boden in die Pflanze mit einem mittleren Transferfaktor von 0,2 ng/kg TS Pflanze pro 1 ng/kg TS Boden festgestellt worden. Die ermittelten Transferfaktoren zeigen eine größere Schwankungsbreite und weisen auf einen deutli-

chen Einfluss der Pflanzenspezies hin. Unter Berücksichtigung eines möglicherweise höheren Transfers der dioxinähnlichen PCB und um mögliche weitere, bisher nicht untersuchte Pflanzenarten mit hoher Anreicherung von PCDD/F in oberirdischen Pflanzenteilen wie die Zucchini zu berücksichtigen, erscheint eine Erhöhung des früher abgeleiteten Transferfaktors und die Angabe einer Spanne von 0,1-0,2 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Boden empfehlenswert.

Transfer Futterpflanze – Kuhmilch

Der Transfer der PCDD/F und PCB ist stark kongenerenabhängig. Die beobachteten Carry-over-Raten für die PCDD/F-Kongenere liegen zwischen <1 und >35%. Für PCDD/F nimmt er mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab. Für PCB gilt die umgekehrte Tendenz, der Transfer nimmt mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu.

Verglichen mit dem Transferfaktor von 2 ng I-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze für PCDD/F, den LAI (1994) abgeleitet hatte, zeigt die Zusammenstellung der Studien für PCDD/F höhere Transferfaktoren mit einer Spanne von 1,4-4,69 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze (sofern höhere Werte für PCDD/F aus einer weiteren Studie, die vermutlich aus der Zugabe von Zitrustrestern resultieren, nicht einbezogen werden).

Für einzelne PCB-Kongenere werden hohe Carry-over-Raten ermittelt. Der Transferfaktor für die drei non-ortho Kongenere 77, 126 und 169 liegt bei 5,6 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze, für die Kongenere 105 und 118 bei 11,0-13,7 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze. Die Befunde aus diesen Studien sind zwar nicht repräsentativ für alle PCB-Kongenere, verdeutlichen aber einen hohen Transfer dieser Kongenere.

Insgesamt erscheint der früher abgeleitete Transferfaktor von 2 zu niedrig. Unsicherheiten bestehen hinsichtlich der Obergrenze. Die hier berichteten Transferfaktoren für PCDD/F und PCB sprechen für einen Transferfaktor im Bereich von 1,4-5,6 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze.

Transfer Boden – Kuh

Für die Aufnahme von Bodenpartikeln durch Weidetiere wurde der Anteil an der Gesamtbelastung der Kuh durch Bodenaufnahme auf 10% geschätzt. Da in Untersuchungen kein Zusammenhang zwischen Boden- und Milchkonzentration festgestellt werden konnte, wird der Übertrittspfad durch Bodenaufnahme während des Weideganges als nicht relevant eingestuft.

Die in diesem Bericht empfohlenen Transferfaktoren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Pfad	Einheit	Transferfaktor LAI (1994)	Transferfaktor diese Studie
Luft-Boden	ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m ² • d)	1	0,3-0,5
Luft –Pflanze	ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg WHO-TEQ/(m ² • d)	0,1-0,2	0,1-0,5
Boden-Pflanze	ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Boden	0,01-0,1	0,1-0,2
Futterpflanze- Milch	ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze	2	1,4-5,6

Schlussfolgerungen für die Ableitung eines immissionsbegrenzenden Depositionswertes

Für eine Begrenzung des Niederschlags der PCDD/F und dioxinähnlichen PCB wird von folgenden Konventionen ausgegangen:

- Die inhalative Aufnahme wird für die Festlegung eines Depositionswertes als vernachlässigbar eingeschätzt.
- Der Teilaufnahmepfad Fleisch, Fisch u. a. ist als gebietsunabhängig und durch immissionsschutzrechtliche Regelungen nicht beeinflussbar anzusehen.
- Die Kuhmilch stammt überwiegend von Kühen in ländlichen, von der Immission wenig beeinflussten Gebieten, so dass die Aufnahme über diesen Teilpfad als konstant anzusehen ist.
- Der Gehalt der PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in Obst und Gemüse ist somit die wesentliche Regelgröße.
- Die Begrenzung des Niederschlags der PCDD/F und dioxinähnlichen PCB ist abgestellt auf Personen, die in der Nachbarschaft zu einem Emittenten leben und Obst und Gemüse aus dem eigenen Hausgarten verzehren.
- Für Obst und Gemüse wird ein durchschnittlicher Verzehr von 250 g Frischgewicht Gemüse und von 130 g Frischgewicht Obst (entsprechend insgesamt etwa 38 g Trockengewicht) unterstellt. Als Körpergewicht werden 70 kg angenommen.
- Es wird vereinfachend angenommen (und im Gutachten begründet), dass nur der direkte Übergang Luft-Pflanze mit dem Transferfaktor von 0,1 bis 0,5 (vgl. Tabelle) als kritisch zu werten ist.
- Die orale Aufnahme wird drei wesentlichen Aufnahmepfaden zugeordnet. Sie beträgt über den Pfad Fleisch, Fisch u. a. sowie den Pfad Milch jeweils rund 0,9 WHO-TEQ/(kg • d) und schließt somit PCDD/F und dioxinähnliche PCB ein. Für den Pfad Obst und Gemüse sind verschiedene Konventionen denkbar: für 3 alternative Annahmen zur tolerierbaren Aufnahmemenge durch Gemüse- und Obstverzehr werden Berechnungen des immissionsbegrenzenden Depositionswertes vorgenommen.

Ansatz 1: Der Depositionswert soll Zielwertcharakter besitzen, indem die Einhaltung der derzeitigen durchschnittlichen Belastung der Bevölkerung mit 0,1 pg WHO-TEQ/(kg • d) durch Gemüse und Obst zur Grundlage gemacht wird. Es errechnet sich ein

Depositionswert von 0,36 bis 1,8 pg WHO-TEQ/(m² • d),

der möglicherweise zu tief liegt, um als realistische Zielgröße Verwendung finden zu können.

Ansatz 2: Der Depositionswert soll nominell zur ehemals (LAI, 1994) tolerierten Gesamtbelastung von 2,1 pg WHO-TEQ/(kg • d) über Nahrungsmittel führen. Dieser Wert entspricht etwa 50% der Obergrenze des TDI-Wertes von 1-4 pg WHO-TEQ/(kg • d) und etwa der Obergrenze des vom Wissenschaftlichen Ausschuss „Lebensmittel“ der Europäischen Kommission (SCF) 2001 genannten tolerierbaren Bereichs. Für Gärtner würde dieser Ansatz einen Eigenverbrauch in Emittentennähe zu einem gewissen Ausmaß ermöglichen und zu einer tolerierbaren Zusatzbelastung durch Gemüse und Obstverzehr in Höhe von 0,3 pg WHO-TEQ/(kg • d) führen. Faktisch würde dies mit einer Belastungsverminderung (u. a. durch den Einschluss dioxinähnlicher PCB in diese Summe) verbunden sein. Es errechnet sich ein

Depositionswert von 1,1 bis 5,5 pg WHO-TEQ/(m² • d).

Ansatz 3: Der Depositionswert soll nominell der gleichen ehemals (LAI, 1994) tolerierten Zusatzbelastung über Gemüse entsprechen und damit 0,5 pg WHO-TEQ/(kg • d) betragen. Dies würde ebenfalls für Gärtner Eigenverbrauch in der Emittentennähe zu einem gewissen Ausmaß ermöglichen. Es ergäbe sich rechnerisch eine Gesamtbelastung von 2,3 pg WHO-TEQ/(kg • d). Faktisch würde auch dies eine geringfügige Reduktion der zulässigen Belastung gegenüber dem LAI (1994) bedeuten, a) weil dioxinähnliche PCB in dieser Summe eingeschlossen wären, b) weil neben dem Gemüse auch das Obst in dieser Summe eingeschlossen wäre. Es errechnet sich ein

Depositionswert von 1,8 - 9,2 pg WHO-TEQ/(m² • d).

Bei Wahl des Ansatzes 2 oder 3 könnte der sich ergebende Depositionswert auch für Weideland herangezogen werden, da die vorliegende durchschnittliche Belastung der Kuhmilch damit nicht erhöht würde (Diese Aussage ist weitgehend, jedoch nicht für die gesamte Spanne der hier genannten möglichen Transferfaktoren gültig und muss bei Festlegung auf eine Punktschätzung nochmals abgesichert werden).

Über den Transferfaktor Luft-Boden kann bei den angegebenen Depositionswerten ein resultierender Bodenwert abgeschätzt werden, der bei allen Ansätzen unterhalb von 5 ng/kg TS läge und somit keine relevante Zusatzbelastung beinhalten würde.

Die gewählten Ansätze stellen drei naheliegende Beispiele dar, die aus dem Bemühen um Kontinuität und Pragmatismus entwickelt wurden. Die Bezugspunkte, z.B. a) Zusatzbelastung über den Gemüseverzehr (0,1 bzw. 0,3 bzw. 0,5 pg WHO-TEQ/(kg • d)), b) Basisbelastung: 1,2 oder 1,9 pg WHO-TEQ/(kg • d), c) Annahme zu Transferfaktoren, d) Annahmen zur gewünschten Sicherheit der Aussage, könnten jedoch erweitert werden; entsprechende mögliche Berechnungen zahlreicher Varianten bleiben dem regelsetzenden Gremien überlassen. Die vorgelegten Daten bieten für solche Berechnungen die notwendige fachliche Informationsbasis.

Die von LAI (1994) abgeleiteten immissionsbegrenzenden Werte gelten unter der Voraussetzung, dass die Analysenwerte der Kongenere unterhalb der Bestimmungsgrenze mit ihren gemessenen Werten in die Berechnung des TEQ-Wertes eingehen. In aktuellen Depositionsbestimmungen des LUA werden Werte unterhalb der Nachweisgrenze mit dem halben Wert der Nachweisgrenze berücksichtigt. Für eine Vereinheitlichung empfehlen wir, diesen Auswertemodus für Analysenwerte im Bereich der Bestimmungsgrenze zu übernehmen.

2 Einleitung

Mit dem vorliegenden Bericht knüpft die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU) an eine Reihe von Literaturstudien über häufig anzutreffende Schadstoffe in der Umwelt an, die in der Serie „Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung“ herausgegeben wurden. Insbesondere ist in diesem Zusammenhang der Band 16/95 „Stoffbericht polychlorierte Biphenyle (PCB)“ zu nennen. Mit einem neuen Schwerpunkt „Chemische Stoffe in der Umwelt“ ist die Mitwirkung im Konzert der Akteure bei der Beobachtung und Steuerung chemischer Umweltbelastungen beabsichtigt. Potenzielle Nutzer werden über die Internetseite der LfU (<http://www.lfu.baden-wuerttemberg.de>) durch das „Portal Umwelt“ sowohl über den Begriff „Chemikalien“ als auch wie gewohnt über „Boden/Altlasten“ zu den entsprechenden Publikationen geführt.

Im Hinblick auf die Stoffgruppe der PCB reiht sich die LfU in das Gefüge gleichgerichteter Länderinitiativen ein. Der aktuelle Anlass für die vorliegende Studie war die Absicht des Länderausschusses Immissionsschutz, den immissionsbegrenzenden Depositionswert (LAI, 1994) für polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) zu überprüfen, weil sich mit der Neubewertung dieser Stoffe und der dioxinähnlichen PCB durch die Weltgesundheitsorganisation (WHO) im Jahr 1998 die Bewertungsgrundlage geändert hatte. Hinzu kamen neuere Daten zur Belastung von Umweltmedien, Nahrung und Körperkompartimenten mit dioxinartig wirkenden Stoffen und neu gewonnene Erkenntnisse zu Transferfaktoren zwischen einzelnen Umweltkompartimenten, die ebenfalls zusammenzutragen waren.

Zur Aufbereitung dieser neuen Daten und Erkenntnisse wurde vom Ministerium für Umwelt und Verkehr des Landes Baden-Württemberg, vertreten durch die Landesanstalt für Umweltschutz, die vorliegende Studie in Auftrag gegeben. Ein Kernstück der Arbeit liegt in der detaillierten Betrachtung der Hintergrundbelastung sowie der Transferfaktoren zur Charakterisierung des Schadstoff-Übertritts von einem Kompartiment in ein angrenzendes. Die Studie wurde vom Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG) in Freiburg erstellt und anschließend dem Unterausschuss Wirkungsfragen des LAI zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse der Studie sollen als Grundlage einer realistischen Bewertung und Standardsetzung für dioxinartig wirkende Substanzen in der Umwelt dienen.

Anlass für die Überprüfung des Depositionswertes waren im einzelnen:

- eine Neubewertung der Dioxine und dioxinähnlichen Substanzen durch die Weltgesundheitsorganisation WHO mit Ausweisung eines TDI-Wert-Bereichs („tolerable daily intake“) von 1- 4 pg WHO-TEQ/(kg • d) (WHO, 1998)¹,
- der Ausweis von teilweise geänderten „Toxizitätsäquivalenzfaktoren“ (TEF) unter Einschluss von koplanaren PCB, ebenfalls durch die WHO, die bei der Erfassung der Gesamtbelastung in TEQ (siehe oben) zu Grunde zu legen sind (van den Berg et al., 2000),
- relevante neuere Daten zu Belastung von Umweltmedien, Nahrung und Körpermedien mit Dioxinen und dioxinähnlichen Substanzen (im einzelnen: siehe unten)
- zusätzliche Erkenntnisse zu Transferfaktoren von Dioxinen und Furanen (bisher im Depositionswert eingeschlossen) sowie PCB (ergänzend zu berücksichtigen).

¹ Zu den Konzepten der TEF bzw. TEQ vgl. Kapitel 4.2

In der Bewertung des LAI von 1994 wurde der Depositionswert in Höhe von 15 pg I-TEQ/(m² • d) ermittelt, der die PCDD/F-Aufnahme über

- Fleisch, Fisch und andere Nahrungsmittel (angenommen ca. 1 pg I-TEQ/(kg • d)),
- Milch (angenommen ca. 0,6 pg I-TEQ/(kg • d)),
- Gemüse (angenommen ca. 0,2 pg I-TEQ/(kg • d), jedoch für den ungünstigen Fall des Gartenbesitzers mit intensivem Blattgemüseverzehr erhöht),
- Luft

berücksichtigt.

Zwischenmedien (Luft, Boden, Futter) wurden in die Betrachtungen einbezogen, indem Transferfaktoren ausgewiesen wurden, die an Belastungswerten validiert waren.

Die Überprüfung der anteiligen Belastungswerte und der Transferfaktoren ergibt sich somit als Aufgabenstellung, wenn der Depositionswert abgesichert bzw. möglicherweise geändert werden soll.

3 Vorgehen des LAI (1994) zur Ermittlung des Depositionswertes

Der Unterausschuss Wirkungsfragen des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI) leitete im Jahr 1994 Immissionswerte nach Nr. 2.5 TA Luft (Stand 1986) für PCDD/F ab (LAI, 1994). Dabei wurde zunächst eine **tolerierbare Körperdosis (TDI-Wert)** ausgewiesen. In einer Quotierung, die sich an Verzehrgewohnheiten und Belastungssituationen orientierte, wurde für die Aufnahme von Gemüse ein anteiliger TDI-Wert benannt. Schließlich wurde über **Transferfaktoren** (insbesondere Transfer: Luft-(Boden)-Pflanze) abgeschätzt, welche PCDD/F-Deposition zu einer solchen Gemüsebelastung führt, dass bei üblichen Verzehrgewohnheiten der anteilige TDI-Wert gerade eingehalten würde. Der entsprechende **Depositionswert** für PCDD/F wurde ausgewiesen. Darüber hinaus wurde geprüft, ob immissionsbegrenzende Maßnahmen für die inhalative Aufnahme von PCDD/F in Form eines toxikologisch begründeten Luftgrenzwertes erforderlich wären.

3.1 Tolerierbare Körperdosis (TDI-Wert)

Als Grundlage für die Ableitung sollten die vom Umweltbundesamt und vom BGA vorgeschlagenen TDI-Werte von 1 und 10 pg I-TEQ/(kg • d) und ein dazwischen liegender, vom Unterausschuss noch festzusetzender Wert herangezogen werden. Der Unterausschuss Wirkungsfragen ermittelte zunächst die Gesamtbelastung mit Dioxinäquivalenten unter „worst case“-Bedingungen. Der resultierende Wert lag mit 2,6 pg I-TEQ/(kg • d) im tolerierbaren Bereich von 1 – 10 pg I-TEQ/(kg • d) und konnte damit zugleich als realistischer tolerierbarer TDI-Wert (Einzelwert) konkretisiert werden.

Die Belastung in Höhe von 2,6 I-TEQ/(kg • d) setzte sich nach der damaligen Abschätzung wie folgt zusammen:

- durchschnittliche PCDD/F-Aufnahme über Milch 0,6 pg I-TEQ/(kg • d),
- durchschnittliche PCDD/F-Aufnahme über Fleisch, Fisch und sonstige Nahrungsmittel außer Gemüse und Milch 1 pg I-TEQ/(kg • d)
- sowie hohe Aufnahme von Gemüse, das dem direkten Einfluss einer PCDD/F-Belastung aus der Luft ausgesetzt ist, von maximal 1 pg I-TEQ/(kg • d).

Die Aufnahme über den Pfad Milch wurde auf Basis von damaligen Belastungswerten der Milch aus quellenfernen Gebieten abgeschätzt und stimmte überein mit Angaben des zweiten Berichtes der Bund-Länder-Arbeitsgruppe Dioxine (Entwurf vom August 1992). Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Milch aus ländlichen, von der PCDD/F-Immission nicht beeinflussten Gebieten stammt, deren Belastung sich in Zukunft zumindest nicht wesentlich erhöhen werde. Es wurde jedoch darauf hingewiesen, dass Milch aus emittentennahen Gebieten höher belastet sein könne.

Die geschätzte Aufnahme über Fleisch, Fisch u. a. wurde einer Aufstellung der WHO und dem zweiten Bericht der Bund-Länder-Arbeitsgruppe Dioxine (Entwurf vom August 1992) entnommen, sie wurde als gebietsunabhängig und durch Maßnahmen nicht beeinflussbar eingestuft.

Unter den getroffenen Annahmen stellte danach allein der dritte Parameter, die Zufuhr über Gemüse, eine durch Immissionschutzregelungen direkt regelbare Größe dar. Für den Pfad Gemüse wurde damals von der Bund-Länder-Arbeitsgruppe Dioxine eine durchschnittliche Aufnahme von 0,2 pg I-TEQ/(kg • d) abgeschätzt. Um den ungünstigen Fall des Verzehr von stärker kontaminierten Nahrungspflanzen aus Hausgärten in der Nachbarschaft spezifischer PCDD/F-Emittenten bei der Ableitung des TDI-Wertes mit zu berücksichtigen, setzte der Unterausschuss Wirkungsfragen in einer vorläufigen Abschätzung (1992, unveröffentlicht) für Gemüse eine höhere Zufuhr von 1,0 pg I-TEQ/(kg • d) an. Dieser Wert ging in den oben genannten TDI-Wert von 2,6 pg I-TEQ/(kg • d) ein. In der späteren Überarbeitung wurde die „worst case“-Abschätzung der Gemüseaufnahme von 1 pg I-TEQ/(kg • d) auf 0,5 pg I-TEQ/(kg • d) reduziert und für alle Folgeberechnungen herangezogen. Der TDI-Wert wurde jedoch nicht von 2,6 auf 2,1 pg I-TEQ/(kg • d) reduziert.

Für die Abschätzungen wurden internationale Toxizitätsäquivalente (I-TEQ) zugrunde gelegt. Auf der Grundlage des TDI-Wertes von 2,6 pg I-TEQ/(kg • d) sollten immissionsbegrenzende Werte nach Nr. 2.5.1 TA Luft (Schutz vor Gesundheitsgefahren - Stand 1986) für die Luftkonzentration und nach Nr. 2.5.2 TA Luft (Schutz vor erheblichen Nachteilen und Belästigungen - Stand 1986) für die Deposition abgeleitet werden.

3.2 Immissionsbegrenzender Wert (Luftkonzentration)

Für die inhalative Aufnahme wurde unter Zugrundelegen der damaligen Luftkonzentrationen in Großstädten von 150 fg I-TEQ/m³, einem Atemvolumen von 20 m³, einer Deposition von 50%, einer Resorption von 100% und einem Körpergewicht von 75 kg ein Wert von 0,02 pg I-TEQ/(kg • d) abgeleitet. Dies entsprach 0,7-2% der durchschnittlich täglich aufgenommenen Gesamtmenge von 1,8 pg I-TEQ/(kg • d) und war danach im Vergleich zur oralen Zufuhr von untergeordneter Bedeutung. Da eine Veränderung der Luftkonzentration sich nur unwesentlich auf die täglich aufgenommene Menge auswirken würde, wurde ein immissionsbegrenzender Wert für die Luftkonzentration nach TA Luft, der die Grenze zwischen gesundheitsschädlichen und unschädlichen Umwelteinwirkungen verdeutlichen soll, nicht abgeleitet. Als Zielwert, der ohne gesundheitliche Gefährdung vorübergehend überschritten werden kann, schlug der Unterausschuss eine Konzentration von 150 fg I-TEQ/m³ vor, der demnach an der realen Belastungssituation orientiert war.

3.3 Immissionsbegrenzender Wert (Deposition)

3.3.1 Transferfaktoren

Für die Ableitung immissionsbegrenzender Werte nach Nr. 2.5.2 TA Luft (Stand 1986) für die Deposition wies der Unterausschuss zunächst Transferfaktoren für die Übergänge zwischen den Medien innerhalb der Teilaufnahmepfade über Gemüse (Übertritt Luft - Gemüse - Mensch sowie Luft - Boden - Gemüse - Mensch) und Milch (Übertritt Luft - Futterpflanze - Milch - Mensch sowie Luft - Boden - Futterpflanze - Milch - Mensch) aus. Diese Transferfaktoren wurden an Belastungswerten validiert.

Transfer Boden-Pflanze

Für den Übertritt Boden – Pflanze leitete der Unterausschuss auf Basis von Versuchsergebnissen mit verschiedenen Pflanzen auf unterschiedlich belasteten Böden Transferfaktoren ab von

- **$\leq 0,01$ ng BGA-TEQ/kg Trockensubstanz (TS) Pflanze pro 1 ng BGA-TEQ/kg TS Boden für Blattpflanzen**
- **0,1 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng BGA-TEQ/kg TS Boden für Pflanzen mit unterirdisch wachsenden verzehrbaren Pflanzenteilen.**

Für die Rückrechnung auf einen Depositionswert (vgl. Abschnitt 3.3.2) wurde davon der Faktor 0,1 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng BGA-TEQ/kg TS Boden berücksichtigt.

Schwierigkeiten bei der Ermittlung bodenbezogener Transferfaktoren ergaben sich daraus, dass eine gleichzeitige Aufnahme über den Luftpfad meist nicht ausgeschlossen werden konnte. Grundlage für die Ableitungen bildete die Abschätzung eines maximalen Transferfaktors aus Versuchen an Standorten mit extrem hoher Bodenbelastung, z. B. im Raum Marsberg (Krause et al., 1993). In diesen Versuchen wurden niedrige Transferfaktoren meist in einem Bereich unter 0,1 ermittelt. Kleinparzellig angeordnete Beetversuche mit verschiedenen belasteten Böden ergaben Transferfaktoren von 0,02-0,00005 für den Übertritt Boden – Pflanze (Hülster, 1994). Für die Aufnahme in die Möhrenwurzel, bei der eine Kontamination über den Luftpfad ausgeschlossen werden konnte und damit realistischere Transferfaktoren für den Übertritt Boden – Pflanze zu erwarten waren, wurde ein Faktor von 0,03 aus Studien in Nordrhein-Westfalen und von 0,08 aus Hamburger Untersuchungen berichtet.

Transfer Luft - Pflanze

Für den Übertritt Luft – Pflanze wurde von einer mittleren Depositionsgeschwindigkeit von 0,01-0,1 cm/Sekunde für die Deposition von Partikeln auf Gras ausgegangen. Aus Untersuchungen im Raum Duisburg ging eine gute Korrelation zwischen dem PCDD/F-Gehalt im Niederschlag und der Anreicherung in der Pflanze hervor, wobei artspezifische Unterschiede zu erkennen waren. In abnehmender Reihenfolge fanden sich bei Untersuchungen im Raum Duisburg die höchsten Anreicherungen in Grünkohl, gefolgt von Graskultur und Endivie. Anhand von Befunden aus verschiedenen Messprogrammen des Landes Nordrhein-Westfalen (MURL, 1991) sowie weiteren Untersuchungen ermittelte der LAI folgende Transferfaktoren:

- Grünkohl:
1 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg BGA-TEQ/(m² • d) im Niederschlag aus einer Einzeluntersuchung in einem emittentennahen Gebiet im Raum Duisburg
0,2 ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg BGA-TEQ/(m² • d) im Raum Hamburg (Freie Hansestadt Hamburg, 1993)
- Graskultur:
0,15 und 0,5 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg BGA-TEQ/(m² • d) im Niederschlag aus einer Einzeluntersuchung im Raum Duisburg
- Endivie:
0,15 und 0,5 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg BGA-TEQ/(m² • d) im Niederschlag aus einer Einzeluntersuchung im Raum Duisburg

- Fruchtgemüse, Obst- und Gemüsearten mit verzehrbaren Teilen im Boden:
0,01-0,02 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg BGA-TEQ/(m² • d) im Niederschlag aus verschiedenen Messprogrammen.

Aus Befunden aus dem Chloraromaten-Messprogramm ergaben sich Transferfaktoren von 0,15 und 0,2 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg BGA-TEQ/(m² • d) im Niederschlag. Auf der Grundlage der Hamburger Befunde zu Grünkohl folgerte der LAI, dass für andere Blattpflanzen als Grünkohl, für die aus den Hamburger Messdaten keine deutlichen korrelativen Zusammenhänge erkennbar waren, ein niedrigerer Transferfaktor zu erwarten sei.

Von Bedeutung für die Höhe der Transferfaktoren ist, ob der Messzeitraum der Niederschläge und die Vegetationsperiode identisch sind. In der Duisburger Untersuchung wurde der Niederschlag im Zeitraum Mai bis November gemessen und der resultierende Mittelwert den Pflanzengehalten gegenübergestellt. Im Fall der Graskultur waren Messzeitraum der Niederschläge und Vegetationsperiode identisch, bei anderen Pflanzenarten war die Expositionsperiode zum Teil geringer als der Messzeitraum der Niederschläge. Aus Abweichungen zwischen den anberaumten Niederschlags- und Vegetationszeiträumen können Unsicherheiten bei der Ermittlung der Transferfaktoren resultieren.

Unter Gewichtung der Befunde aus Einzeluntersuchungen und Messprogrammen leitete der Unterausschuss zusammenfassend für Blattgemüse in einem Kleingarten einen Transferfaktor von

**0,1-0,2 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze
pro 1 pg BGA-TEQ/(m² • d) im Niederschlag**

während der Vegetationsperiode ab, der auch für Weideland und Futterpflanzen Gültigkeit besitzen sollte. Für die Rückrechnung auf einen Depositionswert (vgl. Abschnitt 3.3.2) wurde davon der Faktor 0,1 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg BGA-TEQ/(m² • d) im Niederschlag berücksichtigt.

Transfer Futterpflanze – Kuhmilch

Für den streng kongenerenspezifischen Übertritt Futterpflanze – Kuhmilch setzte der Unterausschuss unter Berücksichtigung verschiedener Untersuchungen als eine konservative Annahme einen Transferfaktor von 1 ng BGA-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze an. Da sich bei Milch die TEF nach BGA und NATO/CCMS deutlich unterscheiden (siehe Abschnitt 4.2), ergibt sich nach international abgestimmten TEQ ein Transferfaktor von

2 ng I-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze.

Grundlage waren Daten aus dem Chloraromaten-Messprogramm des Landes Nordrhein-Westfalen, die einen klaren Zusammenhang zwischen Futterpflanzen- und Kuhmilchgehalten ergaben.

Transfer Luft – Boden

Für den Übertritt Luft – Boden ging der Unterausschuss von einer konservativen Abschätzung von

1 ng I-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg I-TEQ/(m² • d)

für Weideland aus (LAI, 1994).

Dabei ergaben Schätzungen des BGA aus einem kinetischen Modell mit gleichzeitiger Zufuhr und Elimination der Dioxine unter der Vorgabe einer 60jährigen Halbwertszeit und einer Durchmischungstiefe des Bodens von 10 cm einen Transferfaktor von 0,17-0,33 ng TEQ (BGA)/kg TS Boden pro 1 pg TEQ (BGA)/(m² • d). Unsicher bei diesem Modell ist die vorgegebene Halbwertszeit von 60 Jahren auf PCDD/F.

In Anlehnung an die Ableitung von Immissionswerten für Schwermetallniederschläge berechnete der LAI unter Ansetzen anderer Vorgaben für die Halbwertszeit (vollständiger Verbleib), einer 100jährigen Expositionszeit und der Berücksichtigung einer Durchmischungstiefe von 25 cm für Garten- und Ackerland einen Transferfaktor von 0,11 ng TEQ (BGA)/kg TS Boden pro 1 pg TEQ (BGA)/(m² • d) sowie von 0,19 ng TEQ (BGA)/kg TS Boden pro 1 pg TEQ (BGA)/(m² • d) für Weideland (Durchmischungstiefe 15 cm).

Die Modellrechnungen ergaben demnach durchweg niedrigere Werte – vorgefundene Bodengehalte und Unsicherheiten zum Einfluss der Bodenoberfläche veranlassten den LAI jedoch zur genannten vorsichtigen Annahme.

Transfer Nahrungsmittel – Muttermilch

Für den Übertritt Nahrungsmittel – Muttermilch verzichtete der Unterausschuss auf die Ableitung eines Transferfaktors mit der Begründung, dass die PCDD/F-Gehalte in der Muttermilch aus einer langjährigen Aufnahme und Anreicherung resultierten und im Laufe der Laktation abnahmen. Auf Basis einer durchschnittlichen täglichen Aufnahme von 1,8 pg I-TEQ/(kg • d) wurde ein mittlerer Gehalt in der Muttermilch von 31 ng I-TEQ/kg Milchfett geschätzt (siehe auch Abschnitt 5.3.3).

3.3.2 Rückrechnung zum Depositionswert

Ausgehend vom Menschen und der zugrunde gelegten Gesamtaufnahmemenge wurden unter Verwendung der jeweiligen Transferfaktoren die Gehalte in den einzelnen Kompartimenten oder Medien rückgerechnet und der daraus resultierende Immissionswert errechnet (Abbildung 3-1).

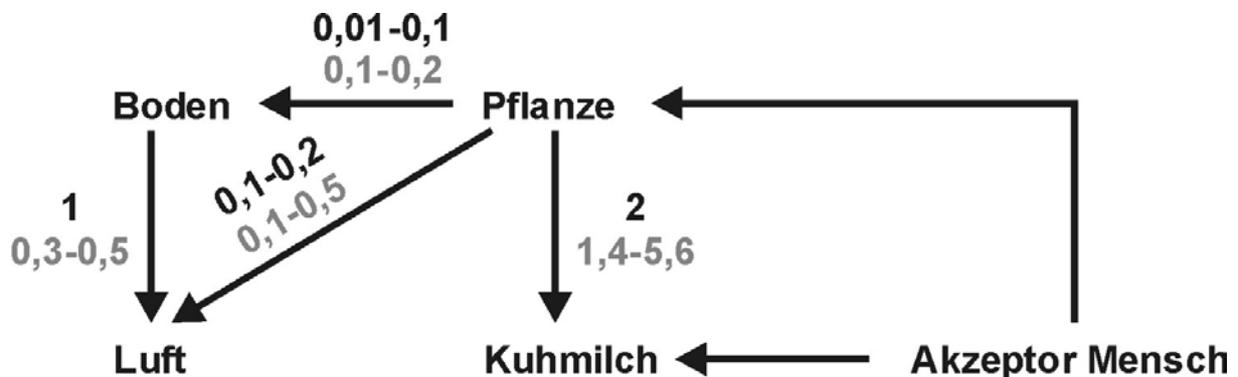


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Vorgehens des LAI (1994) zur Ableitung eines Depositionswertes mit Angabe der Transferfaktoren. Zum Vergleich wurden die Transferfaktoren dieser Studie ebenfalls dargestellt (grau). Für die vom Menschen ausgehenden Pfeile sind keine Transferfaktoren anzugeben, da es sich hier um den Verzehr handelt.

Gemüseverzehr

Rückgerechnet wurde ausgehend von der täglichen Aufnahme des Menschen durch kontaminiertes Gemüse auf einen entsprechenden Gehalt in der Pflanze und auf einen diesem Gehalt entsprechenden Immissionswert.

Mensch → Pflanze $\xrightarrow{0,1}$ Luft

Für den ungünstigsten Fall von intensivem und kontinuierlichem Verzehr von kontaminiertem Blattgemüse aus der Nachbarschaft einer PCDD/F-emittierenden Anlage wurde eine Aufnahme von 0,5 pg I-TEQ/(kg · d) angesetzt. Hieraus resultiert unter Berücksichtigung eines Körpergewichtes von 75 kg und einem durchschnittlichen Gemüseverzehr von 250 g Frischgewicht (entsprechend ca. 25 g Trockengewicht) für die Dioxin-(TEQ)-Belastung in Gemüse ein Zwischenwert von 1,5 ng I-TEQ/kg TS:

$$0,5 \text{ [pg/kg} \cdot \text{Tag]} \cdot 75 \text{ [kg]} / (25/1000) \text{ [kg TS/Tag]} = 1500 \text{ pg/kg} = 1,5 \text{ ng/kg TS}$$

Anmerkung: In der Ableitung des Depositionswertes wurde von LAI (1994) für das Körpergewicht ein Wert von 75 kg vorgegeben, für die Berechnungen in diesem Bericht wird anderen Konventionen zufolge von einem Körpergewicht von 70 kg ausgegangen.

Unter Verwendung des oben ausgewiesenen Transferfaktors für den Übergang Luft – Pflanze von 0,1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg Niederschlag/m² ergibt dies einen niederschlagsbegrenzenden

Depositionswert von 15 pg I-TEQ/(m² · d).

Zusammen mit der Milchaufnahme (0,6 pg/(kg · d)) und der Fleisch-/Fischaufnahme (1 pg/(kg · d)) würde bei dieser Deposition eine Gesamtbelastung von 2,1 pg I-TEQ/(kg · d) eingehalten oder unterschritten. Wie die Daten zur Belastung von Gemüse und Obst in Abschnitt 5.1.5 verdeutlichen, lag die durchschnittliche Hintergrundbelastung in den 90er Jahren mit <1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze in ländlichen Gebieten unter dem oben angeführten Zwischenwert für Pflanzen.

Bodenbelastung

Es soll wiederum die Aufnahme über das Gemüse auf 0,5 pg/kg Körpergewicht und Tag begrenzt werden, wobei jedoch der indirekte Pfad Luft – Boden – Pflanze als limitierender Faktor betrachtet wird. Dies wäre nur der Fall, wenn der höhere Transferfaktor (Übergang Boden – unterirdisch wachsender, verzehrbare Pflanzenteil) zugrunde gelegt wird: hierfür gilt der Transferfaktor von 0,1 ng/kg TS Pflanze pro 1 ng/kg TS Boden, während der Transferfaktor zur Abschätzung der Bodenkonzentration aus dem Niederschlag mit 1 ng/kg TS Boden pro 1 pg/m² und Tag vom LAI angenommen wurde:

Mensch → Pflanze $\xrightarrow{0,1}$ Boden $\xrightarrow{1}$ Luft

Es ergibt sich:

$$1,5 \text{ ng I-TEQ/kg TS Pflanze} / 0,1 \text{ (ng/kg TS Pflanze/1 ng/kg TS Boden)} \\ = 15 \text{ ng I-TEQ/kg TS Boden}$$

$$15 \text{ ng I-TEQ/kg TS Boden} / 1 \text{ (ng/kg TS Boden/pg/m}^2 \cdot \text{d)} \\ = 15 \text{ pg I-TEQ/(m}^2 \cdot \text{d)}$$

und somit ebenfalls der niederschlagsbegrenzende

Depositionswert von 15 pg I-TEQ/(m² · d).

Dieser Depositionswert wird mit dem immissionsbegrenzenden Wert für den Übertritt über den Luftpfad (siehe oben) abgedeckt.

Anmerkung: Die Berechnung in LAI (1994) sowie den zugehörigen Entwurfspapieren enthält verschiedene, nicht vollständig kongruente Berechnungsansätze. So wurde z.B. auch mit einem anteiligen Übergang 50:50 (sowohl direkt Luft – Pflanze, wie indirekt Luft – Boden – Pflanze) sowie mit höherer tolerierbare PCDD/F-Aufnahme über Gemüseverzehr (1 pg/kg Körpergewicht und Tag statt 0,5 pg/kg Körpergewicht) gerechnet (vgl. auch Entwurf von LIS Essen zur 2. Sitzung des LAI-Unterausschusses „Wirkungsfragen“ vom September 1991). Elemente aus Kalkulationen aus Vorläufer-Versionen scheinen auch in das Dokument LAI (1994) eingegangen zu sein, ohne dass die Berechnungen jedoch durchgängig abgeglichen wurden und somit nachvollziehbar wären. Die Ausführungen in LAI (1994) nach dem dortigen Kapitel 4.4 („Übergänge zwischen den Umweltmedien“) und dem dortigen Kapitel 8 („Diskussion niederschlagsbegrenzender Werte“) sind somit nicht in allen Abschnitten kompatibel.

Milchkonsum (Erwachsener)

Mensch → *Kuhmilch* ² → *Futterpflanze* ^{0,1} → *Luft*

Die geschätzte durchschnittliche Aufnahme von 0,6 pg I-TEQ/(kg · d) über Konsum von Kuhmilch entspricht nach LAI (1994) einem Milchgehalt von 1,8 ng I-TEQ/kg Milchfett, wenn man ein Körpergewicht von 75 kg und eine tägliche Aufnahme von 25 g Milchfett für einen Erwachsenen ansetzt:

$$0,6 \text{ [pg/kg} \cdot \text{Tag]} \cdot 75 \text{ [kg]} / (25/1000) \text{ [kg Milchfett/Tag]} = 1,8 \text{ ng/kg Milchfett.}$$

Bei Berücksichtigung eines Transferfaktors Kuhmilch-Futterpflanze von 2 ng I-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze leitete LAI (1994) einen Zwischenwert für das Futtermittel von 0,9 ng I-TEQ/kg TS Pflanze ab. Unter Verwendung des Transferfaktors für den Übergang Luft – Gras von 0,1 ng I-TEQ/kg TS Gras pro 1 pg I-TEQ/(m² · d) folgte der Unterausschuss einen immissionsbegrenzenden

Depositionswert von 9 pg I-TEQ/(m² · d).

Der Wert liegt somit unterhalb der oben genannten 15 pg I-TEQ/(m² · d) und würde eine strengere Begrenzung erfordern. Der LAI folgte, dass letzterer Depositionswert nicht für Weideland geeignet wäre.

Nachweisgrenze

Die von LAI (1994) abgeleiteten immissionsbegrenzenden Werte gelten unter der Voraussetzung, dass die Analysenwerte der Kongenere unterhalb der Bestimmungsgrenze mit ihren gemessenen Werten in die Berechnung des TEQ eingehen. LAI wies auf die Bedeutung des Auswertemodus der Analysenwerte im Bereich der Bestimmungsgrenze für die Höhe der Immissionswerte hin. So ging aus Untersuchungen der PCDD/F-Gehalte im Niederschlag und in Graskulturen an verschiedenen Standorten in Nordrhein-Westfalen eine Verschiebung zu höheren Depositionswerten hervor, wenn Werte unterhalb der Nachweisgrenze nicht gleich Null, sondern gleich der halben Nachweisgrenze gesetzt wurden. Es wurde eine Vereinheitlichung des Auswertemodus gefordert, um Belastungswerte, die auf unterschiedlichen Auswertemodi basieren, vergleichen zu können. Für einen Vergleich von Immissionswerten, bei denen Werte unterhalb der Nachweisgrenze nicht berücksichtigt wurden, mit solchen auf Basis der halben Nachweisgrenze wurde geschätzt, dass Immissionswerte nach dem Auswertemodus „kleiner Nachweisgrenze gleich Null“ gegebenenfalls verdoppelt werden könnten, um eine einheitliche Basis zu erhalten (siehe auch Abschnitt 4.4).

3.4 Zusammenfassung

In seiner Ableitung immissionsbegrenzender Werte von 1994 konnte der LAI von einer tolerierbaren Aufnahmemenge von 1 – 10 pg I-TEQ/(kg • d) ausgehen, wobei hier dioxinähnliche PCB noch nicht einzubeziehen waren. Es zeigte sich, dass die damals vorliegende durchschnittliche Belastung über die Nahrung mit 1,8 pg I-TEQ/(kg • d) im Rahmen dieser noch tolerierten täglichen Aufnahmemenge lag. Bei intensivem Gemüseverzehr durch Kleingärtner musste beim damaligen Status der Umweltbelastung von einer höheren Gesamtaufnahme von PCDD/F in Höhe von bis zu 2,6 pg I-TEQ/(kg • d) ausgegangen werden. Auch diese Belastung lag noch in der tolerablen Spanne und wurde als TDI-Wert für die Nahrungsaufnahme fixiert. Der immissionsbegrenzende Wert sollte so beschaffen sein, dass diese Belastung eingehalten oder unterschritten wird. Es wurde davon ausgegangen, dass Milch-, Fleisch- und Fischbelastung nicht direkt über den Immissionswert zu steuern seien, weil diese Nahrungsmittel in der Regel durch weiträumige Kontaminationen belastet sind. Entsprechend sollte mit dem Depositionswert die (lokal beeinflussbare) Gemüsebelastung eingegrenzt werden, so dass der TDI-Wert auch unter pessimistischen Annahmen (hoher Gemüseverzehr von grenzwertig belastetem Gemüse) nicht überschritten würde. Rückrechnerisch von einer entsprechend maximal zu tolerierenden Körperbelastung über die Gemüseaufnahme (1 oder 0,5 pg I-TEQ/(kg • d)) und die Verzehrsgewohnheiten wurde die maximal tolerierbare Gemüsebelastung mit PCDD/F errechnet. Diese wiederum wurde über den Haupttransferfaktor (Luft-Gemüse) in einen äquivalenten Depositionswert aus der Luft umgerechnet. Es ergab sich ein immissionsbegrenzender Depositionswert von 15 pg I-TEQ/(m² • d). Dieser wäre auch ausreichend, um den indirekten Transfer (Deposition aus der Luft im Boden, Übergang vom Boden in die Pflanze) so einzugrenzen, dass die oben maximal tolerierbare Gemüsepflanzenbelastung eingehalten wäre. Allerdings wäre der entsprechende Depositionswert zu hoch, um die entsprechenden Bereiche als Kuhweide vorzusehen. Eine Rückrechnung aus der Dioxinaufnahme des Erwachsenen über die Kuhmilch mit Hilfe der entsprechenden Transferfaktoren würde zu einem Depositionswert von 9 pg I-TEQ/(m² • d) führen.

Es wurde errechnet, dass die direkte Inhalation nur unwesentlich zur Gesamtbelastung beiträgt. Aus diesem Grunde wurde ein gesundheitsbegründeter Immissionswert für die

PCDD/F-Aufnahme des Menschen über die Luft (partikel- und gasförmig) nicht abgeleitet.

Die tatsächlich vorgefundenen Depositionswerte – Stand bis 1994 – lagen für urbane Gebiete zum damaligen Zeitpunkt deutlich über 9 oder 15 pg BGA-TEQ/(m² • d). Somit war mit dem damaligen Depositionswert für urbane Gebiete implizit die Notwendigkeit verbunden, in diesen urbanen Gebieten eine Absenkung der Deposition zu erreichen.

4 Analytik und Konventionen zum Ausweis von Äquivalenzfaktoren (TEF) bzw. Dioxin-Äquivalenten (TEQ)

4.1 Analytik

PCDD/F

Wegen der hohen Toxizität und dem erforderlichen Nachweis geringster Spuren bis in den Femtogramm-Bereich werden hohe Anforderungen an die Analytik der PCDD/F gestellt. In der Regel müssen die Substanzen zunächst durch aufwändige Extraktions- und Aufbereitungsverfahren gezielt angereichert werden, bevor die Einzelverbindungen mit Hilfe hochauflösender GC-MS (HRGC/HRMS) detektiert werden können. Zur Trennung, Identifizierung und Quantifizierung im Massenspektrometer werden ¹³C-isotopenmarkierte Referenzstandards für die einzelnen Isomere verwendet (Isotopenverdünnungstechnik). Die Ergebnisse werden nicht immer für jedes einzelne Isomer, sondern teilweise als Summenwerte für einen Chlorierungsgrad angegeben.

Probenahme, Extraktion, Probenaufbereitung und GC/MS-Analyse für Konzentrationsmessungen von PCDD/F in der Luft sind genormt und in einer VDI-Richtlinie (Richtlinie 3498) beschrieben. Die Methodik entspricht derjenigen bei Schwebstaubmessungen und erfasst sowohl gasförmige als auch partikelgebundene Verbindungen. Die Probenahme kann auf 30 Tage ausgedehnt werden (VDI, 2002a).

Bei der Bestimmung partikelförmiger Niederschläge von PCDD/F wird der atmosphärische Stoffeintrag in der Regel über eine Messdauer von einem Monat nach dem Bergerhoff-Verfahren erfasst, die Methodik ist in der VDI-Richtlinie 2119 beschrieben (VDI, 2002b).

Bei der Bestimmung von PCDD/F in Bodenproben hat das eingesetzte Extraktionsverfahren Auswirkungen auf das Messergebnis. Mehr als 90% der Daten in der Datenbank Dioxine sind mit Soxhlet-Extraktion der Proben mit Toluol erhalten worden (AG Dioxine, 2002). Über eingesetzte Verfahren und Abweichungen in der Analytik von Bodenproben gibt der Ringversuch „Dioxine in Böden“ der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine einen Überblick (UBA, 1999).

PCB

Für die analytische Bestimmung der koplanaren PCB existiert kein abgestimmtes oder genormtes Verfahren. Ein für Gesamt-PCB bestehendes DIN-Verfahren (DIN-Norm 51527, DFG, 1988) ist aufgrund ihres dominierenden Vorkommens in Umweltproben auf die Analytik der sechs „Leit-PCB“ (Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180) ausgerichtet, die nicht zu den koplanaren Vertretern zählen. Zur Bestimmung des PCB-Gesamtgehaltes wird die Summe dieser PCB mit einem Faktor (meist 5) multipliziert.

Im Hinblick auf die Probenahme wird generell angenommen, dass die genormten Verfahren zur Bestimmung von PCDD/F in Emissionsproben auch auf PCB anwendbar sind. Das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA) führt die PCB-Bestimmung in der Luft nach der VDI-Richtlinie 3498 gemeinsam mit der Messung der PCDD/F durch. Die Luftprobe wird über

einen Zeitraum von 30 Tagen über Glasfilter mit Polyurethanschäumen angesaugt, nach Soxhlet-Extraktion mit Toluol gereinigt und die PCDD/F- und PCB-Fractionen getrennt über GC-MS analysiert. Die analytische Bestimmung von PCB in Depositionsproben wird vom LUA nach dem VDI-Verfahren 2090 ebenfalls gemeinsam mit den PCDD/F durchgeführt. Die Aufarbeitung folgt dem Schema der Außenluftproben. In den Jahren vor 2000 untersuchte LUA nur die drei non-ortho PCB 77, 126 und 169. Seit 2000 werden vom LUA alle 12 dioxinähnlichen PCB gemessen (LUA, 2002b).

4.2 TEF und TEQ

PCDD/F weisen aufgrund ihrer verschiedenen Chlorsubstitutionsmuster ein stark unterschiedliches toxisches Verhalten auf. Hinsichtlich Persistenz, Akkumulation in der Nahrungskette und toxischer Eigenschaften sind diejenigen Kongenere von besonderer Relevanz, die in den Stellungen 2, 3, 7 und 8 chlorsubstituiert sind. Um eine einheitliche Abschätzung des Risikos unterschiedlich zusammengesetzter PCDD/F-Gemische zu ermöglichen, wird nach dem Konzept der Toxizitätsäquivalente die Toxizität der vierfach- und höherchlorierten Dibenzodioxine und -furane auf die Toxizität des 2,3,7,8-TCDD bezogen. Grundlage ist die gemeinsame Wirkweise über den Arylhydrocarbon-Hydroxylase-Rezeptor (Ah-Rezeptor). 2,3,7,8-TCDD wird der Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) 1 zugeordnet. Dabei wird eine begrenzte Anzahl von siebzehn PCDD/F-Kongeneren als Leitsubstanzen zu Hilfe genommen. Durch Multiplikation des gemessenen Gehaltes jedes einzelnen der 2,3,7,8-Kongenere mit den ihnen zugewiesenen Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) und anschließende Addition der so gewichteten Einzelbeträge lässt sich die Gesamt-Äquivalenzkonzentration (TEQ) einer Probe errechnen, von der die gleiche toxische Wirkung ausgehen würde wie von 2,3,7,8-TCDD.

Die Toxizitätsäquivalente sind nach verschiedenen Modellen mit unterschiedlichen Verfahren berechnet worden. In Anhang 1 sind die jeweils berücksichtigten Kongenere und die Äquivalenzfaktoren, mit denen die verschiedenen Berechnungsverfahren arbeiten, gegenübergestellt. In Deutschland wurde in der Vergangenheit überwiegend das vom ehemaligen Bundesgesundheitsamt und Umweltbundesamt im Jahr 1983 vorgeschlagene Berechnungsmodell mit nationalen Äquivalenzfaktoren nach BGA (BGA-TEF) angewandt. Die BGA-TEF liegen bis auf die Faktoren für 1,2,3,7,8-PCDD und 2,3,4,7,8-PCDF alle gleich oder über denen der anderen Systeme. Dieses Modell berücksichtigt als Einziges auch nicht-2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/F. Im Hinblick auf eine internationale Vereinheitlichung wurden die TEQ in Deutschland zunehmend mit den so genannten Internationalen Äquivalenzfaktoren, die von einem wissenschaftlichen Gremium der NATO entwickelt wurden (I-TEF bzw. NATO/CCMS-TEF) berechnet, die auch in die 17. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz (17. BImSchV) übernommen wurden. Im Jahr 1998 hat WHO die Toxizität von PCDD/F und dioxinähnlichen Substanzen neu bewertet. Die relative Toxizität einzelner Kongenere zueinander wurde überarbeitet und teilweise mit neuen Äquivalenzfaktoren (WHO-TEF) belegt. Diese lösen die bisherigen internationalen TEF nach NATO/CCMS (I-TEF) ab. Bei den Dioxinen wurde der TEF von 1,2,3,7,8-PnCDD auf 1 erhöht (WHO-TEF 1994 und I-TEF 0,5). Die TEFs von OCDD und OCDF wurden dagegen beide um den Faktor 10 auf 0,0001 abgesenkt (WHO-TEF 1994 und I-TEF 0,001).

Das Konzept der Toxizitätsäquivalente basiert auf der Annahme, dass die einzelnen Kongenere grundsätzlich ein identisches Wirkungsprofil, jedoch unterschiedliche Wirkungsstärken

aufweisen, d. h. strikt additiv sind. Voraussetzung für die Gültigkeit des Konzeptes ist, dass alle Kongenere über den gleichen Rezeptor (Ah-Rezeptor) reagieren, der darüber hinaus bei allen Versuchstierspezies die gleiche Verteilung zeigen müsste. Der überwiegende Teil der TEF basiert auf Studien zur Enzyminduktion (z. B. der Arylhydrocarbon-Hydroxylase), zur akuten Toxizität, Kanzerogenität und zur Reproduktionstoxizität (siehe Abschnitt 8). Für viele Kongenere ist die Datenlage nicht ausreichend. Viele Annahmen stammen aus Tiermodellen, die Relevanz der Daten für den Menschen ist zum Teil nicht gesichert. Fehlermöglichkeiten bei Anwendung des TEF-Konzeptes resultieren insbesondere aus der zum Teil sehr abweichenden Kinetik der einzelnen Kongenere (van den Berg et al., 1994). Auch speziesabhängige toxikokinetische Unterschiede können einen Einfluss auf den TEF haben, sind aber nicht ausreichend geklärt. Für die dioxinähnlichen PCB wurde eine sehr große Streubreite der TEF gezeigt, deren Abbildung in einem Mittelwert mit größeren Unsicherheiten behaftet ist (Beck et al., 1996). Unsicherheiten bestehen darüber hinaus im Hinblick auf additive oder nicht-additive Interaktionen. Da die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Konzeptes nicht eindeutig erfüllt sind, ist das Konzept nicht unumstritten. Die Brauchbarkeit der TEF ist insbesondere für sehr niedrige TEF-Werte $<0,001$ – das betrifft OCDD, OCDF und die PCB-Kongenere – in Frage gestellt worden. Die aus der Streuung der Bestimmungsgrenzen aus verschiedenen Laboruntersuchungen und den erforderlichen, aber technisch nicht zu bewerkstellenden Reinheitsprüfungen resultierenden Unsicherheiten in der Ermittlung des TEQ werden bei sehr niedrigen TEF besonders groß (Beck et al., 1996). Das Konzept liefert dennoch für toxikologisch-administrative Risikoabschätzungen eine brauchbare grobe Annäherung (vgl. zusammenfassend van den Berg et al., 2000). Durch vermehrte vergleichende in-vivo-Untersuchungen zu verschiedenen Endpunkten und durch mechanistische Überlegungen wird die Basis zur Ableitung von TEF laufend verbessert.

4.3 Einschluss der PCB

Da koplanare PCB aufgrund ihrer Struktur mit dem Ah-Rezeptor wechselwirken können und die Bindung an diesen Rezeptor als der zentrale Schritt für die toxischen Wirkungen von Dioxinen angesehen wird, wurde von WHO das Konzept der TEF im Jahr 1994 auf koplanare PCB als dioxinähnliche Substanzen ausgeweitet und ein Berechnungsmodell entwickelt, bei welchem 13 PCB mitberücksichtigt und mit TEF belegt wurden. Die jüngste Ableitung der WHO im Jahr 1998 schließt 12 PCB-Kongenere als Leitsubstanzen ein, deren TEFs eine Spannweite von 0,00001 bis 0,1 aufweisen und insgesamt deutlich niedriger liegen als die TEFs für Dioxine (Anhang 1). Für die Substanzauswahl und die Festlegung der neuen WHO-TEFs haben vor allem die strukturelle Verwandtschaft der untersuchten Substanzen zu 2,3,7,8-TCDD und damit die Fähigkeit, als Agonist des Ah-Rezeptors zu wirken, die TCDD-artige Wirkung im Tierexperiment und die Persistenz in Umweltmedien und Organismen eine entscheidende Rolle gespielt. (WHO, 1998).

Mit der Einbeziehung der koplanaren PCB mit dioxinähnlichen Wirkungen in die Bewertung der Belastung nach WHO (1998) sowie dem neuen Äquivalenzfaktor (WHO-TEF) für 1,2,3,7,8-PnCDD erhöhen sich die resultierenden Toxizitätsäquivalente. Der Beitrag der PCB zum TEQ kann in Abhängigkeit von der Matrix stark variieren.

Bei der Ableitung des Immissionswertes durch den LAI im Jahr 1994 waren die dioxinähnlichen PCB nicht berücksichtigt worden. Für PCDD/F wurden überwiegend Analyseergebnisse auf Basis der BGA-TEFs herangezogen. Unterschiede zwischen dem Bewertungssystem

nach BGA und nach NATO/CCMS kommen nach LAI vor allem bei der Analyse von Proben tierischer und pflanzlicher Herkunft zum Tragen. So liegen bei Kuhmilchproben die TEQ nach dem internationalen Bewertungssystem (I-TEQ) etwa doppelt so hoch wie nach BGA (BGA-TEQ) (LAI, 1994). Die früheren vom LAI abgeleiteten TEQ sind in der Regel TEQ nach BGA. In diesem Bericht sind TEQ-Angaben, wenn nicht anders angegeben, TEQ nach WHO, 1998. Zu einzelnen TEF und Bewertungssystemen siehe Anhang 1.

4.4 Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze

Für die Vergleichbarkeit von Daten sind Analytik und Auswertemodus von zentraler Bedeutung. Die Bestimmungsgrenze kennzeichnet eine Präzisionsgrenze, bei der eine maximal zulässige relative Ergebnisunsicherheit (meist 95%) vorgegeben wird. Sie ist nach Festlegung der zwei- oder dreifache Wert der Nachweisgrenze. Im Sprachgebrauch werden die Begriffe Nachweis- und Bestimmungsgrenze häufig nicht unterschieden, da die Unterschiede zwischen ihnen sehr gering sind. Wenn in der von uns ausgewerteten Literatur zu Messdaten der Begriff Nachweisgrenze verwendet wurde, wurde er übernommen.

Ein Stoff mit einem Messwert zwischen Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze gilt zwar als sicher nachgewiesen, aber seine Quantifizierung ist unsicher. Für Analysenwerte im Bereich der Bestimmungsgrenze existieren unterschiedliche Auswertemodi. Das Konzept der „Obergrenze“ („upper bound“-Verfahren) sieht vor, dass der Beitrag jedes nicht quantifizierten Kongeners (mit einem Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze) zum TEQ mit der jeweiligen Bestimmungsgrenze gleichgesetzt wird. Das Konzept der „Untergrenze“ setzt voraus, dass der Beitrag jedes nicht quantifizierten Kongeners zum TEQ mit Null veranschlagt wird. Das Konzept des „Zwischenwertes“ setzt voraus, dass der Beitrag jedes nicht quantifizierten Kongeners zum TEQ mit der Hälfte der Bestimmungsgrenze gleichgesetzt wird. Der mit diesen Konzepten in Kauf genommene Fehler ist umso geringer, je weniger Messdaten unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen.

Verbesserungen in der instrumentellen Analytik zu Beginn der 90er Jahre haben zu einer Absenkung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze geführt. Werden Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze nicht berücksichtigt, wie dies bei den Auswertungen der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine für Bodenmessungen der Fall ist, liefern ältere, unempfindlichere Analysen vermehrt Nullwerte und führen zu einer Unterschätzung der PCDD/F-Gehalte, wenn nicht weitere Kriterien für die statistische Auswertung festgelegt werden (AG Dioxine, 2002).

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen werden durch die Blindwertgehalte bestimmt und hängen damit vom untersuchten Medium ab. Bei den PCB können durch die ubiquitäre Verbreitung alle Kongenere auch in Leerproben nachgewiesen werden. In der Bundesbodenschutzverordnung sind keine Angaben zur Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze für Maßnahmen- und Vorsorgewerte enthalten. Bei der Ermittlung von Belastungswerten wird unterschiedlich vorgegangen, wie im Einzelnen den Ausführungen in Abschnitt 5 zu entnehmen ist. Die von LAI (1994) abgeleiteten immissionsbegrenzenden Werte gelten unter der Voraussetzung, dass die Analysenwerte der Kongenere unterhalb der Bestimmungsgrenze mit ihren gemessenen Werten in die Berechnung des TEQ eingehen. LAI wies darauf hin, dass für die Vergleichbarkeit von Immissionswerten mit solchen, die mit der halben Bestimmungsgrenze berücksichtigt werden, die Belastungswerte gegebenenfalls zu verdoppeln

sind, um eine einheitliche Basis zu erhalten. Im Referenzmessprogramm der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine wurde je nach Kompartiment unterschiedlich vorgegangen: Daten der nicht detektierten Kongenere für das Kompartiment Luft (Immissionen und Depositionen) und Futtermittel gingen mit der vollen Bestimmungsgrenze ein („upper bound“-Verfahren), Daten der nicht detektierten Kongenere von Kuhmilch- und Muttermilchproben sowie Blutproben von Kindern gingen mit der halben Bestimmungsgrenze ein, Daten der nicht detektierten Kongenere für das Kompartiment Boden und für die Belastung von Futtermitteln gingen mit der Bestimmungsgrenze gleich Null ein (AG Dioxine, 2002).

5 Hintergrundbelastung

Seit der Ausarbeitung des Berichtes des LAI (1994) sind eine Vielzahl neuerer Studien zur Belastung verschiedener Medien und des Menschen mit PCDD/F und dioxinähnlichen PCB erschienen. Der 3. und 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine (zusammen abgedruckt in AG Dioxine (2002)) stellt hierbei den aktuellen Stand der Belastungssituation in Deutschland dar. Daher werden die Ergebnisse dieser Berichte hier ausführlich berücksichtigt. Allerdings umfassen diese Daten, die auf der „Datenbank Dioxine“ des Umweltbundesamtes mit ca. 10.000 ausgewerteten Proben (3. Bericht) bzw. dem „Dioxin-Referenzmessprogramm“ (4. Bericht) basieren, keine Angaben zu dioxinähnlichen PCB. Für diesen Bereich wurden somit im Folgenden verstärkt andere Datenquellen außer den Berichten der Arbeitsgruppe Dioxine herangezogen.

Die Daten zum Vorkommen von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in verschiedenen Medien weisen oftmals eine „linksschiefe“ Verteilung auf. In diesen Fällen würde die Verwendung arithmetischer Mittelwerte eine starke Gewichtung hoher „Ausreißer“ bedeuten. Es werden daher, soweit verfügbar, Mediane zur Abschätzung der Hintergrundbelastung verwendet, die diese „Ausreißer“ weniger stark gewichten. Dem Vorgehen in dem erwähnten Bericht der AG Dioxine (2002), die teilweise vor der beschreibenden Statistik „Ausreißer“ entfernt (beispielsweise im Medium Boden), wird sich hier nicht angeschlossen.

Die vorliegenden Studien weisen nur teilweise aus, wie Werte unterhalb der Nachweisgrenze (NG) in die Berechnung einbezogen wurden. Das Problem der Überschätzung von Belastungen durch die Einbeziehung von Werten unterhalb der Nachweisgrenze mit halber oder voller Nachweisgrenze betrifft vor allem ältere Daten, bei denen aufgrund schlechterer analytischer Nachweisbarkeit viele Werte unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Da im vorliegenden Rahmen insbesondere aktuelle Werte mit hoher analytischer Nachweisbarkeit berichtet werden, wird die von den jeweiligen Autoren gewählte Vorgehensweise übernommen und dokumentiert. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die in AG Dioxine (2002) dargestellten Auswertungen der „Datenbank Dioxine“ Werte unterhalb der Nachweisgrenze nicht berücksichtigen.

Ferner wird eine Differenzierung zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze (vgl. Kapitel 4.4) in den vorliegenden Untersuchungen in der Regel nicht berichtet. Im Folgenden wird einheitlich der Begriff Nachweisgrenze verwendet.

5.1 Nahrungsmittel

5.1.1 Kuhmilch

Die PCDD/F-Konzentrationen in Kuhmilch hängen von einer Reihe von Faktoren ab. Neben jahreszeitlichen Schwankungen sind hierzu u.a. der Einfluss von Kontaminationen, Emittentennähe und regionale Unterschiede zu zählen.

Der LAI (1994) berichtete die überwiegend Anfang der 90er Jahre erhobenen und in Tabelle 5-1 zusammengefassten PCDD/F-Konzentrationen in Kuhmilch.

Tabelle 5-1: Von LAI (1994) berichtete Daten zum PCDD/F-Gehalt in Kuhmilch

Basis	PCDD/F-Konzentration [ng TEQ/kg Milchfett]	
	BGA-TEQ	I-TEQ
NRW, Konsummilch	0,75 (0,4-1,9)	1,35 (0,8-2,6)
Bund/Länder AG Dioxine		0,76 Tankwagensammelmilch 1,09 Hofammelmilch
Nicht besonders belastet ¹		1,0-2,8
Schweiz		0,7-3,3 Ländliche Regionen 2,0-4,1 Industrielle Regionen 2,4-4,9 Emittentennähe

¹ keine weiteren Angaben in LAI (1994)

Der LAI (1994) war für seine Berechnung der Exposition von einem Wert von 1,8 ng I-TEQ/kg Milchfett ausgegangen.

Der kürzlich erschienene 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine (AG Dioxine, 2002) enthält weitere ausführliche Daten, die eine weitergehende Analyse erlauben.

Regionale Einflüsse und zeitliche Trends

In Tankwagenmilchproben und Hofmilchproben aus ländlichen Gebieten ohne erkennbaren Emittenteneinfluss zeigte sich hierbei übereinstimmend ein Rückgang der PCDD/F-Konzentrationen im Verlauf der 90er Jahre um etwa 0,05-0,1 ng I-TEQ/kg Milchfett und Jahr (AG Dioxine, 2002).

Zusammenfassend kommen die Autoren zu dem Schluss, dass die Hintergrundkonzentrationen in Kuhmilch ländlicher Regionen im Jahr 2000 bei etwa 0,3-0,5 ng I-TEQ/kg Milchfett liegen. Aktuelle Daten aus Baden-Württemberg (lokale Herkunft nicht angegeben) bestätigen im Wesentlichen die Schlussfolgerung der AG Dioxine (2002) (Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2: PCDD/F-Konzentrationen in Milch aus Baden-Württemberg (CVUA FR, 2001; MEL, 2002). Messwerte unterhalb der NG wurden mit voller NG berücksichtigt.

	CVUA FR, 2001	MEL, 2002
	ng I-TEQ/kg Fett	ng WHO-TEQ/kg Fett
N	85	82
Minimum	0,210	0,28
Mittelwert	0,472	0,49
Median	0,410	0,46
Maximum	1,440	1,54

Diese Daten werden durch 1997-1998 gezogene Proben aus Bayern (n=174; Tankwagensammelmilch- und Erzeugerproben; Werte unter der Nachweisgrenze mit halber Nachweisgrenze berücksichtigt) unterstützt. Der Mittelwert betrug hierbei 0,54, der Median 0,50 ng I-TEQ/kg Fett (Minimum 0,27, Maximum 1,06 ng I-TEQ/kg Fett) (Mayer, 2001).

Kontaminationen können zu deutlich höheren Konzentrationen führen. Anfang 1998 ermittelte Werte von bis zu 8 ng I-TEQ/kg Milchfett in Baden-Württemberg hatten ihre Ursache in

kontaminierten Zitrustrestern aus Brasilien, die dem Milchleistungsfutter beigemischt wurden (AG Dioxine, 2002).

In Proben aus Ballungsgebieten und ländlichen Regionen mit Emittenteneinfluss wurden in der Vergangenheit höhere PCDD/F-Konzentrationen gemessen als in ländlichen Regionen ohne Emittenteneinfluss. In ländlichen Gebieten mit Emittenteneinfluss war der Rückgang stärker ausgeprägt als in ländlichen Regionen ohne Emittenteneinfluss und betrug etwa 0,3 ng I-TEQ/kg Milchfett und Jahr (AG Dioxine, 2002). Diese stärkere Abnahme könnte eine mögliche Ursache dafür sein, dass die Unterschiede zwischen der Hintergrundbelastung und belasteten Proben sich in den letzten Jahren verringert haben. Lagen beispielsweise die Dioxinkonzentrationen in Hofsammlungsmilchproben aus ländlichen Gebieten Bayerns mit Emittenteneinfluss 1989/90 noch etwa 2,5fach höher als in ländlichen Regionen ohne Emittenteneinfluss, so verringerte sich dieser Faktor in der zweiten Hälfte der 90er Jahre auf etwa 1,2. Für Molkereimilch, die einen größeren Einzugsbereich repräsentiert, lag dieser Faktor bei 1,35 (AG Dioxine, 2002).

Beispielhafte Hofmilchproben aus Hessen belegen ebenfalls, dass auch im Jahr 2000 Unterschiede zwischen der Hintergrundbelastung ländlicher Regionen (0,51 ng I-TEQ/kg Milchfett) und Ballungsgebieten (1,21 ng I-TEQ/kg Milchfett) bestehen. Hierbei zeigt sich, dass Proben vom Ballungsrand zwischen beiden Werten liegen (AG Dioxine, 2002).

Kongenerenverteilung

Über die Hälfte der I-TEQ in Milchproben wird durch PCDF, insbesondere 2,3,4,7,8-PnCDF, verursacht. Von den PCDD sind, in abnehmender Reihenfolge, vor allem 1,2,3,7,8-PnCDD, 2,3,7,8-TCDD und HxCDD relevant. Werden als Basis nicht die I-TEQ, sondern die WHO-TEQ herangezogen, so nimmt der relative Anteil des 1,2,3,7,8-PnCDD deutlich von 15 auf etwa 25 % zu, da dieses Kongener im WHO-System einen TEF von 1 (gegenüber 0,5 im I-TEF-System) hat (vgl. Anhang 1). Dadurch sinken die relativen Anteile der anderen Kongenere entsprechend (AG Dioxine, 2002).

Die relativen Anteile der einzelnen Kongenere an der Hintergrundbelastung scheinen über die Jahre oder innerhalb eines Jahres nicht zu differieren. Ebenso sind die relativen Kongeneranteile zwischen ländlichen Regionen und Ballungsräumen nur wenig verschieden. Auffällig ist jedoch, dass die relativen Anteile der PCDF gegenüber PCDD in Ballungsräumen (64%:36%) auf I-TEQ-Basis stärker ausgeprägt sind als in ländlichen Gebieten (59%:41%). Aufgrund des erhöhten relativen Anteils des 1,2,3,7,8-PnCDD (s.o.) ist dieser Effekt bei WHO-TEQ als Basis allerdings weniger ausgeprägt (AG Dioxine, 2002).

Jahreszeitliche Schwankungen

Jahreszeitlich bedingt werden im ersten Quartal etwas höhere Konzentrationen gemessen. Die Dioxinkonzentrationen in der Kuhmilch können insgesamt innerhalb eines Jahres um etwa 20% schwanken. Daher sind für Trendaussagen Proben aus dem gleichen Zeitraum heranzuziehen (AG Dioxine, 2002).

Dioxinähnliche PCB

Fürst (2001) berechnete den Anteil dioxinähnlicher PCB (alle 12 Kongenere) an den Gesamt-WHO-TEQ für 26 im Jahr 1998 gezogene Proben von Milch und Milchprodukten aus Nordrhein-Westfalen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst.

Tabelle 5-3: PCDD/F und dioxinähnliche PCB in Milch und Milchprodukten (in ng WHO-TEQ/kg Milchfett) aus Nordrhein-Westfalen (Probennahme 1998, n=26) (Fürst, 2001). Differenzen in der Summenbildung beim Median werden von dem Autor nicht diskutiert. Werte unterhalb der NG wurden mit ½ NG berücksichtigt.

	PCDD/F	Dioxinähnliche PCB	Summe	Dioxinähnliche PCB/Summe [%]
Median	0,73	1,85	2,61	71
Mittel	0,77	1,83	2,60	70
Minimum	0,55	0,71	1,26	
Maximum	1,16	3,04	4,20	

Diese Daten weisen auf einen Anteil der dioxinähnlichen PCB an den Gesamt-WHO-TEQ von etwa 70% hin. Der Großteil (etwa 1,5 ng WHO-TEQ/kg Milchfett) wird hierbei von dem Kongener 126 verursacht (Fürst, 2001).

In 37 Proben von Milch und Milchprodukten aus 8 EU-Regionen (keine weiteren Angaben) lagen die Konzentrationen an dioxinähnlichen PCB (alle 12 Kongenere) zwischen 0,2-1,7 ng WHO-TEQ/kg Milchfett bei einem Median von 0,65 ng WHO-TEQ/kg Milchfett (Hosseinpour et al., 2002) und somit deutlich unterhalb der von Fürst (2001) bestimmten Werte. In diesen Proben wurden PCDD/F allerdings nicht bestimmt, so dass sich der Anteil dioxinähnlicher PCB an den Gesamt-WHO-TEQ nicht direkt ableiten lässt. Die in EC (2000) berichteten Daten für andere Länder weisen in der Regel nicht die von Fürst (2001) beobachtete große Differenz zwischen PCDD/F und dioxinähnlichen PCB auf. Allerdings ist hier unklar, ob immer gleiche Proben ausgewertet wurden oder die für PCDD/F berichteten Werte auf einer anderen Probenauswahl beruhen als die für dioxinähnliche PCB. Ferner könnte dies auf bedeutende länderspezifische Unterschiede hinweisen, wie sie auch in einer neueren, internationalen Untersuchung von Butterproben gefunden wurden (Santillo et al., 2001). Hierbei lag der Gesamt-WHO-TEQ für die Probe aus Deutschland bei 2,37 ng WHO-TEQ/kg Fett mit einem Anteil der dioxinähnlichen PCB von etwa 75%. Proben aus anderen Ländern wiesen z.T. einen deutlich niedrigeren Anteil der dioxinähnlichen PCB auf. Auch in einem weiteren internationalen Vergleich wurden großen Schwankungen (ca. 10-80%) des Anteils nicht-ortho substituierter PCB (mono-ortho substituierte nicht untersucht) an dem Gesamt-WHO-TEQ gefunden (Weiss et al., 2001).

Fazit

Die Hintergrundbelastung dürfte nach den hier berichteten Daten bei etwa 0,3-0,5 ng I-TEQ/kg Milchfett (AG Dioxine, 2002) liegen, in Emittentennähe und Ballungsgebieten allerdings höher sein. Im Folgenden wird die Mitte dieser Spanne (0,4 ng I-TEQ/kg Milchfett) veranschlagt, die durch neuere baden-württembergische Daten (CVUA FR, 2001; Tabelle 5-2; Median) unterstützt wird.

Eine flächendeckende Beprobung von Molkereien in Nordrhein-Westfalen ergab, dass 1998 76% aller Molkereien unterhalb des Zielwertes der Bund/Länder-AG Dioxine von 0,9 ng I-TEQ/kg Milchfett blieben. Werden die Zitrustrester-Kontaminationen ausgeschlossen, dürfte der Anteil bei fast 90% gelegen haben (AG Dioxine, 2002). Angenähert lässt sich hieraus ein 90-Perzentil von etwa 1 ng I-TEQ/kg Milchfett ableiten. Zusammenfassend ergibt sich:

Ländliche Gebiete ohne Emittenteneinfluss	0,4 ng I-TEQ/kg Milchfett
Gebiete mit Emittenteneinfluss (Faktor 1,35)	0,5 ng I-TEQ/kg Milchfett
90-Perzentil	1 ng I-TEQ/kg Milchfett

Nach Angaben der AG Dioxine (2002) liegen die Konzentration auf Basis der WHO-TEF um 14-18% höher. Es resultieren demnach bei einem gerundeten Wert von 15%, wie er auch in der Arbeit von Fürst (2001) gefunden wurde, die folgenden Werte:

Ländliche Gebiete ohne Emittenteneinfluss	0,5 ng WHO-TEQ/kg Milchfett
Gebiete mit Emittenteneinfluss	0,7 ng WHO-TEQ/kg Milchfett
90-Perzentil	1,2 ng WHO-TEQ/kg Milchfett

Der Wert für ländliche Gebiete stimmt gut mit dem für Baden-Württemberg ermittelten Median von 0,46 ng WHO-TEQ/kg Milchfett (MEL, 2002; Tabelle 5-2). Teilweise wurden auch geringere Konzentrationen nachgewiesen. So fanden Ruoff et al. (1999) im Frühjahr 1999 in 19 schleswig-holsteinischen Tankwagenmilchproben 0,29 ng I-TEQ/kg Milchfett (Median; 10-Perzentil: 0,23; 90-Perzentil: 0,43 ng I-TEQ/kg Milchfett). Die höheren Werte von Fürst (2001; Tabelle 5-3) für PCDD/F (Median und Mittelwert etwa 0,75 WHO-TEQ/kg Milchfett) würden nach den hier abgeleiteten Werten einerseits einen deutlichen Emittenteneinfluss repräsentieren oder aber im Vergleich zu den aktuellen Daten (CVUA FR, 2001; MEL, 2002) auf eine 1998 höhere Belastung hinweisen.

Zusammenfassend zeigen diese Daten somit gegenüber dem vom LAI (1994) veranschlagten Wert von 1,8 ng I-TEQ/kg Milchfett einen deutlichen Rückgang auf Basis der I-TEQ, der etwas niedriger ausfällt, wenn WHO-TEQ als Basis gewählt werden.

Die Daten von Fürst (2001) weisen auf einen Anteil der dioxinähnlichen PCB von etwa 70% an den Gesamt-WHO-TEQ hin. Unter der Annahme, dass dieser Anteil in allen hier betrachteten Regionen gleich ist, resultiert die folgende Gesamtbelastung (PCDD/F + dioxinähnliche PCB):

Ländliche Gebiete ohne Emittenteneinfluss	1,7 ng WHO-TEQ/kg Milchfett
Gebiete mit Emittenteneinfluss	2,3 ng WHO-TEQ/kg Milchfett
90-Perzentil	4,0 ng WHO-TEQ/kg Milchfett

Aufgrund der nur unzureichenden Daten für dioxinähnliche PCB ist diese Abschätzung als unsicher anzusehen. Sie zeigt aber, dass die Einbeziehung der dioxinähnlichen PCB den Rückgang der PCDD/F-Belastung etwa ausgleicht.

5.1.2 Fleisch

PCDD/F-Konzentrationen in Fleisch waren von LAI (1994) nicht berichtet worden. Die von diesen Autoren zugrunde gelegte aufgenommene Dosis wird in Kapitel 7.1 diskutiert.

In AG Dioxine (2002) werden keine Daten zum Vorkommen von PCDD/F oder dioxinähnlichen PCB in Fleisch berichtet. EC (2000) gründete die Abschätzung der täglichen PCDD/F-Aufnahme über diesen Pfad auf Daten eines gemeinsamen Berichtes der Bundesanstalt für Fleischforschung und der Bundesanstalt für Milchforschung aus dem Jahr 1998 (Hecht und Blüthgen, 1999a). Danach lagen die PCDD/F-Konzentrationen in Fleisch in folgenden Bereichen:

Tabelle 5-4: Veranschlagte PCDD/F-Konzentrationen (in ng I-TEQ/kg Fett) in Fleisch (EC, 2000)

Erhebungszeitraum	ng I-TEQ/kg Fett		
	< 1990	1990-1994	1995-1999
Rindfleisch		0,71	0,66
Kuh, Leber			2,60
Schwein		0,35	0,29
Schwein, Leber			3,00
Geflügel		0,62	0,58
Lamm/Hammel	1,83	0,52	

Allerdings haben diese Autoren nicht die Originaldaten veranschlagt, da in diesen Kongenere unterhalb der Nachweisgrenze nicht berücksichtigt waren (EC, 2000). Die Originaldaten von Hecht und Blüthgen (1999a;b sowie Hecht, 2000) sind in Tabelle 5-5 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 5-5: PCDD/F-Konzentrationen (Mediane in ng TEQ/kg Fett) in Fleisch und Fleischerzeugnissen (Hecht und Blüthgen, 1999a;b; Hecht, 2000), Probenahme 1997; Originaldaten ohne Werte < NG.

Differenziert nach Fleischsorten		Anzahl	ng TEQ/kg Fett	
			I-TEQ	WHO-TEQ
Gesamt		179	0,141	0,144
Frischfleisch		95	0,166	0,182
	Schwein	46	0,073	0,071
	Rind	32	0,458	0,473
	Geflügel	17	0,215	0,251
Fleischerzeugnisse		84	0,133	0,137
	Hausmacher Leberwurst	12	0,213	0,212
	Lyoner	40	0,127	0,128
	Salami	20	0,153	0,151
	Frühstücksspeck	12	0,080	0,085
Differenziert nach Postleitzahlenbereich				
0		22	0,176	
1		21	0,139	
2		19	0,154	
3		21	0,194	
4		18	0,145	
5		25	0,274	
6		5	0,127	
7		14	0,096	
8		23	0,124	
9		12	0,084	
Gesamt		95	0,141	

Diese Daten bestätigen die auch von anderen Autoren (Fürst, 1998) gefundenen niedrigeren PCDD/F-Konzentrationen in Schweinefleisch gegenüber anderen Fleischsorten. Ferner zeigen sie deutliche regionale Unterschiede und weisen aus, dass die für die gesamte Bundesrepublik berechnete Belastung von 0,141 ng I-TEQ/kg Fett in der Hälfte der Postleitzahlbereiche überschritten wird.

Gegenüber diesen 1997 gezogenen Proben wurden noch 1995 sehr viel höhere PCDD/F-Konzentrationen (z.B. Rindfleisch Mittelwert 1,44 und Schweinefleisch Mittelwert 0,41 ng I-TEQ/kg Fett) berichtet (zusammenfassend diskutiert in Fürst, 1998). Dies kann jedoch nicht als Abnahme der Belastung interpretiert werden, da auch aktuelle Daten aus Südwestdeutschland (CVUA FR, 2001; MEL, 2002) auf eine höhere Belastungssituation hinweisen als von Hecht und Blüthgen (1999a;b; Hecht, 2000) berichtet (Tabelle 5-6).

Tabelle 5-6: PCDD/F-Konzentrationen im Fleisch warmblütiger Tiere (CVUA FR, 2001; MEL, 2002). Messwerte unterhalb der NG wurden mit voller NG berücksichtigt.

	CVUA FR, 2001	MEL, 2002
	ng I-TEQ/kg Fett	ng WHO-TEQ/kg Fett
n	36	23
Minimum	0,120	0,09
Mittelwert	0,436	0,37
Median	0,260	0,28
Maximum	1,860	0,99

Wird berücksichtigt, dass nach Hecht und Blüthgen (1999a;b; Hecht, 2000) gerade die Proben aus Südwestdeutschland (Postleitzahlbereich 7) mit 0,096 ng I-TEQ/kg Fett gering belastet waren, so weisen nach CVUA FR (2001) und MEL (2002) Proben dieser Region etwa 2,5fach höhere Werte auf. Neben den unterschiedlichen Vorgehensweisen bei der Einbeziehung der Werte unterhalb der Nachweisgrenze, könnten mögliche Unterschiede in Probenahme und Analytik hierfür verantwortlich sein.

Ebenso zeigen 1997-1998 in Bayern gezogene Proben deutlich höhere PCDD/F-Konzentrationen als von Hecht und Blüthgen (1999a;b) berichtet. Unter Einbeziehung von Werten unterhalb der Nachweisgrenze mit der halben Nachweisgrenze fand Mayer (2001) PCDD/F-Konzentrationen zwischen 0,19 (Schweinefleisch, n=30) und 0,71 ng I-TEQ/kg Fett (Rindfleisch, n=19; jeweils Mediane).

Der von Hecht und Blüthgen (1999a;b) berichtete Wert von 0,141 ng I-TEQ/kg Fett diente den Autoren als Basis für die Abschätzung der täglichen PCDD/F-Aufnahme über diesen Pfad. Wie in Kapitel 7.1 diskutiert, liegt das resultierende Ergebnis deutlich unter anderen Abschätzungen, u.a. auch unter einer neueren Abschätzung der gleichen Autoren (Blüthgen et al., 2000). Daher werden im Folgenden die aktuellen Werte der Lebensmittelüberwachung (CVUA FR, 2001; MEL, 2002; Mayer, 2001) verwendet.

Dioxinähnliche PCB

Schwind und Jira (2000) berichten Daten für die dioxinähnlichen PCB (alle 12 Kongenere) in Fleisch und Fleischerzeugnissen (Tabelle 5-7).

Tabelle 5-7: Mediane der Konzentrationen dioxinähnlicher PCB (Anzahl der Proben nicht angegeben; Schwind und Jira, 2000)

	ng WHO-TEQ/kg Fett
Schweinefleisch (Rückstellproben des Dioxinprogramms von 1996)	0,231
Hähnchenfleisch (keine weiteren Angaben)	0,205
Fleischerzeugnisse (Brühwurst, Kochpökelware)	1,065

Die Autoren berichten nicht die korrespondierenden Werte für PCDD/F in diesen Proben, so dass sich die relativen Anteile an den Gesamt-TEQ nicht direkt ableiten lassen. Im Vergleich zu den oben berichteten Daten erscheint die Belastung mit dioxinähnlichen PCB bei Hähnchenfleisch und Fleischerzeugnissen jedoch ähnlich hoch zu sein wie mit PCDD/F. Bei Schweinefleisch, für das explizit ausgewiesen ist, dass es sich um Rückstellproben aus dem

Dioxinmessprogramm handelt, ist die Belastung mit dioxinähnlichen PCB allerdings deutlich höher (0,231 ng WHO-TEQ/kg Fett gegenüber 0,071 ng WHO-TEQ/kg Fett für PCDD/F; vgl. Tabelle 5-5) und hat einen Anteil an den Gesamt-WHO-TEQ (0,231 + 0,071 = 0,302 ng WHO-TEQ/kg Fett) von etwa 75%. Aufgrund mangelnder parallel bestimmter Werte muss diese orientierende Abschätzung allerdings als unsicher gelten.

Zusammenfassend lässt sich folgendes festhalten:

- Aktuelle Daten, die Werte unterhalb der Nachweisgrenze mit der vollen Nachweisgrenze veranschlagen (upper-bound-Verfahren), weisen auf PCDD/F-Konzentrationen von 0,27 ng WHO-TEQ/kg Fett hin (aus den I- und WHO-TEQ-Medianen in CVUA FR (2001) und MEL (2002)).
- Die Belastung von Fleisch und Fleischerzeugnissen durch dioxinähnliche PCB ist wenig untersucht. Der Anteil dürfte nach den vorliegenden Daten jedoch mindestens im Bereich der durch PCDD/F verursachten liegen.
- Für einen noch höheren Beitrag dioxinähnlicher PCB sprechen die oben durchgeführte orientierende Abschätzung für Schweinefleisch sowie Berechnungen des JECFA (WHO, 2002), nach denen in Westeuropa auf Frischgewichtsbasis die Konzentration dioxinähnlicher PCB etwa um den Faktor 5 (Basis gewichtete Mittelwerte) bzw. 1,3 (daraus abgeleitete Mediane) über denen der PCDD/F liegt.

Unter Verwendung des Wertes von 0,27 ng WHO-TEQ/kg Fett für PCDD/F ergibt sich unter der Annahme, dass dioxinähnliche PCB das 1,3fache dieser Konzentration beitragen, ein Gesamt-WHO-TEQ von **0,62 ng WHO-TEQ/kg Fett**. Der Wert von 0,27 ng WHO-TEQ/kg Fett berücksichtigt Werte unterhalb der Nachweisgrenze mit voller Nachweisgrenze (upper-bound-Verfahren).

5.1.3 Fische und Muscheln

PCDD/F-Konzentrationen in Fischen oder Muscheln waren von LAI (1994) nicht berichtet worden. Die von diesen Autoren zugrunde gelegte aufgenommene Dosis wird in Kapitel 7.1 diskutiert.

Die AG Dioxine (2002) berichtet einige wenige Daten zum Vorkommen von PCDD/F in Fischen und Muscheln. Die Autoren rechnen die auf unterschiedlicher Basis angegebenen Werte auf fettbezogene Konzentrationen um. Hierbei ergeben sich folgende PCDD/F-Konzentrationen (AG Dioxine, 2002):

Tabelle 5-8: PCDD/F-Konzentrationen in Fischen und Miesmuscheln – auf Fettbasis normiert (AG Dioxine, 2002)

Brassen, Elbe, 1994 (n=13) ^{1,2}	20-90 ng I-TEQ/kg Fett
Barsch, Raum Eisenhüttenstadt, 1993 (n=1) ³	100 ng I-TEQ/kg Fett
Miesmuscheln, Wilhelmshaven, 1994 (n=13) ³	42-74 ng I-TEQ/kg Fett

¹ Ohne besondere Belastungssituation

² Unter Ausklammerung eines höheren Wertes von etwa 260 ng I-TEQ/kg Fett

³ Mit besonderer Belastungssituation

Diese Daten weisen Belastungen von etwa 20-100 ng I-TEQ/kg Fett für Fische und Miesmuscheln aus. Ein möglicher Einfluss von Belastungssituationen ist schwer zu bewerten, da in der Datenerfassung beispielsweise „industrielle Einleiter“ genannt werden (AG Dioxine, 2002), ohne dass ersichtlich ist, ob eine dioxinspezifische Belastungssituation vorliegt.

Neuere Daten aus Bayern ergaben an 111 Proben verschiedener wildlebender Süßwasserfische PCDD/F-Konzentrationen (dioxinähnliche PCB nicht bestimmt) von 6,6-73,5 (Mittel) bzw. 5,3-68,6 ng WHO-TEQ/kg Fett (Median). Auf Basis des Frischgewichtes betragen die Mittelwerte und Mediane der verschiedenen Spezies 0,5-2,2 bzw. 0,3-1,3 ng WHO-TEQ/kg (Mayer, 2002).

In einem umfangreichen, bundesweiten Messprogramm untersuchten Karl et al. (1999; 2000) insgesamt 184 Proben von Fischen und Fischprodukten auf PCDD/F, wobei sich die Probenahme auf Produkte mit einem relevanten Marktanteil konzentrierte. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst.

Tabelle 5-9: PCDD/F-Konzentrationen in essbaren Anteilen von Fischen und Fischprodukten (in ng TEQ/kg FG) aus den Jahren 1997-1999 (n=184) (Karl et al., 1999; 2000). Werte unterhalb der Nachweisgrenze gingen mit der vollen Nachweisgrenze (0,003 ng/kg Fett) ein; Dorschleber, die im Mittel mit etwa 10 ng WHO-TEQ/kg FG belastet war, wurde aus der Berechnung ausgeklammert.

	ng TEQ/kg FG	
	I-TEQ/kg	WHO-TEQ/kg
Mittelwerte	0,009-0,817	0,009-0,874
Mediane	0,008-0,67	0,008-0,744

Die Erhöhung der WHO-TEQ gegenüber der I-TEQ-Basis ist uneinheitlich (0-15% Erhöhung), bei Hering, dem Fisch mit dem höchsten Marktanteil, beträgt sie etwa 10%.

Aufgrund der um mehrere Größenordnungen differierenden Werte ist die Angabe eines Einzelwertes für Fische und Fischprodukte wenig sinnvoll (Karl et al., 1999; 2000). Ebenso kann auch nach Fürst (1998) ein allgemeiner Wert für PCDD/F-Konzentrationen in Fischen auf Frischgewichtsbasis nicht angegeben werden, da diese je nach Fettgehalt des Fisches um einen Faktor von bis zu 30 schwanken kann. Wie diese Daten belegen, hängen die PCDD/F-Konzentrationen auf Fettbasis zwar ebenfalls (wenngleich in umgekehrter Richtung) von dem Fettgehalt ab, variieren allerdings nur um einen Faktor 2.

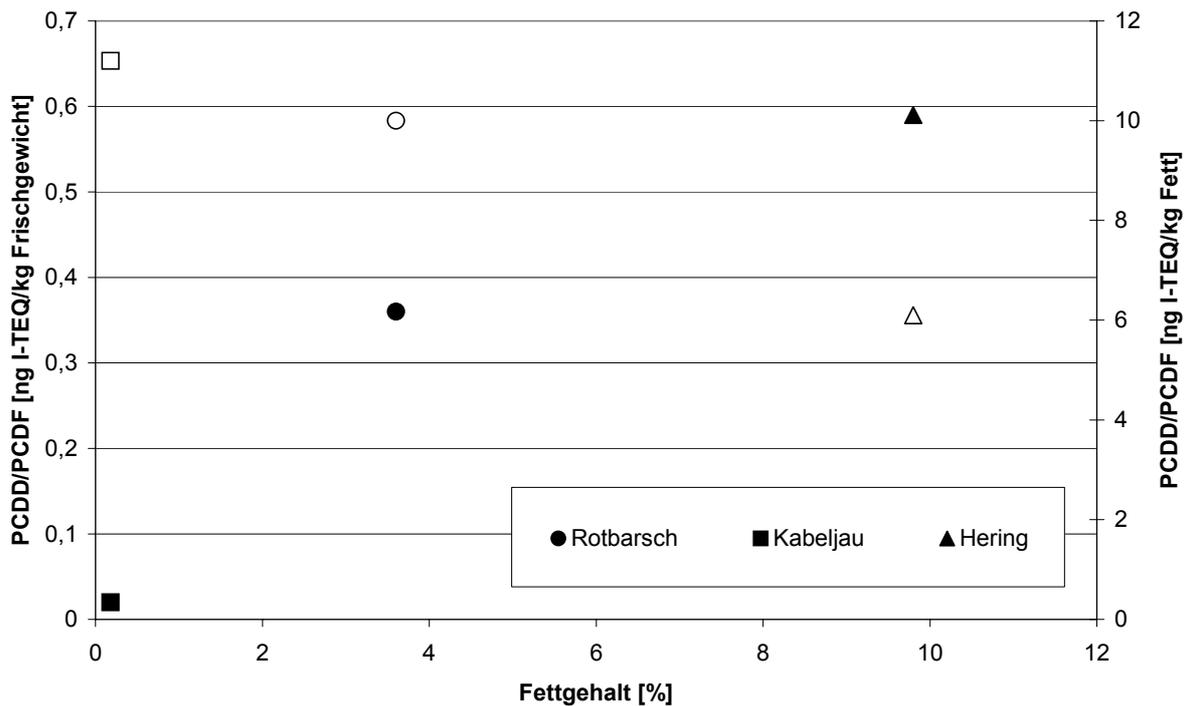


Abbildung 5-1: PCDD/F-Konzentrationen in Abhängigkeit von dem Fettgehalt in verschiedenen Fischen: Werte bezogen auf das Frischgewicht (linke y-Achse, gefüllte Symbole) und auf Fett bezogen (rechte y-Achse, offene Symbole). Proben (n=30) aus dem Jahre 1995 (Fürst, 1998).

Eine derartig niedrigere Spanne auf Fettbasis wurde zwar in der Studie von Mayer (2002) nicht berichtet. Hierbei wurden allerdings Fische mit sehr stark differierenden Fettgehalten (0,6-25%) untersucht.

Die sich aus Abbildung 5-1 ergebenden niedrigen Werte von < 12 ng I-TEQ/kg Fett (PCDD/F) werden durch neuere Studien aus Baden-Württemberg (CVUA FR, 2001; MEL, 2002) gestützt (Tabelle 5-10).

Tabelle 5-10: PCDD/F-Konzentrationen in Fischen und Fischzuschnitten (CVUA FR, 2001; MEL, 2002). Messwerte unterhalb der NG wurden mit voller NG berücksichtigt.

	CVUA FR, 2001	MEL, 2002
	ng I-TEQ/kg Fett	ng WHO-TEQ/kg Fett
n	30	32
Minimum	1,0	0,35
Mittelwert	10,35	5,12
Median	7,32	4,80
Maximum	64,21	25,1

Da unterschiedliche Proben ausgewertet wurden, muss unklar bleiben, ob diese Daten auf niedrigere Werte bei WHO-TEF-Basis im Vergleich zur I-TEF-Basis hinweisen. 1997-1998 in Bayern gezogene Proben (n=20; Forelle und Karpfen; Werte unter NG mit halber NG be-

rücksichtigt) weisen auf Werte im unteren Bereich der von CVUA FR und MEL berichteten Daten hin: Der Mittelwert betrug hierbei 5,6, der Median 4,4 ng I-TEQ/kg Fett (Minimum 1,2, Maximum 18,8 ng I-TEQ/kg Fett) (Mayer, 2001). Höhere PCDD/F-Konzentrationen von 12 ng WHO-TEQ/kg Fett (Median) ergeben sich aus Schweizer Untersuchungen (Tabelle 5-12).

Dioxinähnliche PCB

Es liegen bislang nur wenige Daten zum Vorkommen von dioxinähnlichen PCB in Fischen vor. Diese stammen – im Gegensatz zu den oben berichteten Daten für PCDD/F- ausschließlich aus Binnengewässern. Wiesmüller und Schlatterer (1999) berichten Daten zu 1996 aus Oder und Havel gefangenen Aalen. Die TEQ für PCDD/F werden auf Basis der I-TEF, für dioxinähnliche PCB auf Basis der WHO-TEF von 1994 (vgl. Anhang 1) angegeben. Von letzteren wurden allerdings nur die Kongenere 77, 126 und 169 bestimmt.

Tabelle 5-11: Konzentrationen (auf Fettbasis) von dioxinähnlichen PCB (in alten WHO-TEQ) und PCDD/F (in I-TEQ) in Aalproben aus Oder und Havel (n=49) (Wiesmüller und Schlatterer, 1999).

	Konzentrationen (ng TEQ/kg Fett)			Anteil dioxinähnlicher PCB am Gesamt-TEQ
	Dioxinähnliche PCB (nur 77, 126, 169)	PCDD/F	Gesamt	
AM	47,7	6,1	53,8	88,66
Median	36,1	5,2	41,3	87,41
Min	2,4	1,8		
Max	170,5	15,2		

Ähnliche Werte und relative Anteile wurden auch in einer weiteren Untersuchung beobachtet. In 16 Fischproben (3 Spezies) aus 10 Schweizer Seen lagen die Konzentrationen an PCDD/F und dioxinähnlichen PCB zwischen 21 und 115 ng Gesamt-WHO-TEQ/kg Fett bzw. zwischen 0,34 und 4,5 ng Gesamt-WHO-TEQ/kg Frischgewicht (Tabelle 5-12; Zennegg et al., 2002).

Tabelle 5-12: Konzentrationen (auf Fettbasis) von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in Fischproben aus Schweizer Seen (n=16) (Zennegg et al., 2002).

	Konzentrationen (ng WHO-TEQ/kg Fett)			Anteil dioxinähnlicher PCB am Gesamt-WHO-TEQ ¹
	Dioxinähnliche PCB	PCDD/F	Gesamt	
AM	48,12	11,94	59,12	80,32
GM	41,27	10,50	50,84	80,12
Median	49,00	12,00	61,00	79,07
90-P	81,00	19,50	97,00	88,33
Min	16,00	3,40	20,90	72,41
Max	104,00	24,00	115,00	90,43

¹ Angegeben ist in dieser Spalte die statistische Auswertung für die 16 Einzelergebnisse, d.h. beispielsweise der AM aller 16 relativen Anteile.

In einem Bericht der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU, 2001b) wurde von den dioxinähnlichen PCB nur das Kongener 118 bestimmt. In 52 Fischen aus baden-württembergischen Seen sowie dem Bodensee lag die PCB 118-Konzentration bei 8,1 µg/kg

FG (Median; Maximum: 36,5 µg/kg FG). Mit einem TEF von 0,0001 (Anhang 1) ergibt sich auf Basis des Medians eine Belastung von 0,81 ng WHO-TEQ/kg FG. Allein dieses PCB-Kongener führt somit zu einer Belastung, die ähnlich hoch ist wie die PCDD/F-Maximalwerte bei Karl et al. (1999; 2000).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass

- die Werte auf Frischgewichtsbasis stark variieren,
- aktuelle Messwerte auf Fettbasis deutlich niedrigere PCDD/F-Konzentrationen ausweisen als Anfang der 90er Jahre beobachtet,
- die Mediane für PCDD/F auf Fettbasis zwischen 5 und 12 ng WHO-TEQ/kg Fett (Tabellen 5-10 bis 5-12 sowie Mayer, 2001) liegen dürften,
- dioxinähnliche PCB nach den vorliegenden Daten einen Anteil an den WHO-Gesamt-TEQ von etwa 80% haben, d.h. der PCDD/F-WHO-TEQ-Wert ist mit 5 zu multiplizieren, um den Gesamt-WHO-TEQ zu erhalten.

Als Hintergrundbelastung für Fische und Fischerzeugnisse wird aus der Spanne der berichteten Mediane (5-12 ng WHO-TEQ/kg Fett) der mittlere Wert von 8,5 ng WHO-TEQ/kg Fett (PCDD/F) vorgeschlagen. Dieser Wert ist mit 5 zu multiplizieren, so dass (gerundet) ein Wert von **40 ng WHO-TEQ/kg Fett (PCDD/F + dioxinähnliche PCB)** als Gesamtbelastung resultiert. Der Anteil der dioxinähnlichen PCB beträgt hierbei 80% (32 ng WHO-TEQ/kg Fett). Dieser Wert wird gestützt durch frühere Untersuchungen von Malisch (1996) an 1995 gezogenen Fischproben aus dem Oberrhein. Zwar wurden hierbei die TEQ noch mittels der älteren TEF berechnet. Aber auch diese Daten wiesen auf einen dominierenden Einfluss der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ hin (ebenfalls ca. 80% oder darüber). Ebenso berichten van Leeuwen et al. (2002) für verschiedene Aalproben aus den Niederlanden einen Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-WHO-TEQ von 61-97% (Basis Frischgewicht). Der hier abgeschätzte Absolutwert für dioxinähnliche PCB von 32 ng WHO-TEQ/kg Fett wird zudem durch erste Ergebnisse aus verschiedenen Regionen der Europäischen Union bestätigt. Hierbei betrug die Konzentration dioxinähnlicher PCB in Fischen und Fischölen 28 ng WHO-TEQ/kg Fett (Median, n=17, Spanne 10-74 ng WHO-TEQ/kg Fett; Hosseinpour et al., 2002). Ein solch dominierender Einfluss der dioxinähnlichen PCB bei Fisch wurde auch in mehreren früheren Untersuchungen gefunden (zusammenfassend ausgewertet und diskutiert von Alcock et al. (1998)). JECFA (WHO, 2002) leitete für Westeuropa auf Basis der gewichteten Mittelwerte ebenfalls etwa 5fach höhere Konzentrationen dioxinähnlicher PCB in Fisch im Vergleich zu PCDD/F ab. Dieser Faktor sinkt auf etwa 3, wenn die von den Autoren abgeleiteten Mediane verwendet werden.

5.1.4 Eier

Das Vorkommen von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in Eiern wurde vom LAI (1994) und AG Dioxine (2002) nicht berücksichtigt. EC (2000) berichtete sowohl für 1990-1994 als auch für 1995-1999 für Deutschland relativ einheitliche PCDD/F-Konzentrationen von 1,08 bzw. 1,16 ng I-TEQ/kg Fett. Als Basis dienten insbesondere Ergebnisse der staatlichen Lebensmittelüberwachung. Hierzu liegen nun neuere Daten vor (Tabelle 5-13), die auf niedrigere Belastungen hinweisen.

Tabelle 5-13: PCDD/F-Konzentrationen (in ng TEQ/kg Fett) in Eiern und Eiprodukten (CVUA FR, 2001; MEL, 2002). Messwerte unterhalb der NG wurden mit voller NG berücksichtigt.

	CVUA FR, 2001	MEL, 2002
	ng I-TEQ/kg Fett	ng WHO-TEQ/kg Fett
n	108	82
Minimum	0,170	0,15
Mittelwert	0,704	0,71
Median	0,495	0,53
Maximum	5,030	3,47

Diese Daten werden durch 1997-1998 gezogene Proben aus Bayern (n=20; Werte unter NG mit halber NG berücksichtigt) unterstützt. Der Mittelwert betrug hierbei 0,81, der Median 0,55 ng I-TEQ/kg Fett (Minimum 0,23, Maximum 2,5 ng I-TEQ/kg Fett; Mayer, 2001).

Auf Basis dieser Daten ergibt sich übereinstimmend eine Hintergrundbelastung mit **PCDD/F** von etwa **0,5 ng WHO-TEQ/kg Fett** (Mediane aus Tabelle 5-13). Es wird hierbei angenommen, dass Berechnungen auf I-TEQ-Basis ähnliche Werte liefern wie auf WHO-TEQ-Basis (da in obiger Tabelle allerdings verschiedene Proben untersucht wurden, ist diese Annahme mit einiger Unsicherheit behaftet).

Angaben zur Konzentration **dioxinähnlicher PCB** in deutschen Eiern liegen nicht vor. Auf Frischgewichtsbasis dürften diese nach JECFA (WHO, 2002) im westeuropäischen Raum etwa 50% der PCDD/F-Konzentrationen ausmachen (**0,25 ng WHO-TEQ/kg Fett**). Hosseinpour et al. (2002) berichten für 7 Proben aus verschiedenen Regionen der Europäischen Union einen etwas höheren Wert für dioxinähnliche PCB von 0,42 ng WHO-TEQ/kg Fett.

Es ergibt sich für Eier und Eiprodukte eine Hintergrundbelastung von etwa **0,75 ng WHO-TEQ/kg Fett** von denen etwa 30% (0,25/0,75 ng WHO-TEQ/kg Fett) durch dioxinähnliche PCB verursacht werden.

5.1.5 Gemüse und Obst

Die Dioxinkonzentration in Gemüse kann von einer Vielzahl von Faktoren abhängen. Neben dem Zeitpunkt der Probennahme im Jahresgang des Pflanzenwachstums sind vor allem mögliche Einflüsse von Emittenten, die Pflanzenart, zeitliche Trends über die Jahre und, zumindest bei einigen Pflanzenarten, die PCDD/PCDDF-Konzentration im Boden zu diskutieren.

Der LAI (1994) hat verschiedene Daten zum Vorkommen von PCDD/F in Gemüse und Obst Nordrhein-Westfalens berichtet. Für Grünkohl wurden die folgenden Konzentrationen als typisch ermittelt (keine Angabe, welche TEQ berechnet wurden; vermutlich handelt es sich um BGA-TEQ):

Tabelle 5-14: PCDD/F-Konzentrationen in Grünkohl (LAI, 1994), bezogen auf die Trockensubstanz (TS)

Ländliche Gebiete	< 1 ng TEQ/kg TS
Städtische Gebiete	1-2 ng TEQ/kg TS
Industriell geprägte Gebiete	2-10 ng TEQ/kg TS
Emittenteneinfluss	> 10 ng TEQ/kg TS

Hohe Konzentrationen wurden in Emittentennähe (Grünkohl bis 146 ng TEQ/kg TS, Duisburg, vor 1994) sowie auf kontaminierten Böden (Zucchini über 1000 ng TEQ/kg FG) beobachtet (LAI, 1994; AG Dioxine, 2002). Auch in Dortmund wurden für Blattgemüsearten (Salat, Mangold) Werte um 10, teilweise bis 50 ng TEQ/kg TS gemessen, während die Konzentrationen für Fruchtgemüse und Obst im Allgemeinen unter 1 ng TEQ/kg TS lagen (LAI, 1994). In allen Fällen fehlen Angaben zur TEQ-Berechnung. Die Dortmunder Daten stehen im Widerspruch zu der Aussage des LAI (1994), dass andere Blattgemüsearten im Vergleich zu den Grünkohlwerten (Tabelle 5-14) nur etwa halb so hohe Belastungen aufweisen.

Die Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine (AG Dioxine, 2002) berichtet neuere Dioxinkonzentrationen in Grünkohl. Hierbei stellen die Daten aus Niedersachsen PCDD/F-Konzentrationen für den Verzehr angebauten Pflanzen dar, während die in Bayern erhobenen Daten Versuchsreihen repräsentieren. Als weitere Unterschiede ist von Bedeutung, dass die niedersächsischen Daten auf das FG bezogen wurden und die volle Nachweisgrenze berücksichtigten, während die bayerischen Angaben auf TS bezogen sind und die halbe Nachweisgrenze für Werte unterhalb der Nachweisgrenze veranschlagt wurde. Die in Tabelle 5-15 dargestellten Werte sind nach AG Dioxine (2002) als Hintergrundkonzentrationen anzusehen.

Tabelle 5-15: PCDD/F-Konzentrationen in Grünkohl. Die niedersächsischen Daten wurden unter Berücksichtigung des mittleren Wassergehaltes von Grünkohl (83,6%, AG Dioxine, 2002) auf TS bezogene Konzentrationen umgerechnet.

	Spanne	Median
Niedersachsen (n=76), 1995-1999	0,06-2,74 ng I-TEQ/kg TS	0,43 ng I-TEQ/kg TS
Bayern (n=24), 1996-1997	0,07-1,54 ng I-TEQ/kg TS	0,37 ng I-TEQ/kg TS

Aktuellere Daten liegen aus einer bayerischen Untersuchung (Kerst et al., 2003) vor, in der auch dioxinähnliche PCB bestimmt wurden (Tabelle 5-16).

Tabelle 5-16: Konzentrationen an PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in Grünkohl (n=18) (Kerst et al., 2003)

	Spanne	Median
ng I-TEQ/kg TS (PCDD/F)		0,23
ng WHO-TEQ/kg TS (PCDD/F)	0,07-0,65	0,25
ng WHO-TEQ/kg TS (PCB)	0,09-0,46	0,14
Summe ng WHO-TEQ/kg TS		0,39

Nach diesen Daten weisen dioxinähnliche PCB etwa einen Anteil an den Gesamt-WHO-TEQ von 36% auf. Die Beprobungen sollen allerdings über mehrere Jahre fortgesetzt werden, um verlässlichere Daten zu ermitteln.

EC (2000) berichtet sowohl für den Zeitraum 1990-1994 als auch für den Zeitraum 1995-1999 PCDD/F-Konzentrationen in Obst und Gemüse von 0,01 ng/kg Produkt (identisch mit Frischgewicht, FG). Diese basieren auf einem Bericht von Fürst (1998). Die dort berichteten Daten für Proben aus Gebieten ohne direkten Emittenteneinfluss sind in Tabelle 5-17 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 5-17: PCDD/F-Konzentrationen in Obst und Gemüse (Mittelwerte (Bereiche) in ng I-TEQ/kg) Anfang bis Mitte der 90er Jahre aus Gebieten ohne direkten Emittenteneinfluss (Fürst, 1998)

Basis	Trockensubstanz	Frischgewicht
	ng I-TEQ/kg TS	ng I-TEQ/kg FG
Früchte ¹		0,015
Äpfel	0,02	<0,01
Gemüse ²		0,015
Grünkohl	0,48	0,05
Kartoffeln, Möhren		0,017 (0,0036-0,0396)
Bodennahe Früchte ³		0,012 (0,0019-0,0453)
Bodennahes Blattgemüse ⁴		0,014 (0,0036-0,0544)
Tomaten, Paprika, Auberginen		0,0064 (0,0023-0,0064)

¹ Apfel, Kirschen, Brombeeren, Holunder

² Kartoffeln, Salat, Karotten, Sellerie, Rote Beete, Blumenkohl, Porree, Rosenkohl, Champignon

³ Zucchini, Rote Beete, Kohlrabi, Sellerie, Zwiebeln

⁴ Lauch, Eichbergssalat, Lollo Rosso, Eissalat, Weißkraut, Wirsing, Endiviensalat, Kopfsalat, Zuckerhut

Der von EC (2000) veranschlagte Wert in Höhe von 0,01 ng I-TEQ/kg FG dürfte somit an der Untergrenze der Originaldaten liegen und die höheren Konzentrationen in Grünkohl nicht berücksichtigen. Gleichwohl weisen neuere Daten auf niedrigere PCDD/F-Konzentrationen in Gemüse und Obst hin. Unter Berücksichtigung von Messwerten unterhalb der Nachweisgrenze mit der vollen Nachweisgrenze berichtet CVUA FR (2001) für Frischgemüse und Frischobst Mediane von 0,005 bzw. 0,007 ng I-TEQ/kg FG (n=19 bzw. n=6). In Übereinstimmung damit wird in MEL (2002) ein Median von 0,006 ng WHO-TEQ/kg FG (n=30) für pflanzliche Lebensmittel berichtet.

Hosseinpour et al. (2002) berichten Daten zu dioxinähnlichen PCB in mehreren Regionen der Europäischen Union (keine weiteren Angaben). Danach lag der Median in 22 Obst- und Gemüseproben (ebenfalls keine weiteren Angaben) bei 0,02 WHO-TEQ/kg TS.

Zeitliche Trends

Eine abnehmende Tendenz der Dioxinkonzentrationen in Grünkohl war in den niedersächsischen Proben von 1995-1999 nicht sicher auszumachen. Werden die Messwerte nach Ort und Probenahmemonat differenziert, so zeigte sich an einigen, aber nicht allen Standorten, ein Rückgang im Verlauf der Jahre. Insgesamt kommen die Autoren allerdings zu dem Schluss, dass ein längerer Beobachtungszeitraum notwendig ist, um zu einer verlässlichen Aussage hinsichtlich der zeitlichen Trends zu kommen (AG Dioxine, 2002). Auch die in der folgenden Abbildung 5-2 dargestellten Ergebnisse zeigen keinen klaren zeitlichen Trend.

Emittenteneinflüsse

Mögliche Einflüsse durch eine 1997 in Betrieb genommene Müllverbrennungsanlage auf die Dioxinkonzentrationen in Grünkohl und Kopfsalat wurden in Baden-Württemberg untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-2 dargestellt.

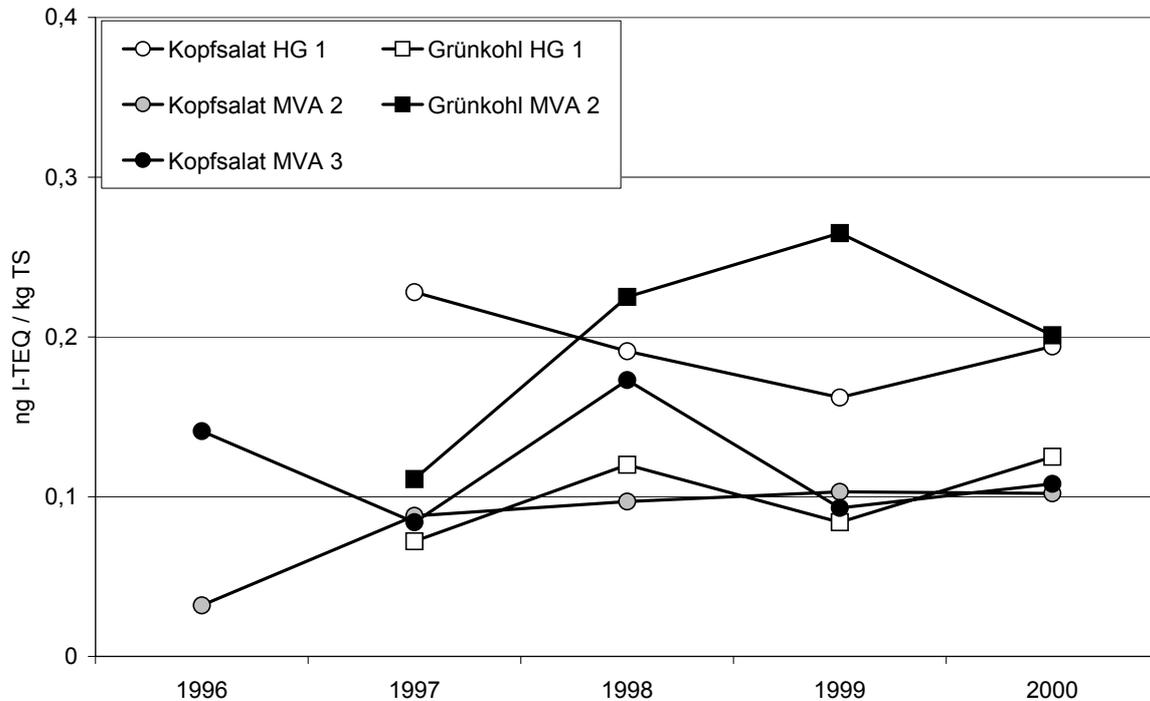


Abbildung 5-2: PCDD/F-Konzentrationen in Grünkohl und Kopfsalat (HG: Hintergrundregion; MVA: Region, in der 1997 eine Müllverbrennungsanlage in Betrieb genommen wurde).

Wenngleich die Daten der Jahre 1997-1999 in Abbildung 5-2 einen Einfluss der MVA auf die Dioxinkonzentration in Grünkohl suggerieren, so liegen die Werte mit < 1 ng I-TEQ/kg TS doch deutlich im Hintergrundbereich (vgl. Tabellen 5-14 und 5-15) und mehr als zwei Größenordnungen unter dem in Emittentennähe gemessenen Wert von 146 ng TEQ/kg TS.

Aus dem hessischen „Biebesheimprogramm“ liegen Grünkohl-daten mit besonderer Belastungssituation vor (1992-1994), die leicht höhere Werte (Median: 0,9 ng I-TEQ/kg TS, 90-Perzentil: 1,3 ng I-TEQ/kg TS bei Ausschluss eines Wertes um 2,5 ng I-TEQ/kg TS) aufweisen. Aufgrund der längeren Expositionszeit in diesem Messprogramm (5 Monate) sind diese Werte aber nur schwer mit Daten der späten 90er Jahre (i.d.R. 8 Wochen Exposition) zu vergleichen (AG Dioxine, 2002).

Insbesondere bei Grünkohl (große Blattoberfläche, lange Standzeit) sind höhere PCDD/F-Konzentrationen aufgrund besonderer Belastungssituationen in mehreren Studien nachgewiesen und durch unterschiedliche Kongenerenprofile abgesichert worden (Fürst, 1998).

Es ist hierbei allerdings zu berücksichtigen, dass die Einbeziehung dioxinähnlicher PCB von Bedeutung sein kann. So weisen einzelne Untersuchungen im Umfeld eines Shredders eine

Belastung von Grünkohl fast ausschließlich mit dioxinähnlichen PCB aus. Die Konzentrationen lagen mit 0,7 TEQ/kg (I-TEQ und WHO-TEQ) für PCDD/F deutlich unter denen für dioxinähnliche PCB (8,7 ng WHO-TEQ/kg) (LUA, 2002b). Dieser hohe Anteil der dioxinähnlichen PCB steht im Widerspruch zu den oben berichteten bayerischen Daten (Kerst et al., 2003) und könnte auf einen direkten Emittenteneinfluss hinweisen.

Kongenerenverteilung

Die Kongenerenverteilung in den untersuchten niedersächsischen Grünkohlproben entspricht weitgehend dem Profil des Verbrennungsmusters und nicht dem der Deposition (AG Dioxine, 2002). Insbesondere zeigt sich mit zunehmendem Chlorierungsgrad eine Abnahme der PCDF-Konzentrationen, während die PCDD-Konzentrationen etwa gleich hoch sind (AG Dioxine, 2002). Ein Vergleich der I-TEQ-Werte mit denen nach dem WHO-System, wie für Kuhmilchproben vorgenommen (vgl. 5.1.1), wird von den Autoren nicht durchgeführt.

Wie oben berichtet, können die dioxinähnlichen PCB um 90% der Gesamt-WHO-TEQ in Grünkohl im Umfeld eines Shredders ausmachen. Eine stärkere Anreicherung der dioxinähnlichen PCB im Vergleich zu den PCDD/F kann hieraus allerdings nicht abgeleitet werden, da schon die Immissionskonzentrationen im Umfeld dieser Anlage vergleichsweise hohe Anteile dioxinähnlicher PCB aufweisen (Kap. 5.2.1.2). Weitere Grünkohluntersuchungen mit Gesamtkonzentrationen von etwa 6 ng WHO-TEQ/kg weisen auf einen Anteil dioxinähnlicher PCB von etwa 65% hin (LUA, 2002b). Zu diesen Ergebnissen wird nicht angegeben, ob es sich um Frischgewichts- oder Trockengewichtsbasis handelt. In Untersuchungen aus Bayern lag der Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-WHO-TEQ in Grünkohl zwischen etwa 40 und 70% (Kerst et al., 2002; Basis 6 Einzelproben) bzw. bei etwa 36% lag (Kerst et al., 2003; Basis Mediane in Tabelle 5-16).

Jahreszeitliche Schwankungen

Die Daten weisen darauf hin, dass der Jahresgang als wichtiges Einflusskriterium auf die Dioxinkonzentration in Grünkohl zu beachten ist. Es ist ein ausgeprägter Konzentrationsanstieg von Oktober bis Februar erkennbar, was sowohl mit der längeren Standzeit als auch mit einem erhöhten Dioxineintrag in den Wintermonaten (vgl. 5.2.1.2 und 5.2.2) zusammenhängen könnte (AG Dioxine, 2002).

Pflanzenspezifität

Wie eingangs erwähnt, scheint insbesondere Grünkohl PCDD/F gut aufzunehmen und wird daher, auch aufgrund der langen Standzeit, oftmals als Indikatorpflanze verwendet. Die in LAI (1994) berichteten Daten weisen jedoch darauf hin, dass sich PCDD/F auch in anderen Nutzpflanzen nachweisen lassen, zumeist in geringerer Konzentration. Zudem haben Versuche auf kontaminierten Böden gezeigt, dass eine Kontamination oberirdisch wachsender Pflanzenteile primär durch dioxinhaltige Stäube erfolgt. Eine Aufnahme über die Wurzel spielt vor allem bei im Boden wachsenden Speicherorganen (Möhrenwurzeln, Kartoffelknollen) eine Rolle, wobei überwiegend eine Migration in die Schale zu beobachten ist. Hingegen sind die PCDD/F-Konzentrationen von Blättern, Früchten und Samen nicht mit der Konzentration im Boden korreliert. Einzige Ausnahmen sind Pflanzen aus der Gattung Cucurbita (Zucchini, Kürbis), die PCDD/F in nennenswertem Umfang über die Wurzel in den Spross aufzunehmen scheinen (Kap. 6.2.1).

Fazit

Der vom LAI (1994) für ländliche Gebiete veranschlagte Wert einer PCDD/F-Konzentration < 1 ng TEQ/kg TS in Grünkohl dürfte in den meisten Fällen ohne direkten Emittenteneinfluss eingehalten werden. Dies entspricht etwa einer Konzentration von < 0,1 ng TEQ/kg FG. Für andere Gemüse sind i.d.R. niedrigere PCDD/F-Konzentrationen zu veranschlagen. Der von EC (2000) veranschlagte Wert von 0,01 ng I-TEQ/kg FG ist auf Basis der in Tabelle 5-17 berichteten Daten von Fürst (1998) als zu gering anzusehen, kann aber auf Basis neuerer Daten der CVUA FR (2001) und des MEL (2002) übernommen werden. Da letztere eine aktuelle Belastung von Obst und Gemüse von etwa 0,006 ng WHO-TEQ/kg FG berichten, dürfte der veranschlagte Wert auch den gelegentlichen Verzehr von (höher belastetem) Grünkohl berücksichtigen. Für die PCDD/F können I-TEQ vereinfacht als WHO-TEQ angenommen werden.

Die wenigen vorliegenden Daten zum Vorkommen dioxinähnlicher PCB in Gemüse weisen, selbst innerhalb einer Pflanzenart und einer Studie, auf relativ breit streuende relative Anteile dieser Substanzen am Gesamt-WHO-TEQ hin (ca. 40-70% in Grünkohl; Kerst et al., 2002). Orientierend wird hier von einem Anteil in Höhe von 50% ausgegangen, so dass sich insgesamt eine anzunehmende Hintergrundkonzentration von im Mittel **0,02 ng WHO-TEQ/kg FG** (PCDD/F + dioxinähnliche PCB) ergibt. Die Daten von Hosseinpour et al. (2002), die für europäische Obst- und Gemüseproben eine Belastung allein mit dioxinähnlichen PCB in dieser Größe ausweisen, bedürfen der Validierung.

5.1.6 Andere

Es liegen zahlreiche Einzeldaten zu speziellen Lebensmittelgruppen vor. Aufgrund des bekannten dominierenden Einflusses tierischer Fette bei der Belastung mit PCDD/F und dioxinähnlichen PCB, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Darstellung verzichtet.

5.1.7 Zusammenfassung

Auf Basis der in obigen Abschnitten berichteten Daten werden anhand der Mittelwerte (in der Regel Mediane) folgende Hintergrundkonzentrationen von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB (ng WHO-TEQ/kg Fett) sowie Anteile der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-WHO-TEQ (in %) abgeleitet:

	<u>Konzentration</u>	<u>Anteil dioxinähnlicher PCB [%]</u>
Milch und Milchprodukte	2,3	70
Fleisch und Fleischprodukte	0,62	50-60
Fische und Fischwaren	40	80
Eier	0,75	30
Gemüse	0,02 FG	50

Der Wert für Milch und Milchprodukte berücksichtigt hierbei einen Emittenteneinfluss (Faktor 1,35 gegenüber ländlichen Gebieten ohne Emittenteneinfluss). Der Wert für Gemüse ist auf Frischgewichtsbasis angegeben.

5.2 Umweltmedien

5.2.1 Luft

5.2.1.1 Innenraum

Es liegen keine repräsentativen Innenraumluftmesswerte für PCDD/F und dioxinähnliche PCB vor. Im Rahmen der hier bearbeiteten Fragestellung ist der Innenraum auch nur insofern von Bedeutung, als dass erhöhte Konzentrationen für die Gesamthintergrundbelastung zu diskutieren wären.

In belasteten Innenräumen können z.T. erhebliche PCDD/F-Konzentrationen gemessen werden (Tabelle 5-18):

Tabelle 5-18: PCDD/F-Konzentrationen im Innenraum (Heudorf et al., 1996)

	PCDD/F-Konzentration (fg I-TEQ/m ³)
Außenluft zum Vergleich	70
Kontrollraum	250
Belasteter Raum	7700
Belasteter Raum (Quelle entfernt)	4230

Wittsiepe et al. (1997) wiesen PCDD/F in verschiedenen Hausstaubproben (Staubsaugerbeutel, Kornfraktion < 2 mm) nach. Hierbei zeigte sich sowohl ein Emittenteneinfluss als auch – in noch stärkerem Ausmaß – der Einfluss einer ehemaligen PCP-Anwendung. In letzterem Falle wurden PCDD/F-Konzentrationen im Hausstaub von bis zu 11,8 µg I-TEQ/kg Hausstaub nachgewiesen. Für nicht erkennbar belastete Wohnungen (n=10) ergab sich ein Mittelwert von 0,1 ng I-TEQ/kg Hausstaub (Minimum: 0,0078, Maximum: 0,33 ng I-TEQ/kg Hausstaub).

Während Hintergrunddaten für dioxinähnliche PCB nicht vorliegen, weisen einige Arbeiten auf hohe Konzentrationen in PCB-belasteten Gebäuden hin. So wurden in einer PCB-belasteten Schule für PCB 77 Werte zwischen 1600 und 3300 pg/m³ gefunden (160-330 fg WHO-TEQ/m³) (Ewers et al., 1998). Die Konzentrationen der beiden anderen untersuchten Kongenere 126 und 169 lagen unterhalb der Nachweisgrenze, die je nach Kongener zwischen 200 und 800 pg/m³ betrug und damit außerordentlich hoch war.

Körner und Kerst (2003) berichten für ein PCB-belastetes Hochschulgebäude (PCB-Konzentration 1214 ng/m³) eine Belastung mit 5900 fg Gesamt-WHO-TEQ/m³, wobei 83% auf dioxinähnliche PCB (insbesondere die Kongenere 156, 126 und 118) entfielen.

Fazit

Die vorhandenen Einzeldaten weisen auf möglicherweise gegenüber der Außenluft erhöhte PCDD/F-Konzentrationen im unbelasteten Innenraum hin. Eine typische Hintergrundkonzentration kann aufgrund der unzureichenden Datenlage nicht angegeben werden.

5.2.1.2 Außenluft

Die PCDD/F-Konzentration in der Außenluft hängt von zahlreichen Faktoren, beispielsweise der Jahreszeit und dem Gebietstyp, ab.

Der LAI (1994) hatte für Orte mit unterschiedlicher Luftqualität auf Basis zahlreicher Einzeldaten die folgenden Außenluftkonzentrationen abgeleitet:

Tabelle 5-19: PCDD/F-Konzentrationen (fg I-TEQ/m³) an Orten unterschiedlicher Luftqualität; Stand bis 1994 (LAI, 1994).

Region	n	AM	Median	Spanne
Ländlich	9	39	37	24-60 (134)
Urban	20	171	147	71-354
Emittentennahbereich	1			bis 1600

Auf Basis dieser Daten war der LAI (1994) von einer Hintergrundbelastung gegenüber PCDD/F in Höhe von 150 fg I-TEQ/m³ ausgegangen.

Zwar wurden für diese gemittelten Werte keine I-TEQ angegeben, die berichteten Einzelwerte lassen aber darauf schließen, dass die Werte auf I-TEQ-Basis nur wenig von denen auf BGA-TEQ-Basis abwichen.

Die AG Dioxine (2002) berichtet zahlreiche neuere Daten. Danach zeigen die PCDD/F-Konzentrationen einen ausgeprägten jahreszeitlichen Verlauf mit – aufgrund der Heizperiode und Inversionswetterlagen – höheren Konzentrationen im Winter. Im Verlauf der 90er Jahre hat die Immissionskonzentration abgenommen, wobei allerdings gebietstypische Unterschiede zu bestehen scheinen. Nach Auswertung der AG Dioxine (2002) ist inzwischen von folgenden Konzentrationen auszugehen:

Tabelle 5-20: PCDD/F-Konzentrationen (fg I-TEQ/m³) an Orten unterschiedlicher Luftqualität; Stand: 1994 bis Ende der 90er Jahre (AG Dioxine, 2002); Werte unterhalb der Nachweisgrenze wurden nicht berücksichtigt; gerundete Werte.

Region	Median		90-Perzentil	
	Sommer	Winter	Sommer	Winter
Ländlich	5	15	20	50
Urban ¹	10	50	20-50	130

¹ Zusammenführung der Werte für Agglomerationsraum und verstärkter Raum.

Regionale Einflüsse

Bei Proben mit einer besonderen Belastungssituation wurden oftmals ähnliche Konzentrationen ermittelt. Einzelne höhere Belastungswerte konnten nicht näher analysiert werden. Gleichwohl zeigen weitere Daten mit besonderer Belastungssituation (Riesa, Stahlwerkemittent, 1998, sowie Sachsen, Winter 1997, n=38), dass auch Ende der 90er Jahre noch Immissionskonzentrationen im Bereich mehrerer hundert, teilweise bis zu 1500 fg I-TEQ/m³ nach-

weisbar waren (AG Dioxine, 2002). Statistische Kenngrößen liegen für diese besondere Belastungssituation nicht vor.

Diese Daten werden durch aktuelle Messungen an 5 städtische Station Nordrhein-Westfalens unterstützt (Hiester, 2003). Diese sind, in Abhängigkeit von der Berechnungsgrundlage in Abbildung 5-3 dargestellt.

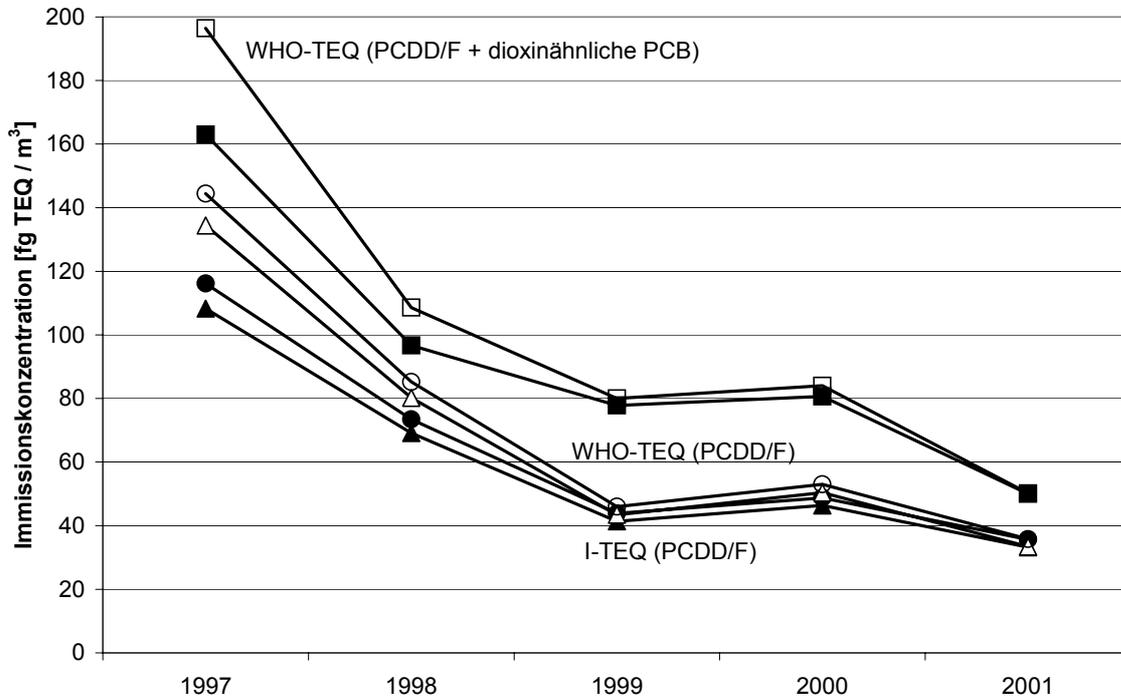


Abbildung 5-3: Jahresmittelwerte für die Immissionskonzentration an 5 städtischen Messstationen Nordrhein-Westfalens 1997-2001 (Hiester, 2003). In der Abbildung sind die von uns berechneten arithmetischen (offene Symbole) und geometrischen Mittelwerte (gefüllte Symbole) der 5 Messstationen dargestellt. Dreiecke: Basis I-TEQ (PCDD/F), Kreise: WHO-TEQ (PCDD/F), Quadrate: WHO-TEQ (PCDD/F + dioxinähnliche PCB).

Das arithmetische Mittel (AM) über alle 5 Messstationen lieferte in der Vergangenheit etwas höhere Messwerte als das geometrische Mittel. Dies liegt an erhöhten PCDD/F-Werten der Messstation Duisburg-Wanheim, die den AM stark, den GM hingegen geringer beeinflussten. Diese hohen PCDD/F-Werte führen an dieser Messstation auch zu einem vergleichsweise geringen Anteil der PCB an dem Gesamt-WHO-TEQ von etwa 25%, während er an allen anderen Messstationen zumeist zwischen 30 und 40% liegt (Hiester, 2003). Im Jahr 2001 ist der Einfluss dieser Messstation nicht mehr wahrnehmbar, so dass arithmetische und geometrische Mittelwerte eng beieinander liegen.

Die Hintergrundbelastung kann somit auf Basis der Jahresmittelwerte dieser fünf nordrhein-westfälischen Messstationen für das Jahr 2001 ermittelt werden (Tabelle 5-21).

Die hier dargestellten Werte auf WHO-TEQ-Basis liegen leicht über denen auf I-TEQ-Basis (Median, 2001: 35 fg I-TEQ/m³ für PCDD/F; berechnet für die gleichen 5 Messstationen nach den Daten in Hiester, 2003).

Tabelle 5-21: Jahresmittelwerte (fg WHO-TEQ/m³) der Immissionskonzentrationen von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB an 5 städtischen Messstationen Nordrhein-Westfalens; Stand 2001 (Hiester, 2003). Werte unterhalb der NG wurden mit ½ NG berücksichtigt. Die statistischen Kenngrößen wurden von uns aus den in der Quelle angegebenen Werten für die 3 Kategorien (PCDD/F, dioxinähnliche PCB und Summe) berechnet. Dieses Vorgehen bedingt die leichten Abweichungen bei der Summenbildung gegenüber der Addition der PCDD/F- und dioxinähnlichen PCB-Werte.

	Immissionskonzentration [fg WHO-TEQ/m ³]		
	PCDD/F	dioxinähnliche PCB	Summe
AM	35,8	14,6	50,2
GM	35,6	14,4	50,0
Median	38,0	15,0	52,0
90-Perzentil	38,6	16,8	54,6

In Übereinstimmung mit diesen Daten erbrachten zwei Einzelmessungen (Bayern, ländliche Region mit industriellen Einflüssen, Februar/März 2002) PCDD/F-Konzentrationen von 26 und 33 fg I-TEQ/m³ (Kerst et al., 2002).

Der Anteil der dioxinähnlichen PCB an den Gesamt-WHO-TEQ, der 2001 im Mittel etwa 30% betrug (Tabelle 5-21), kann allerdings zwischen 15 und 51% schwanken, wie die Daten von den gleichen Messstationen für die Jahre 1997-2001 ausweisen. Diese Schwankungen werden sowohl an einer Messstation zwischen verschiedenen Jahren als auch zwischen den Messstationen innerhalb eines Jahres beobachtet (Hiester, 2003). Zwei Einzelmessungen (Bayern, ländliche Region mit industriellen Einflüssen, Februar/März 2002) zeigten etwas niedrigere Anteile von etwa 10-15% der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-WHO-TEQ (Kerst et al., 2002).

Hiester (2003) berichtet auch Außenluftmessungen in der Nähe eines Shredders, die Anfang 2002 Monatsmittel zwischen 120 und 130 fg WHO-TEQ/m³ (PCDD/F + PCB) ergaben. Interessanterweise lag der Anteil der dioxinähnlichen PCB an der Gesamtbelastung hierbei mit knapp 70% deutlich höher als bei den oben berichteten Daten.

Zusammenfassend lassen diese Daten folgende Schlussfolgerungen zu:

- Im Jahresmittel liegt die Immissionsbelastung gegenüber PCDD/F (ohne dioxinähnliche PCB) bei (gerundet) etwa 35 fg TEQ/m³.
- Hierbei spielt es, insbesondere bei neueren Daten, praktisch keine Rolle, ob I-TEF oder WHO-TEF als Basis genommen werden.
- Der Unterschied zwischen beiden Konzepten liegt in der Einbeziehung dioxinähnlicher PCB im WHO-Konzept, deren Anteil an der Gesamtbelastung (PCDD/F und dioxinähnliche PCB) etwa 30% beträgt, allerdings erheblich schwanken kann.
- Wie etwas ältere Auswertungen des LUA (2002a) zeigen, haben PCDF den höchsten relativen Anteil der 3 betrachteten Einzelgruppen gefolgt von den dioxinähnlichen PCB, deren Beitrag zu etwa 75% auf dem PCB-Kongener 126 beruht (LUA, 2002a).
- Es resultiert eine Gesamtbelastung gegenüber PCDD/F und dioxinähnlichen PCB von 50 fg WHO-TEQ/m³ im Jahresmittel.
- Diese Hintergrundbelastung dürfte für den Ballungsraum gelten und weist gegenüber dem vom LAI (1994) für urbane Gebiete ausgewiesenen Wert von 147 fg I-TEQ/m³

(nur PCDD/F) einen deutlichen Rückgang aus. Für ländliche Regionen ohne Emittenteneinfluss dürften etwas niedrigere Werte zu erwarten sein.

Eine Differenzierung nach Gas- und Partikelphase erfolgt hierbei nicht. Zwar werden in AG Dioxine (2002) differenzierte Daten berichtet, allerdings ist zu berücksichtigen, dass unterschiedliche Probennahmestrategien (z.B. nur Gasphase vs. Gas- und Partikelphase) in der Regel auch unterschiedliche Messprogramme repräsentieren. So ist nicht sicher zu trennen zwischen realen Konzentrationsunterschieden in Gas- und Partikelphase einerseits und Einflüssen anderer Faktoren, wie beispielsweise Emittenteneinflüssen und regionalen Einflüssen.

5.2.2 Deposition

Ähnlich wie die Immissionskonzentrationen in der Außenluft (Kap. 5.2.1.2) hängt auch die Deposition von PCDD/F von verschiedenen Faktoren, beispielsweise der Jahreszeit und Emittenteneinflüssen, ab.

Der LAI (1994) hatte für Orte mit unterschiedlicher Luftqualität auf Basis zahlreicher Einzeldaten die folgenden Depositionswerte als Jahresmittel abgeleitet:

Tabelle 5-22: PCDD/F-Depositionen (pg BGA-TEQ/(m² • d)) an Orten unterschiedlicher Luftqualität; Stand bis 1994 (LAI, 1994).

Region	n	Median	AM	Spanne
Ländlich	10	11	11,7	5 - 22
Urban	16	30	36,5	10 - 85
Emittentennahbereich	2			123 - 1293

Zwar wurden für diese gemittelten Werte keine I-TEQ angegeben, die berichteten Einzeldaten lassen aber darauf schließen, dass die Werte auf I-TEQ-Basis nur wenig von denen auf BGA-TEQ-Basis abweichen.

Die AG Dioxine (2002) berichtet zahlreiche neuere Daten, die auf deutlich niedrigere Werte im Vergleich zum LAI hinweisen. Danach zeigen die PCDD/F-Depositionen einen jahreszeitlichen Verlauf mit – aufgrund der Heizperiode und Inversionswetterlagen – höheren Depositionswerten im Winter. Im Verlauf der 90er Jahre hat die Deposition von PCDD/F abgenommen, wobei allerdings gebietstypische Unterschiede zu bestehen scheinen. Nach Auswertung der AG Dioxine (2002) ist inzwischen von folgenden Depositionen auszugehen:

Tabelle 5-23: PCDD/F-Depositionen (in pg I-TEQ/(m² • d)) nach Gebietstypen und Jahreszeit differenziert; Stand 1996 bis 1998 (AG Dioxine, 2002). Werte unterhalb der Nachweisgrenze wurden nicht berücksichtigt.

Region	Median		90-Perzentil	
	Sommer	Winter	Sommer	Winter
Agglomerationsräume	2,3	4,0	4,6	8,0
Verstädterung	3,8	4,4	22,0	18,0

Bei Proben mit einer vermuteten besonderen Belastungssituation wurden oftmals ähnliche Konzentrationen ermittelt. Einzelne höhere Belastungswerte >40 pg I-TEQ/($m^2 \cdot d$) sind in der Regel nicht näher charakterisiert (AG Dioxine, 2002). Statistische Kenngrößen liegen für diese besondere Belastungssituation nicht vor.

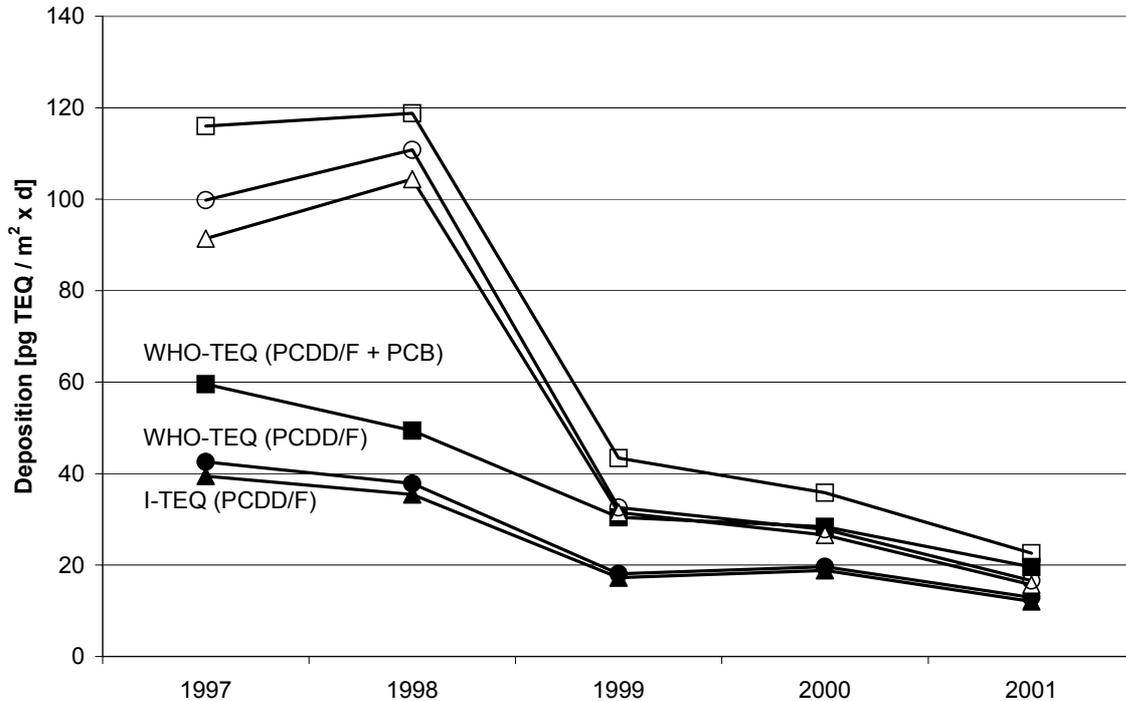


Abbildung 5-4: Jahresmittelwerte für die Deposition an 5 städtischen Messstationen Nordrhein-Westfalens 1997-2001 (Hiester, 2003). Werte unterhalb der NG wurden mit $\frac{1}{2}$ NG berücksichtigt. In der Abbildung sind die von uns berechneten arithmetischen (offene Symbole) und **geometrischen** Mittelwerte (gefüllte Symbole) der 5 Messstationen dargestellt. Dreiecke: Basis I-TEQ (PCDD/F), Kreise: WHO-TEQ (PCDD/F), Quadrate: WHO-TEQ (PCDD/F + dioxinähnliche PCB).

Aktuelle Messungen an 5 städtische Station Nordrhein-Westfalens (Hiester, 2003) liefern im Jahresmittel höhere Werte als von der AG Dioxine (2002) ausgewiesen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5-4 im zeitlichen Trend dargestellt.

Diese im Vergleich zu Tabelle 5-23 höheren Messwerte können nur zum Teil mit den hohen Messwerten der Station Duisburg-Wanheim (selbst im Jahr 2001 noch 45 pg WHO-TEQ/($m^2 \cdot d$)) (nur PCDD/F) erklärt werden. Denn auch unter Ausschluss dieser Messstation liegen die Mittelwerte (AM, GM und Median) der verbleibenden 4 Messstationen im Jahr 2001 mit etwa $8,5$ - $9,5$ pg TEQ/($m^2 \cdot d$) (I- und WHO-TEQ-Basis; nur PCDD/F) deutlich über den von der AG Dioxine (2002) abgeleiteten Medianen von weniger als 5 pg I-TEQ/($m^2 \cdot d$). Als mögliche Gründe hierfür sind zu nennen:

- Eine unterschiedliche Behandlung von Messwerten unterhalb der Nachweisgrenze (bei AG Dioxine (2002) nicht berücksichtigt; bei Hiester (2003) mit $\frac{1}{2}$ NG berücksichtigt).
- Beseitigung von „Ausreißern“ vor der statistischen Auswertung durch AG Dioxine (2002).

- AG Dioxine (2002) weist darauf hin, dass in Nordrhein-Westfalen in der Regel höhere Werte gefunden werden als in Hessen, Thüringen und Hamburg.

Die Daten aus Nordrhein-Westfalen werden zur Beschreibung der Hintergrunddeposition hier herangezogen, weil sie:

- die aktuellsten vorliegenden Daten darstellen.
- über längere Zeiträume an den gleichen Messstationen erhoben wurden.
- an diesen Messstationen parallel sowohl PCDD/F als auch dioxinähnliche PCB erhoben haben und somit einen direkten Vergleich erlauben.

Diese neueren Messwerte aus Nordrhein-Westfalen lassen zudem folgende Schlussfolgerungen zu:

- Die Deposition von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB hat zwischen 1997 und 2001 deutlich abgenommen.
- Werden nur PCDD/F betrachtet, so liefert das I-TEQ-System ähnliche Werte wie das WHO-TEQ-System, insbesondere in den letzten Jahren des Berichtszeitraumes.
- Die dioxinähnlichen PCB haben einen Anteil an der Gesamtdeposition (PCDD/F + dioxinähnliche PCB) von etwa 30-40%.
- Die in der Vergangenheit gemessenen, im Vergleich zum geometrischen Mittel höheren arithmetischen Mittelwerte (AM) über alle 5 Messstationen können mit den erhöhten PCDD/F-Werten der Messstation Duisburg-Wanheim (LUA, 2002b) erklärt werden, die den AM stark, den GM hingegen geringer beeinflussen.

In Bezug auf den letztgenannten Punkt ist zudem anzumerken, dass die hohen PCDD/F-Depositionen an dieser Messstation zu einem äußerst geringen Anteil der PCB an der Gesamtdeposition führen (1997-2001 im Mittel ca. 8%). An den anderen 4 Messstationen liegt dieser Anteil in der Regel etwa zwischen 30 und 40%, kann aber selbst an einzelnen Messstationen zwischen den Jahren erheblich schwanken (z.B. Duisburg-Meiderich, gerundet: 1997: 28%, 1998: 26%, 1999: 48%, 2000: 34%, 2001: 37%) (Hiester, 2003).

Fazit

Gegenüber den vom LAI (1994) berichteten Werten hat die PCDD/F-Deposition deutlich abgenommen und dürfte in städtischen Bereichen nicht mehr bei 30, sondern bei etwa 10 pg WHO-TEQ/(m² · d) liegen. Die Einbeziehung der dioxinähnlichen PCB führt allerdings zu einem Anstieg der Gesamtdeposition. Auf Basis der LUA-Daten (Hiester, 2003) für das Jahr 2001 lassen sich im Jahresmittel folgende Depositionen ableiten (statistische Kenngrößen aus den Einzeldaten für 5 bzw. 4 (ohne Duisburg-Wanheim) berechnet):

	Median	GM	AM	90-Perzentil
Nur PCDD/F				
pg I-TEQ/(m ² · d)	8,7	12,0	15,7	30,2
pg WHO-TEQ/(m ² · d)	10,0	12,9	16,6	31,4
PCDD/F + dioxinähnliche PCB				
pg WHO-TEQ/(m ² · d)	16,0	19,6	22,6	37,8

Wird die Messstation Duisburg-Wanheim ausgeschlossen, so ergeben sich folgende Werte:

	Median	GM	AM	90-Perzentil
Nur PCDD/F				
pg I-TEQ/(m ² · d)	8,6	8,8	8,9	10,3
pg WHO-TEQ/(m ² · d)	9,5	9,4	9,5	10,7
PCDD/F + dioxinähnliche PCB				
pg WHO-TEQ/(m ² · d)	15,5	15,4	15,5	17,4

Unter Verwendung des Medians ergibt sich für PCDD/F und dioxinähnliche PCB auf Basis dieser Daten eine Deposition von 16 pg WHO-TEQ/(m² · d). Der Anteil der dioxinähnlichen PCB an dieser Gesamtdeposition beträgt etwa 35%, allerdings bei insgesamt großen Schwankungen.

Diese Werte dürften die urbane Hintergrunddeposition darstellen und in ländlichen Gebieten niedriger sein. Gegenüber dem vom LAI (1994) für urbane Regionen veranschlagten Wert von 30 pg BGA-TEQ/(m² · d) (nur PCDD/F) beträgt die PCDD/F-Deposition heute mit 10 pg WHO-TEQ/(m² · d) (nur PCDD/F) nur noch etwa ein Drittel. Werte unterhalb der Nachweisgrenze sind hierbei mit der halben Nachweisgrenze berücksichtigt.

5.2.3 Boden

Vom LAI (1994) wurden folgende Konzentrationen von PCDD/F im Boden berichtet:

Tabelle 5-24: PCDD/F-Konzentrationen in Böden (in ng BGA-TEQ/kg TS) nach LAI (1994)

Gebietstyp	PCDD/F-Konzentration
Ländliche Gebiete	< 10 ng BGA-TEQ/kg TS
Städtische Gebiete	10-30 ng BGA-TEQ/kg TS
Industriell geprägte Gebiete	30-100 ng BGA-TEQ/kg TS
Gebiete in der Umgebung von PCDD/F-Emittenten	> 100 ng BGA-TEQ/kg TS

Der LAI (1994) stellte keine Betrachtung zum Verhältnis BGA-TEQ zu I-TEQ an. Legt man die Daten von Hülster (1994) zugrunde, die über einen weiten Konzentrationsbereich BGA- und I-TEQ für die von ihr untersuchten Böden ermittelte, so lässt sich allerdings abschätzen, dass die Werte auf I-TEQ-Basis etwa bei 92% derjenigen auf BGA-TEQ-Basis liegen. Da die in Tabelle 5-24 genannten Werte ohnehin nur Größenordnungen markieren, sollen sie hier vereinfacht I-TEQ-Werten gleichgesetzt werden.

Die „Datenbank DIOXINE“ liefert weitere Daten, aus denen die AG Dioxine (2002; LABO, 2004) zusammenfassend folgende Werte abgeleitet hat:

Tabelle 5-25: PCDD/F-Konzentrationen in Böden (in ng I-TEQ/kg TS) ohne besondere Belastungssituation. Werte ohne Einberechnung der Nachweisgrenze (AG Dioxine, 2002)

	PCDD/F-Konzentration	
	Median	90-Perzentil
Boden, gesamt	4	26
Organische Auflagen	17	43
Oberboden	3	16

Die vom LAI (1994) berichtete höhere Belastung von Stadtböden wird auch durch die von der baden-württembergischen Landesanstalt für Umweltschutz 1995 abgeleiteten Hintergrundgehalte (Tabelle 5-26) gestützt.

Tabelle 5-26: PCDD/F-Konzentrationen in Böden (in ng I-TEQ/kg TS) in verschiedenen Gebietstypen Baden-Württembergs (LfU, 1995).

	n	Median	25-Perzentil	75-Perzentil
Ubiquitär, ländlicher Raum				
Gesamt	79	0,6	0,3	1,3
Acker	40	1,0	0,1	2,0
Grünland	39	0,4	0,2	0,9
Durchschnittlich besiedelte Gebiete				
Landwirtschaftliche Nutzung	30	0,5	0,2	0,9
Parkflächen	8	1,6	1,0	3,9
Gärten	5	3,0	1,5	6,0
Stark besiedelte Gebiete und Industriegebiete				
Landwirtschaftliche Nutzung	27	5,0	2,0	7,0
Parkflächen	26	11,0	7,0	19,0
Gärten	12	20,0	10,0	74,0

Für einige dieser stark besiedelten Gebiete liegen aktuellere Daten vor (Tabelle 5-27), die eine inzwischen niedrigere Belastung vermuten lassen. So wird ein Median von 20 ng I-TEQ/kg TS - bei deutlich höherer Probenzahl - in keinem der in der Tabelle 5-27 dargestellten Gebiete erreicht.

Tabelle 5-27: PCDD/F-Konzentrationen (ng I-TEQ/kg) in Oberböden Baden-Württembergs – differenziert nach Siedlungsstruktur (Außen-/Siedlungsbereich) und Nutzung

Gebiete (Quelle)	Struktur/Nutzung	n	Median	90.-Perzentil
Großraum Stuttgart (UM BW, 1999)	Alle	192	3,1	15,1
	Außenbereich	132	2,4	13,3
	Siedlungsbereich	60	6,9	23,8
	Haus- und Kleingärten	15	10,9	22,3
	Ackerbau	14	1,1	15,9
Großraum Mannheim/Heidelberg (UM BW, 1998)	Alle	235	5	19
	Außenbereich	97	4	14
	Siedlungsbereich	138	5	22
	Haus- und Kleingärten	58	8	17
	Ackerbau	33	2	7
	Emittentenumfeld	59	5	84
	davon Mannheim-Rheinau	47	8	126
Pforzheim (UM BW, 1995a)	Alle (Siedlungsbereich)	17	4,2	21
Kehl (UM BW, 1995b)	Alle	44	2,1	24
	Außenbereich	n.a.	1,6	2,9
	Siedlungs-/Gewerbebereich	n.a.	2,6	31
Karlsruhe (UM BW, 1995c)	Alle	90	2,3	19
	Außenbereich	n.a.	0,5	2,3
	Siedlungsbereich	n.a.	3,0	20

Diese Daten werden durch eine nordrhein-westfälische Ableitung von Hintergrundwerten für PCDD/F ergänzt (Tabelle 5-28).

Tabelle 5-28: Hintergrundwerte für PCDD/F (in ng I-TEQ/kg) in Oberböden Nordrhein-Westfalens. Ableitung auf Basis der Daten des Fachinformationssystems Stoffliche Bodenbelastung (FIS StoBo; LUA, 2002c). Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden nicht berücksichtigt. Angegeben sind die Mediane und 90-Perzentile in Klammern.

Nutzungsart	Gebietstyp		
	Ballungskern	Ballungsrandzone	Überwiegend ländlich
Acker	Keine Angaben	Keine Angaben	4,1 (6,5)
Grünland	Keine Angaben	7,6 (17,6)	5,5 (14,2)
Gärten	Keine Angaben	12,1 (19,4) ¹	5,8 (30,7)

¹ Anzahl der Proben < 20, daher sind die abgeleiteten Hintergrundwerte nach LUA (2002c) statistisch schlecht abgesichert.

Neuere Daten des LUA (2002b) berücksichtigen auch dioxinähnliche PCB. Nach diesen Messungen in 4 Regionen Nordrhein-Westfalens ist von folgenden Konzentrationen im Boden auszugehen:

Tabelle 5-29: Konzentrationen an PCDD/F und dioxinähnlichen PCB (ng TEQ/kg) in Böden Nordrhein-Westfalens (LUA, 2002b) (keine näheren Angaben zu den Proben; Proben unterhalb der Nachweisgrenze mit halber Nachweisgrenze berücksichtigt)

	PCDD/F		PCB	Summe	PCB/Summe (%)
	I-TEQ	WHO-TEQ	WHO-TEQ	WHO-TEQ	
Münsterland	5	5	3	8	38
Nördliches Ruhrgebiet	4	4	3	7	43
Dortmund	7	7	2	9	22
Oberhausen	8,8	9,2	1,8	11	16
				Mittel	30

Diese Daten weisen darauf hin, dass

- I-TEQ und WHO-TEQ für PCDD/F etwa gleiche Werte liefern und
- dioxinähnliche PCB etwa einen Anteil von 20-40% (im Mittel 30%) an den Gesamt-WHO-TEQ haben und somit im Bereich des für Immissionskonzentrationen (Kap. 5.2.1.2) und Depositionen (Kap. 5.2.2) ermittelten Wertes liegen.

Kongenerenmuster

Wie die Daten aus dem Großraum Stuttgart (UM BW, 1999) zeigen, hat das 2,3,4,7,8-PnCDF mit etwa 40% den weitaus größten Einzelanteil an der Summe der PCDD/F (Basis WHO-TEQ, Mediane). Für die koplanaren PCB liegen keine detaillierten Angaben vor.

Zeitliche Trends

Die in AG Dioxine (2002) berichteten Daten suggerieren einen Rückgang der PCDD/F-Konzentrationen zwischen 1985 und Ende der 90er Jahre. Allerdings liegen keine Daten vor, die über einen längeren Zeitraum am gleichen Ort erhoben wurden. Die zeitlich differenzierten Werte entsprechen somit auch einer räumlichen Differenzierung (AG Dioxine, 2002). Ein Vergleich der abgeleiteten Hintergrundwerte für Nordrhein-Westfalen zwischen 1998 (LABO, 1998; 2004) und 2002 (LUA, 2002c) lässt keinen Rückgang der Belastung erkennen (z.B. Grünland, Typ III: Median 4,7 (1998) versus 5,5 (2002) ng I-TEQ/kg; 90-Perzentile 7,9 (1998) versus 14,2 (2002) ng I-TEQ/kg Boden).

Besondere Belastungssituationen

Nach AG Dioxine (2002) werden in unterschiedlichen Belastungssituationen die in Tabelle 5-30 dargestellten PCDD/F-Konzentrationen beobachtet. Während die Mediane relativ gut mit den Daten für Emittentennahbereiche im Großraum Mannheim/Heidelberg (UM BW, 1998; Tabelle 5-27) übereinstimmen, wurden dort deutlich höhere 90-Perzentile ermittelt.

Neben stationären Emittenten ist allerdings auch der Kfz-Verkehr als Belastungssituation zu berücksichtigen. Unger und Prinz (1992) stellten im Allgemeinen eine Abhängigkeit der PCDD/F-Konzentration in Böden und Grünlandaufwuchs sowohl von dem Verkehrsaufkommen als auch der Entfernung von der Straße fest.

Tabelle 5-30: PCDD/F-Konzentrationen (in ng I-TEQ/kg TS) in Böden ohne und mit besonderer Belastungssituation. Werte ohne Einberechnung der Nachweisgrenze (AG Dioxine, 2002).

	Median	90-Perzentil	Maximum
Unbelasteter Oberboden	3	16	113
Industriegebiet	4	26	ca. 72
Altlasten	6	31	630
Altanlagen	10	27	ca. 45
„besondere Belastung“	5	52	683

Fazit

Die vorliegenden Daten weisen darauf hin, dass Angaben in BGA- und I-TEQ im Rahmen der hier vorzunehmenden Einordnung vereinfacht als WHO-TEQ veranschlagt werden können.

Die vom LAI (1994) berichtete Hintergrundbelastung von < 10 ng BGA-TEQ/kg Boden für ländliche Gebiete kann auf Basis der aktuellen Daten als Median (in WHO-TEQ) für alle Siedlungsstrukturen übernommen werden. Wie die Daten zeigen, besitzt dieser Bereich unabhängig davon Gültigkeit, ob die Nachweisgrenze berücksichtigt wird. Der Bereich von 10-30 ng WHO-TEQ/kg Boden beschreibt etwa das 90-Perzentil für die meisten Siedlungsstrukturen, höhere 90-Perzentile markieren in der Regel einen deutlichen industriellen Einfluss.

Wie oben dargestellt, beträgt der Anteil der dioxinähnlichen PCB an der Summe der Gesamt-WHO-TEQ im Mittel 30%. Gerundet können auf dieser Basis die folgenden Werte abgeleitet werden:

		Median	90-Perzentil
Nur PCDD/F			
ng WHO-TEQ/kg TS	Hintergrund	< 10	10 – 30
	Emittenteneinfluss		> 30
PCDD/F + dioxinähnliche PCB			
ng WHO-TEQ/kg TS	Hintergrund	< 15	15 – 45
	Emittenteneinfluss		> 45

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die vorliegenden Daten aus Baden-Württemberg (Tabelle 5-27) und Nordrhein-Westfalen (Tabelle 5-28) nahelegen, dass die mittleren Hintergrundgehalte in Gärten an der oberen Grenze der genannten Bereiche liegen.

5.2.4 Zusammenfassung

Die Daten weisen für die Immissionskonzentration, die Deposition und die Konzentrationen im Boden einen Anteil der dioxinähnlichen PCB an den Gesamt-WHO-TEQ von etwa 30% aus.

Es ergeben sich zusammengefasst folgende gerundete mittlere Hintergrundbelastungen:

	Gesamt-WHO-TEQ	Anteil dioxinähnlicher PCB
Außenluft	50 fg WHO-TEQ/m ³	30%
Deposition	16 pg WHO-TEQ/(m ² · d)	35%
Boden	<15 ng WHO-TEQ/kg TS	30%

5.3 Belastung des Menschen (Human-Biomonitoring)

5.3.1 Fett

Neuere Daten zum Vorkommen von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB im Fettgewebe liegen uns nicht vor. Diese mit erheblichem Aufwand verbundene Analyse wurde früher durchgeführt, als die analytischen Verfahren eine Bestimmung von Hintergrundkonzentrationen in Blutfett bzw. Milchfett noch nicht erlaubten. Mit steigender analytischer Empfindlichkeit und nachdem gezeigt wurde, dass die Konzentration im Blutfett bzw. im Milchfett diejenige im Körperfett abbildet, wurde die Analyse in Körperfett weitgehend eingestellt (Ewers et al., 1996; Pöpke, 1998). Die Ergebnisse aktueller Messungen in den Matrices Blutfett und Muttermilchfett sind in den folgenden Abschnitten dargestellt.

5.3.2 Blut

Humanblutmessungen liegen aus verschiedenen Gegenden Baden-Württembergs von 9- bis 11-jährigen Kindern vor (LGA, 2002). Diese wurde im Rahmen des Messprogramms „Beobachtungsgesundheitsämter“ durchgeführt und berücksichtigten einen ländlichen Raum (Aulendorf/Bad Waldsee), einen Verdichtungsraum im ländlichen Raum (Kehl) sowie zwei Ballungsgebiete (Mannheim und Stuttgart). Diese Daten werden hier ausführlich beschrieben, weil sie

- aktuell sind
- verschiedene Gebietstypen berücksichtigen und
- alle relevante Kongenere berücksichtigen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind bis zum Erhebungszeitraum 1998/99 in AG Dioxine (2002) berichtet, die Daten der letzten Erhebung nur in LGA (2002). In Tabelle 5-31 sind die Daten für PCDD/F zusammenfassend dargestellt.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass

- die WHO-TEQ für PCDD/F etwa um 10-20% höhere Werte liefern als die I-TEQ, was gut mit den Daten für Kuhmilch übereinstimmt (Kap. 5.1.1).
- die Einbeziehung der halben Nachweisgrenze für Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze um etwa 15-30% höhere Werte liefert.
- die Anwendung der WHO-TEQ und die Einbeziehung der halben Nachweisgrenze die Belastung um etwa 30-40% höher ausfallen lässt als bei I-TEQ-Basis und Nichtberücksichtigung der Werte unterhalb der Nachweisgrenze.

Tabelle 5-31: Konzentration an PCDD/F (in ng TEQ/kg Blutfett) bei 9-11-jährigen Jungen und Mädchen, gewichtete Mittelwerte. Kinder, die seit mindestens 2 Jahren am Wohnort leben und in Deutschland geboren sind – Stand: 2000/2001 (LGA, 2002). WHO-TEQ nur für PCDD/F, d.h. ohne PCB.

	Anzahl	Kongenere < NG → 0			Kongenere < NG → ½ NG		
		I-TEQ	WHO-TEQ	WHO/I	I-TEQ	WHO-TEQ	WHO/I
Mannheim	96	4,8	5,6	1,17	5,6	6,4	1,14
Stuttgart	79	5,3	6,0	1,13	6,8	7,6	1,12
Kehl	74	6,0	6,9	1,15	7,2	8,0	1,11
Aulendorf/ Bad Waldsee	84	6,2	7,3	1,18	7,4	8,4	1,14

NG: Nachweisgrenze

Ferner zeigen die Messdaten, dass Jungen in der Regel eine etwas höhere Belastung gegenüber PCDD/F aufweisen als Mädchen. Gleiches gilt für vormals gestillte gegenüber nicht gestillten Kindern (LGA, 2002).

Hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs liegen alle Werte niedriger als im Erhebungszeitraum 1998/99. Allerdings können Unsicherheiten, beispielsweise analytische Schwankungen, nicht sicher ausgeschlossen werden. Hier sind nach Ansicht der Autoren auch die relativ hohen Nachweisgrenzen für einzelne Kongenere zu diskutieren. Wird z.B. die halbe Nachweisgrenze für Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze veranschlagt, so zeigt sich kein Rückgang gegenüber den Werten von 1996/97. Ferner sind Verzerrungen durch das Auftreten kontaminierter Zitrustrester (vgl. 5.1.1) zu berücksichtigen (LGA, 2002).

Wie oben beschrieben, liefert das WHO-TEQ-Konzept etwas höhere Werte für die PCDD/F-Belastung als das I-TEQ-Konzept. Weitaus stärker wirkt sich beim Vergleich WHO-TEQ zu I-TEQ allerdings die Einbeziehung der dioxinähnlichen PCB aus.

Tabelle 5-32: Konzentration an dioxinähnlichen PCB im Blut (in ng WHO-TEQ/kg Fett) bei 9- bis 11-jährigen Jungen und Mädchen, gewichtete Mittelwerte. Kinder, die seit mindestens 2 Jahren am Wohnort leben und in Deutschland geboren sind; Stand: 2000/01 (LGA, 2002). Zum Vergleich PCDD/F-Werte aus Tabelle 5-31; alle Werte ohne Berücksichtigung von Messpunkten unterhalb der Nachweisgrenze.

	Anzahl	Dioxinähnliche PCB		PCDD/F	Anteil dioxinähnlicher PCB an Summe [%]
		Mono-ortho	Non-ortho		
Mannheim	96	2,00	2,70	5,6	45,6
Stuttgart	79	3,45	3,43	6,0	53,4
Kehl	74	3,95	4,24	6,9	54,3
Aulendorf/ Bad Waldsee	84	4,00	3,75	7,3	51,5

Diese Daten lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

- Die dioxinähnlichen PCB tragen mit Ausnahme Mannheims zu einer etwas höheren Belastung bei als die PCDD/F.

- In der Summe resultiert eine Konzentration im Blut von 15 ng Gesamt-WHO-TEQ/kg Blutfett (Ausnahme Mannheim: 10 ng Gesamt-WHO-TEQ/kg Blutfett)

Bei den non-ortho substituierten PCB wird die Belastung fast ausschließlich durch das Kongener 126 (TEF 0,1; Anhang 1) verursacht. Interessanterweise tragen aber auch die mono-ortho substituierten PCB, deren Vertreter maximal einen TEF von 0,0005 aufweisen (Anhang 1), erheblich zur Belastung bei. Es zeigt sich somit die Notwendigkeit, alle dioxinähnlichen PCB messtechnisch zu erfassen und sich nicht nur auf die Kongenere mit den höchsten TEF zu konzentrieren.

Im zeitlichen Verlauf zeigen auch die dioxinähnlichen PCB 126 und 169 (nur diese wurden in verschiedenen Jahren gemessen) zum Berichtszeitraum 2000/01 niedrigere Werte als 1998/99. Gegenüber 1993/94 ist aber nach LGA (2002) kein eindeutiger Trend auszumachen. Auch ist eine geschlechtsspezifische Differenz wie bei den PCDD/F nicht erkennbar, bzw. zwischen verschiedenen Orten nicht konsistent (LGA, 2002).

Sowohl hinsichtlich der PCDD/F als auch der PCB-Kongenere ist bei den 9- bis 11-jährigen Kindern ein Zusammenhang zwischen Stillstatus und Blutkonzentration auszumachen. Bei vormals gestillten Kindern liegt die PCDD/F-Konzentration im Blut zum Untersuchungszeitpunkt um etwa 20% höher als bei nicht gestillten Kindern (AG Dioxine, 2002; LGA, 2002).

Neben diesen Daten liegen zahlreiche Einzeluntersuchungen an verschiedenen Kollektiven vor. Diese zeigen in der Regel eine abnehmende PCDD/F-Konzentration im Humanblut bis etwa Mitte der 90er Jahre. Bei 40- bis 50-jährigen Erwachsenen dürfte in diesem Zeitraum die Blutkonzentration von etwa 40 auf ca. 20 ng I-TEQ/kg Fett abgesunken sein (1996: Mittelwert und Median etwa 20 ng I-TEQ/kg Fett, 95-Perzentil etwa 40 ng I-TEQ/kg Fett; Ewers et al., 1996; Wittsiepe et al., 2000a;b). Pöpke (1998) berichtet für 1996 gezogene und als „Hintergrund“ bezeichnete Proben etwas niedrigere Werte (Gesamtkollektiv, n=139, Alter 18-71 Jahre: 15,2 (Median) und 26,7 ng I-TEQ/kg Fett (95-Perzentil). Diese Studie weist zudem auf den altersabhängigen Anstieg der PCDD/F-Konzentration im Blutfett hin [Mediane: 11,9 (18- bis 30-Jährige, n=47); 15,3 (31- bis 42-Jährige, n=48) und 18,4 ng I-TEQ/kg Fett (43- bis 71-Jährige, n=44)], ganz ähnlich wie er beispielsweise auch für nicht-dioxinähnliche PCB nachzuweisen ist und zur Ausweisung altersgruppenspezifischer Referenzwerte geführt hat (zusammenfassend diskutiert in Kalberlah et al., 2002).

Diese Daten werden durch eine neuere Untersuchung unterstützt (6-fache Analyse gepoolter Proben von 13 Donoren ohne bekannte Exposition; Alter nicht angegeben, es ist von Erwachsenen auszugehen; Probenahme 2001), bei denen die mittlere PCDD/F-Konzentration 20,4 ng WHO-TEQ/kg Fett betrug. Die Konzentration dioxinähnlicher PCB lag mit 22,3 ng WHO-TEQ/kg Fett etwas darüber und wurde vor allem durch die Kongenere 126 und 156 verursacht. Der Anteil dioxinähnlicher PCB an der Gesamt-WHO-TEQ-Belastung liegt bei 52% (Fürst und Pöpke, 2002).

Wenngleich die untersuchten Kollektive sich unterscheiden und für das Kollektiv bei Fürst und Pöpke (2002) kein Alter angegeben ist, so weisen die vorliegenden Daten nicht auf einen Rückgang der PCDD/F-Konzentrationen zwischen 1996 und 2001 hin.

In einem nicht direkt exponierten Kontrollkollektiv (n=30, Altersmedian 9,5 Jahre) einer weiteren Studie (Schettgen et al., 2003) lagen die Mediane für die PCB-Kongenere 77, 105, 126

und 169 unterhalb der Nachweisgrenze von 10 ng/l Plasma. Die Mediane für die Kongenere 118 und 156 (weitere nicht gemessen) betragen 34 bzw. 17 ng/l, mit den WHO-TEF (Anhang 1) entsprechend 0,0034 ng WHO-TEQ/l bzw. 0,085 ng WHO-TEQ/l.

Fazit

Zusammenfassend ist aktuell von folgenden mittleren Konzentrationen von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB im Blut auszugehen:

Kinder (9-11 Jahre)	15 ng WHO-TEQ/kg Fett
Erwachsene	40 ng WHO-TEQ/kg Fett

Der Anteil der dioxinähnlichen PCB an dieser Gesamtbelastung dürfte bei 50-55% liegen. Werden Werte unterhalb der NG mit der halben NG berücksichtigt, dürften diese Belastungen bei Kindern um etwa 20% höher liegen (Tabelle 5-31).

5.3.3 Muttermilch

Der LAI (1994) war von einer Belastung der Muttermilch mit PCDD/F in Höhe von etwa 30 ng I-TEQ/kg Milchfett ausgegangen. Im weiteren Verlauf der 90er Jahre hat diese Belastung deutlich abgenommen. Nach Auswertungen der AG Dioxine (2002) auf Basis der Frauenmilch- und Dioxin-Human-Datenbank sind die Gehalte sowohl im arithmetischen Mittel als auch im Median zwischen 1990 und 1998 um ca. 60% zurückgegangen und betragen 1998 noch ca. 12 (Median), 13 (Mittel) bzw. 23 ng I-TEQ/kg Fett (95-Perzentil; jeweils nur PCDD/F).

Diese Daten werden durch aktuelle Untersuchungen unterstützt. So berichten Fürst und Pöpke (2002) für 69 Muttermilchproben aus Nordrhein-Westfalen folgende Konzentrationen:

Tabelle 5-33: Konzentrationen von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB (ng WHO-TEQ/kg Fett) in nordrhein-westfälischen Muttermilchproben (n=69), Probennahme 2001 (Fürst und Pöpke, 2002). Gründe für die leicht abweichenden Summen werden nicht gegeben. Werte unterhalb der NG wurden mit ½ NG berücksichtigt.

	Konzentration (ng WHO-TEQ/kg Fett)			Anteil dioxinähnliche PCB an Summe (%)
	PCDD/F	Dioxinähnliche PCB	Summe	
Mittelwert	13,9	14,6	28,6	51
Median	13,1	13,1	26,7	50

Ähnliche PCDD/F-Werte wurden auch in 2001 gesammelten, gepoolten Muttermilchproben (n=6) gefunden. Der Mittelwert betrug 13,5 ng WHO-TEQ/kg Fett, der Median 11,4 ng WHO-TEQ/kg Fett (MEL, 2002). Für PCDD/F ist somit im Mittel anhand dieser Daten zwischen 1998 (s.o., AG Dioxine) und 2001 (MEL, 2002; Fürst und Pöpke, 2002) kein weiterer Rückgang zu erkennen. Bereits von der AG Dioxine (2002) war bemerkt worden, dass Median und 95-Perzentil zwischen 1997 und 1998 keinen Rückgang mehr erkennen ließen. Als mögliche Ursache wurden Zitrustrester (vgl. 5.1.1 und 5.3.2) diskutiert, doch legen die hier be-

richteten aktuellen Daten nahe, dass möglicherweise tatsächlich kein weiterer Rückgang der Hintergrundbelastung erfolgt ist.

Ähnlich wie bei den von den gleichen Autoren untersuchten Blutproben (Kap. 5.3.1), tragen die PCB-Kongenere 126 und 169 den Großteil der Belastung gegenüber dioxinähnlichen PCB bei. Allerdings ist der Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-WHO-TEQ mit 50% deutlich niedriger als von Malisch (1996) für 11 Muttermilchproben berichtet (im Mittel 65%). Auch die Daten in EC (2000) weisen darauf hin, dass der Anteil dioxinähnlicher PCB bei 50% oder darüber liegt.

Diese Daten lassen zusammenfassend folgende Schlussfolgerungen zu:

- Wie bei den Blutproben scheinen dioxinähnliche PCB einen Anteil von etwa 50% an den Gesamt-WHO-TEQ in Muttermilch zu haben. Einzelne Daten weisen allerdings auch auf einen höheren Anteil hin.
- Im Vergleich mit den für 1998 berichteten Werten für PCDD/F (AG Dioxine, s.o.) lassen die neueren Daten keinen weiteren Rückgang der Muttermilchbelastung mit PCDD/F erkennen. Allerdings sind die unterschiedlichen ausgewerteten Kollektive zu berücksichtigen.

Fazit

Zusammenfassend ist auf Basis eines Medians von 26 ng WHO-TEQ/kg Milchfett (Tabelle 5-33; PCDD/F und dioxinähnliche PCB) aktuell von folgenden mittleren Konzentrationen in der Muttermilch auszugehen:

Muttermilch 26 ng WHO-TEQ/kg Fett

Der Anteil der dioxinähnlichen PCB an dieser Gesamtbelastung dürfte bei 50% (oder darüber) liegen.

5.3.4 Zusammenfassung

Die Konzentration von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in Blut und Muttermilch dürfte bei Erwachsenen etwa 40 bzw. 26 ng WHO-TEQ/kg Fett betragen. Für beide Matrices weisen die Daten auf einen Anteil der dioxinähnlichen PCB an den Gesamt-WHO-TEQ von etwa 50% aus. Allerdings liegen einzelne Hinweise darauf vor, dass der Anteil auch höher sein kann. Weitere Untersuchungen sollten eine Klärung dieser Frage ermöglichen.

6 Transferfaktoren

Das Transferverhalten der PCDD/F und PCB bei den Übergängen zwischen einzelnen Trophiestufen der Nahrungskette ist von entscheidender Bedeutung bei der Abschätzung der Exposition des Menschen. Einen Überblick über mögliche Transfer- und Aufnahmepfade von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB zum Menschen gibt das Schema in Abbildung 6-1. Für die Aufklärung der Transportwege werden Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen und Transferpfadmodelle, die auf physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten aufbauen, herangezogen. Für die verschiedenen Aufnahmepfade können dann Transferfaktoren abgeleitet werden.

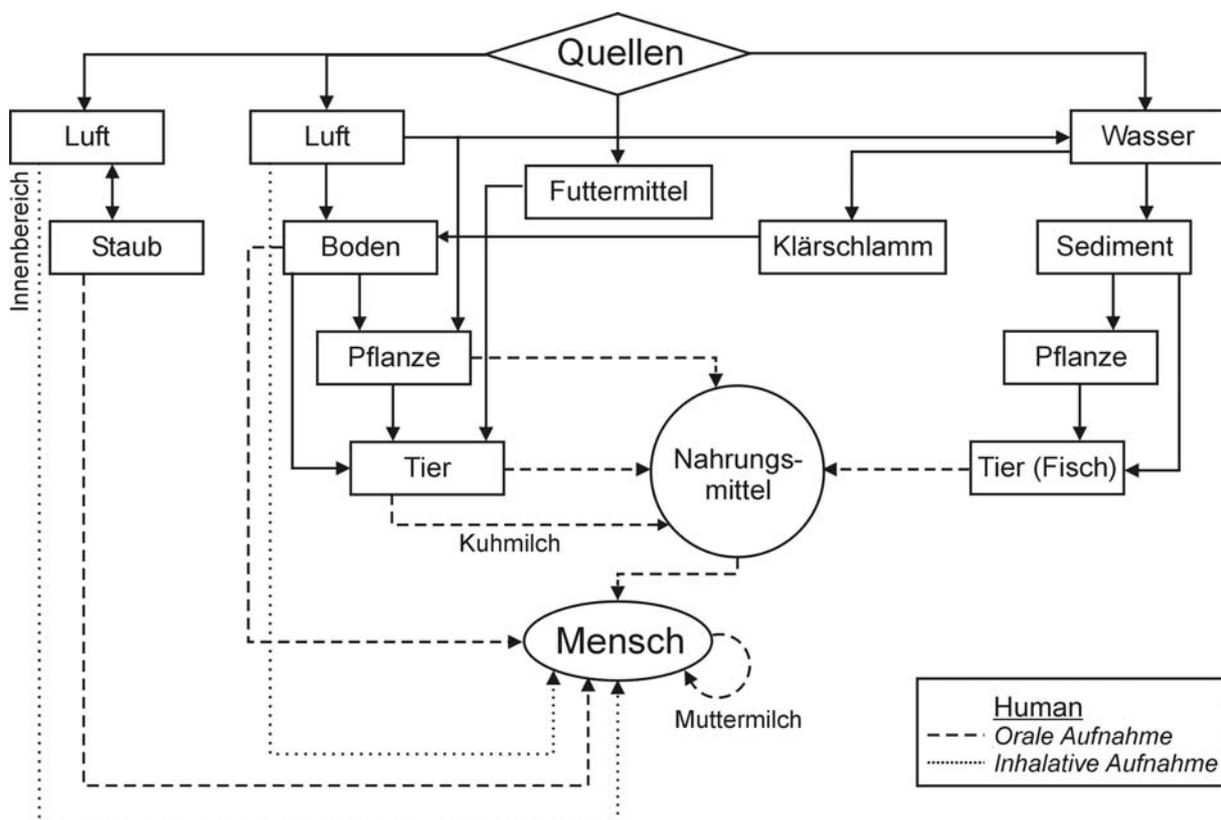


Abbildung 6-1: Mögliche Pfade von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB aus der Umwelt zum Menschen (modifiziert nach Schulz, 1992)

6.1 Übergang von der Luft in andere Kompartimente

Als atmosphärischer Eintragungsweg in angrenzende Kompartimente kommt der Deposition der Schadstoffe für die Belastung von Böden und Pflanzen eine besondere Bedeutung zu. Die Schadstoff-Konzentration in der Luft wird hierbei über die Messung des Niederschlags erfasst. Die Einheit des depositionsbezogenen Transfers ist somit Konzentration im Akzeptor (Boden oder Pflanze) in (ng/kg TS)/deponiertem Staubniederschlag [$\text{pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$].

6.1.1 Luft-Boden

Gegenüber den vom LAI (1994) berichteten Werten von 30 (Spanne von 10-85) pg BGA-TEQ/(m² · d) (nur PCDD/F) hat die PCDD/F-Deposition deutlich abgenommen und dürfte derzeit in städtischen Bereichen bei etwa 10 pg WHO-TEQ/(m² · d) liegen. Bedingt durch den Einschluss der dioxinähnlichen PCB mit einem Anteil von etwa 35% der Gesamtbelastung (siehe Abschnitt 5.2.2) beläuft sich die Gesamtdeposition (PCDD/F + PCB) allerdings auf 16 pg WHO-TEQ/(m² · d).

Verteilung von PCDD/F und PCB zwischen Gas- und Partikelphase, trockene und nasse Deposition

Im Kompartiment Luft können PCDD/F und PCB gasförmig oder partikelgebunden vorhanden sein. Für die Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase sind der Aerosolgehalt der Luft, die Aerosoloberfläche und die Temperatur von Bedeutung. Die Größe der Aerosole unterscheidet sich in Stadt- und Landluft: Für die Aerosoloberfläche werden Werte zwischen $4,2 \cdot 10^{-7}$ cm²/cm³ für ländliche Luft und $1,1 \cdot 10^{-5}$ cm²/cm³ für Stadtluft angegeben (Trapp et al., 1994).

Das weitere Schicksal der Substanzen hängt davon ab, in welcher Phase sie vorliegen. PCDD/F in der Gasphase sind einem Abbau über Reaktion mit OH-Radikalen sowie einer Absorption durch Pflanzenoberflächen und organische Bodenbestandteile zugänglich. Im gasförmigen Zustand findet eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Stoffen in der Gas- und Wasserphase statt. Partikelgebundene Stoffe werden über trockene Deposition (Sedimentation größerer Partikel und Deposition kleinerer Partikel durch Impaktion und Diffusion) und nasse Deposition (Regen, Schnee, Nebel) in andere Kompartimente transferiert.

Die Deposition hängt von Windgeschwindigkeit, Luftfeuchtigkeit und Partikelgröße ab. Der Transfer durch nasse Deposition und trockene Sedimentation ist unabhängig von den Oberflächeneigenschaften des Bodens und der Vegetation. Die gasförmige Deposition dagegen hängt von der Rauigkeit der Depositionsfläche und damit von der Vegetation ab (siehe Abschnitt 6.1.2; Schröder et al., 1997). Mit zunehmender Rauigkeit erhöht sich der turbulente Austausch.

PCDD/F

Die Gas-Partikel-Verteilung der PCDD/F zeigt einen deutlichen Jahresgang. In den Sommermonaten werden die Tetrachlor-Kongenere fast ausschließlich in der Gasphase detektiert, mit dem Absinken der Temperatur in den Wintermonaten nimmt der partikelgebundene Anteil zu (Welsch-Pausch, 1998). Auch mit zunehmendem Chlorierungsgrad verschiebt sich die Verteilung zugunsten der partikelgebundenen Phase. McLachlan (1992) ermittelte für eine wenig belastete Region um Bayreuth, dass 75% des 2,3,7,8-TCDD gasförmig und 25% an Schwebstaub gebunden vorlagen (Messzeitraum Juli bis Oktober). Die Octachlor-Kongenere werden auch in der Sommerzeit zu mehr als 90% partikelgebunden vorgefunden (Welsch-Pausch und McLachlan, 1998).

Für die Situation in Deutschland wurde geschätzt, dass bei den PCDD/F nur die nasse Deposition des partikelgebundenen Anteils (ca. 99% der gesamten nassen Deposition) relevant ist (Trapp et al., 1994; Welsch-Pausch und McLachlan, 1998). Das Auswaschen aus der

Gasphase spielt wegen den relativ hohen Henry-Konstanten bei den PCDD/F eine untergeordnete Rolle.

PCB

Zum Transferverhalten der PCB liegen Daten für die nicht-dioxinähnlichen Kongenere PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 vor. Nach Luftmessungen im Zeitraum Juli bis Oktober in einer Region um Bayreuth ist der partikelgebundene Anteil bei den PCB deutlich geringer als bei den PCDD/F. Danach werden PCB hauptsächlich über die Gasphase eingetragen. Auch hier ist mit zunehmendem Chlorierungsgrad eine Verschiebung zugunsten der partikelgebundenen Phase festzustellen: Für PCB 28 beträgt der partikelgebundene Anteil 0,13%, für PCB 180 5-30% (McLachlan, 1992).

Zusammenfassend lässt sich Folgendes festhalten:

- Der partikelgebundene Anteil der PCDD/F und PCB in der Atmosphäre nimmt mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu
- Die Gas-Partikel-Verteilung der PCDD/F zeigt einen deutlichen Jahresgang mit einem höheren Anteil der niederchlorierten Kongenere in der Gasphase während der Sommermonate
- Der Beitrag der PCB beruht zu etwa 75% auf dem PCB-Kongener 126 (siehe Abschnitt 5.2.1.2)
- Der Eintrag über gasförmige Deposition ist abhängig von der Beschaffenheit der Bodenoberfläche

Transferfaktoren aus experimentellen Untersuchungen

LAI (1994) hatte auf Basis von Modellrechnungen aus einem kinetischen Modell unter Zugrundelegen einer Eindringtiefe von 10 cm, einer Halbwertszeit von 60 Jahren, einem tolerierbaren PCDD/F-Gehalt im Boden von 5 ng BGA-TEQ/kg TS Boden und einer Bodendichte von $0,88-1,85 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ niederschlagsbegrenzenden Wert von 15-30 pg BGA-TEQ/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$) abgeleitet. Hieraus resultiert ein Transferfaktor von 0,17-0,33 ng BGA-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg BGA-TEQ/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$). In Anlehnung an die Ableitung von niederschlagsbegrenzenden Werten für Schwermetalle wurden je nach Bodennutzung Transferfaktoren von 0,11 (Garten- und Ackerland) bis zu 0,19 ng BGA-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg BGA-TEQ/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$) (Weideland) ermittelt. Die damals gemessenen Bodengehalte lagen höher als nach den Berechnungen zu erwarten war. Die Ursachen konnten nicht geklärt werden. Vermutet wurde, dass das für die Depositionsmessung eingesetzte Bergerhoff-Verfahren nur ungenügend die tatsächliche Deposition wiedergibt (Einfluss der Bodenoberfläche auf die Deposition – siehe Abschnitt 6.1.2) und zu einer Unterschätzung führt. Wegen dieser Unsicherheiten hatte LAI für den Pfad Luft-Boden einen höheren Transferfaktor von 1 ng I-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg I-TEQ/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$) angesetzt.

Hülster (1994) führte 1991 und 1992 Feldversuche in der Nähe einer ehemaligen Kabelschwelanlage in Crailsheim-Maulach durch. Die untersuchten Böden waren mit einer Konzentration von 4,8 (unbelastetes Kontrollfeld) bis 12800 (emittentennahes Feld) ng I-TEQ/kg TS zum Teil extrem belastet. Die Bodenbelastung zeigte eine schwache Abhängigkeit von der PCDD/F-Konzentration in Grobstaubproben. Beim emittentennahen Standort mit Bodengehalten von 12800 ng I-TEQ/kg Boden wurde eine maximale Depositionsrate von 17,1 pg I-TEQ/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$) bestimmt. An einem anderen, um den Faktor 40 weniger belasteten Standort

mit Bodengehalten von 328 ng I-TEQ/kg Boden ergaben Depositionsmessungen eine etwa halb so hohe Depositionsrate von 8,6 pg I-TEQ/(m² · d). Aus den Befunden an diesem Standort lässt sich ein Transferfaktor von 38 ng I-TEQ/kg Boden pro 1 pg I-TEQ/(m² · d) ableiten. Eine Ableitung für den höher kontaminierten Standort erscheint nicht sinnvoll, da die stark erhöhten Gehalte nicht auf der damals aktuellen Immissionssituation, sondern auf den Immissionen in der Vergangenheit beruhen und somit nur über die langzeitige Betrachtung von einer Korrelation zwischen Deposition und Bodengehalten auszugehen ist. An beiden Messorten zeigten die Homologenprofile einen Konzentrationsanstieg von den niedrig zu den höher-chlorierten Homologengruppen. In Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt wurden große Schwankungen der Homologenprofile festgestellt.

PCDD/F-Messungen in England (Duarte-Davidson et al., 1997) ergaben für städtische Regionen bei einer durchschnittlichen Depositionsrate von 48 pg TEQ/(m² · d) Bodengehalte von 26 ng TEQ/kg Boden, für eine ländliche Region wurde eine Depositionsrate von 12 pg TEQ/(m² · d) und ein Bodengehalt von 3,3 ng TEQ/kg Boden bestimmt (keine weiteren Angaben zu TEQ, vermutlich handelt es sich um I-TEQ). Daraus ergibt sich ein Transferfaktor von

0,5 ng TEQ/kg Boden pro 1 pg TEQ/(m² · d)	für städtische Regionen
0,28 ng TEQ/kg Boden pro 1 pg TEQ/(m² · d)	für ländliche Regionen

Transferfaktoren für PCDD/F, PCB und die Summe der PCDD/F und PCB können aus den berichteten Daten zu Deposition und Bodengehalten aus den Untersuchungen des LUA (Hiester, 2003) am Standort Dortmund-Mitte abgeleitet werden. An diesem Standort wurde ein Depositions-Jahresmittelwert von 11 pg WHO-TEQ/(m² · d) für PCDD/F und von 7,1 pg WHO-TEQ/(m² · d) für koplanare PCB für das Jahr 2001 ermittelt, der PCB-Anteil belief sich somit auf etwa 39%. Für Dortmund berichtet Hiester (2003) Bodengehalte von 7 ng WHO-TEQ/kg TS Boden für PCDD/F und von 2 ng WHO-TEQ/kg TS Boden für PCB (keine Angabe zum Jahr der Bodenuntersuchung). Aus den Daten resultiert für den Standort Dortmund ein Transferfaktor von

0,64 ng WHO-TEQ/kg Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d)	für PCDD/F
0,28 ng WHO-TEQ/kg Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d)	für PCB

Entsprechend ergibt sich mit der von Hiester berichteten Depositionsrate von 18,1 pg WHO-TEQ/(m² · d) und einem Bodengehalt von 9 ng WHO-TEQ/kg TS Boden für die Summe der PCDD/F und PCB ein Transferfaktor von

0,5 ng WHO-TEQ/kg Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d).

Auf Basis der LUA-Daten für das Jahr 2001 liegt die mittlere Deposition derzeit bei 9,5 pg WHO-TEQ/(m² · d) für PCDD/F und bei 6 pg WHO-TEQ/(m² · d) für PCB (siehe Abschnitt 5.2.2). Der Anteil der dioxinähnlichen PCB an dieser Gesamtdosition wird mit etwa 35%, allerdings bei insgesamt großen Schwankungen, angegeben. Die Daten vom Standort Dortmund-Mitte stimmen gut mit diesen Mittelwerten überein. Für die Ableitung werden die für den Standort berichteten, lokalen Depositionsraten verwendet, um eine Vergleichbarkeit mit den Bodenwerten zu gewährleisten. Im Unterschied zur Ableitung durch den LAI (1994) ba-

siert diese Abschätzung des Transferfaktors auf einem echten Bodenwert. Hervorzuheben sind folgende Unsicherheiten, die die Aussagekraft dieser Abschätzung vermindert:

- kein Jahresbezug bei den Bodenuntersuchungen
- Anzahl der Proben nicht bekannt
- keine Angaben zu möglichen Emittenteneinflüssen (anlassbezogene Probenahme).

Ergebnisse aus Modellberechnungen

PCDD/F

Modellierungen der PCDD/F-Flüsse in einem landwirtschaftlichen Ökosystem ergaben, dass mehr als 90% des Schadstoffanteils partikelgebunden deponiert wurden. In Futterpflanzen transferiert wurden schätzungsweise 15% der jährlichen Gesamtdosition, während der Hauptanteil direkt in den Boden gelangte (Welsch-Pausch und McLachlan, 1998).

Fazit

Aus den Untersuchungen von Hülster (1994) leitet sich für den Übergang Luft – Boden ein deutlich höherer Transferfaktor ab als bei LAI (Tabelle 6-1). Dies ist vermutlich im Zusammenhang mit den hohen, im Laufe der Zeit kumulierten Bodengehalten an diesem Standort in der Nachbarschaft zu einem ehemaligen Emittenten zu sehen, die weniger den gegenwärtigen Eintrag aus der Luft widerspiegeln. Die Befunde aus Dortmund ergeben einen niedrigeren Transferfaktor von durchschnittlich 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d). Aus neueren Messdaten aus England geht hervor, dass der Transferfaktor auch bei Einschluss der dioxinähnlichen PCB einen Wert von 0,5 nicht überschreitet. Aus den hier zusammengestellten Messdaten ergibt sich ein Transferfaktor im Bereich von 0,3-0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d).

Unter Ausschluss des aus den Untersuchungen von Hülster (1994) hervorgehenden höheren Transferfaktors von 38 ng I-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg I-TEQ/(m² · d) für PCDD/F mit der oben genannten Begründung ergibt sich aus den hier berichteten Studien für den Transferfaktor ein Bereich von 0,3-0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d), der somit höher ist als der von LAI (1994) aus Modellierungen abgeschätzte mit 0,11-0,33 ng I-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg I-TEQ/(m² · d). Als orientierende Abschätzung könnte somit die Spanne von 0,3-0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d) für den Transferfaktor Luft-Boden angesetzt werden. Zwar legen die Berechnungen auf Basis der Daten von Hiester (2003) einen Transferfaktor von 0,64 ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d) für PCDD/F alleine nahe. Ein Wert von 0,5 als Obergrenze wird jedoch sowohl durch die Befunde von Duarte-Davidson et al. (1997) für PCDD/F als auch durch die Berechnungen auf Basis der Daten von Hiester (2003) für die Summe der PCDD/F und PCB unterstützt (diese sind allerdings eingeschränkt in ihrer Aussagekraft wegen der oben angeführten Unsicherheiten).

Tabelle 6-1: Transferfaktoren für den Übergang Luft – Boden (in ng I-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg I-TEQ/(m² · d), wenn nicht anders angegeben)

	Transferfaktor	Bemerkungen
PCDD/F		
LAI alt	(0,11-0,33) 1	Modellrechnungen, abgeleitet wurde ein Transferfaktor von 1
Hülster (1994)	38	Grobstaubdeposition, Ableitung auf Basis von Bodengehalten in Emittentennähe
Duarte-Davidson et al., (1997)	0,5 (Stadt) 0,3 (Land)	Vermutlich I-TEQ, Messungen in England
Hiester (2003)	0,64	WHO-TEQ, Messdaten Dortmund
PCB		
Hiester (2003)	0,28	WHO-TEQ, Messdaten Dortmund
PCDD/F + PCB		
Hiester (2003)	0,5	WHO-TEQ, Messdaten Dortmund
PCDD/F + PCB Vorschlag für auszuwählenden Transferfaktor	0,3-0,5	

6.1.2 Luft-Pflanze

Depositionsgeschwindigkeit

Mithilfe der Depositionsgeschwindigkeit lässt sich eine quantitative Beziehung zwischen einer Immissionsbelastung und der daraus resultierenden Belastung von Böden und Pflanzen herstellen. Die Verwendung einer adäquaten Depositionsgeschwindigkeit ist auch eine entscheidende Voraussetzung für die Abbildung des Transferverhaltens in Modellierungen. Anders als die Partikel-Deposition hängt die gasförmige Deposition und damit die Depositionsgeschwindigkeit von der Beschaffenheit der Akzeptoroberfläche ab und ist für verschiedene Pflanzen unterschiedlich (siehe unten). Experimentell ermittelte und berechnete Werte aus der Literatur sind in Tabelle 6-2 aufgeführt.

Welsch-Pausch (1998) führte Messungen zur Bestimmung der gasförmigen (Massentransferkoeffizient) und der partikelgebundenen Depositionsgeschwindigkeit von PCDD/F und der gasförmigen Depositionsgeschwindigkeit von nicht-dioxinähnlichen PCB (Kongenere 101, 138, 153, 180) in Grünlandflächen auf Basis von aktuellen Pflanzenkonzentrationen durch. Die Depositionsgeschwindigkeiten der gasförmigen Deposition waren höher als die der partikelgebundenen, und hierbei die Depositionsgeschwindigkeit auf Mais größer als auf Gras. Für PCB ergab sich eine um Faktor 2 größere Depositionsgeschwindigkeit als für PCDD/F.

Schröder et al. (1997) ermittelten für die Deposition von PCDD/F auf unbewachsenen Boden eine mittlere gasförmige Depositionsgeschwindigkeit von 2,08 m/h, entsprechend 0,58 mm/Sekunde. Für Laubwald wurde ein 60 Mal höhere Depositionsgeschwindigkeit beobachtet, die auf den Einfluss der höheren Rauigkeit von Wäldern zurückgeführt wird (siehe unten unter: Einfluss der Pflanzenart).

Kaupp et al. (1994) untersuchten experimentell die Partikelgrößenverteilung von PCDD/F in der Atmosphäre und fanden >90% der Substanzen an Partikel mit einem Durchmesser <1,35 µm assoziiert. Es wurde eine Depositionsgeschwindigkeit von 0,1 mm/Sekunde abgeleitet. Für die nasse Deposition schätzten Trapp et al. (1994) auf Basis von Modellierungen bei einer mittleren Niederschlagsrate von 2,1 mm/Tag eine Depositionsgeschwindigkeit der Partikel von 5 mm/Sekunde, die nach Angabe der Autoren in der gleichen Größenordnung wie die trockene Deposition liegt.

LAI (1994) war bei der Ableitung von Transferfaktoren für die Deposition von Aerosolen und sedimentierenden Partikeln über Gras von einer im Vergleich zu den oben angeführten Daten niedrigeren mittleren Depositionsgeschwindigkeit von 0,1-1 mm/Sekunde ausgegangen, wobei der untere Bereich wegen der geringen Wasserlöslichkeit der PCDD/F als wahrscheinlicher eingestuft wurde.

Tabelle 6-2: Depositionsgeschwindigkeiten für PCDD/F und PCB

Deposition	Depositionsgeschwindigkeit (mm/Sekunde)	Bemerkungen
PCDD/F		
Partikelgebundene Deposition	0,1 – 1	LAI (1994) Schätzwert
Partikelgebundene Deposition	0,1	Messungen, Kaupp et al. (1994)
Gasförmige Deposition PCDD	1,16 auf Grünland und Getreide 1,45 auf Mais	Depositionsversuche, (Welsch-Pausch, 1998)
Gasförmige Deposition PCDD/F	0,77 auf Grünland und Getreide 0,97 auf Mais	Depositionsversuche, (Welsch-Pausch, 1998)
Partikelgebundene Deposition PCDD/F	0,58	Depositionsversuche, (Welsch-Pausch, 1998)
Mittlere gasförmige Deposition PCDD/F	0,58	Depositionsversuche, (Schröder et al., 1997)
Deposition von Grobstaub	10-100	Modellierungen (Trapp et al., 1994)
Deposition von Feinstaub	0,5	Modellierungen (Trapp et al., 1994)
Nasse Deposition PCDD/F	5	Modellierungen (Trapp et al., 1994)
PCB		
Gasförmige Deposition	1,54 auf Grünland und Getreide	Depositionsversuche, Kongenere 101, 138, 153, 180 (Welsch-Pausch, 1998)

Transferverhalten der PCDD/F

Für die Aufnahme von PCDD/F in oberirdische Pflanzenteile stellen Gasaustausch mit der Luft und Deposition von Partikeln auf oberirdische Pflanzenteile mit anschließender Absorption die entscheidenden Transferpfade dar. Dies ging aus Messungen in Nordrhein-Westfalen in Graskulturen und im Grünkohl (LAI, 1994) sowie in Baden-Württemberg in Regionen mit hohen Bodengehalten hervor (Hülster, 1994; Krause et al., 1993) und ist auch

durch Modellrechnungen zur PCDD/F-Aufnahme in Pflanzen bestätigt. Mit einem sehr stark auf der Seite der Pflanze liegenden Verteilungsgleichgewicht Atmosphäre-Blatt von 1 : 107 wurde der Transfer aus der Luft als sehr effektiv eingeschätzt (Trapp et al., 1994; UBA, 1993).

Anteile gasförmiger und partikelgebundener Substanzen

Bei der Aufnahme über den Luftweg können sowohl gasförmige als auch partikelgebundene Substanzen transferiert werden. 2,3,7,8-TCDD liegt in der Atmosphäre hauptsächlich gasförmig vor, während 2,3,7,8-OCDD überwiegend an Feinstaub gebunden ist. Matthies wies auf die Bedeutung des weit verfrachteten gasförmigen und Schwebstaub-gebundenen Anteils für die Kontamination der Nahrungsmittel in emittententfernen, landwirtschaftlichen Gebieten hin, der bei der Depositionsmessung nach Bergerhoff nicht gesammelt wird (UBA, 1993).

Schätzungen von McLachlan (1992) zum Eintrag von 2,3,7,8-TCDD in einen Grasbestand aus eigenen Messungen sowie aus Literatúrauswertungen ergaben für die relativen Beiträge der drei Depositionswege Gasphase, Partikel und Niederschlag ein Verhältnis von 1,0 : 0,1 : 0,05. Auch nach diesen Ergebnissen kommt der Gasphase die größte Bedeutung für den Eintrag von 2,3,7,8-TCDD zu.

Welsch-Pausch (1998) bestätigte in kombinierten Gewächshaus/Freilandversuchen, dass der Haupteintrag der toxikologisch besonders relevanten, niederchlorierten PCDD/F über die trockene gasförmige Deposition erfolgt. Für die Anreicherung der höherchlorierten Kongenere dagegen ist der partikelgebundene Eintrag von besonderer Bedeutung.

Kaupp (1996) führte Freiland- und Gewächshaus-Studien zum atmosphärischen Eintrag von PCDD/F in einen Maisbestand durch. Begasung von Maisblättern mit unbehandelter und mit gefilterter Außenluft führte bei den höherchlorierten Verbindungen zu Konzentrationsunterschieden um den Faktor 2 bis 3 und gab ebenfalls Hinweise auf die größere Bedeutung des partikelgebundenen Eintrags dieser Kongenere.

Für der Mehrzahl der Futterpflanzen hat die jahreszeitliche Dynamik der Gas/Partikel-Verteilung keine große Bedeutung für die Anreicherung von PCDD/F in der Pflanze, da die gasförmigen Anteile an der Gesamtluftkonzentration während der Vegetationsperiode von ca. Ende April bis Mitte September wenig variieren. Höhere partikelgebundene Anteile im Winter bei gleichzeitig steigender Gesamtluftkonzentration könnten jedoch bei Futtermitteln wie Mais und Wintergetreide, die noch in der kälteren Jahreszeit exponiert sind, zu einem höheren partikulären Eintrag in die Pflanze führen (Welsch-Pausch, 1998).

Transferfaktoren für PCDD/F und PCB

Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen

Für den Pfad Luft – Pflanze leitete LAI im Jahr 1994 auf Basis von zahlreichen Untersuchungsergebnissen vor allem aus Nordrhein-Westfalen einen Transferfaktor von 0,1-0,2 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg BGA-TEQ/(m² • d) im Niederschlag ab, der auch für Weideland und Futterpflanzen Gültigkeit besitzen sollte.

Hülster (1994) führte 1991 und 1992 Feldversuche in Crailsheim-Maulach und Rheinfeldern durch. Die Ergebnisse zeigten einen Zusammenhang zwischen der PCDD/F-Deposition und der Belastung von Kartoffelkraut auf. Am Standort Rheinfeldern wurde eine Depositionsrate von 20,1 pg I-TEQ/(m² · d) für PCDD/F und ein Gehalt in der Pflanze von 0,81 ng I-TEQ/kg TS Pflanze bestimmt. Am Standort Maulach betrug die Belastung des Kartoffelkrautes 0,33 ng I-TEQ/kg TS Pflanze bei einer Depositionsrate von 7,4 pg I-TEQ/(m² · d). Für beide Standorte leitet sich für den Übergang Luft-Pflanze ein **Transferfaktor von 0,04 ng I-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 pg I-TEQ/(m² · d) ab.

Schuler et al. (1997) führten Depositions-, Gras- und Kuhmilchuntersuchungen zum Transfer von 12 PCDD/F-Kongeneren nach Grasverfütterung in die Kuhmilch in der Schweiz in den Monaten Mai bis Oktober über einen Zeitraum von zwei Jahren durch. Bei der Ermittlung der Grasgehalte wurden die unterschiedlichen Wachstumsraten des Grases in den Untersuchungsmonaten berücksichtigt. Auf TEQ bezogen ergibt sich anhand der Daten für den Monat Juni 1995 eine atmosphärische Deposition von 4,77 pg WHO-TEQ/(m² · d), der für diesen Zeitraum korrespondierende Gehalt der Grasproben beläuft sich auf 0,53 ng WHO-TEQ/kg TS Gras. Hieraus leitet sich für den Übergang Luft-Pflanze ein **Transferfaktor von 0,11 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d) ab. Für die einzelnen Kongenere wurden Transferfaktoren (ohne Berücksichtigung von TEF) von 0,1 bis 0,5 ng/kg TS Gras pro 1 pg/(m² · d) ermittelt, die Unterschiede zwischen den einzelnen Kongeneren waren somit nicht ausgeprägt. In Grasproben wurde etwa 35% der atmosphärischen Deposition wiedergefunden, wobei große Schwankungen der deponierten Mengen und der Grasgehalte festgestellt wurden. Für diese Unterschiede werden klimatische und weitere Einflüsse (Wachstumsrate des Grases, Dichte der Vegetationsdecke im Grasbestand) diskutiert.

Transferfaktoren für PCDD/F, PCB und die Summe der PCDD/F und PCB können aus den berichteten Daten zu Deposition und Pflanzengehalten aus den Untersuchungen des LUA (Hiester, 2003) am Standort Dortmund-Mitte abgeleitet werden. An diesem Standort wurde ein Depositions-Jahresmittelwert von 11 pg WHO-TEQ/(m² · d) für PCDD/F und von 7,1 pg WHO-TEQ/(m² · d) für koplanare PCB für das Jahr 2001 ermittelt, der PCB-Anteil belief sich somit auf etwa 39 %. Für Dortmund berichtet Hiester (2003) Gehalte für den Weideaufwuchs von 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze für PCDD/F, 7 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze für PCB und 8 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze für die Summe der PCDD/F und PCB (keine Angabe zum Jahr der Weideuntersuchung). Aus den Daten (1/11 für PCDD/F, 7/7,1 für PCB und 8/18,1 für die Summe) resultiert ein Transferfaktor von

0,09 ng WHO TEQ/kg TS Gras pro 1 pg WHO TEQ/(m² · d)
0,99 ng WHO TEQ/kg TS Gras pro 1 pg WHO TEQ/(m² · d)

für PCDD/F
 für PCB

0,44 ng WHO TEQ/kg TS Gras pro 1 pg WHO TEQ/(m² · d)
 [= 8 / 18,1 = (1+7) ng/kg Pfl / (11+7,1) pg/(m²·d)]

für die Summe der
 PCDD/F und PCB

Aus den Befunden geht eine höhere Transferrate der koplanaren PCB verglichen mit den PCDD/F hervor. Für den Weideaufwuchs wird ein Anteil der PCB von 88% berichtet, an der Deposition hatten die PCB demgegenüber nur einen Anteil von 39%. Wie in Abschnitt 5.1.5 berichtet, wird auf Basis der Schadstoffgehalte in Grünkohl orientierend von einem Anteil der PCB in Höhe von 50% ausgegangen. Die am Standort Dortmund nachgewiesenen PCB-Gehalte im Weideaufwuchs liegen somit im Verhältnis zu PCDD/F überdurchschnittlich hoch. Ein Faktor 10 zwischen dem Transfer der PCDD/F und PCB erscheint aufgrund der in Abschnitt 5 berichteten Daten zur Hintergrundbelastung (durchschnittlicher Anteil der PCB an

Deposition 35%, in Gemüse 50%) wenig plausibel, so dass der PCB-Transfer vermutlich überschätzt wird, wenn die Daten am Standort Dortmund zugrunde gelegt werden. Der oben abgeleitete Transferfaktor ist darüber hinaus mit folgenden Unsicherheiten verbunden: kein Jahresbezug bei den Bodenuntersuchungen, Anzahl der Proben nicht bekannt, keine Angaben zu möglichen Emittenteneinflüssen (möglicherweise anlassbezogene Probenahme).

Anders als bei den PCDD/F wurde für PCB In Versuchen mit Weidelgras eine annähernde Gleichgewichtseinstellung zwischen Luft und Pflanze beobachtet (McLachlan et al., 1995). Nach unterschiedlich langer Expositionsdauer im Freiland fanden Thomas et al. (1998a) identische PCB-Konzentrationen in einer Grünlandkultur. Aus den Befunden wurde auf eine sehr schnelle Gleichgewichtseinstellung innerhalb von zwei Wochen geschlossen.

Für die niederchlorierten PCB wird die Bedeutung des Luftpfades aus den Studien von Delschen et al. (1995) bestätigt. Die Autoren untersuchten die Bioakkumulation der nicht-dioxinähnlichen PCB Kongenere 28, 52, 101, 153, 138, 180 in der Nahrungskette. Die vorgefundenen Konzentrationen führten zu der Annahme, dass der Transfer in die Pflanze über den Luftpfad für die niederchlorierten Kongenere 28-101 deutliche höhere Relevanz hat als für die höherchlorierten Kongenere 138-180. Danach ist die Aufnahme der PCB vom Chlorierungsgrad abhängig, hochchlorierte PCB sind schlechter verfügbar als niedrigchlorierte.

Ergebnisse aus Modellberechnungen

Trapp et al. (1994) errechneten anhand eines dynamischen Modells für höherchlorierte Kongenere einen depositionsbezogenen **Transferfaktor von 0,2** (maximal 0,5) **ng I-TEQ/kg Trockengewicht Blätter** pro $1 \text{ pg I-TEQ}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. Aus dem Modell ging hervor, dass außer einer Verschiebung zu höheren Homologen keine gravierenden Verschiebungen des Kongenerenmusters in Luft und Pflanze zu erwarten sind. Die Aufnahme von 2,3,7,8-TCDD aus der Luft in oberirdische Pflanzenteile überwog bei weitem die Aufnahme aus dem Boden.

Welsch-Pausch und McLachlan (1998) zeigten anhand von Modellberechnungen, dass der jährliche Gesamteintrag über Deposition in Futterpflanzen für die untersuchten Kongenere annähernd vergleichbar war, der gasförmige Anteil jedoch mit zunehmendem Chlorierungsgrad hinter dem partikelgebundenen Anteil zurücktrat. Die Bilanzierung der PCDD/F-Flüsse für einen Agrarbetrieb ergab, dass durch atmosphärische Deposition von 2,3,7,8-TCDD ein Anteil der Jahresdeposition von schätzungsweise 8,4% auf Gras und von 2,1% auf Mais verblieb. Für die Summe aller anderen PCDD wurde ein Anteil von 18% auf Gras und von 2,6% auf Mais abgeschätzt.

Einfluss der Pflanzenart

Wegen der Bedeutung des Luftpfades für die Aufnahme resultiert je nach Kontaktfläche mit der Atmosphäre und Anströmbarkeit der Luft für verschiedene Pflanzen und verschiedene Pflanzenteile eine unterschiedliche Anreicherung. So wurden bei Blattorganen (Krummet, Maisblatt, Spinat, Mangold) deutlich höhere Schadstoffgehalte nachgewiesen als bei Früchten (Getreidekörner, Silomais). Einen Überblick über die Aufnahme von PCDD/F in verschiedene Pflanzen und Pflanzenteile gibt Hülster (1994).

Unter den Einfluss der Pflanzenart ist auch die Abhängigkeit der gasförmigen Deposition bzw. der Depositionsgeschwindigkeit von der Rauigkeit der Oberfläche einzuordnen. Wegen der sehr viel höheren Rauigkeit von Wäldern im Vergleich zu landwirtschaftlichen Nutzflächen ist von einem deutlich höheren gasförmigen Eintrag in einen Waldbestand als in Futterpflanzen auszugehen. Dies steht in Einklang mit Untersuchungen in Laub- und Nadelwäldern, bei denen ein überwiegender Beitrag der gasförmigen Deposition niederchlorierter PCDD/F zur Jahresdeposition festgestellt wurde (Horstmann und McLachlan, 1998). Für die Deposition auf Agrarflächen wird eine um den Faktor 60 niedrigere Depositionsgeschwindigkeit gegenüber der Deposition auf Waldflächen angeführt (Welsch-Pausch und McLachlan, 1998). Da die trockene partikelgebundene und die nasse Deposition von der Bodenoberfläche unabhängig sind, gibt der angeführte Unterschied nach Einschätzung der Autoren den Einfluss der Bodenoberfläche auf die Deposition der gasförmigen Fraktion wieder. Dieser Einfluss spiegelt sich auch in der höheren Depositionsgeschwindigkeit für gasförmige Einträge in einen Waldbestand wieder (Schröder et al., 1997).

Besonders groß ist die Aufnahme lipophiler Schadstoffe aus der Luft nach Trapp et al. (2001) generell bei Pflanzen mit großer Oberfläche und längerer Vegetationsperiode, wie zum Beispiel Grünkohl (Vegetationsperiode im Winter, Oberflächenstruktur), Winterweizenstroh (lange Wachstumsperiode) und Silagemais (Einwaschen der Partikel in die Blattspreite).

Nach den Untersuchungen von Welsch-Pausch (1998) an verschiedenen Spezies an einem Wiesenstandort wird der partikuläre Eintrag vorrangig durch die Blattfläche bestimmt, während die Morphologie der einzelnen Spezies weniger Einfluss hat.

Photochemischer Abbau

Aus Gewächshausexperimenten liegen Hinweise auf einen Photoabbau von PCDD/F auf der Pflanzenoberfläche vor. Zwischen sonnenexponierten und eingeschränkt exponierten Oberflächen wurden in einem Beobachtungszeitraum von 6-8 Wochen Konzentrationsunterschiede von durchschnittlich 45% ermittelt. Größere Unterschiede wiesen PCDF auf, was für die leichtere photochemische Abbaubarkeit dieser Verbindungen spricht. In einer Bilanzierung der PCDD/F-Flüsse in einem Agrarökosystem wurde für 2,3,7,8-TCDD in Abhängigkeit von der Futterpflanze ein Verlust durch Photoabbau von 0,4-1% der atmosphärischen Jahresdeposition auf die jeweilige Pflanze geschätzt. Für PCDF liegen keine Schätzungen vor. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Photoabbau für die Anreicherung der PCDF in Pflanzen eine sekundäre Rolle spielt. Untersuchungen mit PCB ergaben keinen nennenswerten photochemischen Abbau (Welsch-Pausch, 1998).

Zusammenfassend lässt sich Folgendes festhalten:

- Die Aufnahme von PCDD/F und PCB in oberirdische Pflanzenteile erfolgt überwiegend über den Luftpfad
- Mit zunehmendem Chlorierungsgrad der PCDD/F steigt die Bedeutung der partikelgebundenen Deposition für die Anreicherung in Pflanzen
- hochchlorierte PCB werden zu einem geringeren Anteil aufgenommen als niedrigchlorierte Kongenere
- Besonders groß ist die Anreicherung bei Pflanzen mit großer Oberfläche und längerer Vegetationsperiode

- Anders als PCDD und PCB werden PCDF photochemisch auf der Pflanze abgebaut, die Bedeutung ist aber für die Anreicherung in Pflanzen insgesamt untergeordnet

Fazit

Die von LAI im Jahr 1994 den Depositionsraten zu Grunde gelegten Näherungswerte für die Depositionsgeschwindigkeit von 0,1-1,0 mm/Sekunde werden im Ganzen durch die Ergebnisse aus neueren Messungen (Kaupp et al. (1994; Schröder et al., 1997; Welsch-Pausch, 1998) und Abschätzungen (Trapp et al., 1994) bestätigt. Hohe Depositionsgeschwindigkeiten ergeben sich für Grobstaub mit 10 bis maximal 100 mm/Sekunde und für die nasse Deposition mit 5 mm/Sekunde. Die Streubreite der in der Literatur berichteten und in Modellberechnungen eingesetzten Werte von 0,1-1,0 mm/Sekunde gibt jedoch Hinweise darauf, dass die Auswahl einer adäquaten Depositionsgeschwindigkeit mit Unsicherheiten verbunden ist.

Die Relevanz des Luftpfades für die Kontamination oberirdischer Pflanzenteile mit PCDD/F wird durch die neueren experimentellen Untersuchungen (Hülster und Marschner, 1995) und Abschätzungen (Trapp et al., 1994) bestätigt.

Die Ergebnisse der neueren experimentellen Untersuchungen sowie der Modellierungen für 2,3,7,8-TCDD und höherchlorierte PCDD/F stützen den von LAI (1994) abgeleiteten Wert für den Transferfaktor für die PCDD/F (Tabelle 6-3): Für diese Substanzgruppe kann ein Transferfaktor im Bereich von 0,1-0,2 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg WHO-TEQ/(m² • d) abgeleitet werden. Zum Transfer der dioxinähnlichen PCB liegt nur eine Studie vor. Die aus Depositions- und Aufwuchsmessungen in Dortmund erhaltenen Daten legen den Schluss nahe, dass über den Luftpfad eine signifikante Anreicherung in Pflanzen stattfindet. Der Einschluss der dioxinähnlichen PCB führt zu deutlich höheren Transferfaktoren für PCB allein und für die Summe der PCDD/F und PCB. Wie oben erläutert, spricht der Vergleich mit den durchschnittlichen Hintergrundbelastungen für eine Überschätzung des aus dieser Studie abgeleiteten Transfers für PCB, und es ist vermutlich von einem niedrigeren Transferfaktor auszugehen. Zusammen mit den aufgeführten Unsicherheiten der Ableitung kann dieser Einzelfall nur als orientierende Bewertung herangezogen werden. Als Schlussfolgerung könnte unter Berücksichtigung der geringen Datenbasis und der unsicheren Abschätzung für die PCB für den Übertritt Luft-Pflanze anstelle eines Mittelwertes für den Transferfaktor ein Bereich mit einer kleineren Obergrenze von 0,1 bis 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg WHO-TEQ/(m² • d) vorgeschlagen werden.

Tabelle 6-3: Transferfaktoren für den Übergang Luft – Pflanze (in ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg I-TEQ/(m² · d))

	Transferfaktoren	Bemerkungen
PCDD/F		
LAI alt	0,1-0,2	BGA-TEQ
Hülster (1994)	0,04	Messungen
Schuler et al. (1997)	0,11	Messungen, WHO-TEQ
Trapp et al. (1994)	0,012 (0,01-0,1)	2,3,7,8-TCDD, gasförmig, Modellierung
Trapp et al. (1994)	0,2 (maximal 0,5)	höherchlorierte Kongenere, partikelgebunden, Modellierung
Hiester (2003)	0,09	WHO-TEQ, Messdaten Dortmund
PCB		
Hiester (2003)	0,99	WHO-TEQ, Messdaten Dortmund
PCDD/F und PCB		
Hiester (2003)	0,44	WHO-TEQ, Messdaten Dortmund
PCDD/F + PCB Vorschlag für aus- zuwählenden Trans- ferfaktor	0,1-0,5	

6.2 Übergang vom Boden in andere Kompartimente

6.2.1 Boden – Pflanze

Für den Übertritt Boden – Pflanze leitete der Unterausschuss (LAI, 1994) auf Basis von Versuchsergebnissen mit verschiedenen Pflanzen auf unterschiedlich belasteten Böden Transferfaktoren von **≤0,01 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 ng BGA-TEQ/kg TS Boden für **Blattpflanzen** und von **0,1 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 ng BGA-TEQ/kg TS Boden für **Pflanzen mit unterirdisch wachsenden verzehrbaren Pflanzenteilen** ab.

Transferprozesse

Der Transfer Boden – Pflanze kann in drei Teilpfade unterteilt werden:

- Aufnahme über die Wurzel und nachfolgende Verlagerung mit den Transpirationsstrom in Stengel und Blätter (Translokation)
- Ausgasung aus dem Boden und Aufnahme in die Blätter
- Aufnahme aus anhaftenden Bodenpartikeln.

Diese Transferprozesse sind detaillierter in verschiedenen Modellierungen abgebildet worden (Matthies und Trapp, 1994; Trapp et al., 1994; 2001).

Aufnahme in die Wurzel

Die Aufnahme von PCDD/F und PCB aus dem Bodenwasser in die Wurzel verläuft passiv durch Massenfluss und Diffusion bis zu einem Verteilungsgleichgewicht, das durch den Lipid- und Wassergehalt der Wurzel, die Sorption im Boden und die Lipophilie des Kongeners

geprägt ist. Die Anreicherung erfolgt in der lipidreichen Wurzelrinde. Der Transferfaktor wird durch das Verhältnis der lipophilen Bindung an die Wurzel zur Sorption an die organische Bodenmasse bestimmt (Matthies und Trapp, 1994).

Verlagerung mit dem Transpirationswasser

Nach Ergebnissen von Modellierungen ist der Übergang von der Bodenlösung in den Transpirationsstrom wegen der Lipophilie der Stoffe sehr gering. Ein Transfer in oberirdische Pflanzenteile wird daher als praktisch gleich Null angesehen. Nach Modellierungen liegt die Ursache für den geringen Transfer insbesondere an der sehr geringen Konzentration, die im Boden gelöst vorliegt und damit bioverfügbar ist. Bei sehr hoch belasteten Böden kann jedoch ein messbarer Anteil in die Pflanze aufgenommen werden, außerdem sind bei einigen Pflanzenspezies deutliche Abweichungen festgestellt worden (Hülster, 1994; siehe unten).

Ausgasung aus dem Boden und Aufnahme in die Blätter

Im Boden vorhandene Schadstoffe können nach Ausgasen in die bodennahe Atmosphäre oder in den Wurzelbereich über den Gaspfad aufgenommen werden. Die Ausgasung hängt von Boden-, Pflanzen- und Stoffeigenschaften sowie den meteorologischen Verhältnissen ab.

In Modellierungen wurde gezeigt, dass sich die Verteilung Boden/Luft bei Hintergrundbelastung nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. In hochbelasteten Böden findet eine Ausgasung bis zur Hintergrundbelastung statt. Hochbelastete Böden fungieren als Sekundärquelle für atmosphärische Gehalte. Eine Entlastung der Nahrungskette wird durch die Ausgasung somit nicht erreicht. Außerdem wurde aus Modellierungen abgeleitet, dass ein Ausgasen von PCDD/F auch aus hochbelasteten Böden wegen der niedrigen Gehalte in der Bodenluft und der langsamen Nachlieferung aus tieferen Schichten nur sehr langsam stattfindet. So wird für die Abnahme der TCDD-Konzentration in der oberen Bodenschicht durch Ausgasen eine Halbwertszeit von 200 Jahren angegeben. Für höher chlorierte Kongenere ist aufgrund ihres niedrigeren Dampfdruckes ein noch langsames Ausgasen zu erwarten (UBA, 1993).

In der bodennahen Luftschicht wirken sich Turbulenzen im Vegetationsbestand über dem Boden auf die Schadstoffkonzentration aus. Trapp et al. (2001) leiteten anhand von Modellrechnungen ab, dass aufgrund von Verdünnungsprozessen dieser Pfad nur Pflanzenteile betrifft, die sich weniger als 5 cm über dem Boden befinden und somit insbesondere für niedrig wachsende Nahrungspflanzen (Pflücksalat, Spinat, Feldsalat) mit großer Blattfläche relevant ist. Es wurde gefolgert, dass die Ausgasung aus dem Boden für die sekundäre Aufnahme bodenbürtiger Schadstoffe zwar prinzipiell für viele Pflanzen und Stoffe relevant ist, aber nur dann Bedeutung erlangt, wenn eine geschlossene Pflanzendecke zur Anreicherung in Bodennähe vorliegt und die Luftbewegung minimal ist, damit ein Mikroklima entstehen kann. Unter Freilandbedingungen sind diese Voraussetzungen in der Regel nicht erfüllt.

Aufnahme aus anhaftenden Bodenpartikeln

Durch Aufwirbelung oder Verwehung können Bodenpartikel auf oberirdische Pflanzenteile gelangen. Der Verschmutzungsgrad der Pflanzen ist stark geprägt von Witterungsbedingungen, anthropogenen Aktivitäten (mechanisches Bodenaufwühlen bei der Landbewirtschaftung) und der morphologischen Beschaffenheit der Pflanze. Ausschlaggebend sind eine große Blattoberfläche (Blattgemüse), behaarte, rauhe oder krause Blattoberfläche (Lollo rosso),

Blattstellung (ausladend – Grünkohl), geringe Wuchshöhe bis zu einer Höhe von 20-40 cm (Kürbisgewächse). Hierbei kann auch die Staubdeposition relevant sein.

LfU (1995) berichtet zusammenfassend aus früheren Studien zum Transfer Boden-Pflanze über eine sehr große Spannweite bisher ermittelter Transferfaktoren von 0,0008 - 4,0 (keine Angabe zu Einheiten), die die Unsicherheit bei der Angabe von Transferfaktoren widerspiegelt.

PCDD/F

Transferfaktoren aus experimentellen Untersuchungen

Bereits in früheren Untersuchungen war festgestellt worden, dass der Übergang von PCDD/F in die Pflanze selbst auf höher belasteten Böden sehr gering war. Sowohl für Garten-, als auch für Wiesen- und Weideböden wurden Transferfaktoren von deutlich **<0,1 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 ng BGA-TEQ/kg TS Boden berichtet (Krause et al., 1993).

Hülster (1994) untersuchte den Transfer von PCDD/F aus unterschiedlich belasteten Böden in verschiedene Nahrungs- und Futterpflanzen. Nach den Ergebnissen der Versuche spielt ein Transfer Boden-Pflanze nur bei im Boden wachsenden Speicherorganen wie Karottenwurzeln und Kartoffelknollen eine Rolle. Der Transfer fand weitgehend nur bis in die Schale statt. Unter Berücksichtigung eines Schalenanteils von etwa 15% schätzte Hülster (1994) ab, dass mehr als 85% der Belastung ungeschälter Kartoffeln durch die Belastung der Kartoffelschalen hervorgerufen wird. Im Innern der Karotte stellte die Autorin eine geringe Zunahme der PCDD/F-Gehalte mit zunehmender Bodenkonzentration fest. Bezogen auf ungeschälte Möhrenwurzeln und Kartoffelknollen ergab sich ein Transferfaktor für den Übergang Boden-Pflanze von **<0,1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden. Für andere Pflanzenarten außer Möhrenwurzeln und Kartoffelknollen wurden zusammenfassend Transferfaktoren von **<0,01 ng I-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden berichtet. Auch bei sehr hohen Bodenkonzentrationen war die Konzentration in den oberirdischen Pflanzenteilen für eine große Zahl untersuchter Arten - Gras, Getreide und fast alle Gemüsearten - nahezu unabhängig von den Bodengehalten (Hülster, 1994; Prinz et al., 1990). Dies ist jedoch nicht grundsätzlich auf alle Pflanzen übertragbar. So wurden in Felduntersuchungen Kürbisgewächse als PCDD/F-Anreicherer erkannt. Bei Zucchini und Kürbis stellte Hülster (1994) eine um ein bis zwei Größenordnungen höhere PCDD/F-Belastung in oberirdischen Pflanzenteilen fest. Aufgrund der Versuchsanordnungen und Befunde folgerte die Autorin für Zucchini eine relevante Aufnahme auch über die Wurzeln mit anschließender Verlagerung in den Spross. Für **Zucchini** wurde mit einem Pflanzengehalt von 34 ng I-TEQ/kg TS bei einem Bodengehalt von 154 ng I-TEQ/kg TS ein Transferfaktor von **0,2 I-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden berechnet. Als Ursache für die hohe Anreicherung in oberirdischen Pflanzenteilen wird ein Carrier für PCDD/F im Phloem der Pflanzen diskutiert (Neumann et al., 1999).

Hülster und Marschner (1995) berichten Ergebnisse aus Freilandversuchen zur die Verlagerung von PCDD/F aus dem Boden in verschiedene Pflanzenarten. Durch Abdecken der Bodenoberfläche wurde eine Anheftung von Bodenpartikeln weitgehend ausgeschlossen. Für die Aufnahme über die Wurzel wird für die Karotte ein Transferfaktor von 0,01-0,02 ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden angegeben. Trapp et al. (2001) errechneten

unter Abzug der Nullwerte für weitere Pflanzenarten folgende Transferfaktoren aus den Daten dieser Studie:

Kartoffel, ungeschält	$4 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden
Kopfsalat	$0,88 - 5,4 \cdot 10^{-4}$ ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden
Heu	$6,9 \cdot 10^{-3}$ ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden

Die relativ hohen PCDD/F-Gehalte von Heu wurden im Zusammenhang mit der Verschmutzung des Erntegutes mit kontaminiertem Boden diskutiert.

Um zwischen dem Luft- und dem Bodenpfad differenzieren zu können, führten Krause et al. (1992) Versuche mit Weidelgras in einem Gewächshaus mit gefilterter Luft und unterschiedlichen Bodengehalten durch. Es wurde eine „gewisse“ Abhängigkeit der PCDD/F-Konzentrationen im Gras von der Bodenkonzentration festgestellt. Nach der Versuchsanordnung waren die gemessenen Pflanzengehalte auf Ausgasung aus dem Boden zurückzuführen. Es wurden Transferfaktoren **<0,01 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 ng BGA-TEQ/kg TS Boden ermittelt, so hatte der Transferfaktor bei dem höchsten untersuchten Bodengehalt von 600 ng BGA-TEQ/kg TS Boden einen Wert von 0,003 ng BGA-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng BGA-TEQ/kg TS Boden.

Transferfaktoren aus Modellierungen

Die Verlagerung von PCDD/F mit dem Transpirationsstrom wurde für die meisten Nahrungs- und Futtermittelpflanzen wie Gras, Getreide und Blattgemüse als zu gering eingeschätzt, um zu einer nennenswerten Verlagerung in die oberirdischen Pflanzenteile zu führen (UBA, 1993).

Modellierungen der Massenbilanz von PCDD/F im System Boden-Pflanze –Luft für die Karotte bestätigen den geringen Transport mit dem Transpirationswasser ($9,6 \cdot 10^{-7}$ ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden für 2,3,7,8-TCDD, 10^{-7} bis 10^{-3} ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden für andere Kongenere). Für die Aufnahme in die Feinwurzeln der Karotte wurde für 2,3,7,8-TCDD mit 1,6 ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden ein Transferfaktor berechnet, der eine Größenordnung über dem experimentell ermittelten Wert lag. Als Erklärung wurden diffusionsbedingte Verzögerungen beim Transport im Boden angenommen, die verhindern, dass das Verteilungsgleichgewicht in der gesamten Karotte erreicht wird. Die Aufnahme in die Karottenwurzel wird mit 1 - 2 ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden für 2,3,7,8-TCDD und 0,1 - 0,2 ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden für andere Kongenere angegeben (Matthies und Trapp, 1994).

Kongenerenmuster

Hülster (1994) beobachtete, dass die PCDD/F-Homologenprofile der verschiedenen untersuchten Pflanzenteile durch den Eintragungspfad bestimmt wurden. So zeigten die Rückstände in Sprossorganen ein Homologenprofil, das demjenigen von Luftkonzentrationen entsprach. Bei Möhren und Kartoffelschalen machte sich neben dem Verteilungsmuster entsprechend der Bodengehalte auch eine geringere Verfügbarkeit der höher chlorierten Kongenere bemerkbar.

In Gewächshausversuchen der Landesanstalt für Immissionsschutz (LIS) mit Pflanzen auf unterschiedlichen Böden wurden weitgehend identische Kongenerenmuster in den Blättern vorgefunden. Hieraus wurde auf eine Aufnahme über die Gasphase und nicht über den Spross geschlossen (UBA, 1993).

Einfluss des Chlorierungsgrades

Für PCDD/F wurde mit zunehmendem Chlorierungsgrad ein geringerer Transfer in unterirdische Pflanzenteile beobachtet (Hülster, 1994).

Einfluss des Bodens

Der Transfer Boden-Pflanze ist nicht nur speziesabhängig, sondern hängt auch von der Bodenart ab, wie die Untersuchungen von Hülster (1994) an Zucchini verdeutlichen. An verschiedenen Standorten ermittelte sie für einen leichten Boden mit wenig organischer Substanz (Rheinfeldern) einen zweifach höheren Transferfaktor im Vergleich zu einem Standort mit einem relativ hohen Anteil an organischer Substanz von 8% (Maulach).

PCB

Transferverhalten der PCB

Zum Verhalten von PCB im System Boden/Pflanze muss auf Untersuchungen an nicht-dioxinähnlichen PCB zurückgegriffen werden. Hinweise, dass sich dioxin-ähnliche und nicht-dioxin-ähnliche PCB prinzipiell unterschiedlich in der Umwelt verhalten, liegen nicht vor (siehe auch Abschnitt 6.5). Aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften ist von einem geringen Transfer von PCB mit dem Bodenwasser über die Wurzel auszugehen.

PCB können an organische Makromoleküle sorbiert und angereichert werden und damit zu relevanten Gehalten z. B. in Möhren oder Sojabohnen führen. Die höchsten Gehalte wurden jedoch in der Möhrenschaale nachgewiesen. Es wurde gefolgert, dass es sich hierbei nicht um eine echte Aufnahme in die Wurzel, sondern um Verteilungsvorgänge zwischen der Bodenlösung und der lipidreichen Möhrenschaale handelt (Machtolf et al., 2002).

Nach Blume (1990) findet nahezu keine Verlagerung von PCB mit dem Transpirationsstrom statt. In Gerste und Tomatenpflanzen wurde keine Translokation und nur ein geringer radialer Transport festgestellt. Es wird vermutet, dass PCB nicht im Phloem verlagert werden (Trapp et al., 2001).

Der überwiegende Eintrag von PCB in Pflanzen erfolgt wie bei den PCDD/F über Deposition, Aufnahme nach Ausgasung aus dem Boden und Anlagerung von Bodenpartikeln (Delschen et al., 1995; LfU, 1998). So berichten Jones et al. (1992) von rückläufigen Pflanzengehalten im Zeitraum 1965-1989 an einem Standort in Großbritannien bei ansteigenden Bodengehalten im gleichen Zeitraum.

Transferfaktoren aus Messungen

Zum Transferverhalten der nicht-dioxinähnlichen PCB liegen zahlreiche Studien vor, die in LfU (1998) zusammengestellt werden. Eine Auswahl von berichteten Transferfaktoren ist in Anhang 2 wiedergegeben.

Moza et al. (1976, 1979) stellten in Freilandversuchen mit radioaktiv markierten Kongeneren für PCB 4 eine Aufnahme von 1,3% der eingesetzten Menge in die Möhrenwurzel und von 0,6% in das Laub fest. Für PCB 31 betrug die Aufnahme in Möhrenwurzel 2,7%, in Laub 0,4%. Die Aufnahme von PCB 100 war mit insgesamt 1,4% geringer. Möhren zeigten für die niederchlorierten Verbindungen mit Transferfaktoren von **2 ng/kg TS Pflanze** pro 1 ng/kg TS Boden eine deutliche Anreicherung, während die Transferfaktoren bei Zuckerrüben für alle untersuchten Kongenere einen Wert deutlich **<1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden aufwiesen (Anhang 2).

Delschen et al. (1996) untersuchten in umfangreich angelegten Lysimeterversuchen den Transfer von PCB in verschiedene Nahrungspflanzen. Die Ergebnisse sind in Anhang 2 aufgeführt. Von den koplanaren PCB war nur ein Kongener, PCB 180, das jedoch in der aktuellen Liste der dioxinähnlichen PCB nach WHO (1998) nicht mehr aufgeführt ist (Anhang 1), vertreten. Versuche mit den Kongeneren PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 machten Unterschiede der Belastung zwischen Pflanzen und Pflanzenteilen deutlich. Für Schalen von Möhren und Kartoffeln wurde ein sehr hohes, für Möhren- und Kartoffellaub, Blattsalat und Spinat ein mittleres, für Grünkohl ein niedriges und für Weizen kein Anreicherungsvermögen aus belasteten Böden ermittelt. Die Gegenüberstellung von Boden- und Pflanzengehalten zeigte in keinem Fall eine deutliche Korrelation. Für Möhren und Kartoffeln wurde eine Abnahme der Pflanzengehalte mit steigendem Chlorierungsgrad der PCB festgestellt, bei Blattsalat ergab sich die umgekehrte Tendenz. Als mittlerer Transferfaktor für die Summe der sechs PCB wurde ein Transferfaktor von **0,22 ng/kg TS Pflanze** pro 1 ng/kg TS Boden abgeleitet. Für die Möhre wird ein Übergang in das Wurzelinnere auch nach autoradiographischen Aufnahmen mit radioaktiv markiertem PCB vermutet (Schnöder et al., 1995).

Krause (1996) führte Untersuchungen zu PCB-Gehalten von Nahrungspflanzen und Böden (Beprobungstiefe 0-30 cm) aus Haus- und Kleingärten in Recklinghausen durch, die sich in einem Umkreis bis zu 1300 m in verschiedenen Windrichtungen um eine genehmigungsbedürftige Anlage befanden. Als Referenzstandort wurde eine ländliche Region im Münsterland ausgewählt. Die Proben von Endivien, Grünkohl und Lauch wurden küchenfertig aufgearbeitet, so dass jeweils die verzehrbaren Anteile analysiert wurden. Der Garten mit den höchsten Bodengehalten wies auch die höchsten Gehalte in Grünkohl und Endivien auf. Jedoch konnte keine deutliche Abhängigkeit zwischen Boden- und Pflanzengehalten festgestellt werden. Die ermittelten Transferfaktoren (Anhang 2) sind deutlich größer als die von Delschen et al. (1996) berichteten, was auf die höhere Luftbelastung des Standortes zurückgeführt wird.

Schnöder et al. (1995) untersuchten die Aufnahme von ¹⁴C-markierten PCB 28 und PCB 52 in Möhren, Winterweizen, Kartoffeln, Grünkohl und Spinat nach dem Einmischen in den A-Horizont. Bei Möhren war Radioaktivität vor allem an der Oberfläche der Rüben und an den Fadenwurzeln lokalisiert. Bei Kartoffeln wiesen Schalen und Wurzeln deutlich höhere Radioaktivität auf als die geschälte Knolle. Die Ergebnisse sind in Anhang 2 aufgeführt.

Offenbacher und Poletschny (1992) führten Feld- und Gefäßversuche unter Einmischung von Klärschlamm zum Transferverhalten von PCB bei unterschiedlich belasteten Böden durch. Berichtete Transferfaktoren sind in Anhang 2 aufgeführt.

In mehreren Studien konnte keine Korrelation zwischen Boden- und Pflanzengehalten festgestellt werden. In anderen Studien nahmen die Transferfaktoren mit steigenden Bodenbelastungen ab (LfU, 1998). Die Transferfaktoren für ein Einzelkongener weichen zwischen verschiedenen Studien deutlich voneinander ab. Ein Vergleich der Transferfaktoren aus verschiedenen Studien erscheint nicht sinnvoll. Innerhalb einer Studie verdeutlicht der Vergleich der Transferfaktoren aber, dass einige Pflanzenspezies und Organe stärker belastet sind als andere. Zusammenfassend können folgende Aussagen getroffen werden:

- Möhren reichern bereits bei geringen Bodengehalten relativ hohe PCB-Mengen, vor allem in der Schale, an. Der Transport in das Wurzelinnere wird nicht einheitlich berichtet. Nach den Daten von Delschen et al. (1996) sind geschälte Möhren mittel bis stark kontaminiert. Offenbacher und Poletschny (1992) fanden dagegen nur einen geringen Transfer bei Möhren. Zusammenfassend werden für die geschälte Möhre Transferfaktoren von 0,006 - 0,18 angegeben.
- Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei Kartoffeln vor. Der größte Teil der Anreicherung findet sich in der Schale wieder. Hinsichtlich eines Transportes in das Knolleninnere gehen die Aussagen der vorliegenden Studien auseinander. Während Delschen et al. (1996) die geschälten Kartoffeln mit Transferfaktoren von 0,012 - 0,218 als stark bis mittelstark kontaminiert einstufen, konnten andere Autoren keinen Transport in das Innere der Knolle feststellen.
- Eine Aufnahme ist auch in andere Wurzel- und Knollengemüse berichtet, so in Rettich (Transferfaktoren 0,001 - 0,088), Radieschen, Rote Rüben und Rübsen (LfU, 1998).
- Für Grünkohl ergeben sich anhand der Befunde von Delschen et al. (1996) Transferfaktoren von 0,006 - 0,045. Die höheren Transferfaktoren von Krause (1996) sind auf die starke Kontamination von Grünkohl durch atmosphärische Deposition zurückzuführen.
- Spinat und Blattsalate sind nach den vorliegenden Daten mit Transferfaktoren von 0,105 - 0,219 (Spinat) und 0,134 - 0,292 (Blattsalate) als stark kontaminierte Kulturpflanzen einzustufen. Auch bei Gras, Klee und Luzerne ist mit einer hohen Kontamination zu rechnen (Transferfaktoren von 0,77 für Gras, 0,65 für Klee).
- Für Getreide zeigen die in LfU (1998) berichteten Daten, dass das Getreidekorn nur sehr wenig kontaminiert ist, während das Getreidestroh relevante Kontaminationen (Transferfaktoren von 0,002 - 0,043) aufweisen kann (Delschen et al., 1995).

Trapp et al. (2001) werteten die Rohdaten der Lysimeterversuche von Delschen et al. (1996) statistisch aus und schätzten über eine Modellierung die Anteile der Teilpfade Translokation, Ausgasung und Aufnahme aus anhaftenden Bodenpartikeln ab. Die Bedeutung der einzelnen Transferpfade hängt sowohl von den Stoffeigenschaften, als auch von den Spezifika der Pflanzen ab. Nach den Autoren können wegen den vielfältigen Einflüssen und der Abhängigkeit der einzelnen Transferpfade von den Stoffeigenschaften und den Spezifika der Pflanzen keine allgemeingültigen Transferfaktoren, jedoch Tendenzen angegeben werden:

- Aufnahme mit dem Bodenwasser: Nach den Auswertungen scheint eine Aufnahme mit dem Bodenwasser in die Wurzel und eine Verlagerung für PCB 28 und PCB 52 von Bedeutung zu sein. Für alle anderen Kongenere ist die systemische Aufnahme untergeordnet.
- Aufnahme über Anhaftung von Bodenpartikeln: Die Adsorption von Bodenpartikeln stellt für viele Pflanzen vermutlich den wichtigsten Transferpfad für die Aufnahme aus dem Boden dar. Betroffen sind nach den Modellierungen hauptsächlich Pflanzenteile unter 20 cm. Vor allem für Salat wird eine Bedeutung dieses Transferpfades diskutiert. Hier nahmen die Transferfaktoren mit zunehmender Schwerflüchtigkeit der PCB zu.
- Aufnahme nach Ausgasung: Dieser Weg scheint für viele Stoffe bedeutend zu sein, betrifft aber in erster Linie Pflanzenteile in einer Entfernung von <5 cm vom Boden. Nach den Modellierungen ist bei Spinat Ausgasung ein relevanter Pfad, es wurde eine Zunahme des Transfers mit zunehmender Flüchtigkeit festgestellt. Die Modellierungen für Stroh lassen keine eindeutigen Aussagen zu, für einige PCB ist ein Transport durch Ausgasung zu vermuten.

Kongenerenmuster

Die Aussagen zum Einfluss des Kongenerenmusters und Chlorierungsgrades der PCB in der Literatur sind uneinheitlich. Zahlreiche Studien berichten für niedrigchlorierte PCB einen höheren Transfer in Pflanzen als für höherchlorierte Verbindungen. So berichten Moza et al. (1976; 1979) Transferfaktoren in Möhren für PCB 4 und 31 zwischen 2 und 2,8, dagegen für PCB 100 von 0,9. Dies wird auf die größere Verflüchtigung aus dem Boden (höherer Dampfdruck) sowie die größere Mobilität (größere Wasserlöslichkeit) der weniger chlorierten Kongenere zurückgeführt (LFU, 1998).

Delschen et al. (1995) konnte diesen Sachverhalt nur für Möhren und Kartoffeln bestätigen. Spinat, Grünkohl und Weizen zeigten keine Anreicherung von niederchlorierten PCB, für Blattsalat zeichnete sich die umgekehrte Tendenz ab.

Einfluss des Chlorierungsgrades

Überträgt man die experimentell mit nicht-dioxinähnlichen PCB ermittelten Daten auf die dioxinähnlichen PCB, so ist bei diesen wie bei den PCDD/F für die höher chlorierten Kongenere ein geringerer Übergang in unterirdische Pflanzenteile zu vermuten. Für die oberirdischen Pflanzenteile sind die Aussagen uneinheitlich.

Einfluss des Bodens

Nach Delschen et al. (1995) nimmt die Aufnahme von PCB in die Pflanzen mit steigendem Bodengehalt an organischer Substanz zu.

Fazit

Die Aufnahme von PCDD/F über die Wurzeln spielt nur eine untergeordnete Rolle und ist auch bei im Boden wachsenden Speicherorganen weitgehend auf die äußeren Schalen beschränkt. Unterschiedliche Transferfaktoren können sich aus der Art der Reinigung des Erntegutes ergeben. Daneben üben auch die Bodeneigenschaften einen wichtigen Einfluss aus.

Der Anteil an PCDD/F, der mit dem Transpirationsstrom transportiert wird, ist nicht nennenswert, so dass bei der Mehrzahl der Pflanzen ein Transfer Boden/oberirdische Pflanzenteile vernachlässigt werden kann. Auch neuere Untersuchungen bestätigen die im Jahr 1994 im LAI-Bericht (LAI, 1994) für PCDD/F dargelegte Schlussfolgerung, dass die in oberirdischen Pflanzenteilen gemessenen Gehalte nicht mit einer Aufnahme über die Wurzel zu erklären sind, und selbst bei hohen Bodenkontaminationen der Hintergrundbelastung der Luft eine wesentlich größere Bedeutung für die Aufnahme zukommt (Tabelle 6-4). Wie das Beispiel Zucchini verdeutlicht, sind jedoch Ausnahmen unter den Nutzpflanzen mit größerer systemischer Aufnahme und Verlagerung in den Spross nicht auszuschließen. Aus diesem Grund scheint ein **Transferfaktor von 0,2 ng I-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden für den Transfer von PCDD/F angemessen.

Verglichen mit den PCDD/F ergeben sich bei den PCB nach den Befunden für nicht-dioxinähnliche PCB teilweise relevante Aufnahmen in die Pflanze mit einem mittleren Transferfaktor von 0,2 ng/kg TS Pflanze pro 1 ng/kg TS Boden. Die ermittelten Transferfaktoren zeigen eine größere Schwankungsbreite und deuten auf einen deutlichen Einfluss der Pflanzenspezies hin. Unter Berücksichtigung eines möglicherweise höheren Transfers der dioxinähnlichen PCB und um mögliche weitere, bisher nicht untersuchte Pflanzenarten mit hoher Anreicherung von PCDD/F in oberirdischen Pflanzenteilen wie die Zucchini einzubeziehen, erscheint eine **Erhöhung des früher abgeleiteten Transferfaktors** und die Angabe einer Spanne von **0,1 - 0,2 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze** pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Boden empfehlenswert.

Tabelle 6-4: Transferfaktoren für den Übergang Boden – Pflanze (in ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden, wenn nicht anders angegeben)

	Transferfaktoren	Bemerkungen
PCDD/F		
LAI (1994)	0,01 (Blattpflanze) 0,1 (unterirdische Bodenteile)	BGA-TEQ
Krause et al. (1993)	<0,1	Messungen auf hoch belasteten Böden
Hülster (1994)	<0,01	Messungen, verschiedene Arten außer ungeschälte Karotte und Kartoffel
	<0,1	Messungen, ungeschälte Karotte und Kartoffel
	0,2	Messungen, Zucchini, Verlagerung mit dem Transpirationsstrom
Hülster und Marschner (1995)	0,01 - 0,02	Messungen Karotte, Aufnahme über die Wurzel
Krause et al. (1992)	<0,01	Weidelgras, Ausgasung aus dem Boden
Matthies und Trapp (1994)	1,6 (1,0 - 2,0) 2,3,7,8-TCDD 1,6 (maximal 2,0) andere Kongenere	Modellierung, Transfer Boden – Feinwurzel
	$9,6 \times 10^{-7}$ 2,3,7,8-TCDD 10^{-7} bis 10^{-3} andere Kongenere	Modellierung, Verlagerung von mit dem Transpirationsstrom
	1 - 2 2,3,7,8-TCDD 0,1 - 0,2 andere Kongenere	Modellierung, Transfer Boden – Wurzelgemüse (Karotte)
PCB		
Delschen et al. (1995)	0,22	Lysimeterversuche, Mittelwert für die Summe von 6 nicht-dioxinähnlichen PCB ohne Berücksichtigung von TEF
PCDD/F + PCB Vorschlag für auszuwählenden Transferfaktor	0,1 - 0,2	

6.2.2 Boden: Bioverfügbarkeit für Tier und Mensch

Mit der Bioverfügbarkeit der PCDD/F und dioxinähnlichen PCB aus dem Boden soll der Frage nachgegangen werden, ob mit der Aufnahme von kontaminiertem Boden eine gesundheitliche Schädigung des Menschen stattfinden kann. Die Resorption der PCDD/F und PCB im Verdauungstrakt geschieht durch Diffusion. Sie ist substanzabhängig und wird zum einen von den Stoffeigenschaften, zum anderen von der Bioverfügbarkeit der Stoffe bestimmt. Der Aufnahme in den Blutkreislauf geht die Freisetzung der Schadstoffe aus der Matrix, mit welcher sie aufgenommen wurden, voraus. Die Bioverfügbarkeit der PCDD/F wurde

aus verschiedenen Trägermaterialien untersucht. Zur Bioverfügbarkeit der dioxinähnlichen PCB liegen keine Daten vor.

Einfluss der Stoffeigenschaften

Die resorbierte Menge eines Stoffes im Magen-Darm-Trakt wird entscheidend durch seine Lipophilie bestimmt. Nach McLachlan (1992) liegt die Resorption bei Kühen für Substanzen mit einem Octanol-Wasser-Koeffizienten $\lg K_{OW} < 6,5$ annähernd konstant bei ca. 80% bezogen auf die mit dem Futter aufgenommene Menge. Bei Werten $> 6,5$ nimmt die Resorption ab, für sehr hydrophobe Kongenere wird eine Hemmung der Diffusion durch die mit einem wässrigen Film belegten Zellen des Verdauungstraktes vermutet. Bei einem $\lg K_{OW} > 8$ beträgt sie weniger als 20%. Beispielhaft sind K_{OW} -Werte von Ballschmiter und Bacher (1996) angeführt: 6,6 und 8,65 - 8,96 (1,2,7,8-TCDD); 7,4 und 9,44 - 10,02 (1,2,3,4,7-PnCDD); 8,2 und 8,6 (OCDD). Da in der Literatur abweichende K_{OW} -Werte berichtet werden, bestehen hinsichtlich der Einschätzung der Resorbierbarkeit auf dieser Basis Unsicherheiten.

Einfluss der Matrix

Verfütterung von 2,3,7,8-TCDD an Ratten ergab bei Verwendung von Boden als Matrix eine um die Hälfte reduzierte Bioverfügbarkeit im Vergleich zu Maisöl als Trägermaterial. In Flugasche wurde demgegenüber keine Resorption beobachtet. Mit der Lagerzeit des Bodens nahm die Bioverfügbarkeit ab (Poiger und Schlatter, 1980).

Nach Verabreichung von Futter, das mit unterschiedlich stark PCDD/F-kontaminiertem Boden versetzt war, ermittelten Stephens et al. (1992) einen **resorbierten Anteil von etwa 60%** für die niederchlorierten Kongenere mit einer deutliche Abnahme mit zunehmendem Chlorierungsgrad. Auf I-TEQ bezogen wird ein Anteil von 80% berichtet.

Fries et al. (1989) stellten nach oraler Gabe von PCB 18, PCB 52 und PCB 101 in verschiedenen Matrices an Ratten eine maximale Resorption von 85-95% der applizierten Menge fest, wenn Maisöllösung als Träger eingesetzt wurde. Boden als Matrix führte demgegenüber zu einer um 10-20% verminderten Resorption.

Zur Abschätzung der Resorption von PCDD/F aus Bodenpartikeln nach oraler Aufnahme ermittelten Rotard et al. (1995) in einem wässrigen System von Verdauungssäften den resorptionsverfügbaren PCDD/F-Anteil aus Kieselrot, einem Laugungsrückstand aus der ehemaligen Kupfergewinnung in Marsberg, der bis zur Entdeckung seiner hohen PCDD/F-Gehalte (10.000-100.000 ng I-TEQ/kg Trockenmasse) im Jahr 1991 als Baustoff für Sport- und Spielplätze im ganzen Bundesgebiet verwendet wurde. Kieselrotproben wurden mit Modellgemischen von Speichel, Magen-, Zwölffingerdarm- und Gallensaft extrahiert und analysiert. Nach den Ergebnissen wurde ein **PCDD/F-Anteil von 2% aus Kieselrot** in die wässrige Phase mobilisiert und stand damit für eine Resorption zur Verfügung. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass die Befunde mit Kieselrot als Matrix vermutlich nicht unmittelbar auf PCDD/F im Boden übertragbar sind, da die Bindung der Schadstoffe in der Schlacke wegen ihrer thermischen Entstehung möglicherweise fester und die Bioverfügbarkeit geringer ist.

Für eine Abschätzung der Belastung des Menschen mit kontaminiertem Bodenmaterial wurde die Bioverfügbarkeit von PCDD/F-Kontaminationen im Boden im Tiermodell am Göttinger Minischwein untersucht, welches im Hinblick auf Physiologie und Anatomie große Ähnlichkeit zum Menschen, insbesondere zum Kleinkind, aufweist. Tiere erhielten über einen Zeitraum von 28 Tagen 0,5 g Trockengewicht Boden/kg Körpergewicht verabreicht, der mit 5,3 µg I-

TEQ/kg Trockengewicht kontaminiert war (oberste Bodenschicht einer landwirtschaftlich genutzten Fläche, auf die Schlick aus dem Hamburger Hafen aufgebracht worden war). Leber und Fettgewebe, die am meisten belasteten Gewebe, zeigten eine kongeneren- und gewebespezifische Verteilung mit einer maximalen Anreicherung von OCDD in der Leber (11,9 %) und von 1,2,3,4,7,8-HexaCDD im Fettgewebe (6,9 %). Bei den PCDF war 1,2,3,4,7,8-HexaCDF das dominierende Kongener. Die Gehalte der meisten Kongenere waren in der Leber höher als im Fettgewebe. Der Mittelwert der Bioverfügbarkeit aus dem Boden betrug 9,1 % (0,6 - 21,9 %). Berechnet als I-TEQ entspricht dies einem **bioverfügbaren Anteil von 13,8 %** (Erlenkämper, 2002).

Ein direkter Vergleich der verschiedenen Studien ist wegen der unterschiedlichen Bezugspunkte (absolute versus relative Resorption) und Methodik nicht möglich. Nach der Datenlage kann als konservative Annahme davon ausgegangen werden, dass die Bioverfügbarkeit in normalen Böden ohne Emittenteneinfluss gegenüber dem Futter nicht vermindert ist und damit der Resorption aus dem Futter gleichzusetzen ist.

Aufnahme von Boden durch Tiere

Der Boden kann direkt oder indirekt über Staubablagerungen auf Pflanzen von weidenden Tieren oder von Schweinen und Wildschweinen aufgenommen werden und so zur Kontamination der Nahrungskette (Fleisch und Milch) beitragen. Nach Fries et al. (1982) kann die tägliche Bodenaufnahme mit dem Futter bei Kühen zwischen 0,14 und 2,4% betragen. In verschiedenen Untersuchungen wurde für die Aufnahme von Bodenpartikeln durch Weidetiere ein Anteil von 1-2% der Trockenfutter-Aufnahme während der Weideperiode geschätzt (Fiedler et al., 1995). Bei einer täglichen Aufnahme von 15 kg Trockenfutter und einem Bodenanteil von 2% entspricht dies 300 g Boden. Bei einer Gras-Belastung von 0,7 ng BGA-TEQ/kg TS und dem Bodenrichtwert von 5 ng BGA-TEQ/kg TS wurde eine tägliche Aufnahme einer weidenden Kuh von

10,5 ng BGA-TEQ	mit dem Gras
1,1 ng BGA-TEQ	mit dem Boden

geschätzt. Danach hat die Bodenaufnahme einen Anteil von 10% an der Gesamtbelastung der Kuh. Auf Basis der Spitzenwerte aus dem Chloraromaten-Messprogramm in Nordrhein-Westfalen von 25 ng BGA-TEQ/kg TS für Weidelandböden und von 0,35 - 1,37 ng BGA-TEQ/kg TS für Gras (MURL, 1991) ergibt sich ein Bodenbeitrag von 27-59% zur täglichen PCDD/F-Aufnahme. Da in der Untersuchung jedoch kein Zusammenhang zwischen Boden- und Milchkonzentration festgestellt werden konnte und die Schadstoffgehalte in der Milch mit Beginn der Weideperiode absanken, wurde vermutet, dass die Bodenaufnahme während des Weideganges von untergeordneter Bedeutung ist (Fiedler et al., 1995).

Für die Aufnahme von Bodenpartikeln mit dem Stallfutter wird für Grassilage mit 400 g Boden pro Tag ein höherer Wert als beim Weidegang angegeben. Die Aufnahme von Boden über Rüben und Rübenblattsilage wird auf 280 g Boden pro Tag geschätzt. Niedrigere Werte wurden wegen des geringeren Verschmutzungsgrades für Heu, Mais und Kraftfutter berichtet (Fiedler et al., 1995; McLachlan, 1992).

Nach Fiedler et al. (1995) ist der Boden als Belastungspfad im Vergleich mit dem atmosphärischen Eintragungsweg in Abwesenheit von Punktquellen von untergeordneter Bedeutung. Un-

ter ungünstigen Umständen – hochkontaminierter Boden, intensive Weidewirtschaft, hoher Anteil an Wurzelfrüchten und bodenhaltigen Futtermitteln in Abhängigkeit von den Erntemethoden der Futterpflanzen – kann die direkte Bodenaufnahme der Kühe jedoch eine größerer Bedeutung für den Schadstoffeintrag in die Kuh erlangen.

Slob et al. (1995) geben für den Übertritt von PCDD/F in die Kuhmilch durch Aufnahme von anhaftendem Boden anhand von Modellierungen einen Wert von 0,8 ng I-TEQ/kg Milchfett bei einer täglichen Aufnahme von 16 kg Trockenfutter (Heu) an.

6.3 Übergang von der Pflanze in andere Kompartimente

6.3.1 Pflanze – (Tier) – Kuhmilch

Die Gehalte der Schadstoffe in der Kuhmilch werden bestimmt durch die Futteraufnahme und die Bodenaufnahme beim Weidegang sowie die Resorption aus dem Futter und dem aufgenommenen Boden.

Begriffe

In der Literatur wird für den Transfer Futterpflanze-Kuhmilch häufig der Begriff Carry-over verwendet, der generell alle Vorgänge umfasst, die den Übergang von Inhaltsstoffen aus aufgenommenen in ausgeschiedene Substrate beinhalten. Zur quantitativen Beschreibung dient die Carry-over-Rate, die angibt, welcher Teil der mit dem Futter aufgenommenen Schadstoffe pro Zeiteinheit mit der Milch ausgeschieden wird:

$$\text{Carry-over-Rate} = \frac{\text{Konzentration}_{\text{Milch}} (\text{ng/kg Milchfett}) \cdot \text{abgegebene Milchmenge} (\text{kg/d})}{\text{Konzentration}_{\text{Futter}} (\text{ng/kg TS}) \cdot \text{aufgenommene Futtermenge} (\text{kg/d})}$$

Anhand experimentell ermittelter Carry-over-Raten kann die Konzentration in der Milch unter Berücksichtigung der aufgenommenen Futtermenge und der abgegebenen Milchmenge berechnet werden. Zu berücksichtigen ist, dass die Carry-over-Raten von einem Fließgleichgewicht des Organismus im Hinblick auf Kontaminationen ausgehen und die ermittelten Werte nur unter dieser Voraussetzung Gültigkeit haben. Die Carry-over-Rate wird meist in % angegeben.

Aus in der Literatur berichteten Carry-over-Raten kann der Transferfaktor abgeschätzt werden, indem die tägliche Futteraufnahme mit 17 kg TS, die tägliche abgegebene Milchmenge mit 22 kg und der Milchfettgehalt mit 4,3% nach Blüthgen et al. (1996) veranschlagt wird, sofern diese Daten nicht aus der Studie selbst vorliegen. Unter Verwendung der genannten Werte ergibt sich der Transferfaktor nach dem bei Blüthgen et al. (1996) dargestellten Zusammenhang:

$$\frac{\text{Konzentration}_{\text{Milch}}}{\text{Konzentration}_{\text{Futter}}} = \frac{\text{Carry-over-Rate} \cdot \text{aufgenommene Futtermenge}}{\text{abgegebene Milchmenge}}$$

$$= \frac{\text{Carry-over-Rate (\%)} \cdot 17(\text{kg}) \text{ Futter}}{100 \cdot 22 (\text{kg}) \text{ Milch} \cdot 0,043 (\text{kg Milchfett/kg Milch})}$$

PCDD/F

Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen

McLachlan et al. (1990) untersuchten den Transfer von PCDD/F nach Grasfütterung in die Kuhmilch und ermittelten je nach Kongener Carry-over-Raten zwischen 0,01 und 0,35. Bei Berechnung der Transferfaktoren aus den angegebenen Carry-over-Raten resultieren unter der Annahme der von Blüthgen et al. (1996) genannten Werte für die tägliche Futtermenge von 17 kg TS, die tägliche abgegebene Milchmenge von 22 kg und dem Milchfettgehalt von 4,3% je nach Kongener Transferfaktoren von 0,18 bis 6,29 ng I-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze, auf I-TEQ bezogen ein **Transferfaktor von 3,59 ng I-TEQ/kg Milchfett** pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze (Tabelle 6-5).

Aus einer Bilanzierung von McLachlan für PCDD/F und nicht-dioxinähnlichen PCB für eine laktierende Kuh geht hervor, dass die 2,3,7,8-substituierten PCDD und die 2,3,4,7,8-substituierten PCDF in der Kuh persistent sind, während die anderen Kongenere einem Abbau unterliegen. Nach den Ergebnissen werden 63% der im Futter enthaltenen TEQ von der Kuh nicht resorbiert und 20% der resorbierten TEQ gelangen in die Milch. 80% der TEQ in der Milch entfallen auf 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PnCDD und 2,3,4,7,8-PnCDF (McLachlan, 1992).

Vergleichende Untersuchungen von Boden-, Gras- und Milchgehalten in der Umgebung der ehemaligen Kupferhütte Marsberg ergaben keinen linearen Zusammenhang zwischen Boden- und Milchgehalten. Selbst bei einer hohen Bodenbelastung von 28,7 ng BGA-TEQ/Kg TS Boden lag die Milchbelastung von Kühen mit 0,86 pg BGA-TEQ/kg Milchfett im Bereich der ubiquitären Hintergrundbelastung (Krause et al. (1993) (Tabelle 6-5).

Fürst et al. (1993) zeigte, dass der Luftpfad für den Transfer von der Futterpflanze in die Kuhmilch größere Bedeutung besitzt als der Pfad über den Boden. Die Autoren berichten bei Grasgehalten von 0,4 ng I-TEQ/kg TS noch Milchgehalte von 1,1 - 1,5 ng I-TEQ/kg Milchfett. Daraus resultiert ein **Transferfaktor von 2,75 - 3,75 ng I-TEQ/kg Milchfett** pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze.

Inzwischen liegen mehrere neuere Studien zum Transfer der PCDD/F aus dem Futter in die Kuhmilch vor. Schuler et al. (1997) führten in der Schweiz über einen Zeitraum von zwei Jahren nach Grasverfütterung Depositions-, Gras- und Untersuchungen zum Transfer von 12 Kongeneren in die Kuhmilch durch. In Grasproben wurde etwa 35% der atmosphärischen Deposition wiedergefunden, wobei große Schwankungen der deponierten Mengen und der Grasgehalte festgestellt wurden. Die Milchgehalte waren demgegenüber relativ konstant. Anhand der in der Studie berichteten Daten zu Gras- und Kuhmilchgehalten ergibt sich auf TEQ-Basis für Gras ein Gehalt von 0,53 ng WHO-TEQ/ng TS Gras (Juni 1995) und für Kuhmilch ein Gehalt von 2,49 ng WHO-TEQ/kg Milchfett. Aus diesen Daten resultiert ein **Transferfaktor von 4,69 ng WHO-TEQ/kg Milchfett** pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze.

Slob et al. (1995) bestimmten in der Nachbarschaft einer Müllverbrennungsanlage in den Niederlanden anhand von Gras- und Kuhmilchmessungen über zwei Monate den Transfer von 17 PFDD/F-Kongeneren aus Gras in die Milch. Auf I-TEQ bezogen, wurde ein Carry-over von 7,5% ermittelt. In der Studie werden für zwei Messkampagnen (August bis September sowie September bis Oktober) Milchgehalte von 9,77 und 9,64 ng I-TEQ/kg Milchfett am Standort A und 9,63 und 11,80 ng I-TEQ/kg Milchfett am Standort B berichtet. Die Grasgehalte lagen bei 8,5 und 6,7 ng I-TEQ/kg TS Pflanze am Standort A und 10,2 und 9,2 ng I-TEQ/kg TS Pflanze am Standort B. In der Messkampagne September bis Oktober wurden niedrigere Grasgehalte nachgewiesen, Gehalte in der Milch waren jedoch auf gleichem oder sogar höherem Niveau, was möglicherweise auf die Kumulation über den vorausgegangenen Zeitraum zurückzuführen ist. Aus den Daten ergeben sich **Transferfaktoren für den Übergang Gras-Kuhmilch** von 1,11 und 1,44 für den Standort A sowie 0,94 und 1,28 ng I-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze für den Standort B, mit einem **Mittelwert von 1,20 ng I-TEQ/kg Milchfett** pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze (Tabelle 6-5).

Malisch (2000) untersuchte den Transfer nach Verfütterung von kontaminierten Zitrustrestern. Es wurde eine deutlich höhere Bioverfügbarkeit der PCDD/F aus Zitrustrestern als aus Boden festgestellt. Carry-over-Raten, sowohl für einzelne Kongenere als auch auf Toxizitätsäquivalente bezogen, sind in Tabelle 6-5 wiedergegeben. Aus den Angaben der Autoren zu Carry-over-Raten wurde unter Annahme einer täglichen Futteraufnahme von 17 kg TS, einer täglich abgegebenen Milchmenge von 22 kg und einem Milchfettgehalt von 4,3% (nach Blüthgen et al., 1996, siehe oben) ein **Transferfaktor** von 7,19 ng I-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze, bezogen auf WHO-TEQ von **7,91 ng WHO-TEQ/kg Milchfett** pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze errechnet (Tabelle 6-5).

Blüthgen et al. (1996) untersuchten in tierexperimentellen Arbeiten mit oraler Supplementierung über 104 Tage den Übergang von PCDD/F in das Milchfett. Je nach Kongener wurden Carry-over-Raten zwischen <1 und >35% ermittelt. Für diejenigen Kongenere, die das Milchfett wesentlich kontaminieren, wurde - bezogen auf I-TEQ - eine mittlere Rate von 19,2%, entsprechend einem Transferfaktor von 3,45 ng I-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze, über **alle Kongenere** ein Mittelwert von 11,6%, entsprechend einem **Transferfaktor von 2,08 ng I-TEQ/kg Milchfett** pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze, angegeben. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit den Massenbilanzierungen von McLachlan (1992).

Die Staatliche Lehr- und Forschungsanstalt für Viehhaltung und Grünlandwirtschaft Aulendorf (LVVG, 1991) führte zum Belastungsfall Crailsheim-Maulach eine Untersuchung zum Pfad Pflanze-Milchkuh-Milch durch. In der Milch wurden durchschnittlich 11,7 % der mit dem Futter aufgenommenen TE (bzw. 25,3 % I-TEQ) wiedergefunden. Trotz der geringen Belastung des Heus stiegen die Dioxingehalte in der Milch im Verlauf der Messungen von 0,8 ng TE/kg Milchfett auf bis zu 4 ng TE/kg Milchfett an. Für den **Transfer Futter-Kuhmilch** wurde ein durchschnittlicher Wert von **3,7 ng I-TEQ/kg Milchfett** pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze mit einem Schwankungsbereich von 1,1 bis 10,9 ermittelt.

Ergebnisse aus Modellierungen

Eine von Welsch-Pausch (1998) durchgeführte Bilanzierung der Stoffflüsse von PCDD/F in einem Agrarökosystem ergab die höchsten Carry-over-Raten mit 30% für 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8,- PnCDD und 2,3,4,7,8-PnCDF, das Ergebnis zeigte gute Übereinstimmung mit Werten aus einer anderen Bilanzierung (McLachlan und Richter, 1998). Hinsichtlich der Car-

ry-over-Raten ergeben sich Werte in der gleichen Größenordnung wie in Tabelle 6-5. Mit steigendem Chlorierungsgrad wurde eine Abnahme des Transfers in die Milch beobachtet. Als mögliche Erklärung wird die abnehmende Absorption im Verdauungstrakt der Kuh mit zunehmender Hydrophobie der Kongenere diskutiert.

Für den Verbleib von 2,3,7,8-TCDD in einem agrarischen Betrieb stellten Welsch-Pausch und McLachlan (1998) folgende Bilanzierung auf: 60% der atmosphärischen Gesamtjahresdeposition (0,96 mg/Jahr) verteilen sich auf Gras, jeweils 20% auf Mais und Getreide. Bezogen auf die Jahresdeposition wird ein Anteil von insgesamt ca. 10%, dabei über Gras von 8,4%, über Mais von 2,1% und über Getreide von 0% in der Kuh resorbiert. Über Ausscheidung in die Gülle und Aufbringung auf agrarische Nutzflächen wird ein Anteil von 8,7% von der Kuh weg dem Boden zugeführt. Schätzungsweise 1,7% gehen durch Metabolisierung in der Kuh verloren, so dass ein Restanteil von 3,6% (34,56 µg) der Jahresdeposition in die Milch transferiert wird.

Für die Summe aller TCDD außer 2,3,7,8-TCDD wurde mit 18% der Jahresdeposition (43 mg) ein größerer Anteil über Grasfütterung in die Kuh transferiert. Der Austrag über die Gülle wurde mit 3,8% bilanziert. Da hier ein größerer Verlust von 17% durch Metabolismus veranschlagt wird, resultiert für den Transfer in die Milch nur ein kleiner Anteil von 0,1%. Für den Eintrag des höherchlorierten 1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD wird ein Gesamteintrag von ca. 10% der Jahresdeposition abgeschätzt. Nahezu das gesamte 1,2,3,4,6,7,8,-Cl₇DD wird von der Kuh wieder ausgeschieden und gelangt über Gülle auf den agrarischen Boden. Für den Transfer in die Kuhmilch verbleibt ein Anteil von 0,3% der Jahresdeposition (63 mg/Jahr). Insgesamt ergeben die Daten einen geringen Anteil der atmosphärischen Deposition, der sich in der Kuhmilch wieder findet (Tabelle 6-5).

Für OCDD wurde in der Studie von Welsch-Pausch (1998) ein höherer Fluss aus dem Betrieb heraus als in den Betrieb hinein bilanziert. Da eine biogene Bildung von PCDD/F bei der Gärfutterbereitung und bei der Rotte von Stallmist in der Studie nicht nachweisbar war, wird für OCDD eine Bildung im Verdauungstrakt der Kühe diskutiert.

Tabelle 6-5: Carry-over-Raten für den Übergang von PCDD/F von Gras in die Kuhmilch (außer Malisch, 2000, hier Verabreichung von Zitrustrestern mit dem Futter)

	McLachlan et al. (1990)*	Slob et al. (1995)*	Schuler et al. (1997)*	Malisch (2000)*	Welsch-Pausch und McLachlan (1998)**	McLachlan und Richter (1998)**
2,3,7,8-TCDD	0,35	0,15	0,3	0,58	0,34	0,38
1,2,3,7,8-PnCDD	0,33	0,11	0,2	0,49	0,31	0,39
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,17	0,057	0,08		0,127	0,33
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,14	0,062			0,21	0,33
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,18	0,03			0,11	0,16
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,03	0,0062	0,02		0,028	0,034
OCDD	0,04	0,0012	0,008		0,0121	0,0068
2,3,7,8-TCDF	0,07	0,0087	0,02	0,028	0,0083	
1,2,3,7,8-PnCDF	0,06	0,0040	0,04	0,038	0,0107	
2,3,4,7,8-PnCDF	0,25	0,12	0,5	0,58	0,26	0,4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,19	0,043	0,07	0,33	0,094	0,24
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,16	0,036		0,30	0,098	0,187
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,14	0,042		0,19	0,089	0,189
1,2,3,7,8,9-HxCDF						
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,03	0,0039	0,01	0,031	0,0146	0,034
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,08	0,0037		0,042	0,023	
OCDF	0,01	0,0	0,01	0,004	0,0053	
I-TEQ	0,2	0,075		0,40		
WHO-TEQ				0,44		
Transferfaktor nach eigener Berechnung	3,59*** (I-TEQ)	1,20 (I-TEQ)	4,69 (WHO-TEQ)	7,19*** (I-TEQ) 7,91*** (WHO-TEQ)		

* experimentell ermittelt

**Modellierungen

*** Berechnung unter Verwendung der von Blüthgen et al. (1996) genannten Werte für tägliche Futtermittelaufnahme von 17 kg TS, die tägliche abgegebene Milchmenge von 22 kg und der Milchfettgehalt mit 4,3% nach dem im Text dargestellten Zusammenhang zwischen Carry-over-Rate und Transferfaktor

Ungeachtet der unterschiedlichen absoluten Werte für die Carry-over-Raten lassen sich aus der Zusammenstellung der Ergebnisse aus den verschiedenen Studien in Tabelle 6-5 einige Gemeinsamkeiten erkennen:

- die in unterschiedlichen Studien ermittelten Carry-over-Raten stimmen in der Größenordnung gut überein,
- die relativen Werte für den Transfer der Kongenere sind teilweise vergleichbar, Carry-over-Raten für TCDD und OCDF unterscheiden sich etwa um Faktor 35 bei den Studien von McLachlan et al. (1990) und Schuler et al. (1997) und etwa um Faktor 150 bei den Studien von Slob et al. (1995) und Malisch (2000),
- der Transfer ist stark kongenereabhängig, mit maximalen Raten für 2,3,7,8-TCDD, und 1,2,3,7,8-PnCDD und minimalen Raten für 2,3,7,8-TCDF, OCDD und OCDF,

- die Kongenere lassen sich nach ihrem Transferverhalten grob in drei Gruppen unterteilen: Die erste Gruppe mit den Kongeneren 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PnCDD und 2,3,4,7,8-PnCDF zeigt einen hohen Transfer in die Milch mit einem Carry-over von 30-40%. Kongenere der zweiten Gruppe, die 2,3,7,8-substituierten HxCDD und HxCDF, werden zu etwa 20% in die Milch transferiert. Die dritte Gruppe umfasst die hepta- und octachlorierten PCDD und PCDF, diese werden zu <4% in die Milch ausgeschieden.
- Mit zunehmendem Chlorierungsgrad nimmt der Transfer ab.

Auf I-TEQ bezogen wurden Carry-over-Raten von 0,075 bis 0,4 ermittelt.

Eine Ursache für Abweichungen in verschiedenen Studien kann darin liegen, dass die Werte nicht unter Gleichgewichtsbedingungen ermittelt wurden, d. h. zu einem Zeitpunkt, als der Gleichgewichtszustand der Kuh hinsichtlich Aufnahme und Ausscheidung der Schadstoffe durch eine Akkumulations- oder Clearancephase (Laktationszyklus) gestört war. Weiterhin führen unterschiedliche Matrices im Futter (Zitrustrester) zu Abweichungen. Darüber hinaus werden auch physiologische Unterschiede zwischen verschiedenen Rassen und zwischen verschiedenen Kühen einer Rasse diskutiert (Fiedler et al., 1995).

PCB

Thomas et al. (1998b) berichten Daten aus den Jahren 1996 und 1997 zum Transfer von überwiegend nicht-dioxinähnlichen PCB-Kongeneren bei Kühen in England, die mit hintergrundbelastetem Futter gefüttert wurden. Darunter sind zwei dioxinähnliche Kongenere – PCB 105 und 118 – enthalten. Es werden folgende Daten zu Silage- und Kuhmilchgehalten aus zwei Jahren berichtet:

Kongener	Gehalt in Silage (ng/kg TS)		Gehalt in Kuhmilch (ng/kg Milchfett)	
	1996	1997	1996	1997
105	26	26	180	170
118	76	78	1220	970

Anhand der Daten ergeben sich folgenden Transferfaktoren (auf WHO-TEQ-Basis):

13,72 ng/kg Milchfett pro 1 ng/kg TS Pflanze Jahr 1996
10,96 ng/kg Milchfett pro 1 ng/kg TS Pflanze Jahr 1997

Der Beitrag der dioxinähnlichen Kongenere zum WHO-TEQ in der Kuhmilch kann auf Basis der Daten nicht angegeben werden. Aus den weiteren Daten zu nicht-dioxinähnlichen PCB geht hervor, dass der Transfer mit zunehmendem Chlorierungsgrad in der Tendenz zunahm. Der Schwerpunkt des Transfers lag bei den Kongeneren 118, 138, 153, 170, 180.

Slob et al. (1995) untersuchten anhand von Gras- und Kuhmilchanalysen den Transfer der non-ortho PCB-Kongenere 77, 126 und 169 für den Übergang Gras-Kuhmilch für Kühe, die an zwei Standorten in der Nachbarschaft einer Müllverbrennungsanlage in den Niederlanden weideten. In der Studie werden folgende Daten zu Gras- und Kuhmilchgehalten berichtet:

	Gehalt in Gras (ng I-TEQ/kg TS)		Gehalt in Kuhmilch (ng I-TEQ/kg Milchfett)	
	Untersuchungszeitraum			
	13. 8. - 10. 9.	13. 9. - 11. 10.	13. 8. - 10. 9.	13. 9. - 11. 10.
Standort A				
PCB 77	27,1	33,2	5,06	6,36
PCB 126	7,2	7,8	41,5	45,98
PCB 169	2,9	2,6	13,8	15,16
Standort B				
PCB 77	33,3	37,3	7,77	7,1
PCB 126	9,1	10,4	49,25	57,54
PCB 169	3,2	3,7	14,09	17,82

Unter Berücksichtigung der Gehalte und der TEF für die genannten drei Kongenere wurden für die zwei Standorte Transferfaktoren auf WHO-TEQ-Basis abgeleitet. Diese betragen für den

Standort A 5,79 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze

Standort B 5,42 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze.

Als Mittelwert ergibt sich hieraus ein **Transferfaktor von 5,6 ng WHO-TEQ/kg Milchfett** pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze. Die Befunde zeigen einen hohen kongenerenabhängigen Übergang in die Kuhmilch, der mit zunehmendem Chlorierungsgrad ansteigt. Besonders groß ist der Beitrag des Kongeners 126.

Fazit

- Der Transfer der PCDD/F und PCB ist stark kongenerenabhängig. Die beobachteten Carry-over-Raten für die PCDD/F-Kongenere liegen zwischen <1 und >35%. Für PCDD/F nimmt er mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab. Für PCB gilt die umgekehrte Tendenz, der Transfer nimmt mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu.
- Verglichen mit dem Transferfaktor von 2 ng I-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze für PCDD/F, den LAI (1994) abgeleitet hatte, zeigt die Zusammenstellung der Studien für PCDD/F höhere Transferfaktoren. Die höheren Werte für PCDD/F aus der Studie von Malisch resultieren vermutlich aus der Zugabe von Zitrustrestern, die zu einer höheren Bioverfügbarkeit im Vergleich zu Boden als Matrix führt, und sind vermutlich nicht repräsentativ. Sofern die Transferfaktoren aus dieser Studie nicht einbezogen werden, umfassen die Transferfaktoren für PCDD/F eine Spanne von 1,2 ng I-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze bis 4,69 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze. Nach Angaben der AG Dioxine (2002) liegen die Konzentrationen auf Basis der WHO-TEF um 14-18% höher (Abschnitt 5.1.1). Damit ergibt sich für die Transferfaktoren auf WHO-TEQ-Basis eine Spanne von etwa 1,4 - 4,69.
- Für einzelne PCB-Kongenere werden hohe Carry-over-Raten ermittelt. Der Transferfaktor für drei non-ortho Kongenere 77, 126 und 169 auf WHO-TEQ bezogen liegt bei 5,6 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze. Für die Kongenere 105 und

118 liegen Transferfaktoren (auf WHO-TEQ-Basis) in einem Bereich von 11,0 - 13,7 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze vor, die einen hohen Transfer dieser Kongenere verdeutlichen. Die Befunde aus diesen Studien sind jedoch nicht repräsentativ für alle PCB-Kongenere. Nach den Daten zur Hintergrundbelastung ist von einem Anteil der dioxinähnlichen PCB an den Gesamt-WHO-TEQ von etwa 70% (Abschnitt 5.1.1) bei etwa gleichen Anteilen PCDD/F und PCB in Pflanzen (Abschnitt 5.1.5) auszugehen, was den höheren Transfer der PCB im Vergleich zu PCDD/F stützt. Hinweise auf einen zehnfach höheren Transfer der PCB gehen aus den Hintergrundwerten jedoch nicht hervor. Deshalb würde die Ausschöpfung der Obergrenze von 14 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze für die Angabe einer Spanne für den Transferfaktor vermutlich zu einer Überschätzung führen.

- Insgesamt erscheint der früher abgeleitete Transferfaktor von 2 zu niedrig. Jedoch bestehen Unsicherheiten hinsichtlich der Obergrenze. Für PCB ist ein größerer Transfer zu vermuten, jedoch ist die Datenlage zu lückenhaft für eine weitergehende Aussage. Unter Berücksichtigung der hier berichteten Transferfaktoren für PCDD/F und PCB erscheint es empfehlenswert, für den **Transferfaktor** einen **Bereich von 1,4 - 5,6 ng WHO-TEQ/kg Milchfett** pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze anzugeben.

Tabelle 6-6: Transferfaktoren für den Übergang Futterpflanze – Milch (in ng I-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze sofern nicht anders angegeben), Transferfaktoren wurden aus Angaben zu Carry-over-Raten abgeleitet unter Berücksichtigung einer täglichen Futtermenge von 17 kg TS und einer täglich abgegebenen Milchmenge von 22 kg mit einem Milchfettgehalt von 4,3% nach Blüthgen et al. (1996)

	Transferfaktoren	Bemerkungen
PCDD/F		
LAI (1994)	2	
LVVG (1991)	3,7	
Fürst et al. (1993)	2,75 - 3,75	
Blüthgen et al. (1995)	2,08	eigene Berechnung des Transferfaktors aus den Carry-over-Raten
McLachlan et al. (1990)	3,59	Summenwert für 16 Kongenere, eigene Berechnung des Transferfaktors aus den Carry-over-Raten
Slob et al. (1995)	1,2 (I-TEQ) 1,4 (WHO-TEQ)	Summenwert für 16 Kongenere
Schuler et al. (1997)	4,69 (WHO-TEQ)	
Malisch (2000)	7,19 (I-TEQ) 7,91 (WHO-TEQ)	Transfer aus Zitrustrestern als Matrix, Summenwert für 11 Kongenere, eigene Berechnung des Transferfaktors aus den Carry-over-Raten
PCB		
Slob et al. (1995)	5,6 (WHO-TEQ)	Werte für drei Kongenere, nicht repräsentativ für alle PCB,
Thomas (1998b)	11,0-13,7 (WHO-TEQ)	Werte für zwei Kongenere 105 und 118, nicht repräsentativ für alle PCB
PCDD/F + PCB Vorschlag für auszuwählenden Transferfaktor	1,4 - 5,6 (WHO-TEQ)	

Aus den Befunden des Chloraromatenmessprogrammes des Landes NRW (MURL, 1991) war hervorgegangen, dass die Transferfaktoren zwar für einzelne Kongenere sehr unterschiedlich ausfielen, die Abstufung aber in etwa den TEF entsprach. Wegen des weitgehend übereinstimmenden Profils in verschiedenen Pflanzen wurde gefolgert, dass trotz der kongenerenspezifischen Anreicherung auch ein Transferfaktor in TEQ abgeleitet werden könne (UBA, 1993).

Eine Gefährdungsabschätzung auf Basis von TEQ ist wiederholt kritisiert worden. Das wissenschaftliche Komitee für Tierernährung der Europäischen Gemeinschaft (SCAN, 2000) hebt hervor, dass es wegen der Abhängigkeit der Transferfaktoren von Chlorierungsgrad und Position der Chloratome und den abweichenden Kongenerenzusammensetzungen in unterschiedlichen Proben wissenschaftlich nicht korrekt ist, den Transfer allein auf Basis von TEQ zu berechnen und zu verallgemeinern, sondern es müssen die Einzelkongenere berücksichtigt werden. Nach einem Vorschlag von McLachlan (1991) sollte der TEQ um den Transferfaktor jedes einzelnen Kongeners erweitert und durch sogenannte „Expositions-Toxizitätsäquivalente“ abgelöst werden.

6.3.2 Pflanze – Mensch

Über die Resorption der PCDD/F und dioxinähnlichen PCB aus pflanzlichen Nahrungsmitteln im menschlichen Verdauungstrakt ist nur wenig bekannt. Die Resorption von 2,3,7,8-TCDD beläuft sich beim Menschen auf etwa 90% (Poiger und Schlatter, 1986), für Säuglinge wird eine Resorptionsrate von >96% angegeben (Körner et al., 1992). Die Befunde beim Menschen verdeutlichen eine hohe Resorption auch von Verbindungen mit einem relativ hohen K_{ow} -Wert und stehen somit im Gegensatz zur Resorption bei Kühen, bei denen eine geringere und hochgradig selektive, K_{ow} -Wert-abhängige Aufnahme nachgewiesen ist (siehe Abschnitt 6.2.2).

6.4 Nahrungsmittel – Muttermilch

Ein Transferfaktor für den Übertritt Nahrungsmittel – Muttermilch wurde von LAI (1994) nicht abgeleitet mit der Begründung, dass die PCDD/F-Gehalte in der Muttermilch aus der Aufnahme und Anreicherung über eine bis zwei Dekaden resultieren und die anfänglich hohen Gehalte im Laufe der Laktation kontinuierlich absinken würden. Auf Basis der durchschnittlichen täglichen Aufnahme von PCDD/F wurde der Gehalt in der Muttermilch geschätzt. Dieser Ansatz des LAI wird übernommen.

Nach den vorliegenden Daten ist derzeit von einer Aufnahme von 1,4 pg I-TEQ/(kg · d) PCDD/F und dioxinähnlicher PCB über die Nahrung auszugehen (Abschnitt 7.1). Für die Muttermilch wurde eine mittlere Konzentration von 30 ng WHO-TEQ/kg Fett ermittelt (Abschnitt 5.3.3).

6.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu Transferfaktoren

Transfer Luft-Boden

LAI (1994) hatte aus Modellierungen für den Übertritt Luft-Boden Transferfaktoren von 0,11 - 0,33 ng I-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg I-TEQ/(m² · d) abgeschätzt. Da die gemessenen Bodengehalte höher waren, als man nach der Ableitung erwarten konnte, hatte LAI für den Pfad Luft-Boden eine sehr konservative Abschätzung vorgenommen und unter Verwendung eines Sicherheitszuschlages für Berücksichtigung von Weideland höhere Transferfaktoren angesetzt als berechnet wurden.

Die neueren Studien aus Dortmund ergeben einen Transferfaktor von durchschnittlich 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d). Aus neueren Messdaten aus England geht hervor, dass der Transferfaktor auch bei Einschluss der dioxinähnlichen PCB einen Wert von 0,5 nicht überschreitet. Aus weiteren hier zusammengestellten Messdaten ergibt sich ein Transferfaktor im Bereich von 0,3 - 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d). Dieser liegt somit höher als der von LAI (1994) aus Modellierungen abgeschätzte Transferfaktor von 0,11 - 0,33 ng I-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg I-TEQ/(m² · d). Als orientierende Abschätzung könnte somit die Spanne von 0,3 - 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d) für den Transferfaktor Luft-Boden angesetzt werden. Die Obergrenze von 0,5 ist übereinstimmend mit den Befunden aus England zu PCDD/F (Duar-te-Davidson et al., 1997) und den Ergebnissen aus der Studie von Hiester (2003) hinsichtlich der Summe der PCDD/F und PCB. Im Hinblick auf die obere Grenze des Transferfaktors bestehen jedoch Unsicherheiten.

Mögliche Ursachen für abweichende Transferraten für den Übergang Luft-Boden aus Messungen und Modellierungen

LAI (1994) berichtet von deutlich höheren Bodengehalten an Standorten in Nordrhein-Westfalen, als nach den Niederschlagsgehalten zu erwarten wäre. Als mögliche Ursache für die Abweichungen zwischen den erwarteten und den gemessenen, höheren Bodengehalten wird diskutiert, dass das für die Depositionsmessung eingesetzte Bergerhoff-Verfahren systematisch zu einer Unterschätzung des tatsächlichen Eintrags führt (UBA, 1993).

Berding et al. (2000) diskutieren als Ursache für die Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Bodengehalten die in Ausbreitungsmodellen angenommene Abbaurate bzw. die Annahme eines homogenen Bodenkompartmentes. Abbauraten für PCDD/F sind schwer zu bestimmen. Der Abbau erfolgt nach Einschätzungen in erster Linie unter Lichteinfluss in einer dünnen Schicht an der Bodenoberfläche, während der in den unteren Bodenschichten verbleibende Anteil sehr viel langsamer abgebaut wird. In Expositionsmodellen wird jedoch für das gesamte Kompartiment Boden eine einheitliche Abbaurate angesetzt. Hieraus resultiert nach Berding et al. (2000) die Unterschätzung der Bodengehalte in Ausbreitungsmodellen.

Als eine Verbesserung der Modelle wurde die Verwendung substanzspezifischer Eindringtiefen anstelle einer festen Durchmischungstiefe für den Boden vorgeschlagen. Untersuchungen von Grünlandböden im Rahmen des NRW-Messprogrammes (MURL, 1991) bei zwei verschiedenen Untersuchungstiefen (0-2 cm und 0-10 cm) ergaben keine signifikanten Unterschiede in den PCDD/F-Gehalten der beiden Teilproben. Aus den Ergebnissen wurde

gefolgert, dass für Grünland eine Untersuchungstiefe bis 10 cm ausreichend ist. In einer anderen Studie an einem ehemaligen Wiesengelände in Nachbarschaft eines Emittenten mit drei verschiedenen Entnahmetiefen wurde dagegen ein signifikantes Tiefenprofil der PCDD/F-Gehalte mit der höchsten Anreicherung in den obersten 3 cm der Bodenschicht festgestellt. Eine unterschiedliche Kongenerenverteilung zwischen den Entnahmetiefen war nicht erkennbar (Krause et al., 1993).

Transfer Luft-Pflanze

Die Relevanz des Luftpfades für die Kontamination oberirdischer Pflanzenteile mit PCDD/F und dioxinähnliche PCB wird durch die neueren experimentellen Untersuchungen und Abschätzungen bestätigt. Auch für PCB legen die Daten den Schluss nahe, dass über den Luftpfad eine signifikante Anreicherung in Grünpflanzen und damit in Nahrungsketten stattfindet.

Der Übergang Luft-Pflanze ist stark von der Morphologie, besonders der spezifischen Blattoberfläche abhängig. Wegen der je nach Jahreszeit unterschiedlichen Gas-Partikelverteilung der Schadstoffe ist der Transfer darüber hinaus auch vom Zeitpunkt der Vegetationsperiode und somit ebenfalls von der Pflanzenart abhängig. Für die meisten Pflanzen bleibt die Gas-Partikelverteilung während der Vegetationsperiode jedoch annähernd konstant.

LAI legte für die Depositionsgeschwindigkeit der partikelgebundenen Deposition über Gras einen Näherungswert von 0,1 - 1 mm/Sekunde zu Grunde. Diese Depositionsgeschwindigkeit wird durch die Ergebnisse aus neueren Studien bestätigt, sieht man von Grobstaubdepositionen ab, die im wesentlichen auf die nahe Umgebung von Emittenten begrenzt bleiben.

Die Ergebnisse der neueren experimentellen Untersuchungen sowie der Modellierungen für 2,3,7,8-TCDD und höherchlorierte PCDD/F stützen den von LAI (1994) abgeleiteten Wert für den Transferfaktor für die PCDD/F (Tabelle 6-3). Für diese Substanzgruppe kann ein Transferfaktor im Bereich von 0,1 - 0,2 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg WHO-TEQ/(m² • d) abgeleitet werden.

Zum Transfer der dioxinähnlichen PCB liegt nur eine Studie vor, die Hinweise darauf gibt, dass der Einschluss der dioxinähnlichen PCB zu deutlich höheren Transferfaktoren führt. Die aus Depositions- und Aufwuchsmessungen in Dortmund erhaltenen Daten legen den Schluss nahe, dass über den Luftpfad eine signifikante Anreicherung in Pflanzen stattfindet. Die aus dieser Studie abgeleiteten Transferfaktoren mit einem Wert von etwa 1 für PCB allein und 0,4 für die Summe der PCDD/F und PCB erscheinen jedoch nach Vergleich mit den durchschnittlichen Hintergrundbelastungen zu hoch, und es ist vermutlich von einem niedrigeren Transferfaktor für PCB auszugehen. Zusammen mit den Unsicherheiten der Ableitung kann dieser Einzelfall nur als orientierende Bewertung herangezogen werden. Als Schlussfolgerung könnte unter Berücksichtigung der geringen Datenbasis und der unsicheren Abschätzung für die PCB für den Übertritt Luft-Pflanze anstelle eines Mittelwertes für den Transferfaktor ein Bereich von 0,1 bis 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg WHO-TEQ/(m² • d) vorgeschlagen werden.

Transfer Boden – Pflanze

Im Hinblick auf den Transfer Boden – Pflanze bestätigen neuere Messdaten und Modellierungen die Annahme des LAI, dass die Aufnahme von PCDD/F über die Wurzeln eine ausgesprochen untergeordnete Rolle spielt. Freilandversuche zu PCDD/F ergaben auch auf hoch belasteten Böden eine sehr geringe Abhängigkeit der Pflanzengehalte von den Bodengehalten, sofern eine äußere Kontamination durch anhaftende Bodenpartikel ausgeschlossen wurde. Der überwiegende Eintrag von PCDD/F und PCB in Pflanzen erfolgt über Deposition und Anlagerung von Bodenpartikeln, hierbei sind speziesspezifische und pflanzenteilspezifische Unterschiede zu erkennen.

Unter Berücksichtigung der seit der Ableitung des LAI hinzugekommenen Befunde an einzelnen Pflanzenarten, wie Zucchini und Kürbis, bei denen eine nennenswerte Verlagerung mit dem Transpirationsstrom belegt ist, könnte der vom LAI (1994) angewandte Transferfaktor für PCDD/F von 0,01 - 0,1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden nach oben auf einen Wert von 0,2 ng I-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng I-TEQ/kg TS Boden korrigiert werden, um Ausnahmen unter den Nutzpflanzen mit größerer systemischer Aufnahme und Verlagerung in den Spross mit zu berücksichtigen.

Anders als bei den PCDD/F sind - auf Basis der Daten von nicht-dioxinähnlichen PCB - teilweise relevante Aufnahmen von PCB in die Pflanze mit einem mittleren Transferfaktor von 0,2 ng/kg TS Pflanze pro 1 ng/kg TS Boden festgestellt worden. Die ermittelten Transferfaktoren zeigen eine größere Schwankungsbreite und deuten auf einen deutlichen Einfluss der Pflanzenspezies hin. Unter Berücksichtigung eines möglicherweise höheren Transfers der dioxinähnlichen PCB und um mögliche weitere, bisher nicht untersuchte Pflanzenarten mit hoher Anreicherung von PCDD/F in oberirdischen Pflanzenteilen wie die Zucchini zu berücksichtigen, erscheint eine Erhöhung des früher abgeleiteten Transferfaktors und die Angabe einer Spanne von 0,1 - 0,2 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Boden empfehlenswert.

Transfer Futterpflanze – Kuhmilch

Der Transfer der PCDD/F und PCB ist stark kongenerenabhängig. Die beobachteten Carry-over-Raten für die PCDD/F-Kongenere liegen zwischen <1 und >35%. Für PCDD/F nimmt er mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab. Für PCB gilt die umgekehrte Tendenz, der Transfer nimmt mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu.

Verglichen mit dem Transferfaktor von 2 ng I-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng I-TEQ/kg TS Pflanze für PCDD/F, den LAI (1994) abgeleitet hatte, zeigt die Zusammenstellung der Studien für PCDD/F höhere Transferfaktoren mit einer Spanne von 1,4 - 4,69 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze, sofern die höheren Werte für PCDD/F aus der Studie von Malisch, die vermutlich aus der Zugabe von Zitrustrestern resultieren, nicht einbezogen werden.

Für einzelne PCB-Kongenere werden hohe Carry-over-Raten ermittelt. Der Transferfaktor für drei non-ortho Kongenere 77, 126 und 169 Kongenere auf WHO-TEQ bezogen liegt bei 5,6 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze, für die Kongenere 105 und 118 bei 11,0-13,7 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze. Die Befun-

de aus diesen Studien sind zwar nicht repräsentativ für alle PCB-Kongenere, verdeutlichen aber einen hohen Transfer dieser Kongenere. Nach den Daten zur Hintergrundbelastung ist von einem Anteil der dioxinähnlichen PCB an den Gesamt-WHO-TEQ von etwa 70% (Abschnitt 5.1.1) bei etwa gleichen Anteilen PCDD/F und PCB in Pflanzen (Abschnitt 5.1.5) auszugehen, was den höheren Transfer der PCB im Vergleich zu PCDD/F stützt. Hinweise auf einen zehnfach höheren Transfer der PCB gehen aus den Hintergrundwerten jedoch nicht hervor. Deshalb würde die Ausschöpfung der Obergrenze von 14 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze für die Angabe einer Spanne für den Transferfaktor vermutlich zu einer Überschätzung führen.

Insgesamt erscheint der früher abgeleitete Transferfaktor von 2 zu niedrig. Unsicherheiten bestehen hinsichtlich der Obergrenze. Unter Berücksichtigung der hier berichteten Transferfaktoren für PCDD/F und PCB erscheint es empfehlenswert, für den Transferfaktor einen Bereich von 1,4 - 5,6 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze anzugeben.

Bioverfügbarkeit aus dem Boden

Die hier berichteten, in ihrer Methodik sehr unterschiedlichen Studien zur Bioverfügbarkeit verdeutlichen, dass ein direkter Vergleich der Studien nicht möglich ist. Als konservative Annahme kann davon ausgegangen werden, dass die Bioverfügbarkeit in normalen Böden ohne Emittenteneinfluss gegenüber dem Futter nicht vermindert ist.

Transfer Boden – Kuh

Für die Aufnahme von Bodenpartikeln durch Weidetiere wurde der Anteil an der Gesamtbelastung der Kuh durch Bodenaufnahme auf 10% geschätzt. Da in Untersuchungen kein Zusammenhang zwischen Boden- und Milchkonzentration festgestellt werden konnte, wird der Übertrittspfad durch Bodenaufnahme während des Weideganges als nicht relevant eingestuft (Fiedler et al., 1995).

Die in diesem Bericht empfohlenen Transferfaktoren sind in Tabelle 6-7 zusammengestellt.

Tabelle 6-7: Vorschlag für Transferfaktoren

Pfad	Einheit	Transferfaktor LAI (1994)	Transferfaktor diese Studie
Luft-Boden	ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m ² • d)	1	0,3-0,5
Luft –Pflanze	ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg WHO-TEQ/(m ² • d)	0,1-0,2	0,1-0,5
Boden-Pflanze	ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Boden	0,01-0,1	0,1-0,2
Futterpflanze-Milch	ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze	2	1,4-5,6

Unsicherheiten

Wissenslücken bestehen hinsichtlich grundlegender Transferprozesse vor allem bei den dioxinähnlichen PCB und der Quantifizierung der Transferprozesse von Dioxinen und PCB zwischen den verschiedenen Umweltmedien. Der verfügbare Datenbestand zum Vorkommen der dioxinähnlichen PCB ist unzureichend, um die gegenwärtige Situation im Hinblick auf diese zu beurteilen. Entsprechend groß sind hier die Unsicherheiten bei der Ableitung der Transferfaktoren. Die Bedeutung der Wurzelaufnahme der PCDD/F und PCB, insbesondere die zwischenartliche Variabilität, bedarf einer weitergehenden Klärung. Kenntnislücken bestehen auch im Hinblick auf die Bewertung des Transfers aus der Luft und der verschiedenen Mechanismen der Deposition auf Boden und Vegetation (nass-trocken, partikelförmig-gasförmig).

Wegen fehlender Daten zum Transferverhalten der dioxinähnlichen PCB muss oftmals auf Daten zu nicht-dioxinähnlichen Kongeneren zurückgegriffen werden. Die Unterscheidung zwischen dioxin-ähnlichen und nicht-dioxin-ähnlichen PCB ist auf dem dioxinartigen toxikologischen Profil begründet und lässt nicht ein generell unterschiedliches physikalisch-chemisches Verhalten annehmen. Hinweise, dass sich dioxin-ähnliche und nicht-dioxin-ähnliche PCB prinzipiell unterschiedlich in der Umwelt verhalten, liegen nicht vor.

Eine generelle Schwierigkeit besteht in der Abgrenzung der verschiedenen Transferpfade. Bei dem Transfer in Pflanzen kommen sowohl Luft, als auch Boden als mögliche Donorkompartimente in Frage. Bei der Bestimmung von Transferfaktoren muss gewährleistet sein, dass entweder nur der Bodenpfad oder nur der Luftpfad betrachtet werden. Besonders für den Transferpfad Boden-Pflanze ist es in den wenigsten Fällen möglich, mit dem gewählten Versuchsdesign zu klären, auf welchem Weg - Aufnahme über die Wurzeln oder Verflüchtigung aus dem Boden und Aufnahme über die Blätter oder Aufnahme aus anhaftenden Bodenpartikeln - der Transfer aus dem Wurzelraum in oberirdische Pflanzenteile stattgefunden hat.

Auf substanzspezifische Unterschiede für die Übergänge zwischen verschiedenen Medien wurde in diesem Bericht im Einzelnen hingewiesen. Aufgrund der unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Kongenere ist von mehr oder weniger abweichenden Transferraten auszugehen. Für eine zusammengesetzte Substanzgruppe wie die Summe der PCDD/F und der dioxinähnlichen PCB ist deshalb ein Zusammenhang zwischen Gehalten in verschiedenen Medien nicht sicher zu ermitteln. Besonders deutlich wird dies beim Übergang in die Kuhmilch, d. h. wenn ein Resorptionsschritt im höheren Organismus (unterschiedliche Resorption der Kongenere im Verdauungstrakt) im Transferpfad vorhanden ist. Für eine genauere Einschätzung des Transfers müsste das Transferverhalten jedes einzelnen Kongeners des Gemisches bekannt sein. Hierfür fehlt jedoch eine ausreichende Datengrundlage um zu klären, ob der Beitrag der einzelnen Kongenere zum TEQ in einem Medium gleich ist oder ob es wesentliche Unterschiede gibt.

7 Expositionsabschätzung des Menschen

7.1 Aufnahme über die Nahrung

Der LAI (1994) war von folgender Exposition über die Nahrung ausgegangen:

Tabelle 7-1: Aufnahme von PCDD/F über die Nahrung und pfadbezogene relative Anteile (gerundet) (LAI, 1994)

Pfad	normal		„worst-case“	
	pg I-TEQ/(kg · d)	Anteil an Summe	pg I-TEQ/(kg · d)	Anteil an Summe
Fleisch, Fisch ¹	1	56%	1	48%
Milch	0,6	33%	0,6	29%
Gemüse	0,2	11%	0,5	24%
Summe	1,8		2,1	

¹ Fleisch, Fisch und andere Nahrungsmittel außer Milch und Gemüse

Personenbezogen lag die Aufnahme über Nahrungsmittel bei einem angenommenen Körpergewicht von 70 kg somit bei $(1,8 \cdot 70 =)$ 126 pg I-TEQ/d (normal) bzw. $(2,1 \cdot 70 =)$ 147 pg I-TEQ/d („worst case“).

Die EC (2000) hat die Daten zur Aufnahme von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB über die Nahrung für zahlreiche Mitgliedsländer intensiv diskutiert. Basierend auf Daten zum Vorkommen in Lebensmitteln wurde die PCDD/F-Aufnahme aus Nahrungsmitteln für Deutschland zu 51 pg I-TEQ/d abgeschätzt. Hinsichtlich der dioxinähnlichen PCB sahen die Autoren die Datenlage als unzureichend für eine solche Abschätzung an. Der Wert von 51 pg I-TEQ/d basiert

- auf Belastungsdaten von Nahrungsmitteln, die von Länder- und Bundesbehörden, beispielsweise dem ehemaligen BgVV, zusammengetragen wurden. Der Erhebungszeitraum von 1995-1999 schließt relativ aktuelle Daten ein.
- auf Verzehrdaten die sich an den Ergebnissen der Nationalen Verzehrstudie (Adolf et al., 1995) orientieren und somit repräsentative Daten für die (erwachsene) deutsche Bevölkerung darstellen. Wenn notwendig, haben die Autoren weitere Daten, beispielsweise zum Fettgehalt bestimmter Nahrungsmittel, einbezogen, die ausführlich in EC (2000) dargestellt sind.

Die insgesamt von EC (2000) ausgewerteten Länder (n=8) ergeben relativ gut übereinstimmende Schätzungen für die tägliche Aufnahme von PCDD/F, deren statistische Kenngrößen in Tabelle 7-2 zusammengefasst sind:

Tabelle 7-2: Statistische Kenngrößen für die Aufnahme von PCDD/F aus Nahrungsmitteln, berechnet auf Basis der Originaldaten in EC (2000). Der für Deutschland abgeschätzte Wert ist zum Vergleich in die Tabelle aufgenommen.

	Aufnahme von PCDD/F	
	pg I-TEQ/d	pg I-TEQ/(kg · d) ¹
Minimum	29	0,41
10-Perzentil	40,20	0,57
Deutschland	51	0,73
GM	61,06	0,87
Median	64,50	0,92
AM ± SD	65,13 ± 23,17	0,93 ± 0,33
90-Perzentil	90,70	1,30
Maximum	97	1,39

¹ Unter der Annahme eines Körpergewichtes von 70 kg.

Ausgewertete Länder (Finnland, Frankreich, Deutschland, Italien, Niederlande, Norwegen, Schweden, Vereinigtes Königreich).

Wie diese Daten zeigen, liegt der für Deutschland abgeleitete Wert unterhalb der Mittelwerte (AM, Median und GM) für alle ausgewerteten Länder.

Interessanterweise liefert eine weitere Abschätzung für Deutschland einen ähnlichen Wert. Blüthgen et al. (2000) schätzten die tägliche Aufnahme von PCDD/F über Nahrungsmittel zu 43,8 pg I-TEQ/d (0,63 pg I-TEQ/(kg · d)) ab. Der Stand der Berechnung wird mit 1999/2000 angegeben.

Sowohl EC (2000) als auch Blüthgen et al. (2000) haben die relativen Anteile einzelner Nahrungsmittelgruppen abgeschätzt. Diese Werte sind zusammenfassend in Tabelle 7-3 dargestellt.

Tabelle 7-3: Relative Anteile einzelner Nahrungsmittelgruppen an der Aufnahme von PCDD/F auf Basis der I-TEQ (EC, 2000; Blüthgen et al., 2000)

Land	Datenbasis Belastung	Aufnahme (pg I-TEQ/d)	Relative Anteile (%)				
			Milchprodukte	Fleisch ¹	Eier	Fisch	Andere ²
Deutschland	1995-1998	51 ³	39	30	11	11	9
	1999-2000	43,8 ⁴	43,5	31,3	2	12,6	5,4
Spanne ⁵	1989-1999	29-97	16-39	6-32	2-12	2-63	6-45

¹ Fleisch einschließlich Geflügel. ² Getreide und Getreideprodukte, Obst, Gemüse, pflanzliche Fett und Öle.

³ Erste Reihe: EC, 2000. ⁴ Zweite Reihe: Blüthgen et al., 2000

⁵ Spanne für die ausgewerteten Länder (Finnland, Frankreich, Deutschland, Italien, Niederlande, Norwegen, Schweden, Vereinigtes Königreich) nach EC (2000).

Beide Abschätzungen zeigen in relativ guter Übereinstimmung den dominierenden Einfluss von Milchprodukten und Fleisch auf die tägliche PCDD/F-Aufnahme aus Nahrungsmitteln. Im Vergleich zu den anderen, in EC (2000) betrachteten Ländern liegt Deutschland hier bei den maximal beobachteten relativen Anteilen (Abbildung 7-1).

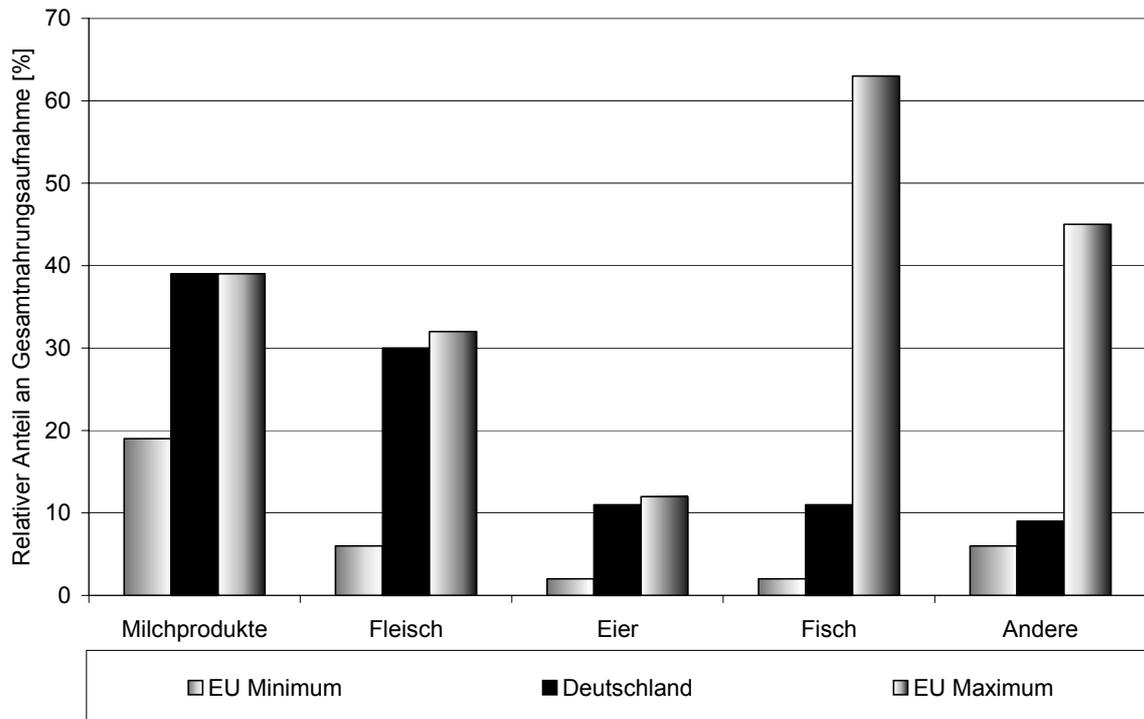


Abbildung 7-1: Relativer Anteil verschiedener Nahrungsmittelgruppen an der Gesamtaufnahme von PCDD/F (Basis I-TEQ) aus Nahrungsmitteln (EC, 2000). EU Minimum: Niedrigster Wert für die 8 ausgewerteten Länder; EU Maximum: Höchster Wert für die 8 ausgewerteten Länder. Vgl. Anmerkungen zu Tabelle 7-3 für weitere Hinweise.

Werden die Daten aus Tabelle 7-3 unter Berücksichtigung der relativen Anteile als körpergewichtsbezogene Dosis ausgedrückt, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 7-4: Tägliche Aufnahme von PCDD/F in Deutschland nach Nahrungsmittelgruppen differenziert auf Basis der Daten aus EC (2000) und Blüthgen et al. (2000). Angenommenes Körpergewicht: 70 kg. Die Kategorien Milch, Fleisch und Fisch enthalten auch daraus hergestellte Produkte.

	Relativer Anteil (%) ¹		PCDD/F-Aufnahme (pg I-TEQ/(kg · d))	
	EC, 2000	Blüthgen et al., 2000	EC, 2000	Blüthgen et al., 2000
Milch	39	43,5	0,28	0,29
Fleisch	30	31,3	0,22	0,21
Eier	11	2	0,08	0,01
Fisch	11	12,6	0,08	0,08
Andere	9	5,4	0,07	0,04
Summe			0,73	0,63

¹ Bei EC (2000) als Anteil an der gesamten Nahrungsaufnahme, bei Blüthgen et al. (2000) als Anteil an der Gesamtaufnahme, von der 95% als alimentär veranschlagt werden.

Im Gegensatz zu den Werten von Blüthgen et al. (2000) hatten Hecht und Blüthgen (1999a) die Aufnahme von PCDD/F aus Fleisch zu 0,058 pg I-TEQ/(kg · d) auf Basis einer PCDD/F-Konzentration von 0,141 ng I-TEQ/kg Fett (zur Basis sowie Vergleichswerten vgl. Kap. 5.1.2) abgeschätzt. Werte unterhalb der Nachweisgrenze waren hierbei mit 0 berücksichtigt worden. Da beide Abschätzungen auf der gleichen Datenbasis beruhen sollen, bleiben die Differenzen unklar.

Die Daten aus Tabelle 7-4 lassen sich mit den Ergebnissen aus verschiedenen, in Deutschland durchgeführten neueren Duplikatstudien vergleichen (Tabelle 7-5):

Tabelle 7-5: Vergleich der Ergebnisse aus Duplikat- und anderen Expositionsstudien mit den Abschätzungen von EC (2000) und Blüthgen et al. (2000) für Deutschland; tägliche Aufnahme von PCDD/F in pg I-TEQ/(kg KG · d).

Kollektiv Jahr	PCDD/F-Aufnahme (pg I-TEQ/(kg · d))		
	Mittelwert	Median	Spanne
Kleinkinder ^{1,2} (21♀ + 21♂), 1998	1,61	1,56	0,681 - 5,43
Erwachsene ³ (7♀ + 7♂), 1994-95	0,72		0,18 - 1,7
Krankenhausmahlzeiten ⁴ , 1997-98	0,54	0,52	0,23 - 1,14
EC (2000)	0,73		
Blüthgen et al. (2000)	0,63		

¹ Eigenanbau: Hoher Anteil von Produkten aus dem hauseigenen Garten und/oder aus eigener Tierhaltung bzw. dem direkten Wohnumfeld

Quellen: ² Wittsiepe et al., 2002; ³ Schrey et al., 1995; ⁴ Mayer, 2001 (keine Duplikatstudie; Exposition aus PCDD/F-Konzentrationen in den Krankenhausmahlzeiten auf Gesamtzufuhr umgerechnet)

Der von Mayer (2001) berichtete Wert beruht auf der mittleren fettbezogenen PCDD/F-Konzentration in den Krankenhausmahlzeiten, die mit der Fettaufnahme multipliziert wird. Somit werden die unterschiedlichen Gehalte in verschiedenen Lebensmittelgruppen nicht differenziert berücksichtigt. Ferner schließt diese Abschätzung wichtige Lebensmittelgruppen, wie beispielsweise Kuhmilch, nicht adequat ein.

Insgesamt weisen die aktuellen Daten auf einen deutlich Rückgang der PCDD/F-Zufuhr über die Nahrung hin, beispielsweise um etwa 40% bei Kleinkindern zwischen 1994 und 1998 (Wittsiepe et al., 2002). Nach EC (2000) hat sich die Aufnahme von PCDD/F aus Nahrungsmitteln seit den 70er und 80er Jahren von 1,7 - 5,2 pg I-TEQ/(kg · d) auf etwa 0,4 - 1,5 pg I-TEQ/(kg · d) reduziert.

Zusammenfassend ist, insbesondere auf Basis der als gut abgesichert geltenden Schätzungen von EC (2000) und Blüthgen et al. (2000), derzeit von folgender Aufnahme von PCDD/F über die Nahrung (in pg I-TEQ/(kg · d)) auszugehen (zum Vergleich sind die von LAI (1994) angenommenen Werte angegeben):

	EC, 2000	Blüthgen et al., 2000	LAI, 1994
Fleisch, Fisch (und andere)	0,38	0,3	1,0
Milch	0,28	0,29	0,6
Gemüse (und andere)	0,07	0,04	0,2
Gesamt (gerundet)	0,7	0,6	1,8

Die Nahrungsmittelkategorien sind hierbei nicht für alle Abschätzungen identisch. So führen EC (2000) und Blüthgen et al. (2000) Gemüse nicht explizit auf und die beispielsweise von EC (2000) verwendete Kategorie „Andere“ beinhaltet Getreide und Getreideprodukte, Obst, Gemüse, pflanzliche Fett und Öle.

Einschränkend ist bei der Abschätzung anzuführen, dass eine neuere Duplikatstudie bei Kleinkindern eine deutliche höhere Exposition von etwa 1,5 pg I-TEQ/(kg · d) (Wittsiepe et al., 2002; Tabelle 7-5) gefunden hat.

Überprüfung

Diese Abschätzungen können mit einer überschlägigen Abschätzung auf Basis der in Kapitel 5 abgeleiteten Hintergrundbelastung verglichen werden (Tabelle 7-6). Hierzu wurden die von Fiedler et al. (2000) für Deutschland zugrunde gelegten täglichen Fettaufnahmemengen mit den in Kapitel 5 abgeleiteten Hintergrundbelastungen multipliziert. Für Obst und Gemüse wurden die bei Fiedler et al. (2000) täglichen Verzehrsmengen auf Frischgewichtsbasis übernommen, da die Hintergrundbelastung ebenfalls auf dieser Basis angegeben wurde. Die letzten beiden Spalten der folgenden Tabelle enthalten zum Vergleich die von Fiedler et al. (2000) vorgenommenen Abschätzungen für die Zeiträume 1986-91 sowie 1992-96.

Tabelle 7-6: Berechnung der täglichen Aufnahme von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB auf Basis der Hintergrundkonzentrationen (vgl. Kapitel 5)

	Aufnahme ¹	Konzentration ²	PCB-Anteil ³	Aufnahme [pg TEQ/d]				
	kg Fett/d ⁴	ng WHO-TEQ/kg Fett ⁴		Gesamt WHO-TEQ	Dioxinähnl. PCB WHO-TEQ	PCDD/F WHO-TEQ	PCDD/F I-TEQ ¹	
		Dieser Bericht					1992-1996	1986-1991
Milch	0,028	2,3	0,7	64,4	45,08	19,32	19,30	41,70
Fleisch	0,033	0,62	0,5	20,46	10,23	10,23	13,80	33,10
Eier	0,004	0,75	0,3	3	0,90	2,10	5,10	5,90
Fisch	0,001	40	0,8	40	32,00	8,00	10,40	33,90
Gemüse ⁴	0,25	0,02	0,5	5	2,50	2,50	3,70	3,70
Obst ⁴	0,13	0,02	0,5	2,6	1,30	1,30	2,00	2,00
Andere ⁵							7,00	7,00
				135,46	92,01	43,45	61,30	127,30
Unter Annahme eines Körpergewichtes von 70 kg:								
	pg TEQ/kg x d			1,94	1,31	0,62	0,88	1,82

Die Kategorien Milch, Fleisch und Fisch enthalten auch aus diesen hergestellte Produkte.

Nicht exakte Summenbildungen resultieren aus Rundungsdifferenzen.

¹ Fiedler et al. (2000)

² Vgl. Kapitel 5

³ Anteil dioxinähnlicher PCB an den Gesamt-WHO-TEQ; vgl. Kapitel 5

⁴ Für Obst und Gemüse sind sowohl die Konzentrationen als auch die Aufnahmemenge auf Frischgewichtsbasis angegeben.

⁵ Für die von uns vorgenommene Abschätzung wurde auf eine Berechnung dieses Anteils verzichtet, da er aufgrund der unklaren Bezeichnung mit noch größeren Unsicherheiten behaftet ist, als die anderen Kategorien.

Die Daten in Tabelle 7-6 lassen die folgenden Schlussfolgerungen hinsichtlich der Aufnahme von PCDD/F über die Nahrung zu:

- Die Aufnahme von PCDD/F liegt auf Basis aktueller Daten mit 0,62 pg WHO-TEQ/(kg · d) unter den von Fiedler et al. (2000) berechneten Werten für die Zeiträume 1986-91 bzw. 1992-96.
- Die Abnahme von 1992-96 zu den aktuellen Werten ist mit 0,26 pg TEQ/(kg · d) vergleichsweise gering.
- Als Grund hierfür kann angenommen werden, dass die bei den aktuellen Werten zugrunde gelegte WHO-TEQ-Basis in der Regel höhere Werte liefert als die von Fiedler et al. (2000) verwendete I-TEQ-Basis.
- Die von uns vorgenommene orientierende Abschätzung auf Basis der abgeleiteten Hintergrundkonzentrationen (0,62 pg WHO-TEQ/(kg · d) für PCDD/F stimmt sehr gut mit den Abschätzungen von Blüthgen et al. (2000) und EC (2000) überein.
- Der Umstand, dass gegenüber diesen etwas älteren Abschätzungen kaum eine weitere Abnahme der PCDD/F-Aufnahme zu verzeichnen ist, könnte wiederum daran liegen, dass unsere Abschätzung auf WHO-TEQ-Basis erfolgte und somit etwas höhere Werte liefert. Andererseits lassen auch die wenigen Humanbiomonitoring-Daten aus jüngster Zeit keinen weiteren Rückgang der Belastung etwa zwischen 1996-98 und 2000-01 erkennen.
- Möglicherweise spiegeln die aktuellen Hintergrunddaten somit eine mehrheitlich ubiquitär bedingte Belastung wieder, in der sich Emissionsminderungsmaßnahmen nicht unmittelbar auswirken.
- Die Kategorie „Andere“ wurde in unserer Abschätzung nicht berücksichtigt.

Zusammenfassend ergibt die Überprüfung somit eine sehr gute Übereinstimmung mit den Abschätzungen anderer Autoren. Es ist aktuell von einer **Aufnahme von PCDD/F über die Nahrung** in Höhe von **0,62 pg WHO-TEQ/(kg · d)** auszugehen.

Einbeziehung dioxinähnlicher PCB

Auch die neueren Abschätzungen und Duplikatstudien für Deutschland berücksichtigen nicht die Aufnahme dioxinähnlicher PCB. EC (2000) führte eine solche Abschätzung für einige Länder durch, für Deutschland wurde die Datenbasis allerdings als nicht ausreichend erachtet. Die Autoren gehen hierbei für die meisten Länder von einer gleich hohen Aufnahme an dioxinähnlichen PCB wie PCDD/F aus. Auch Wittsiepe et al. (2002a;b) und Liem et al. (2000) gehen von einer etwa identischen Aufnahme aus. Nur für Norwegen wird abgeschätzt, dass die Aufnahme dioxinähnlicher PCB etwa 4-fach höher liegt (EC, 2000).

Die von uns auf Basis der in Kapitel 5 abgeleiteten Hintergrundkonzentrationen vorgenommene orientierende Abschätzung (Tabelle 7-6) weist hingegen auf eine mit 1,31 pg WHO-TEQ/(kg · d) etwa doppelt so hohe Aufnahme dioxinähnlicher PCB im Vergleich zu den PCDD/F hin. Diese wird zu über 80% durch die Aufnahme aus Milch und Fisch (sowie daraus hergestellten Produkten) verursacht, in denen die dioxinähnlichen PCB nach vorliegenden Daten einen deutlich höheren Anteil am Gesamt-WHO-TEQ haben als die PCDD/F.

Auf Basis dieser orientierenden Abschätzung ergibt sich eine Gesamtbelastung (PCDD/F und dioxinähnliche PCB) über den Nahrungspfad in Höhe von 1,94 pg WHO-TEQ/(kg · d).

Dieser Wert liegt zwischen den vom LAI (1994) veranschlagten Werten von 1,8 bzw. 2,1 pg I-TEQ/(kg · d) (normal und „worst-case“, Tabelle 7-1).

Diese orientierende Abschätzung ist allerdings mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Insbesondere sind die Messdaten zu dioxinähnlichen PCB noch vergleichsweise spärlich. Da zudem nicht für alle Proben, die auf dioxinähnliche PCB untersucht wurden, auch PCDD/F bestimmt wurden, ist der Anteil dioxinähnlicher PCB an den Gesamt-WHO-TEQ unsicher. Die derzeit laufenden, zahlreichen Messprogramme zum Vorkommen dioxinähnlicher PCB in verschiedenen Nahrungsmitteln sollten entscheidend zur Klärung dieser Unsicherheiten beitragen.

Einen Hinweis auf etwa gleich hohe Anteile von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB an der Gesamtaufnahme liefern Daten aus dem Human-Biomonitoring.

- Die Daten zum Vorkommen in Blut (5.3.2) weisen auf etwa gleich hohe TEQ-Anteile von dioxinähnlichen PCB und PCDD/F hin, wobei allerdings nur wenige Daten, für Erwachsene zudem nur gepoolte Proben vorliegen. Die an Kindern erhobenen Daten spiegeln hierbei teilweise noch die Aufnahme aus Muttermilch wieder (identische Anteile, siehe im Folgenden), was unterschiedliche Anteile in Nahrungsmitteln möglicherweise überlagern könnte.
- Auch die Daten zum Vorkommen in Muttermilch (5.3.3) weisen auf einen identischen Beitrag von dioxinähnlichen PCB und PCDD/F hin, allerdings ebenfalls eingeschränkt durch nur wenige Untersuchungen.
- Diese Daten belegen jedoch nicht notwendigerweise identische Anteile in Nahrungsmitteln, sondern können auch Unterschiede in der Resorption und/oder Toxikokinetik abbilden.

Fazit

Zusammenfassend ist auf Basis der hier diskutierten Daten derzeit von folgender Aufnahme von PCDD/F und dioxinähnlicher PCB über die Nahrung auszugehen:

<u>Anteil dioxinähnlicher PCB an Gesamt-WHO-TEQ:</u>	<u>Gesamtaufnahme:</u>
50%:	1,24 pg WHO-TEQ/(kg · d)
70%:	1,94 pg WHO-TEQ/(kg · d)

Diese Abschätzungen sind zusammenfassend und im Vergleich mit den Schätzungen anderer Autoren in Abbildung 7-2 dargestellt.

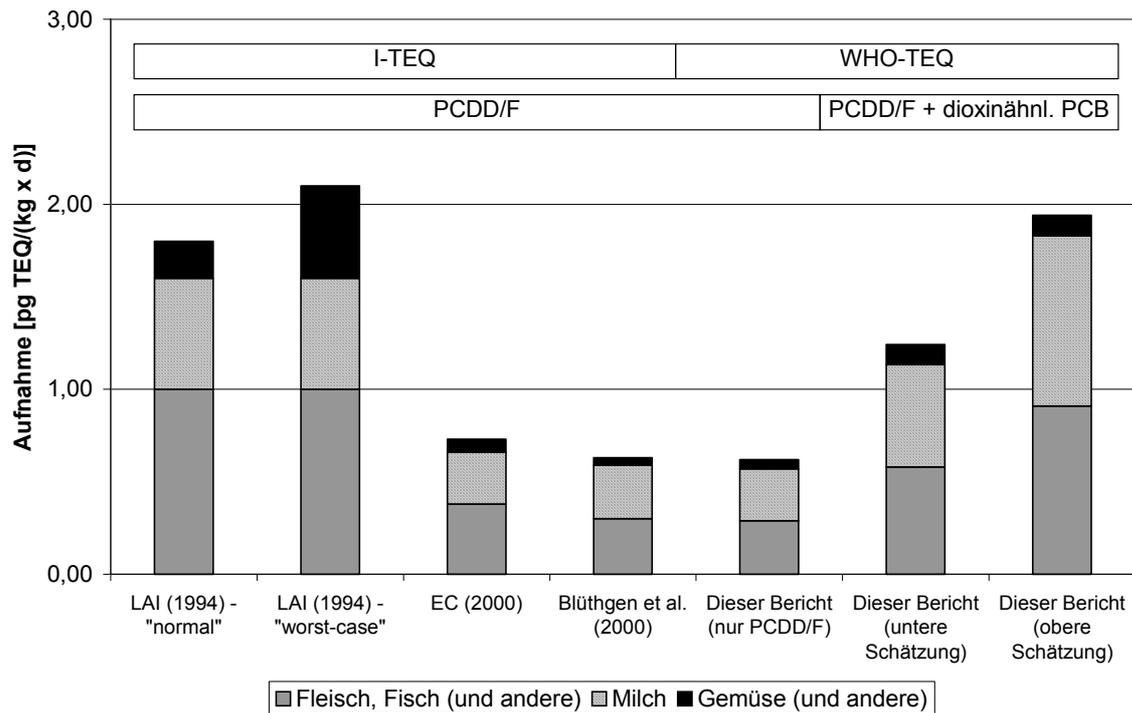


Abbildung 7-2: Aufnahme von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB über verschiedene Nahrungsmittel in den Abschätzungen verschiedener Autoren. Die untere Schätzung dieses Berichtes repräsentiert hierbei die Verdoppelung der Werte von PCDD/F (vgl. Tabelle 7-6). Praktisch identische Werte ergäbe eine Verdoppelung der Abschätzung von Blüthgen et al. (2000).

Diese Abschätzungen werden durch Studien in anderen Ländern unterstützt. So berechneten Vrijens et al. (2002) mittels probabilistischer Methoden eine tägliche Hintergrundexposition gegenüber PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in Belgien in Höhe von 2,53 pg WHO-TEQ/(kg · d) (Median; 25-Perzentil: 1,85; 75-Perzentil: 3,30 pg WHO-TEQ/(kg · d)).

7.2 Aufnahme von Staub oder Boden

Im Gegensatz zur oralen Bodenaufnahme, liegen zur Aufnahme von **Hausstaub** durch Kleinkinder keine differenzierten Betrachtungen vor. Kalberlah et al. (2002) führten für nicht-dioxinähnliche PCB eine Abschätzung der täglichen Aufnahme über diesen Pfad durch. Unter Annahme der dort zugrunde gelegten Werte ergibt sich die in Tabelle 7-7 abgeschätzte PCDD/F-Aufnahme über diesen Pfad.

Tabelle 7-7: Aufnahme von PCDD/F aus Hausstaub durch Kleinkinder (Basisdaten aus Kalberlah et al. (2002); Hausstaubkonzentration nach Kapitel 5.2.1.1)

Altersgruppe	1-3 Jährige	4-6 Jährige
Körpergewicht	9,4 kg	16,4 kg
Hausstaubaufnahme, Untergrenze	50 mg/d	50 mg/d
auf das Körpergewicht bezogen	5,3 mg/(kg · d)	3 mg/(kg · d)
PCDD/F-Konzentration im Hausstaub	0,1 ng I-TEQ/kg	0,1 ng I-TEQ/kg
PCDD/F-Aufnahme über Hausstaub	0,53 fg I-TEQ/(kg · d)	0,3 fg I-TEQ/(kg · d)

Auf Basis dieser orientierenden Abschätzung dürfte die Aufnahme von PCDD/F über Hausstaub im Vergleich zur Aufnahme über Nahrungsmittel gering sein. Zu dioxinähnlichen PCB in Hausstaub liegen keine Angaben vor. Sollte der Anteil der dioxinähnlichen PCB an den Gesamt-TEQ wie im Medium Boden bei etwa 30% liegen (vgl. 5.2.3) würde sich auch die Gesamt-TEQ-Exposition noch in einem im Vergleich zur Aufnahme aus Nahrungsmitteln unbedeutenden Rahmen bewegen.

Eine orale Bodenaufnahme kann zu einer Aufnahme von maximal 0,5 pg WHO-TEQ/(kg · d) bei analoger Berechnung führen, wenn eine maximale Gesamtbelastung (PCDD/F + dioxinähnliche PCB) des Bodens von 10 ng WHO-TEQ/kg TS Boden (5.2.3) und einer Bodenaufnahme von 500 mg/d (vgl. Diskussion in Kalberlah et al. (2002)) veranschlagt werden.

7.3 Aufnahme von Muttermilch durch den Säugling

Die hier vorgenommene Abschätzung erfolgt ebenfalls in Anlehnung an Kalberlah et al. (2002). Diese basieren auf Angaben der DFG (1988) zur Milchfettaufnahme eines Säuglings sowie dessen Körpergewicht. Die Hintergrundkonzentration von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in der Muttermilch wurde in Kapitel 5.3.3 abgeleitet.

Fettaufnahme über die Muttermilch:	0,030 kg Milchfett/d
Körpergewicht des Säuglings:	6,5 kg
Körpergewichtsbezogene Fettaufnahme:	4,62 g Milchfett/(kg · d)
Konzentration PCDD/F + dioxinähnliche PCB:	26 ng WHO-TEQ/kg Milchfett
Aufnahme PCDD/F + dioxinähnliche PCB:	120 pg WHO-TEQ/(kg · d)

Diese Abschätzung der täglichen Aufnahme von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB über die Muttermilch weist darauf hin, dass Säuglinge um etwa 2 Größenordnungen höher exponiert sind als die Allgemeinbevölkerung. Dieser Befund deckt sich mit den Daten des Humanbiomonitoring, die auch bei 9 - 11-jährigen Kindern noch einen Einfluss des Stillstatus auf die Konzentration von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB im Blut nahelegen (siehe Kapitel 5.3.2).

7.4 Aufnahme über die Luft

In Kapitel 5.2.1 wurde eine Immissionskonzentration von 50 fg WHO-TEQ/m³ Luft im Jahresmittel als Hintergrundbelastung abgeleitet. Unter den Standardannahmen eines Atemvolumens von 20 m³/Tag und einem Körpergewicht von 70 kg ergibt sich hieraus eine tägliche Körperdosis von 14 fg WHO-TEQ/(kg · d), entsprechend 0,014 pg WHO-TEQ/(kg · d).

Eine Resorptionsquote für den Inhalationspfad wurde in Schneider und Kalberlah (1999) aufgrund mangelnder Daten nicht abgeleitet. Selbst bei einer angenommenen Resorption von 100% liegt die hier abgeschätzte inhalative Exposition bei etwa 1% der oralen Exposition über Nahrungsmittel und fällt somit nicht ins Gewicht.

7.5 Schlussfolgerungen

Die in diesem Kapitel durchgeführte Expositionsabschätzung erlaubt zusammenfassend folgende Schlussfolgerungen:

- Die Hintergrundexposition des Menschen wird praktisch ausnahmslos über den oralen Pfad verursacht.
- Verschiedene Berechnungen anderer Autoren sowie eine orientierende eigene Abschätzung auf Basis der abgeleiteten Hintergrundkonzentrationen ergibt eine hohe Übereinstimmung und weist eine tägliche Aufnahme von PCDD/F über die Nahrung von etwa 0,6 - 0,7 pg WHO-TEQ/(kg · d) aus.
- Die Abschätzung der Exposition mit dioxinähnlichen PCB über den Nahrungspfad ist durch bislang lückenhafte Daten erschwert. Die vorliegenden Informationen weisen folgende Spanne aus:
 - eine ebenso hohe Belastung wie durch PCDD/F: Gesamtexposition **1,24 pg** WHO-TEQ/(kg · d) oder
 - eine etwa doppelt so hohe Exposition wie gegenüber PCDD/F: Gesamtexposition **1,94 pg** WHO-TEQ/(kg · d)
- Für bestimmte Personengruppen ist eine höhere Hintergrundbelastung anzunehmen:
 - Für **Kleinkinder** kann die **orale Bodenaufnahme** zu einer beträchtlichen Exposition führen.
 - Bei **Säuglingen** ist von einer Exposition während der **Stillperiode** in Höhe von **120 pg** WHO-TEQ/(kg · d) auszugehen.
- Gegenüber diesen Daten tritt die Hintergrundexposition über den Inhalationspfad mit **0,014 pg** WHO-TEQ/(kg · d) deutlich zurück.

Im Vergleich zu der vom LAI (1994) veranschlagten Exposition in Höhe von 1,8 (normal) bzw. 2,1 („worst-case“) pg I-TEQ/(kg · d) (nur PCDD/F) über den Nahrungspfad weisen diese aktuellen Daten darauf hin, dass

- die Exposition mit PCDD/F über den Nahrungspfad deutlich abgenommen hat,
- die Einbeziehung dioxinähnlicher PCB sowie die Anwendung des WHO-TEF-Konzeptes die Exposition über diesen Pfad deutlich erhöht und
- je nach Abschätzung der alte LAI-Wert noch unterschritten wird bzw. eine Exposition zwischen „normal“ und „worst-case“ zu veranschlagen ist.

Die Unsicherheiten dieser Abschätzungen resultieren primär aus den bislang unzureichenden Daten für dioxinähnliche PCB. In einigen älteren Studien wurde diese zwar teilweise untersucht, oftmals wurden allerdings nicht alle 12 Kongenere analysiert. Wie die Humanbiomonitoring-Daten des LGA (2002) an Kindern zeigen (vgl. Kapitel 5.3.2), ist es bei einigen Matrices von großer Bedeutung, alle Kongenere messtechnisch zu erfassen.

Die zur Zeit laufenden, umfangreichen Untersuchungsprogramme zum Vorkommen dioxin-ähnlicher PCB in Nahrungsmitteln dürften in naher Zukunft eine besser abgesicherte Abschätzung der Aufnahme von dioxinähnlichen PCB über diesen Pfad ermöglichen.

8 Toxikologie

Neubewertung der Dioxine

Die gesundheitliche Bewertung und Festsetzung von tolerierbaren Werten für die Aufnahme von Dioxinen in der jüngeren Zeit umfasst drei zeitlich aufeinander folgende Bewertungen:

1. Mit der Neubewertung der Dioxine unter Einbeziehung der dioxinähnlichen PCB durch die WHO (1998) wurde ein TDI-Wert von 1 - 4 pg WHO-TEQ/(kg · d) vorgeschlagen.
2. Im November 2000 hat der Wissenschaftliche Ausschuss „Lebensmittel“ (SCF, 2000) der Europäischen Kommission eine Stellungnahme zur "Risikobewertung von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Lebensmitteln" abgegeben, in welcher eine zulässige wöchentliche Aufnahme (TWI) von 7 pg WHO-TEQ/(kg · Woche) vorgeschlagen wurde.
3. Auf der Grundlage neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse wurde diese Stellungnahme durch den SCF im Mai 2001 aktualisiert und der im November 2000 vorgeschlagene Wert für die wöchentliche Aufnahme von 7 auf 14 pg WHO-TEQ/(kg · Woche) angehoben (SCF, 2001). Dieser TWI-Wert liegt im unteren Bereich der Spannweite für die zulässige Aufnahme von 1 – 4 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht, die bei der WHO-Konsultation im Jahr 1998 festgelegt wurde.

Die abweichenden TDI- und TWI-Vorschläge basieren auf den jeweils neu hinzugekommenen Erkenntnissen und den unterschiedlichen Basisstudien, die zur Bewertung herangezogen wurden.

Eine EU-weite Erhebung legt den Schluss nahe, dass die derzeitige Aufnahme des Menschen im Durchschnitt einer Exposition von 1,2 – 3,0 pg TEQ/(kg · d) entspricht und somit ein beträchtlicher Anteil der Gemeinschaftsbevölkerung mit den Lebensmittelmengen zu sich nimmt, die über der zulässigen Aufnahme von 14 pg WHO-TEQ/(kg · Woche) liegen (SCF, 2001).

Erläuterungen zum TDI-Wert

Die toxikologischen Informationen zu den Einzelverbindungen sind mit Ausnahme von 2,3,7,8-TCDD, welches sehr gut untersucht ist, gering. Gleichzeitig ist 2,3,7,8-TCDD nach dem derzeitigen Kenntnisstand die Verbindung mit der stärksten toxischen Wirkung in dieser Stoffgruppe.

PCDD/F und dioxinähnliche PCB weisen ein breites Spektrum toxischer und biochemischer Wirkungen auf, die vom Arylhydrocarbon-(AH)-Rezeptor vermittelt werden. 2,3,7,8-TCDD zeigt Effekte auf viele Organsysteme, wie Haut, Leber, ZNS, Fetus, Reproduktionsorgane und Immunsystem.

Bei verschiedenen Spezies wurden toxische Wirkungen von 2,3,7,8-TCDD bei vergleichbaren Körperlasten beobachtet. Wegen der erheblichen Unterschiede in der Ausscheidung und Akkumulation von Dioxinen zwischen verschiedenen Spezies bestand unter den Experten

(WHO, 1998) Einigkeit darüber, dass die Gesamtkörperbelastung eine wesentlich bessere Basis zur Bewertung der Dosen darstellt als die tägliche Dosis. Der Wissenschaftliche Ausschuss vertrat die Ansicht, dass ein einfaches pharmakokinetisches Einkomponenten-Modell ausreicht, um anhand der Körperlast von Versuchstieren die tägliche Aufnahme beim Menschen abzuschätzen. Daher wurde bei der Neufestsetzung der duldbaren täglichen Aufnahme für den Speziesvergleich die Körperlast der Tiere als Dosismaß herangezogen.

Die meisten Werte für eine duldbare tägliche Aufnahme wurden anhand der Befunde einer Langzeitstudie mit Ratten von Kociba et al. (1978) abgeleitet, in welcher kanzerogene und andere Effekte mit einem lowest-observed-adverse-effect-level (LOAEL) von 10 ng/(kg · d) festgestellt wurden. Unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors für die Umrechnung vom Versuchstier auf den Menschen haben verschiedene Organisationen auf Basis dieser Studie TDI-Werte für Dioxine festgelegt.

Seither sind neuere Studien veröffentlicht worden, die sensitive Endpunkte berichten. Hierzu zählen: immuntoxische Wirkungen, Effekte auf die Reproduktionsorgane (Endometriose, geringe Spermienanzahl, genitale Missbildungen), Neurotoxizität (Verhaltensstörungen, Lernstörungen) und Wirkungen auf das endokrine System. Zahlreiche Studien belegen, dass die genannten Effekte bei deutlich geringeren Expositionshöhen auftreten als die kanzerogenen Effekte. Eine Übersicht findet sich bei Schneider und Kalberlah (1999).

Bewertung durch WHO (1998)

Die WHO hat sich bei der Neufestlegung auf entwicklungs- und reproduktionstoxische Wirkungen im Niedrigdosisbereich bei Affen und Ratten konzentriert. Diese sind:

- Endometriose bei Rhesus-Affen (Rier et al., 1993)
- Verhaltensneurologische Störungen bei den Nachkommen (Objektlernen) von Rhesus-Affen (Schantz et al., 1979)
- Verminderte Spermienzahl bei den Nachkommen von Long-Evans-Ratten (Gray et al., 1997a)
- Zunahme genitaler Fehlbildungen bei den Nachkommen von Long-Evans-Ratten (Gray et al., 1997b)
- Immunsuppression bei den Nachkommen von F344-Ratten (Gehrs et al. (1997)

Umrechnung der beobachteten Körperlasten der Versuchstiere in eine tägliche Aufnahme, die beim Menschen bei chronischer Aufnahme zu einer vergleichbaren Körperlast führen würde, ergab bei der Bewertung durch WHO, dass die LOAEL-Werte für diese empfindlichsten toxischen Endpunkte in Versuchstieren mit einer Aufnahme des Menschen von 14 - 37 pg 2,3,7,8-TCDD/(kg · d) korreliert waren (Tabelle 8-1). Um aus diesen Daten eine duldbare tägliche Aufnahme bezogen auf TEQ abzuleiten, mussten die unterschiedlichen Eliminationshalbwertszeiten der verschiedenen Kongenere berücksichtigt werden. Da toxikokinetische Differenzen bereits durch den Vergleich von Körperlasten einbezogen waren, wurde ein zusammengesetzter Sicherheitsfaktor von 10 angenommen. Damit ergibt sich für die duldbare tägliche Aufnahme ein gerundeter TDI-Bereich von 1 - 4 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht.

Neubewertung im November 2000 durch den SCF

Grundlage für die Neubewertung durch den SCF im November 2000 bildeten neue Befunde zur Reproduktionstoxizität (verminderte Spermienzahl bei den Nachkommen von Holzmann-Ratten (Mably et al., 1992)) und zur Neurotoxizität (verhaltensneurologische Störungen bei

den Nachkommen von Rhesus-Affen (Schantz und Bowman, 1989)), die bei der Bewertung ebenfalls berücksichtigt wurden. Es wurde eine Korrelation der LOAEL-Werte für die relevanten toxischen Endpunkte in Versuchstieren mit einer täglichen Aufnahme des Menschen von 12,5 - 30 pg 2,3,7,8-TCDD/kg Körpergewicht festgestellt. Unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 10 ergibt sich für die duldbare tägliche Aufnahme ein TDI-Bereich von 1 - 3 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht. Die Expertengruppe wies darauf hin, dass wegen der Kenntnislücken und bestehender Unsicherheiten die untere Grenze, d. h. ein Wert von 1 pg/kg Körpergewicht als tolerierbare tägliche Aufnahme anzusehen ist. Im Hinblick auf die Bioakkumulation der PCDD/F und dioxinähnlichen PCB erschien dem Ausschuss eine tolerierbare wöchentliche Aufnahme adäquater als eine duldbare tägliche Aufnahme. Deshalb wurde eine zulässige wöchentliche Aufnahme von 7 pg WHO-TEQ/(kg · Woche) vorgeschlagen.

Neubewertung im Mai 2001 durch den SCF

Der Neubewertung des SCF vom Mai 2001 lagen Daten zur Reproduktionstoxizität der Dioxine (verringerte Spermienproduktion, verändertes Sexualverhalten bei den männlichen Nachkommen) aus neueren Studien (Faqi et al., 1998) an Ratten zugrunde. Außerdem wurden die Befunde an Affen wegen Unsicherheiten hinsichtlich der Relevanz für den Menschen nicht mehr für eine Bewertung herangezogen. Für die mütterliche Körperlast zeichnete sich auf Basis der ausgewählten Studien mit den empfindlichsten Endpunkten ein Bereich von 40 - 100 ng/kg Körpergewicht ab, der mit einer täglichen Aufnahme durch den Menschen von 20 - 50 pg 2,3,7,8-TCDD/kg Körpergewicht assoziiert war. Aus dem niedrigsten Wert, 20 pg 2,3,7,8-TCDD/kg Körpergewicht, der von (Faqi et al., 1998) berichtet wird, wurde unter Verwendung eines Sicherheitsfaktors von knapp 10 eine duldbare tägliche Aufnahme von 2 pg 2,3,7,8-TCDD/kg Körpergewicht und entsprechend eine duldbare wöchentliche Aufnahme von 14 pg 2,3,7,8-TCDD/kg Körpergewicht abgeleitet.

Tabelle 8-1: Körperbelastung von 2,3,7,8-TCDD im Tierversuch und geschätzte tägliche Aufnahme durch den Menschen (nach Schrenk und Fürst, 1999)

Studie	Wirkung, Spezies	Mütterliche Körperlast (ng/kg)	Abgeschätzte tägliche Aufnahme durch den Menschen (pg/kg)
Rier et al. (1993)	Endometriose, Rhesus-Affe	42	21
Schantz et al. (1979)	Verhaltensneurologische Störungen bei den Nachkommen, Rhesus-Affe	42	21
Gray et al. (1997a)	Verminderte Spermienzahl bei den Nachkommen, Long-Evans-Ratte	28	14
Gray et al. (1997b)	Zunahme genitaler Fehlbildungen bei den Nachkommen, Long-Evans-Ratte	73	37
Gehrs et al. (1997)	Immunsuppression bei den Nachkommen, F344-Ratte	50	25

Resorption von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB

Für die Resorption der PCDD/F liegen quantitative Angaben für den oralen Pfad für 2,3,7,8-TCDD vor. Für den Menschen belaufen sie sich auf eine Resorption von etwa 90% (Poiger und Schlatter, 1986).

Für nicht-dioxinähnliche PCB berichten Hassauer und Kalberlah (1999) in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad Resorptionsraten >90%. Mit steigendem Chlorgehalt nimmt die Metabolisierungsrate der PCB ab, so dass höher chlorierte Kongenere tendenziell stärker akkumuliert werden.

PCDD/F und PCB reichern sich in allen fettreichen Geweben an. Die Plazentaschranke wird überschritten. Die Substanzen werden in die Muttermilch ausgeschieden.

Besonderheiten beim Säugling

Säuglinge werden in erhöhtem Maß über die Muttermilch belastet. Gestillte Säuglinge zeigen eine höhere Körperbelastung als ungestillte.

PCDD/F

Bei Säuglingen wird für 2,3,7,8-TCDD eine Resorption von >96% aus dem Magen-Darm-Trakt berichtet (Körner et al., 1992). Trotz einer hohen Aufnahme ist nach bislang vorliegenden Daten zur Körperbelastung von Säuglingen die Konzentration im Fettgewebe zwar bei gestillten Säuglingen höher als bei ungestillten, jedoch geringer (im ppt-Bereich) als aufgrund der hohen Zufuhr zu erwarten war (Beck et al., 1990). Als Erklärung für die beobachtete Diskrepanz zwischen der hohen Aufnahme durch die Muttermilch und den bekannten Gewebe-

konzentrationen wird die geringere Halbwertszeit von 2,3,7,8-TCDD beim Kleinkind diskutiert (Filser et al., 1994).

PCB

Für nicht-dioxinähnliche PCB wird berichtet, dass die PCB-Gehalte im Blut von Säuglingen nach drei Monaten Stillzeit auf gleichem oder sogar höherem Niveau lagen als im mütterlichen Blut (Yakushiji, 1988).

Infolge des noch nicht voll entwickelten mikrosomalen Enzymsystems der Leber sind Entgiftung und Ausscheidung der PCB bei Föten und Säuglingen erschwert. Als Folge reichern sich PCB im Föten an. Darüber hinaus ist Muttermilch häufig stark mit PCB belastet, und die Anreicherung von hoch toxischen Kongeneren lässt eine 5-10fach höhere biologische Aktivität im Vergleich zum ursprünglichen PCB-Muster möglich erscheinen (Safe, 1987). Ein in der Muttermilch enthaltenes Steroid der Glukuronyltransferase hemmt darüber hinaus die Glukuronidierung und Ausscheidung der PCB (Hassauer und Kalberlah (1999). Zwar erfolgt die Belastung in der frühen Lebensphase nur über einen subchronischen Zeitraum, jedoch liegen die aufgenommenen Dosen bereits im Bereich der Effektdosen in Tierstudien. Auch liefern mehrere Studien an Neugeborenen und Kleinkindern Hinweise auf eine verzögerte Entwicklung und Neurotoxizität bei beruflicher Exposition oder erhöhter Belastung der Mütter durch kontaminierte Nahrungsmittel (Hassauer und Kalberlah, 1999). So wird in einer Düsseldorf Kohortenstudie an Kleinkindern und Kindern von im internationalen Vergleich relativ hohen mittleren PCB-Konzentrationen von 0,39 ng/ml (Nabelschnur), 404 ng/g in der 2-Wochenmilch und 1,22 ng/ml im 42-Monatsserum berichtet (PCB 138, 153, 180). Es wurde ein signifikant negativer PCB-Einfluss auf die mentale Entwicklung im Alter von 30 und 42 Monaten festgestellt (Winneke, 2003). Kalberlah et al. (2002) geben eine Zusammenstellung von Studien zur Entwicklungstoxizität. Aus mehreren Untersuchungen am Menschen ging eine Korrelation der PCB-Belastung in Nabelschnurblut mit verringertem Geburtsgewicht, verkleinertem Kopfumfang, sowie verkürzter Schwangerschaftsdauer und geringerem Gewicht im Alter von vier Jahren hervor.

PCDD/F und PCB sind lipophil, plazentagängig, neurotoxisch und interagieren mit endokrinen Systemen. Deshalb ist die prä- und postnatale Exposition unter entwicklungstoxikologischen Gesichtspunkten von besonderer Bedeutung.

Nicht-dioxinähnliche PCB

Die dioxinähnlichen PCB zeigen ähnliche toxische Wirkungen wie die PCDD/F. Demgegenüber weichen die nicht-dioxinähnlichen PCB hinsichtlich des molekularen Mechanismus der Toxizität und des toxikologischen Profils von diesen beiden Substanzgruppen ab. Nicht-dioxinähnliche PCB binden nicht an den Ah-Rezeptor. Sie induzieren CYP-Isoenzyme der Subfamilie 2, die Bedeutung dieser Induktion für die Toxizität ist nicht bekannt. Auf zellulärer Ebene unterdrücken sie die Apoptose, hemmen die interzelluläre Kommunikation in den Leberzellen und führen zu einer Zunahme des intrazellulären Calciums in Nervenzellen. Nicht-dioxinähnliche PCB schädigen im Tierversuch das Nervensystem und bewirken Verhaltensstörungen. Sie wirken sich auf die Entwicklung des Nervensystems und des Gehirns (vor allem bei Föten und Kleinkindern) aus. Darüber hinaus zeigen sie tumorpromovierende, reproduktions- und weitere entwicklungstoxische sowie immuntoxische Wirkungen. Die Frage, ob mit dem etablierten TDI-Wert für PCDD/F und dioxinähnliche PCB auch ein hinreichender

Schutz vor der Toxizität der begleitenden nicht-dioxinähnlichen PCB gegeben ist, kann derzeit nicht beantwortet werden (Schrenk, 2003). Angesichts ihres toxikologischen Profils und der starken Anreicherung in aquatischen Biota wie Fisch und Schalentieren plant die EU-Kommission, den SCF mit einer Risikobewertung für die nicht-dioxinähnlichen PCB zu beauftragen (EC, 2001).

9 Diskussion und Schlussfolgerungen

9.1 Hintergrundbelastung

Der LAI (1994) hatte seine Angaben auf BGA- und I-TEQ-Basis berichtet, während die aktuellen Daten zur Hintergrundbelastung auf WHO-TEQ-Basis angegeben werden. Die Unterschiede dieser beiden Berechnungsschemata sind in verschiedenen Medien unterschiedlich stark ausgeprägt und werden in den Kapiteln 5 und 7 diskutiert.

Für **Kuhmilch** ist ein deutlicher Rückgang der Hintergrundbelastung mit PCDD/F von 1,8 ng I-TEQ/kg Milchfett auf 0,5 ng I-TEQ/kg Milchfett in Gebieten mit Emittenteneinfluss zu verzeichnen. Auf WHO-TEQ bezogen liegt sie bei 0,7 ng WHO-TEQ/kg Milchfett. Dieser Rückgang wird jedoch durch den relativ hohen Anteil der dioxinähnlichen PCB von etwa 70% an den Gesamt-WHO-TEQ ausgeglichen. Derzeit ist von einer Gesamtbelastung (PCDD/F + dioxinähnliche PCB) von etwa 2,3 ng WHO-TEQ/kg Milchfett in Gebieten mit Emittenteneinfluss auszugehen.

Fleisch: LAI (1994) weist keine Fleischbelastungswerte aus. Nach den hier berichteten Erhebungsdaten zu den Zeiträumen 1990-94 und 1995-99 scheint ein leichter Rückgang der PCDD/F-Belastung von Fleisch zu bestehen. Dieser Rückgang ist jedoch insbesondere für die letzten Jahre schlecht abgesichert. Unter Einschluss der dioxinähnlichen PCB ist derzeit von einer Hintergrundbelastung von 0,62 ng WHO-TEQ/kg Fett auszugehen.

Fisch: LAI (1994) weist keine Fischbelastungswerte aus. Die Hintergrundbelastung für PCDD/PCDF liegt derzeit 7,5 ng WHO-TEQ/kg Fett. Es ist ein dominierender Einfluss der dioxinähnlichen PCB zu erkennen mit einem Anteil von 32 ng WHO-TEQ/kg Fett. Insgesamt ergibt sich hieraus eine Gesamt-Hintergrundbelastung (PCDD/F und dioxinähnliche PCB) von 40 ng WHO-TEQ/kg Fett.

Eier: Die Hintergrundbelastung für PCDD/PCDF liegt bei etwa 0,5 ng WHO-TEQ/kg Fett, für PCB bei 0,25 ng WHO-TEQ/kg Fett. Insgesamt resultiert eine Hintergrundbelastung von 0,75 ng WHO-TEQ/kg Fett.

Gemüse: LAI (1994) hat verschiedene Daten zum Vorkommen von PCDD/F in Gemüse und Obst Nordrhein-Westfalens berichtet. Für ländliche Gebiete wurde eine PCDD/F-Konzentration < 1 ng TEQ/kg TS in Grünkohl veranschlagt (überschläglich < 10 ng TEQ/kg FG; TEQ-Basis nicht angegeben). Derzeit wird für PCDD/F eine Hintergrundbelastung von 0,01 ng I-TEQ/kg FG, und für PCB ein ebenso großer Anteil angenommen. Insgesamt resultiert eine durchschnittliche Hintergrundbelastung von 0,02 ng WHO-TEQ/kg FG. Dieser Wert schließt den gelegentlichen Verzehr höher belasteten Grünkohls mit ein.

Außenluft: Es ist ein Rückgang der Immissionskonzentration von 150 fg I-TEQ/m³ (LAI, 1994) auf derzeit 50 fg WHO-TEQ/m³ zu verzeichnen, dabei haben die PCDD/F einen Anteil von 35, die dioxinähnlichen PCB einen Anteil von 15 fg WHO-TEQ/m³.

Deposition: Es ist ein deutlicher Rückgang von 30 pg BGA-TEQ/(m² • d) für PCDD/F (LAI, 1994) auf derzeit 9,5 pg WHO-TEQ/(m² • d) für PCDD/F zu verzeichnen. Mit Einschluss der dioxinähnlichen PCB erhöht sich dieser Wert auf 16 pg WHO-TEQ/(m² • d).

Boden: LAI (1994) gab für die Hintergrundbelastung von Böden in ländlichen Gebieten einen Wert < 10 ng BGA-TEQ/kg Boden an. Dieser Wert kann derzeit als Median (in WHO-TEQ) für alle Siedlungsstrukturen übernommen werden. Unter Einschluss der PCB ist insgesamt von einer Hintergrundbelastung von $< \text{ca. } 15$ ng WHO-TEQ/kg Boden auszugehen.

9.2 Aufnahme von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB über die Nahrung

LAI (1994) war von einer mittleren PCDD/F-Aufnahme des Menschen von $1,8$ pg I-TEQ/(kg · d), unter worst-case-Bedingungen von $2,1$ pg I-TEQ/(kg · d), über die Nahrung ausgegangen. Dabei wurde angenommen, dass die PCDD/F-Aufnahme zu über 90% über die Nahrung erfolgt. Der Anteil der Lebensmittel pflanzlicher Herkunft an der täglichen PCDD/F-Aufnahme wurde als gering eingestuft. Im Einzelnen ging LAI von einer Aufnahme von 1 pg I-TEQ/(kg · d) über Fleisch, Fisch und andere Nahrungsmittel, von $0,6$ pg I-TEQ/(kg · d) über Milch und $0,2$ pg I-TEQ/(kg · d) über Gemüse aus.

Insgesamt weisen die aktuellen Daten auf einen deutlichen Rückgang der PCDD/F-Zufuhr über die Nahrung hin. Auf Basis aktueller Belastungsdaten von Nahrungsmitteln und Verzehrdaten ist derzeit von einer PCDD/F-Aufnahme des Menschen von $0,6 - 0,7$ pg WHO-TEQ/(kg · d) über die Nahrung auszugehen ($0,62$ pg WHO-TEQ/(kg · d) aus zwei unabhängigen Schätzungen). Im Vergleich zum LAI (1994) hat sich die PCDD/F-Aufnahme über den Pfad Fleisch von 1 auf $0,30 - 0,38$, über den Pfad Milch von $0,6$ auf $0,28 - 0,29$, über den Pfad Gemüse von $0,2$ auf $0,04 - 0,07$ pg I-TEQ/(kg · d) reduziert. Diese auf I-TEQ-Basis berichteten Schätzungen anderer Autoren werden durch eine im Rahmen dieses Berichtes durchgeführte Abschätzung auf WHO-TEQ-Basis unterstützt (Fleisch: $0,29$; Milch: $0,28$; Gemüse und Obst: $0,05$ pg WHO-TEQ/(kg · d)).

Für den Anteil der dioxinähnlichen PCB an der Gesamtaufnahme ist von einer Spanne auszugehen, die mindestens eine Belastung im Bereich der PCDD/F (Anteil 50%) und damit eine Gesamtexposition gegenüber $1,24$ pg WHO-TEQ/(kg · d) beinhaltet, und maximal eine etwa doppelt so hohe Exposition wie gegenüber PCDD/F (Anteil 70%) und damit eine Gesamtexposition gegenüber $1,94$ pg WHO-TEQ/(kg · d) ansetzt.

Für die Gesamtexposition gegenüber $1,24$ pg WHO-TEQ/(kg · d) ergeben sich folgende Aufnahmen für die Teilpfade:

Fleisch, Fisch und andere Nahrungsmittel	0,58 pg (0,29 nur Fleisch)	
Milch	0,55 pg	
Gemüse	0,07 pg	
Obst	0,04 pg	WHO-TEQ/(kg · d)

Für die Gesamtexposition gegenüber $1,94$ pg WHO-TEQ/(kg · d) ergeben sich folgende Aufnahmen für die Teilpfade:

Fleisch, Fisch und andere Nahrungsmittel	0,91 pg (0,29 nur Fleisch)	
Milch	0,92 pg	
Gemüse	0,07 pg	
Obst	0,04 pg	WHO-TEQ/(kg · d)

Verglichen mit der Situation 1994 ist durch den Einschluss der dioxinähnlichen PCB zwischenzeitlich die Kontamination über den Pfad Milch als ebenso gewichtig wie über den Pfad Fleisch u. a. einzustufen.

Auf Basis der hier diskutierten Daten ist von einer Aufnahme **bis zu 1,94 pg WHO-TEQ/(kg · d)** PCDD/F und dioxinähnlicher PCB **über die Nahrung** auszugehen. Dieser Wert liegt zwischen den vom LAI (1994) veranschlagten Werten von 1,8 (übliche Aufnahme) bzw. 2,1 pg I-TEQ/(kg · d) („worst-case“-Betrachtung). Mit dieser Gesamtbelastung wird die nach WHO (1998) tolerierbare tägliche Aufnahmemenge von 1 - 4 pg WHO-TEQ/(kg · d) durch die Aufnahme über die Teilpfade Milch und Fleisch teilweise bereits ausgeschöpft.

9.3 Diskussion immissionsbegrenzender Werte für die Luftkonzentration

Nach den jüngsten Erhebungen an fünf städtischen Messstationen Nordrhein-Westfalens kann für die derzeitige Luftkonzentration an PCDD/F und dioxinähnlichen PCB von einem Jahresmittelwert von 50 fg WHO-TEQ/m³ ausgegangen werden (Abschnitt 5.2.1.1). Unter Zugrundelegen dieser Luftkonzentration, eines Atemvolumens des Menschen von 20 m³, eines Körpergewichtes von 70 kg, einer 100%igen Resorption kann hieraus für die inhalative Aufnahme eine tägliche Körperdosis von 14 fg WHO-TEQ/(kg · d), entsprechend 0,014 pg WHO-TEQ/(kg · d) abgeleitet werden. Die hier abgeschätzte inhalative Aufnahme liegt nach den Auswertungen in Abschnitt 7.1 unter 1% der oralen Aufnahme über Nahrungsmittel. Der Beitrag der täglich inhalierten Menge zur täglich aufgenommenen Gesamtmenge fällt somit nicht ins Gewicht. Verglichen mit der Situation im Jahr 1994, als von LAI ein Depositionswert abgeleitet wurde, hat sich dieser relative Beitrag der inhalierten Menge im Vergleich zur Aufnahme über die Nahrungszufuhr noch weiter verringert. Es ist deshalb auch weiterhin davon auszugehen, dass sich - sofern keine besondere Belastungssituation vorliegt - eine Herabsetzung der Luftkonzentration nur unwesentlich auf die täglich aufgenommene Menge auswirken würde. Somit erscheint die Ableitung eines immissionsbegrenzenden Wertes für die Luftkonzentration nach wie vor nicht begründet. Als Zielwert, der ohne gesundheitliche Gefährdung vorübergehend überschritten werden kann, kann eine Konzentration von 50 fg WHO-TEQ/m³ empfohlen werden. Diese orientiert sich an der realen Belastungssituation.

9.4 Berechnung immissionsbegrenzender Werte für die Deposition

Für eine Begrenzung des Niederschlags der PCDD/F und dioxinähnlichen PCB könnte in Anlehnung an das Vorgehen des LAI (1994) von folgenden Konventionen ausgegangen werden:

- Die inhalative Aufnahme wird für die Festlegung eines Depositionswertes als vernachlässigbar eingeschätzt
- Die orale Aufnahme wird drei wesentlichen Aufnahmepfaden zugeordnet (1: Fisch, Fleisch u.a.; 2: Milch, 3: Gemüse und Obst). Bei einer Gesamtaufnahme von 1,94 pg WHO-TEQ/(kg · d) wird von einer Aufnahme von jeweils rund 0,9 pg WHO-TEQ/(kg · d) über den Teilpfad Fleisch, Fisch u. a. sowie den Pfad Milch ausgegangen. Für den Pfad Obst und Gemüse sind verschiedene Konventionen denkbar (siehe unten).
- Der Teilaufnahmepfad Fleisch, Fisch u. a. wird als gebietsunabhängig und durch immissionsschutzrechtliche Regelungen nicht beeinflussbar angesehen
- Die Kuhmilch stammt überwiegend von Kühen in ländlichen, von der Immission wenig beeinflussten Gebieten, in denen sich die Schadstoffgehalte in Zukunft zumindest nicht wesentlich erhöhen werden
- Der Gehalt der PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in Obst und Gemüse ist somit die wesentliche Regelgröße.

- Die Begrenzung des Niederschlags der PCDD/F und dioxinähnlichen PCB ist abgestellt auf Personen, die in der Nachbarschaft zu einem Emittenten leben und Obst und Gemüse aus dem eigenen Hausgarten verzehren.
- Für Obst und Gemüse werden hierfür die bei Fiedler et al. (2000) berichteten täglichen Verzehrsmengen auf Frischgewichtsbasis übernommen. Es resultiert ein durchschnittlicher Verzehr von 250 g Frischgewicht Gemüse und von 130 g Frischgewicht Obst (entsprechend insgesamt etwa 38 g Trockengewicht). Als Körpergewicht werden 70 kg angenommen.

Beitrag des Boden- und des Luftpfades zu den Schadstoff-Gehalten in der Pflanze

Bei der Ableitung eines Depositionswertes war LAI (1994) davon ausgegangen, dass der Luftpfad (Luft-Pflanze) den kritischen Pfad für die Pflanzenbelastung mit PCDD/F darstellt. Zu überlegen wäre, ob für die Ableitung eines Depositionswertes der indirekte Pfad Luft – Boden – Pflanze anteilig (z.B. 50% Pflanzenbelastung über den Bodenpfad, 50% Pflanzenbelastung über den Luftpfad) berücksichtigt werden sollte. Wir haben bei unseren unten aufgeführten Berechnungen hiervon Abstand genommen. Unseren Ableitungen liegt eine Belastung der Pflanzen über die Luft als dominierender Pfad zugrunde. Eine Berücksichtigung des Bodenpfades erfolgte aus folgenden Gründen nicht:

- Die hier abgeleiteten Transferfaktoren Boden-Pflanze (0,1 - 0,2) und Luft-Pflanze (0,1 - 0,5) liegen zwar in einem vergleichbaren Bereich. Für den Vergleich des direkten Pfades Luft-Pflanze mit dem indirekten Pfad Luft-Boden-Pflanze wird jedoch auch der in der Kette Luft-Boden-Pflanze vorgeschaltete Transferfaktor für den Übergang Luft-Boden von 0,3 - 0,5 berücksichtigt. Bei einer gegebenen Deposition von 1 pg WHO-TEQ/(m² • d) ergeben sich bei Berücksichtigung aller betreffenden Transferfaktoren folgende Pflanzengehalte

Pfad Luft-Pflanze (Transferfaktor 0,1 - 0,5): **0,1 - 0,5 ng/kg TS Pflanze**

Pfad Luft-Boden-Pflanze [Transferfaktoren (0,1 - 0,2) • (0,3 - 0,5)]: **0,03 - 0,1 ng/kg TS Pflanze**

Der Vergleich unter Multiplikation aller betreffenden Transferfaktoren in der Transferkette verdeutlicht, dass die Belastung über den Bodenpfad vermutlich um bis zu Faktor 10 unter derjenigen über den Luftpfad liegt. Damit scheint sich zu bestätigen, dass die Schadstoffaufnahme über den Boden für PCDD/F und dioxinähnliche PCB nachrangige Bedeutung hat.

- Der Hintergrundbelastung der Nahrungsmittel zufolge ist in der täglichen Aufnahme des Menschen von 250 g Gemüse ein etwa hälftiger Anteil von unterirdisch wachsendem Gemüse enthalten. Die Vorgehensweise, dass alles Gemüse (250 g statt ca. 125 g) mit dem hohen Transferfaktor 0,1 beaufschlagt wird, stellt also eine deutliche Überschätzung der Aufnahme über den Luftpfad dar. Damit wird vereinfachend kompensiert, dass der Anteil über den Bodenpfad hier ausgeschlossen wurde.

Zur Bedeutung des Auswertemodus der Analysenwerte im Bereich der Bestimmungsgrenze für die Höhe der Immissionswerte

LAI (1994) hatte auf die Bedeutung des Auswertemodus für die Höhe der Immissionswerte hingewiesen, so auf eine Verschiebung zu höheren Depositionswerten, wenn Kongenerenwerte, die unterhalb der Nachweisgrenze gleich Null gesetzt worden waren, zum Vergleich mit der halben Nachweisgrenze in die Berechnung der TEQ-Werte eingingen. Es wurde geschätzt, dass Immissionswerte nach dem Auswertemodus „kleiner Nachweisgrenze gleich Null“ gegebenenfalls verdoppelt werden könnten, um eine einheitliche Datenbasis für zu erhalten. Die damals empfohlene Vereinheitlichung des Auswertemodus scheint bisher nicht vollzogen zu sein, so dass keine Grundlage für eine gegebenenfalls notwendige Korrektur von Immissionswerten vorhanden ist. Nach dem jüngsten Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine (AG Dioxine, 2002) wird im Referenz-Messprogramm je nach Kompartiment unterschiedlich vorgegangen. Daten der nicht detektierten Kongenere für das Kompartiment Luft (Immissionen und Depositionen) gehen hierbei mit der vollen Bestimmungsgrenze ein. In die von Hiester (2003) berichteten Untersuchungen des LUA gingen Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze mit dem halben Wert der Nachweisgrenze ein. LUA (2002a) berichtet Immissionswerte differenziert mit und ohne Berücksichtigung von Werten unterhalb der Nachweisgrenze. Bei den Außenluftmessungen für PCDD/F für das Jahr 2001 lagen sämtliche Werte über der Nachweisgrenze, für PCB war an verschiedenen Standorten der Unterschied der Depositionswerte mit und ohne Berücksichtigung von Werten unterhalb der Nachweisgrenze vernachlässigbar gering. Insgesamt ist mit den Fortschritten in der instrumentellen Analytik davon auszugehen, dass die Anzahl der Analysenwerte unterhalb der Nachweisgrenze zunehmend zurückgeht. Deshalb ist die Bedeutung des Auswertemodus für die Immissionswerte möglicherweise nicht mehr so relevant wie zu Zeiten der Ableitung des Depositionswertes durch den LAI (1994). Nach den vorliegenden neueren Untersuchungen berücksichtigt LUA (Hiester, 2003) bei Depositionsmessungen Werte unterhalb der Nachweisgrenze mit dem halben Wert der Nachweisgrenze. Für eine Vereinheitlichung empfehlen wir, diesen Auswertemodus für Analysenwerte im Bereich der Bestimmungsgrenze zu übernehmen.

Als entscheidende Regelgröße ist nun die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (orale Aufnahme, Gemüse- und Obstverzehr) festzulegen:

Ausgangspunkt ist ein TDI-Wert-Bereich von 1 - 4 pg WHO-TEQ/(kg · d). Die Untergrenze dieses Bereichs zu erreichen oder zu unterschreiten, kann angesichts der kurzfristig unbeflussbaren Aufnahme von belastetem Fleisch, Fisch und Milch nicht umgesetzt werden. Da durch diese beiden Größen bereits eine Belastung von bis zu ca. 1,8 pg WHO-TEQ/(kg · d) anzunehmen ist, könnte dem maximal tolerierbaren Gemüse-/Obstverzehr eine tolerierbare Aufnahme von 0 bis 2,2 pg WHO-TEQ/(kg · d) zugeordnet werden. Die Obergrenze dieses Bereichs wird dabei als ungeeignet angesehen: Dies würde eine Erhöhung gegenüber dem Ist-Zustand bedeuten (zurzeit ist die Zielgröße noch 0,5 pg WHO-TEQ/(kg · d)), würde keine mögliche Belastung mit Fleisch, Fisch und Milch über den Mittelwert hinaus einbeziehen und würde einen Vorsorgecharakter durch deutliche Unterschreitung des TDI-Bereichs nicht enthalten. Auch wegen des von der Europäischen Kommission (SCF, 2001) vorgeschlagenen Wertes für die wöchentliche Aufnahme von 14 pg WHO-TEQ/(kg · Woche), der einer täglichen Gesamtaufnahme von 2 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht entspricht, erscheint die Obergrenze der tolerierbaren Aufnahme über Gemüse- und

Obstverzehr von bis zu 2,2 pg WHO-TEQ/(kg · d) als ungeeignet. Stattdessen könnten folgende Grenzen diskutiert werden:

Ansatz 1: Der Depositionswert soll Zielwertcharakter besitzen, indem die Einhaltung der derzeitigen durchschnittlichen Belastung der Bevölkerung mit **0,1 pg WHO-TEQ/(kg · d)** durch Gemüse und Obst zur Grundlage gemacht wird.

Ansatz 2: Der Depositionswert soll nominell zur ehemals tolerierten Gesamtbelastung von **2,1 pg WHO-TEQ/(kg · d)** über Nahrungsmittel führen. Dieser Wert entspricht etwa 50% des Gesamtrahmens des TDI-Wertes von 1 - 4 pg WHO-TEQ/(kg · d). Für Gärtner würde dieser Ansatz einen Eigenverbrauch in Emittentennähe zu einem gewissen Ausmaß ermöglichen und zu einer tolerierbaren Zusatzbelastung durch Gemüse und Obstverzehr in Höhe von **0,3 pg WHO-TEQ/(kg · d)** führen. Faktisch würde dies mit einer Belastungsverminderung (u. a. durch den Einschluss dioxinähnlicher PCB in diese Summe) verbunden sein.

Ansatz 3: Der Depositionswert soll nominell der gleichen ehemals tolerierten Zusatzbelastung über Gemüse entsprechen und damit **0,5 pg WHO-TEQ/(kg · d)** betragen. Dies würde ebenfalls für Gärtner Eigenverbrauch in der Emittentennähe zu einem gewissen Ausmaß ermöglichen. Es ergäbe sich rechnerisch eine Gesamtbelastung von **2,3 pg WHO-TEQ/(kg · d)**. Faktisch würde auch dies eine geringfügige Reduktion der zulässigen Belastung gegenüber dem Ist-Zustand bedeuten, a) weil dioxinähnliche PCB in dieser Summe eingeschlossen wären, b) weil neben dem Gemüse auch das Obst in dieser Summe eingeschlossen wäre.

Im Folgenden werden in Anlehnung an das Vorgehen von LAI (1994) (siehe Abschnitt 3) für diese drei Ansätze unter Zugrundelegen der oben jeweiligen genannten Aufnahmemenge die Gehalte in den einzelnen Medien oder Kompartimenten rückgerechnet und der daraus resultierende Immissionswert abgeleitet. Zur Festlegung des Immissionswertes für die Niederschläge werden die in Abschnitt 6 abgeleiteten Transferfaktoren für den Übertritt zwischen den Kompartimenten Luft, Boden, Pflanze und Milch berücksichtigt.

9.4.1 Ansatz 1

Der Depositionswert soll Zielwertcharakter besitzen. Grundlage ist die Einhaltung der gegenwärtigen durchschnittlichen Belastung der Bevölkerung. Für den Verzehr von kontaminiertem Obst (0,04 pg WHO-TEQ/(kg · d) und Gemüse (0,07 pg WHO-TEQ/(kg · d) kann eine durchschnittliche Aufnahme von 0,11 pg WHO-TEQ/(kg · d) angesetzt werden. Für die Aufnahme werden die bei Fiedler et al. (2000) berichteten täglichen Verzehrsmengen auf Frischgewichtsbasis übernommen. Es resultiert unter Berücksichtigung eines Körpergewichtes von 70 kg und eines durchschnittlichen Verzehrs von 250 g Frischgewicht Gemüse und von 130 g Frischgewicht Obst (entsprechend insgesamt etwa 38 g Trockengewicht) für die Belastung mit PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in Obst und Gemüse auf Basis von WHO-TEQ ein Zwischenwert von 0,18 ng WHO-TEQ/kg TS:

$$0,1 \text{ [pg/kg} \cdot \text{Tag]} \cdot 70 \text{ [kg]} / (38/1000) \text{ [kg TS/Tag]} = 0,18 \text{ ng/kg TS}$$

Unter Verwendung des oben ausgewiesenen Transferfaktors von 0,1 - 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS pro 1 pg Niederschlag/m² für den Übergang Luft – Pflanze ergibt dies einen niederschlagsbegrenzenden

Depositionswert von 0,36 bis 1,8 pg WHO-TEQ/(m² · d).

Wie die Zusammenstellung von Werten für die Deposition in Abschnitt 5.2.2 verdeutlicht, liegt die aktuelle Deposition deutlich höher als der unter diesem Ansatz abgeleitete niederschlagsbegrenzende Depositionswert. Der unter Einhaltung der derzeitigen durchschnittlichen Belastung der Bevölkerung mit 0,1 pg WHO-TEQ/(kg · d) durch Gemüse und Obst abgeleitete Depositionswert erscheint daher gegenwärtig nicht realistisch und stellt auch keine realistische Zielvorgabe dar. Der Zwischenwert für die Pflanzenbelastung von 0,18 ng/kg TS Pflanze wird nach den Daten zur durchschnittlichen Kontamination von Gemüse und Obst (Abschnitt 5.1.5) derzeit mit etwa 0,2 ng/kg TS Pflanze leicht überschritten.

9.4.2 Ansatz 2

Der Depositionswert soll zu der ehemals tolerierten Gesamtbelastung von 2,1 pg WHO-TEQ/(kg · d) führen. Für den Verzehr von kontaminiertem Obst und Gemüse wird eine tolerierbare tägliche Aufnahme von 0,3 pg WHO-TEQ/(kg · d) angesetzt. Es resultiert unter Berücksichtigung eines Körpergewichtes von 70 kg und eines durchschnittlichen Verzehrs von 250 g Frischgewicht Gemüse und von 130 g Frischgewicht Obst (entsprechend insgesamt etwa 38 g Trockengewicht) für die Belastung mit PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in Obst und Gemüse ein Zwischenwert von 0,66 ng WHO-TEQ/kg TS:

$$0,3 \text{ [pg/kg} \cdot \text{Tag]} \cdot 70 \text{ [kg]} / (38/1000) \text{ [kg TS/Tag]} = 553 \text{ pg/kg} = 0,55 \text{ ng/kg TS}$$

Unter Verwendung des oben ausgewiesenen Transferfaktors von 0,1 - 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS pro 1 pg Niederschlag/m² für den Übergang Luft – Pflanze ergibt dies einen niederschlagsbegrenzenden

Depositionswert von 1,1 bis 5,5 pg WHO-TEQ/(m² · d).

Dieses Ziel erscheint nach den in Abschnitt 5.2.2 berichteten Depositionswerten erreichbar. Der Zwischenwert für die Pflanzenbelastung von 0,55 ng/kg TS Pflanze wird nach den Daten zur durchschnittlichen Kontamination von Gemüse und Obst (Abschnitt 5.1.5) mit derzeit etwa 0,2 ng/kg TS Pflanze nicht überschritten und erscheint realistisch.

9.4.3 Ansatz 3

Der Depositionswert soll der ehemals tolerierten Zusatzbelastung über Gemüse entsprechen. Für den Verzehr von kontaminiertem Obst und Gemüse wird eine tolerierbare tägliche Aufnahme von 0,5 pg WHO-TEQ/(kg · d) angesetzt. Es resultiert unter Berücksichtigung eines Körpergewichtes von 70 kg und einem durchschnittlichen Verzehr von 250 g Frischgewicht Gemüse und von 130 g Frischgewicht Obst (entsprechend insgesamt etwa 38 g Trockengewicht) für die Belastung mit PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in Obst und Gemüse ein Zwischenwert von 0,92 ng WHO-TEQ/kg TS:

$$0,5 \text{ [pg/kg} \cdot \text{Tag]} \cdot 70 \text{ [kg]} / (38/1000) \text{ [kg TS/Tag]} = 921 \text{ pg/kg} = 0,92 \text{ ng/kg TS}$$

Unter Verwendung des oben ausgewiesenen Transferfaktors von 0,1 - 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS pro 1 pg Niederschlag/m² für den Übergang Luft – Pflanze ergibt dies einen niederschlagsbegrenzenden

Depositionswert von 1,8 - 9,2 pg WHO-TEQ/(m² • d).

Dieses Ziel erscheint nach den in Abschnitt 5.2.2 berichteten Depositionswerten realistisch und erreichbar, zumindest sofern für den Transferfaktor Luft-Pflanze ein Wert im unteren Bereich der Spanne von 0,1 bis 0,5 angenommen werden kann. Nach den in Abschnitt 5.1.5 berichteten Daten zur Belastung von Obst und Gemüse liegt die derzeitige Hintergrundbelastung mit etwa 0,2 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze um ca. Faktor 4 unter dem hier abgeleiteten Zwischenwert, so dass dieser Zwischenwert realistisch erscheint.

Eine Deposition von 1,8 bis 9,2 pg WHO-TEQ/(m² • d) würde unter Berücksichtigung eines Transferfaktors von 0,3 - 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/m² und Tag für den Übergang Luft-Boden je nach Höhe des Transferfaktors zu folgender Bodenbelastung führen:

Transferfaktor 0,3: 0,54 - 2,78 ng/kg TS Boden

Transferfaktor 0,5: 0,9 - 4,6 ng/kg TS Boden

Der Bodengehalt, der sich aus dem unter Ansatz 3 abgeleiteten Depositionswert ergibt, liegt im Bereich der Hintergrundbelastung der Böden für ländliche Gebiete (Abschnitt 5.2.3) und damit im Rahmen zulässiger Bodengehalte, die für den Schutz des Bodens abgeleitet wurden (uneingeschränkte landwirtschaftliche Nutzung bei Gehalten bis zu 5 ng/kg TS Boden) (Schulz, 1992).

Gültigkeit der Depositionswerte aus Ansatz 2 und 3 für Weideland

Im Folgenden soll überprüft werden, wie weit der sich aus Ansatz 2 und 3 ergebende Depositionswert auch für Weideland herangezogen werden könnte, ohne dass sich die durchschnittliche Belastung der Kuhmilch und die tägliche Aufnahme des Menschen über den Milchkonsum erhöhen.

Für Weideland kann ein Depositionswert über den Milchkonsum (Erwachsener) folgendermaßen abgeleitet werden:

Für die Aufnahme über den Pfad Milch wird der höhere Wert von 0,92 pg WHO-TEQ/(kg • d) berücksichtigt (siehe Abschnitt 9.2). Die Aufnahme von 0,92 pg WHO-TEQ/(kg • d) über Konsum von Kuhmilch entspricht einem Milchgehalt von 2,58 ng WHO-TEQ/kg Milchfett, wenn man ein Körpergewicht von 70 kg und eine tägliche Aufnahme von 25 g Milchfett für einen Erwachsenen ansetzt:

$$0,92 \text{ [pg/kg} \cdot \text{Tag]} \cdot 70 \text{ [kg]} / (25/1000) \text{ [kg Milchfett/Tag]} = 2,58 \text{ ng/kg Milchfett.}$$

Bei Berücksichtigung eines Transferfaktors von 1,4 - 5,6 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze leitet sich ein Zwischenwert für das Futtermittel von 0,46 - 1,84 ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze ab. Unter Verwendung des Transferfaktors für den Übergang Luft – Gras von 0,1 - 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Gras pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d)

$$0,46 - 1,84 \text{ ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze} / 0,1 = 4,6 - 18,4 \text{ pg WHO-TEQ/(m}^2 \cdot \text{d)}$$

$$0,46 - 1,84 \text{ ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze} / 0,5 = 0,92 - 3,68 \text{ pg WHO-TEQ/(m}^2 \cdot \text{d)}$$

resultiert ein immissionsbegrenzender

Depositionswert von 0,92 - 18,4 pg WHO-TEQ/(m² · d).

Die weite Spanne für die zulässige Deposition, bei welcher die durchschnittliche Aufnahme des Menschen von 0,92 pg WHO-TEQ/(kg · d) über den Milchkonsum nicht überschritten wird, resultiert aus der Produktbildung über unterschiedlich hohe Transferfaktoren. Ist für den Transferfaktor für den Übergang Luft – Gras ein niedrigerer Wert von 0,1 anzusetzen, so hat für Kuhweiden der obere Bereich des Depositionswertes Gültigkeit. Wird von einem höheren Transferfaktor für den Übergang Luft – Gras ausgegangen, so verschiebt sich der resultierende Depositionswert in den unteren Bereich der Spanne. LAI (1994) hatte für Kuhweiden einen Depositionswert von 9 pg I-TEQ/(m² · d) abgeleitet. Ausgangsbasis war hierbei eine tägliche Aufnahme über Kuhmilch von 0,6 pg WHO-TEQ/(kg · d). In der hier durchgeführten Ableitung wird von einer höheren täglichen Aufnahme von 0,9 pg WHO-TEQ/(kg · d) ausgegangen. Für Weideland ergibt sich somit eine Spanne für den Depositionswert, die Bereiche über und unter dem früher abgeleiteten Wert von 9 pg I-TEQ/(m² · d) umfasst.

Der hier ermittelte maximal tolerierbare Gehalt in der Milch von 2,58 ng/kg Milchfett liegt noch oberhalb der berichteten Kontamination der Milch (2,3 ng/kg Fett), selbst in Gebieten mit Emittenteneinfluss (Abschnitt 5.1).

Der nach Ansatz 2 abgeleitete Depositionswert von 1,1 bis 5,5 pg WHO-TEQ/(m² · d) liegt in etwa in dem Bereich des Depositionswertes, der sich für Weideland unter der Voraussetzung einer täglichen Aufnahme des Menschen von 0,92 pg WHO-TEQ/(kg · d) mit einer Spanne von 0,92 - 18,4 pg WHO-TEQ/(m² · d) ergibt. Für die untere Grenze zeigt sich in etwa eine Übereinstimmung. Für die obere Grenze zeigt der Vergleich, dass bei Gültigkeit eines Transferfaktors für den Übergang Luft-Pflanze im oberen Bereich der angegebenen Spanne von 0,1 bis 0,5 ng WHO-TEQ/kg TS Gras pro 1 pg WHO-TEQ/(m² · d) der nach Ansatz 2 abgeleitete Depositionswert höher liegen kann als der für Weideland abgeleitete, und somit für Weideland keine Gültigkeit mehr haben würde.

Der nach Ansatz 3 abgeleitete Depositionswert von 1,8 bis 9,2 pg WHO-TEQ/(m² · d) zeigt ebenfalls in etwa Übereinstimmung mit dem Bereich des Depositionswertes für Weideland. Die untere Grenze des Wertes für Weideland von 0,92 pg WHO-TEQ/(m² · d) wird danach zwar etwas überschritten. Die Gültigkeit dieses Depositionswertes für Weideland wäre aber über einen weiten Bereich der Spanne gegeben. Bei Festlegung der hier genannten Spanne der Transferfaktoren auf einen bestimmten Wert müsste die Gültigkeit der nach Ansatz 2 und 3 abgeleiteten Depositionswerte abgesichert werden.

9.4.4 Diskussion

Bei der Festlegung eines Depositionswertes kann z.B. einer der drei oben diskutierten Ansätze ausgewählt werden.

Mit der Beschränkung auf den Pfad „Obst und Gemüse“ als einzige direkte bestimmende Größe zur Festlegung einer immissionsbegrenzenden Deposition wird die Vorgehensweise von LAI (1994) übernommen, es ist jedoch auch ein Nachteil zu erkennen, der beachtet werden sollte: auf diese Weise wird ein sehr kleiner Teil der gegenwärtigen Gesamtbelastung zu dem determinierenden Faktor, während keine direkte Begrenzung bei den beiden Hauptfaktoren (Fleisch, Fisch bzw. Milch) ansetzt. Tatsächlich erweist sich somit die Begrenzung der lokalen Immission über den Luftpfad als ein beschränkter Hebel zur Reduzierung der Grundbelastung mit PCDD/F und dioxinähnlichen PCB, die ihre Bedeutung durch das ubiquitäre Auftreten gewinnt. Die Einträge von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in die Umwelt sind also auch unabhängig von der lokalen Immissionshöhe weiter zu reduzieren.

Der Ansatz 1 ist nur eingeschränkt geeignet, da er zu einem Depositionswert führt, der gegenwärtig weit überschritten wird und auch keine realistische Zielvorgabe darstellt. Wahlweise kommen somit die Depositionswerte nach Ansatz 2 und 3 in Frage, die beide zu Depositionswerten führen, die realistisch und erreichbar erscheinen. Wie bereits bei LAI (1994), als der resultierende „alte“ Depositionswert mit $15 \text{ pg WHO-TEQ}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ unter der urbanen Durchschnittsbelastung von ca. $30 \text{ pg WHO-TEQ}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ lag, liegen die diskutierten „neuen“ Depositionswerte unter dem urbanen heutigen Durchschnitt und besitzen somit Anforderungscharakter.

Der unter Ansatz 3 abgeleitete Wert von $1,8 - 9,2 \text{ pg WHO-TEQ}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ führt dabei zu einer Bodenbelastung, die im Rahmen der zulässigen Bodenwerte liegt. Es kann angesichts der unklaren Datenlage zum Transferfaktor Luft-Gras nicht vollständig abgesichert werden, dass dieser Depositionswert auch für Weideland geeignet ist. Wird ein Transferfaktor von 0,1 für den Übergang Luft-Gras und von 1,4 bis etwa 3 für den Übergang Futterpflanze-Kuhmilch angenommen, kann die entsprechende Fläche ohne Belastungserhöhung auch als Weideland ausgewiesen werden. Für den unter Ansatz 2 abgeleiteten Depositionswert könnte bei Annahme eines Transferfaktors von 0,1 für den Übergang Luft-Gras und eines Transferfaktors von 1,4 bis etwa 4 für den Übergang Futterpflanze-Kuhmilch die entsprechende Fläche ohne Belastungserhöhung als Weideland ausgewiesen werden.

Hinsichtlich der Transferfaktoren wurden hier jedoch keine Einzelwerte festgelegt, sondern Spannen für den Wertebereich angegeben. Für die regulative Handhabung erscheint eine Festlegung auf Punktwerte einfacher. Es war jedoch nicht Gegenstand dieses Gutachtens, einen Einzelwert für den Transferfaktor vorzugeben oder einen der drei auswählbaren Ansätze festzulegen. Die gewählten Ansätze stellen drei nahe liegende Beispiele dar, die aus dem Bemühen um Kontinuität und Pragmatismus entwickelt wurden. Die Bezugspunkte, z.B.

- a) Zusatzbelastung über den Gemüseverzehr ($0,1$ bzw. $0,3$ bzw. $0,5 \text{ pg WHO-TEQ}/(\text{kg} \cdot \text{d})$),
- b) Basisbelastung: $1,2$ oder $1,9 \text{ pg WHO-TEQ}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,
- c) Annahme zu Transferfaktoren,
- d) Annahmen zur gewünschten Sicherheit der Aussage, könnten jedoch erweitert werden; entsprechende mögliche Berechnungen zahlreicher Varianten bleiben den regelsetzenden Gremien überlassen. Die vorgelegten Daten bieten für solche Berechnungen die notwendige fachliche Informationsbasis.

Literatur

- Adolf, T., Schneider, R., Eberhardt, W., Hartmann, S., Herwig, A., Hesecker, H., Hünchen, K., Kübler, W., Matiaske, B., Moch, K. J., Rosenbauer, J., 1995
Ergebnisse der Nationalen Verzehrstudie (1985-1988) über die Lebensmittel- und Nährstoffaufnahme in der Bundesrepublik Deutschland
VERA-Schriftenreihe, Band XI, Wissenschaftlicher Fachverlag Dr. Fleck, Niederkleen, 1995
- AG Dioxine, Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine, 2002
Dioxine. Daten aus Deutschland
Herausgegeben vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Umweltbundesamt, Berlin, 2002
- Alcock, R. E., Behnisch, P. A., Jones, K. C., Hagenmaier, H., 1998
Dioxin-like PCBs in the environment - human exposure and the significance of sources
Chemosphere, Vol. **37**, 1998, S. 1457-1472
- Ballschmiter, K., Bacher, R., 1996
Dioxine: Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und dibenzofurane
VCH Verlag, Weinheim, 1996
- Beck, H., Droß, A., Kleemann, W. J., Mathar, W., 1990
PCDD and PCDF concentrations in different organs from infants
Chemosphere, Vol. **20**, 1990, S. 903-910
- Beck, H., Heinrich-Hirsch, B., Koss, G., Neubert, D., Roßkamp, E., Schrenk, D., Schuster, J., Wölfl, D., Wuthe, J., 1996
Anwendbarkeit von 2,3,7,8-TCDD-TEF für PCB für Risikobewertungen
Bundesgesundheitsblatt, Vol. **39**, 1996, S. 141-147
- Berding, V., Schwartz, S., Trapp, S., Matthies, M., 2001
Validierung von Umweltexpositionsmodellen und in Modellen verwendeten Parametern. UBA-Berichte 9/00
Umweltbundesamt, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2001
- BgVV, Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, 1999
Dioxine und PCB in Lebensmitteln
Online: <http://www.bgvv.de>
- Blume, H., 1990
Handbuch des Bodenschutzes, Bodenökologie und -belastung, vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen
Ecomed Verlag, Landsberg/Lech, 1990
- Blüthgen, A., Ruoff, U., Ubben, E.-H., 1996
Polychlorierte Dibenzo-para-dioxine und -furane im Milchfett in der Bundesrepublik Deutschland
Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte, Vol. **48**, 1996, S. 99-129
- Blüthgen, A., Ruoff, U., Teufel, P., 2000
Dioxine in Lebensmitteln. Abschätzung und Steuerung des Risikos für Verbraucher
Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, Forschungsreport Nr. 2/2000, online: <http://www.verbraucherministerium.de/forschungsreport/rep2-00/dioxin.htm> (Druckdatum: 6.12.2002)
- CVUA FR, Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg, 2001
Jahresbericht 2000
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg, 2001
- Delschen, T., Hembrock-Heger, A., Necker, U., 1995
Lysimeterversuche zum Verhalten persistenter organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze (1989-1994), Abschlußbericht Band I
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, November, 1995
- Delschen, T., Hembrock-Heger, A., Necker, U., 1996
Systematische Untersuchungen zum Verhalten von PAK und PCB im System Boden/Pflanze auf der Lysimeteranlage Waldfeucht (1989-1994). In: Lysimeterversuche zum Verhalten persistenter organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze, Band 13, Teil 1 von Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten. Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW, Düsseldorf, 1996, zitiert nach LfU, 1998

- DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1988
Polychlorierte Biphenyle. Mitteilung XIII der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln
VCH Verlag, Weinheim, 1988
- Duarte-Davidson, R., Sewart, A. P., Alcock, R. E., Cousins, I., Jones, K. C., 1997
Exploring the balance between sources, deposition and the environmental burden of PCDD/Fs in the UK terrestrial environment: an aid to identifying uncertainties and research needs
Environmental Science & Technology, Vol. **31**, 1997, S. 1-11
- EC, European Commission, 2000
Reports on tasks for scientific cooperation. Assessment of dietary intake of dioxins and related PCBs by the population of EU member states. Report of experts participating in Task 3.2.5. Brüssel, Juni 2000
- EC, European Commission, 2001
Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament und den Wirtschafts- und Sozialausschuss. Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle
Amtsblatt vom 17. November 2001, Serie C, Nr. 322, S. 2-18
http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/pdf/2001/com2001_0593de01.pdf
- EPA, Environmental Protection Agency, 1992
Chapter 1. Disposition and Pharmacokinetics; Health Assessment for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds; Workshop Review Draft
U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1992
- Erlenkämper, B., 2002
Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit von PCDD/F aus kontaminiertem Boden im Göttinger Minischwein
Diplomarbeit, Universität Bochum, 2002
- Ewers, U., Wittsiepe, J., Schrey, P., Selenka, F., 1996
Levels of PCDD/F in blood fat as indices of the PCDD/F body burden in humans
Toxicology Letters, Vol. **88**, 1996, S. 327-334
- Ewers, U., Wittsiepe, J., Barth, G., Bork, M., Kaesler, C., Leidel, J., Strobel, K., 1998
Blutuntersuchungen auf PCB bei Lehrerinnen und Lehrern einer stark PCB-belasteten Schule
Das Gesundheitswesen, Vol. **60**, 1998, S. 357-362
- Faqi, A. S., Dalsenter, P. R., Merker, H.-J., Chahoud, I., 1998
Reproductive toxicity and tissue concentrations of low doses of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in male offspring rats exposed throughout pregnancy and lactation
Toxicology and Applied Pharmacology, Vol. **150**, 1998, S. 383-392, zitiert nach SCF, 2001
- Fiedler, H., Hinkel, M., Hutzinger, O., 1995
Eintrag und Verhalten lipophiler Organochlorverbindungen in der Nahrungskette Kuh – Milch – Mensch unter besonderer Berücksichtigung des Transfers vom Boden zum Nutztier, in:
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Literaturstudien zum PCDD/F-Transfer vom Boden in die Nahrungskette
Materialien Nr. 11, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 1995
- 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 food-chain
Final Report. Study on behalf of the European Commission, DG Environment. Bayreuth, 30. September 2000
- Filser, G., Csanády, G. A., Gans, G., Kreuzer, P. E., 1994
Pharmakokinetik der Dioxin-Belastung von Säuglingen durch Muttermilch - Entwicklung und Validierung eines pharmakokinetischen Lebenszeitmodells für 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin
GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Toxikologie, Oberschleißheim, 1994
- Freie Hansestadt Hamburg, 1993
Untersuchungen zum Transfer von Dioxinen und Furanen
Freie Hansestadt Hamburg, Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales, Umweltbehörde, 1993
- Fries, G., Marrow, G., Snow, P., 1982
Soil ingestion by dairy cattle
Journal of Dairy Science, Vol. **65**, S. 611-618, 1982, zitiert nach LfU, 1998

- Fries, G. F., Marrow, G. S., Somich, C. J., 1989
Oral bioavailability of aged polychlorinated biphenyl residues contained in soil
Environmental Contamination and Toxicology, Vol. **43**, 1989, S. 2123-2128, zitiert nach Fiedler et al., 1995
- Fürst, P., 1998
Dioxine in Lebensmitteln
in: Oehme, M.: *Handbuch Dioxine. Quellen, Vorkommen, Analytik*, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, 1998, S. 227-266
- Fürst, P., 2001
Contribution of dioxin-like PCB to total toxic equivalents of diary products
Organohalogen Compounds, Vol. **51**, 2001, S. 279-282
- Fürst, P., Krause, G. H. M., Hein, D., Delschen, T., Wilmers, K., 1993
PCDDs/PCDFs in cow's milk in relation to their levels in grass and soil
Chemosphere, Vol. **27**, 1993, S. 1349-1357
- Fürst, P., Pöpke, O., 2002
PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in human milk and blood from Germany
Organohalogen Compounds, Vol. **55**, 2002, S. 251-254
- Gehrs, B. C., Riddle, M. M., Williams, W. C., Smialowicz, R. J., 1997
Alterations in the developing immune system of the F344 rat after perinatal exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. II. Effects on the pub and the adult
Toxicology, Vol. **122**, 1997, S. 229-240, zitiert nach Schrenk und Fürst, 1999
- Gray, L. E., Ostby, J. S., Kelce, W. R., 1997a
A dose-response analysis of the reproductive effects of a single gestational dose of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in male Long Evans hooded rat offspring
Toxicology and Applied Pharmacology, Vol. **146**, 1997, S. 11-20, zitiert nach Schrenk und Fürst, 1999
- Gray, L. E., Wolf, C., Mann, P., Ostby, J. S., 1997b
In utero exposure to low doses of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) alters reproductive development of female Long Evans hooded rat offspring
Toxicology and Applied Pharmacology, Vol. **146**, 1997, S. 237-244, zitiert nach Schrenk und Fürst, 1999
- Hassauer, M., Kalberlah, F., 1999
Polychlorierte Biphenyle
in: Eikmann, T., Heinrich, U., Heinzow, B., Konietzka, R.: *Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung*, Kennziffer D 808, Gw. 2/99, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1999
- Hecht, H., Blüthgen, A., 1999a
Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine und -furane in Fleisch und Fleischerzeugnissen: Teilbericht II eines Forschungsprojektes des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten und der produktbezogenen Bundesforschungsanstalten zur flächendeckenden Bestimmung der Dioxin-kontamination der Lebensmittel in der BRD
Bundesanstalt für Fleischforschung, Institut für Chemie und Physik, Kulmbach, 1999
- Hecht, H., Blüthgen, A., 1999b
Dioxinaufnahme über Fleisch und Fleischerzeugnisse - ein überschätztes Problem
Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Fleischforschung, Vol. **38**, 1999, S. 286-295
- Hecht, H., 2000
Dioxinaufnahme der deutschen Bundesbürger durch Fleisch und Fleischerzeugnisse
Fleischwirtschaft, Vol. **80**, 2000, S. 75-79
- Heudorf, U., Salzmann, N., Angerer, J., Wittsiepe, J., 1996
Biomonitoring auf PCDD/F und auf PCBs bei stark erhöhten Raumluftbelastungen
Umweltmedizin in Forschung und Praxis, Vol. **1**, 1996, S. 6-12
- Hiester, E., 2003
Immissionsbelastung durch PCB und PCDD/F in Nordrhein-Westfalen (NRW)
In: *LfU Bayern*, 2003, S. 19-28
- Horstmann, M., McLachlan, M., 1998
Forests as filters of airborne organic pollutants: a model
Environmental Science & Technology, Vol. **32**, 1997, S. 413-420, zitiert nach Welsch-Pausch, 1998

- Hosseinpour, J., Rottler, H., Joas, R., Potrykus, A., Schott, R., 2002
Dioxin-like PCB levels in feed and food from across the European Union
Organohalogen Compounds, Vol. **57**, 2002, S. 77-79
- Hülster, A. und Marschner, H., 1995
Verlagerung von PCDD/F aus dem Boden in verschiedene Pflanzenarten
In: U. Arndt, R. Böcker und A. Kohler (Hrsg.), Grenzwerte und Grenzwertproblematik im Umweltbereich. 27. Hohenheimer Umweltagung, S. 35-44
Verlag Günter Heimbach, 1995 zitiert nach Trapp et al., 2001
- Hülster, A., 1994
Transfer von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) aus unterschiedlich stark belasteten Böden in Nahrungs- und Futterpflanzen
Verlag Grauer, Stuttgart, 1994
- Jones, K., Sanders, G., Wild, S., Burnett, V., Johnston, A., 1992
Evidence for a decline of PCB's and PAH's in rural vegetation and air in the United Kingdom
Nature, Vol. **336**, 1992, S. 137-140
- Kalberlah, F., Schulze, J., Hassauer, M., Oltmanns, J., 2002
Toxikologische Bewertung polychlorierter Biphenyle (PCB) bei inhalativer Aufnahme. Materialien 62
Landesumweltamt NRW, Essen, 2002
- Karl, H., Blüthgen, K. H., Ruoff, U., 1999
Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane in Fisch und Fischerzeugnissen
Bericht der Bundesforschungsanstalt für Fischerei und der Bundesanstalt für Milchforschung, 1999
- Karl, H., Blüthgen, A., Ruoff, U., 2000
Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane in Fisch und Fischerzeugnissen. Teil B: Bewertung der Belastung unter einbeziehung der WHO-Toxizitätsequivalente und kongenerenspezifische Betrachtung der Untersuchungsergebnisse
Teilbericht III eines Forschungsprojektes des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten zur Bestimmung der Dioxinkontamination der Lebensmittel in der Bundesrepublik Deutschland, 2000
- Kaupp, H., 1996
Atmosphärische Eintragswege und Verhalten von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und -furanen sowie polyzyklischen Aromaten in einem Maisbestand
Dissertation, Universität Bayreuth, 1996
- Kaupp, H., Towara, M., McLachlan, M., 1994
Distribution of PCDD and PCDF in atmospheric particulate matter with respect to particle size
Atmospheric Environment Vol. **28**, 1994, S. 585-593
- Kerst, M., Waller, U., Peichl, L., Reifenhäuser, W., Körner, W., 2002
Dioxin-like PCB and PCDD/F in ambient air, grass, kale, and sewage sludge samples in Southern Germany
Organohalogen Compounds, Vol. **57**, 2002, S. 273-276
- Kerst, M., Reifenhäuser, W., Waller, U., Bittl, T., Peichl, L., Bahner, S., Körner, W., 2003
PCB und PCDD/F in Pflanzen und anderen Umweltmatrices in Bayern
In: LfU Bayern, 2003, S. 29-30
- Kociba, R. J., Keyes, D. G., Beyer, J. E., Carreon, R. M., Wade, C. E., Dittenber, D. A., Kalnins, R. P., Frauson, L. E., Park, C. N., Barnard, S. D., Hummel, R. A., Humiston, C. G., 1978
Results of a two-year chronic toxicity and oncogenicity study of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in rats
Toxicology and Applied Pharmacology, Vol. **46**, 1978, S. 279-303
- Körner, W., Dawidowsky, N., Hagenmaier, H., 1992
Fecal excretion rates of PCDD/Fs in two breast-fed infants
In: FIOH, Finnish Institute of Occupational Health, Dioxin '92, 12th International Symposium on Dioxins and Related Compounds, 24.-28. august 1992, University of Tampere, Finland
Organohalogen Compounds, Vol. **9**, Sources of Exposure, Helsinki, 1992, zitiert nach Schneider und Kalberlah, 1999
- Körner, W., Kerst, M., 2003
Dioxinähnliche PCB in belasteter Innenraumluft
In: LfU Bayern, 2003, S. 43-44

- Krause, G. H. M., Prinz, B., Radermacher, L., 1992
PCDD-Transfer über die Pfade Boden/Pflanze und Luft/Pflanze. Vortrag anlässlich des DECHEMA Expertengesprächs „Gefährdungspotentiale im Bodenschutz“ vom 11. bis 13. März 1992 in der GSF Neuherberg, zitiert nach Trapp und Matthies, 1994
- Krause, G. H. M., Delschen, T., Fürst, P., Hein, D., 1993
Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F). Teil 1: PCDD/F in Böden, Vegetation und Kuhmilch
UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Vol. 5, 1993, S. 194-203
- Krause, G., 1996
Umweltbelastung in Recklinghausen - Hochlarmark/Grullbad
Gutachtliche Stellungnahme, Teil 1 und 2.
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 1996, zitiert nach LfU, 1998
- LABO, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, 1998
Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden
Zweite überarbeitete und ergänzte Auflage
In: D. Rosenkranz, G. Bachmann, W. König, G. Einsele: Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser, 36. Lfg., Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2002, Kennziffer 9006
- LABO, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, 2004
Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden
Dritte überarbeitete und ergänzte Auflage, 2003
In: D. Rosenkranz, G. Bachmann, W. König, G. Einsele: Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser, 40. Lfg., Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2004, Kennziffer 9006
- LAI, Länderausschuß für Immissionsschutz, 1994
Immissionswerte für die Luftschadstoffe PCDD und PCDF
Bericht des Unterausschusses "Wirkungsfragen", 1994
- LfU, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, 2003
Dioxinähnliche PCB in der Umwelt. Fachtagung am 13./14. Januar 2003
Augsburg, 2003
- LfU, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995
Dioxine in Böden Baden-Württembergs
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 1995
- LfU, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1998
Literaturstudie zum Transfer von organischen Schadstoffen im System Boden/Pflanze und Boden/Sickerwasser
Handbuch Boden
Karlsruhe, 1998
- LfU, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 2001
PCB und Chlorpestizide in Fischen aus baden-württembergischen Seen und dem Bodensee
herausgegeben vom Institut für Seenforschung der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Langenargen, 2001
- LGA, Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg, 2002
Projekt Beobachtungsgesundheitsämter. Bericht zur Untersuchung 2000/01
Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg, Stuttgart, 2002
- Liem, A. K., Fürst, P., Rappe, C., 2000
Exposure of populations to dioxins and related compounds
Food Additives and Contaminants, Vol. 17, 2000, S. 241-259
- LUA, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 2002a
Polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/F) in der Außenluft und Polychlorierte Bipenyle in der Außenluft. Jahresmittelwerte 2001
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 2002, online: <http://www.lua.nrw.de>
- LUA, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 2002b
Jahresbericht 2001
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 2002

- LUA, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 2002c
Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Oberböden Nordrhein-Westfalens – Auswertung aus dem Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastung (FIS StoBo)
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 2002
- LVVG, Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Viehhaltung und Grünlandwirtschaft Aulendorf, 1991
Untersuchungen zum carry-over von Dioxinen auf dem Belastungspfad Pflanze-Milchkuh-Milch bei Rindern, Abschlußbericht, Aulendorf Mai 1991, zitiert nach LfU, 1995
- Mably, T. A., Bjerke, D. L., Moore, R. W., Gendron-Fitzpatrick, A., Peterson, R. E., 1992
In utero and lactational exposure of male rats to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. 3. Effects on spermatogenesis and reproductive capability
Toxicology and Applied Pharmacology, Vol. **114**, 1992, S. 118-126
- Machtolf, M., Günther, P., Krüger, G., 2002
Literaturauswertung zur Aktualisierung der Datenbasis für ein Modell zur Einzelfall bezogenen Abschätzung und Darstellung der Schadstoffaufnahme des Menschen in Wohngärten. Abschlussbericht
im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen, Essen, 2002
- Malisch, R., 1996
Dioxin-like PCB in food and breast milk samples
Organohalogen Compounds, Vol. 28, 1996, S. 271-276
- Malisch, R., 2000
Increase of the PCDDs/PCDFs-contamination of milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp
Chemosphere, Vol. **40**, 2000, S. 1041-1053
- Matthies, M., Trapp, S., 1994
Transfer von PCDD/F und anderen organischen Umweltchemikalien im System Boden-Pflanze-Luft. III. Transferfaktoren Boden-Pflanze und Luft-Pflanze
UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Vol. **6**, 1994, S. 297-303
- Mayer, R., 2001
PCDD/F levels in food and canteen meals from Southern Germany
Chemosphere, Vol. **43**, 2001, S. 857-860
- Mayer, R., 2002
PCDD/F levels in freshwater fish from Southern Germany
Organohalogen Compounds, Vol. **57**, 2002, S. 181-184
- McLachlan, M. S., 1991
Die Anreicherung von PCDD/F in Nahrungsketten
Organohalogen Compounds, Vol. **6**, 1991, S. 183-211, zitiert nach Fiedler et al., 1995
- McLachlan, M. S., 1992
Das Verhalten hydrophober chlororganischer Verbindungen in laktierenden Rindern
Dissertation Universität Bayreuth, 1992
- McLachlan, M. S., Richter, W., 1998
Uptake and transfer of PCDD/Fs by cattle fed naturally contaminated feedstuffs and feed contaminated as a result of sewage sludge application. I. Lactating cows
Journal Agricultural and Food Chemistry, Vol. **46**, 1998, S. 1166-1172, zitiert nach Welsch-Pausch und McLachlan, 1998
- McLachlan, M., Thoma, H., Reissinger, M., Hutzunger, O., 1990
PCDDs/PCDFs in an agricultural food chain. Part 1: PCDDs/PCDFs mass balance of a lactating cow
Chemosphere **Vol.** 20, 1990, S. 1013 – 1020, zitiert nach SCAN, 2000
- McLachlan, M. S., Welsch-Pausch, K., Tolls, J., 1995
Field validation of a model of the uptake of gaseous SOC in Lolium multiflorum (Rye grass)
Environmental Science & Technology, Vol. **29**, 1995, S. 1998-2004, zitiert nach Welsch-Pausch, 1998
- MEL, Ministerium für Ernährung und Ländlichen Raum Baden-Württemberg, 2002
Überwachung von Lebensmitteln, Bedarfsgegenständen und Kosmetika. Jahresbericht 2001
Herausgegeben vom Ministerium für Ernährung und Ländlichen Raum Baden-Württemberg, Stuttgart, 2002

- Moza, P., Weissgerber, I., Klein, W., 1976
Fate of 2,2'-dichlorobiphenyl-C-14 in carrot, sugar beets and soil under outdoor conditions
Journal of Agriculture and Food Chemistry Vol. **24**, 1976, S. 881-885, zitiert nach Trapp et al., 2001
- Moza, P., Scheunert, I., Klein, W., Korte, F., 1979
Studies with 2,4',5-trichlorobiphenyl-¹⁴C and 2,2',4,4',6-pentachlorobiphenyl-¹⁴C in carrots, sugar beets and soil
Agricultural and Food Chemistry Vol. **27**, 1979, S. 1120-1124, zitiert nach Trapp et al., 2001
- MURL, Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, 1991
Chloraromaten – Herkunft und Transfer. Abschlussbericht
Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, 1991
- Neumann, G., Hülster, A., Römheld, V., 1999
PCDD/F-mobilizing compounds in root exudates of zucchini
Organohalogen Compounds, Vol. **41**, 1999, S. 331-334
- Offenbächer, G., Poletschny, H., 1992
PCB in durch Siedlungsabfälle beeinflussten Böden und Transfer von PCB in die Pflanze
In: Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 7, 1992, S. 71-133, zitiert nach LFU, 1998
- Päpke, O., 1998
PCDD/F: Human background data for Germany, a 10-year experience
Environmental Health Perspectives, Vol. **106**, Suppl. 2, 1998, S. 723-731
- Poiger, H., Schlatter, C., 1980
Influence of solvents and adsorbents on dermal and intestinal absorption of TCDD
Food and Cosmetics Toxicology, Vol. **18**, 1980, S. 477-481, zitiert nach Fiedler et al, 1995
- Poiger, H., Schlatter, C., 1986
Pharmacokinetics of 2,3,7,8-TCDD in man
Chemosphere, Vol. **15**, 1986, S. 1489-1495, zitiert nach EPA, 1992
- Prinz, B., Krause, G. H. M., Radermacher, L., 1990
Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane, Untersuchungen zur Belastung von Gartenböden und Nahrungspflanzen
Staub - Reinhaltung der Luft, Vol. **50**, 1990, S. 377-381
- Rier, S. E., Martin, D. C., Bowman, R. E., Dmowski, W. P., Becker, J. L., 1993
Endometriosis in rhesus monkeys (*Macaca mulatta*) following chronic exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin
Fundamental and Applied Toxicology, Vol. **21**, 1993, S. 433-441
- Rotard, W., Christmann, W., Knoth, W., Mailahn, W., 1995
Bestimmung der resorptionsverfügbaren PCDD/F aus Kieselrot - Simulation der Digestion technogener Böden
UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Vol. **7**, 1995, S. 3-9
- Ruoff, U., Blüthgen, A., Ubben, E.-H., 1999
Neuere Aspekte zur Kontamination der Milch mit polychlorierten Dibenzo-para-dioxinen und -furanen (PCDD/F)
Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte, Vol. **51**, 1999, S. 271-288
- Safe, S., 1987
Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Mammalian and Environmental Toxicology
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1987
- Santillo, D., Fernandes, A., Stringer, R., Johnston, P., Rose, M., White, S., 2001
Concentrations of PCDDs, PCDFs and PCBs in samples of butter from 24 countries
Organohalogen Compounds, Vol. **51**, 2001, S. 275-278
- SCAN, Scientific Committee on Animal Nutrition, 2000
Dioxin contamination of feedingstuffs and their contribution of food of animal origin
Scientific Committee on Animal Nutrition, European Commission, Brüssel, 2000
- SCF, Scientific Committee on Food, 2000
Opinion of the SCF on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-Like PCBs in Food.
SCF/CS/CNTM/DIOXIN/8 Final
Scientific Committee on Food, European Commission, Brüssel, Belgien, 2000

- SCF, Scientific Committee on Food, EC, 2001
Opinion of the Scientific Committee on Food on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-Like PCBs in Food. Update based on the new scientific information available since the adoption of the SCF opinion of 22nd November 2000
Scientific Committee on Food, European Commission, Brussels, Belgium, 2001
- Schantz, S. L., Bowman, R.E., 1989
Learning in monkeys exposed perinatally to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)
Neurotoxicology and Teratology, Vol. **11**, 1989, S. 13-19, zitiert nach SCF, 2000
- Schantz, S. L., Barsotti, D. A., Allen, J. R., 1979
Toxicological effects produced in nonhuman primates chronically exposed to fifty parts per trillion 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)
Toxicology and Applied Pharmacology, Vol. **48**, 1979, S. A180
- Schlettgen, Th., Kerschner, G., Drexler, H., Angerer, J., 2003
Innere PCB-Belastung von Schülern und Lehrern in einer PCB-kontaminierten Schule in Bayern
In: LfU Bayern, 2003, S. 45-46
- Schneider, K., Kalberlah, F., 1999
Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)
in: Eikmann, T., Heinrich, U., Heinzow, B., Konietzka, R.: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung, Kennziffer D 810, Gw. 2/99, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1999
- Schnöder, F., Mittelstaedt, W., Führ, F., 1995
Das Verhalten von ¹⁴C-Fluoranthren und -Benzo(a)pyren sowie ¹⁴C-PCB 28 und -PCB 52 im Agrarökosystem – Lysimeterversuche mit einer Parabraunerde aus Löß
Band II des Abschlussberichtes zum Vorhaben „Lysimeterversuche zum Verhalten persistenter organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze (1989-1994), Essen, zitiert nach Delschen et al., 1995
- Schrenk, D., 2003
Toxikologie der dioxinähnlich und nicht-dioxinähnlich wirkenden PCBs
In: LfU Bayer, 2003, S. 37-38
- Schrenk, D., Fürst, P., 1999
Ableitung der tolerierbaren täglichen Dioxin-Aufnahme durch eine Expertengruppe der WHO
in: Eikmann, T., Heinrich, U., Heinzow, B., Konietzka, R.: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung, Kennziffer D 811, 1. Erg.-Lfg. 12/99, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1999
- Schrey, P., Mackrodt, P., Wittsiepe, J., Selenka, F., 1995
Dietary intake of PCDD/F measured by the duplicate method
Organohalogen Compounds, Vol. **26**, 1995, S. 147-150
- Schröder, J., Welsch-Pausch, K., McLachlan, M. S., 1997
Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil
Atmospheric Environment, Vol. **31**, 1997, S. 2983-2989
- Schuler, F., Schmid, P., Schlatter, C., 1997
Transfer of airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans into dairy milk
Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol. **45**, 1997, S. 4162-4167
- Schulz, D., 1992
Dioxine im Boden
In: D. Rosenkranz, G. Bachmann, W. König, G. Einsele: Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser. 36. Ergänzungslieferung, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2002, S. 1-76
- Schwartz, S., 1997
Organische Schadstoffe in der Nahrungskette
Diplomarbeit
Universität Osnabrück, 1997
- Schwind, K.-H., Jira, W., 2002
Dioxinähnliche PCB-Rückstände in Fleisch
Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Fleischforschung, Vol. **41**, 2002, S. 1ff

- Slob, W., Olling, M., Derks, H. J. G. M., de Jong, A. P. J. M., 1995
Congener-specific bioavailability of PCDDs/PCDFs and coplanar PCBs in cows: laboratory and field measurements
Chemosphere, Vol. **31**, 1995, S. 3827-3838
- Stephens, R. D., Petreas, M. X., Hayward, D. G., 1992
Biotransfer and bioaccumulation of dioxins and dibenzofurans from soil
Beitrag DIOXIN 92, Tampere, Finnland, 24.-28. August 1992
Organohalogen Compounds, Vol. **8**, 1992, S. 377-380
Finnish Institute of Occupational Health, Helsinki, zitiert nach Fiedler et al., 1995
- Thomas, G., Sweetman, A., Ockenden, W., Mackay, D., Jones, K., 1998a
Air – pasture transfer of PCBs
Environment, Science and Technology Vol. **32**, 1998, S. 936-942, zitiert nach Welsch-Pausch, 1998
- Thomas, G. O., Sweetman, A. J., Lohman, R., Jones, K. C., 1998b
Derivation and field testing of air-milk and feed-milk transfer factors for PCBs
Environmental Science & Technology, Vol. **32**, 1998, S. 3522-3528
- Trapp, S., Matthies, M., 1994
Transfer von PCDD/F und anderen organischen Umweltchemikalien im System Boden-Pflanze-Luft. II. Ausgasung aus dem Boden und Pflanzenaufnahme
UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Vol. **6**, 1994, S. 157-163
- Trapp, S., Matthies, M., Kaune, A., 1994
Transfer von PCDD/F und anderen organischen Umweltchemikalien im System Boden-Pflanze-Luft. I. Modellierung des Transferverhaltens
UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Vol. **6**, 1994, S. 31-40
- Trapp, S., Matthies, M., Reiter, B., 2001
Überprüfung und Fortentwicklung der Bodenwerte für den Boden-Pflanze-Pfad. Teilbericht I: Transferfaktoren Boden-Pflanze. Texte 55/01
Forschungsbericht 296 71 005, Umweltbundesamt Berlin, 2001
- UBA, Umweltbundesamt, 1993
Dioxin-Symposium
UBA-Texte 30/93
Umweltbundesamt, Berlin, 1993
- UBA, Umweltbundesamt, 1999
Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine UAG Dioxinmessprogramm: Ringversuch „Dioxine in Boden“ – Abschlussbericht
Umweltbundesamt, Berlin, 1999
- UM BW, Umweltministerium Baden-Württemberg, 1995a
Bodenzustandsbericht Pforzheim – Schadstoffgehalte der Böden
UMEG – Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH, Karlsruhe, im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. Umweltministerium Baden-Württemberg, Stuttgart, 1995
- UM BW, Umweltministerium Baden-Württemberg, 1995b
Bodenzustandsbericht Kehl – Schadstoffgehalte der Böden
UMEG – Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH, Karlsruhe, im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. Umweltministerium Baden-Württemberg, Stuttgart, 1995
- UM BW, Umweltministerium Baden-Württemberg, 1995c
Bodenzustandsbericht Karlsruhe – Schadstoffgehalte der Böden
UMEG – Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH, Karlsruhe, im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. Umweltministerium Baden-Württemberg, Stuttgart, 1995
- UM BW, Umweltministerium Baden-Württemberg, 1998
Bodenzustandsbericht Großraum Mannheim/Heidelberg – Schadstoffgehalte der Böden
UMEG – Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH, Karlsruhe, im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. Umweltministerium Baden-Württemberg, Stuttgart, 1998

- UM BW, Umweltministerium Baden-Württemberg, 1999
Bodenzustandsbericht Großraum Stuttgart – Schadstoffgehalte der Böden
UMEG – Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH, Karlsruhe, im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. Umweltministerium Baden-Württemberg, Stuttgart, 1999
- Unger, H.-J., Prinz, D., 1992
Verkehrsbedingte Immissionen in Baden-Württemberg. Schwermetalle und organische Fremdstoffe in straßennahen Böden und Aufwuchs
Bericht im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Stuttgart/Karlsruhe, 1992
- van den Berg, M., de Jongh, J., Poiger, H., Olson, J. R., 1994
The toxicokinetics and metabolism of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) and their relevance for toxicity
Critical Reviews in Toxicology, Vol. **24**, 1994, S. 1-74
- van den Berg, M., Peterson, R. E., Schrenk, D., 2000
Human risk assessment and TEFs
Food Additives and Contaminants, Vol. **17**, 2000, S. 347-358
- van Leeuwen, S. P. J., Traag, W. A., Hoogenboom, L. A. P., de Boer, J., 2002
Dioxins, furans and dioxin-like PCBs in wild, farmed, imported and smoked eel from the Netherlands
Organohalogen Compounds, Vol. **57**, 2002, S. 217-220
- VDI, Verein Deutscher Ingenieure, 2002a
Richtlinie VDI 3498, Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluft - Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen - Verfahren mit kleinem Filter
Beuth Verlag, Berlin, 2002
- VDI, Verein Deutscher Ingenieure, 2002b
Richtlinie VDI 2119, Messung partikelförmiger Niederschläge - Bestimmung des Staubniederschlags mit Auffanggefäßen aus Glas (Bergerhoff-Verfahren) oder Kunststoff
Beuth Verlag, Berlin, 2002
- Vrijens, B., De Henauw, S., Dewettinck, K., Talloen, W., Goeyens, L., De Backer, G., Willems, J. L., 2002
Probabilistic intake assessment and body burden estimation of dioxin-like substances in background conditions and during a short food contamination episode
Food Additives and Contaminants, Vol. **19**, 2002, S. 687-700
- Weiss, J., Pöpke, O., Bergman, Á., 2001
PCDDs/PCDFs and related contaminants in butter originating from 39 countries world wide
Organohalogen Compounds, Vol. **51**, 2001, S. 271-274
- Welsch-Pausch, K., 1998
Atmosphärische Deposition polychlorierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane auf Futterpflanzen
Dissertation Universität Bayreuth, 1998
- Welsch-Pausch, K., McLachlan, M. S., 1998
Fate of airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in an agricultural ecosystem
Environmental Pollution, Vol. **102**, 1998, S. 129-137
- WHO, World Health Organization, 1998
Assessment of the Health Risk of Dioxins: Re-Evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI)
World Health Organization, Geneva, 1998
- WHO, World Health Organization, 2002
Polychlorinated Dibenzodioxins, Polychlorinated Dibenzofurans, and Coplanar Polychlorinated Biphenyls
Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Safety Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants, WHO Food Additives Series: 48, Geneva, 2002
online: <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v48je20.htm>
- Wiesmüller, T., Schlatterer, B., 1999
PCDDs/PCDFs and coplanar PCBs in eels (*Anguilla anguilla*) from different areas of the rivers Havel and Oder in the state of Brandenburg (Germany)
Chemosphere, Vol. **38**, 1999, S. 325-334

- Winneke, G., 2003
Vor- und nachgeburtliche Belastung mit PCB und Auswirkungen auf die kindliche Entwicklung
In: LfU Bayern, 2003, S. 39-40
- Wittsiepe, J., Ewers, U., Mergner, H.-J., Lahm, B., Hansen, D., Volland, G., Schrey, P., 1997
PCDD/F-Gehalte im Hausstaub
Zentralblatt für Hygiene, Vol. **199**, 1997, S. 537-550
- Wittsiepe, J., Schrey, P., Ewers, U., Selenka, F., Wilhelm, M., 2000a
Decrease of PCDD/F levels in human blood from Germany over the past ten years (1989-1998)
Chemosphere, Vol. **40**, 2000, S. 1103-1109
- Wittsiepe, J., Schrey, P., Ewers, U., Wilhelm, M., Selenka, F., 2000b
Decrease of PCDD/F levels in human blood - trend analysis for the German population, 1991-1996
Environmental Research, Vol. **83A**, 2000, S. 46-53
- Wittsiepe, J., Schrey, P., Schmidt, E., Wilhelm, M., 2002
Duplikatstudie zur Aufnahme von PCDD/F über Lebensmittel bei Kleinkindern aus Deutschland
Umweltmedizin in Forschung und Praxis, Vol. **7**, 2002, S. 41-50
- Yakushiji, T., 1988
Contamination, clearance, and transfer of PCB from human milk
Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. **101**, 1988, S. 139-164
- Zennegg, M., Schmid, P., Gujer, E., Kuchen, A., 2002
PCDD, PCDF, and dioxin-like PCB in fish from Swiss lakes
Organohalogen Compounds, Vol. **58**, 2002, S. 489-492

Verzeichnis der Abkürzungen

Ah	Arylhydrocarbon-Hydroxylase
AM	arithmetischer Mittelwert
BG	Bestimmungsgrenze
BGA-TEQ	Toxizitäts-Äquivalente, eingeführt vom ehemaligen Bundesgesundheitsamt
CCMS	Committee on the Challenges of Modern Society (wissenschaftliches Gremium der NATO)
cm	Zentimeter
CYP	Cytochrom P-450
d	dies (lateinisch) = Tag
EU	Europäische Union
FG	Frischgewicht
fg	Femtogramm (10^{-15} Gramm)
GC-MS	Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion
GM	geometrischer Mittelwert
HRGC	hochauflösende Gaschromatographie
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
HpCDD	Heptachlordibenzodioxin
HxCDD	Hexachlordibenzodioxin
I-TEQ	internationale Toxizitäts-Äquivalente, eingeführt vom NATO-CCMS
kg	Kilogramm (10^3 Gramm)
LAI	Länderausschuss für Immissionsschutz
LOAEL	lowest observed adverse effect level (niedrigste Dosis, die gerade noch eine schädliche Wirkung erkennen ließ)
LUA	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
m	Meter
mg	Milligramm (10^{-3} Gramm)
µg	Mikrogramm (10^{-6} Gramm)
NATO	North Atlantic Treaty Organization (Nordatlantikpakt)
NG	Nachweisgrenze
ng	Nanogramm (10^{-9} Gramm)
OCDD	Octachlordibenzodioxin
OCDF	Octachlordibenzofuran
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane
pg	Picogramm (10^{-12} Gramm)
PnCDD	Pentachlordibenzodioxin
SCF	Scientific Committee on Food (Wissenschaftliches Komitee der Europäischen Kommission zur Bewertung von Nahrungsmitteln)
TDI	Tolerable daily intake (tolerierbare Körperdosis)
TEF	toxic equivalency factor (Äquivalenzfaktor für die toxische Wirkung)
TEQ	toxic equivalent (Toxizitäts-Äquivalent entsprechend der Wirkung von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin)
TS	Trockensubstanz
UMEG	Zentrum für Umweltmessungen, Umwelterhebungen und Gerätesicherheit Baden-Württemberg
WHO	World Health Organization (Weltgesundheitsorganisation)

ANHANG 1: TEF für PCDD/F und dioxinähnliche PCB

Kongener	WHO-TEF		I-TEF	BGA-TEF ¹
	1998	1994		
PCDD				
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PnCDD	1	0,5	0,5	0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,0001	0,001	0,001	0,001
PCDF				
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PnCDF	0,05	0,05	0,05	0,1
2,3,4,7,8-PnCDF	0,5	0,5	0,5	0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,0001	0,001	0,001	0,001
Non-ortho PCB				
PCB 77	0,0001	0,0005		
PCB 81	0,0001	-		
PCB 126	0,1	0,1		
PCB 169	0,01	0,01		
Mono-ortho PCB				
PCB 105	0,0001	0,0001		
PCB 114	0,0005	0,0005		
PCB 118	0,0001	0,0001		
PCB 123	0,0001	0,0001		
PCB 156	0,0005	0,0005		
PCB 157	0,0005	0,0005		
PCB 167	0,00001	0,00001		
PCB 189	0,0001	0,0001		
PCB 170	-	0,001		
PCB 180	-	0,00001		

¹ Das damalige BGA hatte auch für andere, d.h. nicht namentlich aufgeführte, Kongenere TEF vorgesehen, beispielsweise 0,01 für andere TCDD.

ANHANG 2: Berechnung der Transferfaktoren für nicht-dioxinähnliche PCB

Tabelle A2-1: Transferfaktoren für den Übergang Boden-Möhre für nicht-dioxinähnliche PCB (nach LFU, 1998)

Organ	Kongener	Bodengehalt (mg/kg)	Transferfaktor	Literatur
Rübe	PCB 4	0,12	2	Moza et al. (1976, 1979)
	PCB 31	0,25	2,8	
	PCB 100	0,41	0,9	
Schale	PCB 28	0,55-1,95	1,69-9,88	Delschen et al. (1996)
	PCB 52	1,38-2,1	1,11-6,667	
	PCB 101	0,63-1	0,79-3,31	
	PCB 138	0,1-0,21	0,667-2,732	
	PCB 153	0,09-0,2	0,41-2,58	
	PCB 180	0,02-0,06	0,75-1,6	
	Σ PCB	2,68-4,37	1,58-7,66	
Rübe (geschält)	PCB 28	0,55-1,95	0,12-0,31	Delschen et al. (1996)
	PCB 52	1,38-2,1	0,06-0,197	
	PCB 101	0,63-1	0,03-0,11	
	PCB 138	0,21	0,1	
	PCB 153		n.n.	
	PCB 180		n.n.	
	Σ PCB	2,68-5,33	0,052-0,179	
	PCB 28	0,02-0,67	0,05-0,009	Offenbächer und Poletschny (1992)
	PCB 52	0,02-0,08	0,006-0,042	
	PCB 101	0,008-0,24	n.n.-0,017	
	PCB 138	0,002-0,04	n.n.	
	PCB 153	0,006-0,06	0,034-3,5	
	PCB 180	0,001-0,01	n.n.	
	Σ PCB	0,055-1,82	0,036-0,006	
	PCB 28	4,2	0,15-0,3	Schnöder et al. (1996)
	PCB 52	4,2	0,15-0,3	
Laub	PCB 28	0,55-1,95	0,19-0,92	Delschen et al. (1996)
	PCB 52	1,38-2,1	0,11-0,53	
	PCB 101	0,63-1	0,04-0,24	
	PCB 138	0,21	0,122	
	PCB 153	0,16	0,09	
	PCB 180	0,05	0,16	
	Σ PCB	2,68-5,33	0,12-0,66	

Tabelle A2-2: Transferfaktoren für den Übergang Boden-Kartoffel für nicht-dioxin-ähnliche PCB (nach LFU, 1998)

Organ	Kongener	Bodengehalt (mg/kg)	Transferfaktor	Literatur
Knolle (geschält)	PCB 28	0,24-0,65	0,03-0,35	Delschen et al. (1996)
	PCB 52	0,81-4,4	0,009-0,16	
	PCB 101	0,38-2,45	0,002-0,043	
	PCB 138	0,13	0,02	
	PCB 153		n.n.	
	PCB 180		n.n.	
	Σ PCB	1,69-10,36	0,012-0,221	
Schale	PCB 28	0,24-0,65	1,58-5,45	Delschen et al. (1996)
	PCB 52	0,81-1,25	2,1-3,6	
	PCB 101	0,38-0,57	1,25-2,33	
	PCB 138	0,13-0,3	0,09-1,23	
	PCB 153	0,09-0,29	0,11-1,41	
	PCB 180	0,05-0,09	0,09-0,15	
	Σ PCB	1,69-2,76	1,13-4,11	

Tabelle A2-3: Transferfaktoren für den Übergang Boden-Pflanze für nicht-dioxinähnliche PCB (nach LfU, 1998)

Pflanze	Kongener	Bodengehalt (mg/kg)	Transferfaktor	Literatur
Grünkohl	PCB 28	0,24-2,85	0,004-0,03	Delschen et al. (1996)
	PCB 52	0,81-4,4	0,005-0,045	
	PCB 100	0,38-2,45	0,057-0,0	
	PCB 138	0,28	0,038	
	PCB 153	0,2	0,042	
	PCB 180		n.n.	
	Σ PCB	1,69-10,36	0,006-0,045	
Blattsalat	PCB 28	0,0002-0,001	1,25-7	Krause (1996)
	PCB 52	0,0003-0,001	1,11-6,667	
	PCB 101	0,001-0,01	0,79-3,31	
	PCB 138	0,002-0,019	0,12-0,5	
	PCB 153	0,003-0,023	0,125-0,5	
	PCB 180	0,004-0,025	0,087-0,405	
	Σ PCB	0,009-0,08	0,147-0,641	
	Spinat	PCB 28	0,28-1,13	
PCB 52		0,89-1,4	0,09-0,25	
PCB 101		0,53-0,85	0,147-0,332	
PCB 138		0,14-0,24	0,183-0,43	
PCB 153		0,093-0,14	0,205-0,49	
Σ PCB		0,04-0,05	0,219-0,425	
Spinat		PCB 28	0,55-1,95	0,15-0,34
	PCB 52	1,38-2,1	0,196-0,086	
	PCB 101	0,63-1	0,078-0,235	
	PCB 138	0,01/0,21	0,2/0,13	
	PCB 153	0,09/0,16	0,173/0,113	
	PCB 180	0,06	0,18	
	Σ PCB	2,92-5,33	0,105-0,219	
Spinat	PCB 28	4,2	0,003	Schnöder et al. (1996)
	PCB 52	4,2	0,002-0,003	

Tabelle A2-4: Transferfaktoren für das System Boden/Pflanze für nicht-dioxin-ähnliche PCB-Kongenerere aus Modellberechnungen (Trapp et al., 2001)

Pflanze	Kongener	Transferfaktor
Spinat	PCB 28	0,0123
	PCB 52	0,0089
	PCB 101	0,011
Kopfsalat	PCB 28	0,0074
	PCB 52	0,0097
	PCB 101	0,0107
	PCB 138	0,0163
	PCB 153	0,0131
	PCB 180	0,0145
Grünkohl	PCB 28	0,0004
Winterweizenstroh	PCB 138	0,0117
	PCB 153	0,0079