

# Abschlussbericht

## Expositions Betrachtung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB - Literaturstudie

**FKZ: 3709 72 228**

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und  
Angewandte Oekologie (IME)  
57392 Schmallenberg

Institutsleitung:  
Prof. Dr. Rainer Fischer

Projektleitung:  
Dr. Dieter Hennecke  
Tel.: 02972-302 209  
Fax: 02972-302 319  
e-mail: dieter.hennecke@ime.fraunhofer.de

Unterauftragnehmer:  
Justus-Liebig-Universität Gießen (JLU)  
Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung  
Heinrich-Buff-Ring 26  
35392 Giessen

Projektbearbeitung:  
Dipl.-Biol. Leonie Becker, JLU  
Privatdozent Dr. Rolf-Alexander Düring, JLU  
Dr. Dieter Hennecke, IME

Schmallenberg, 15. September 2010

Berichts-Kennblatt

<b>Berichtsnummer</b> 1.	2.	3.
<b>4. Titel des Berichts</b> Expositions Betrachtung und Beurteilung des Transfers von Dioxin, dioxinähnlichen PCB und PCB - Literaturstudie		
<b>5. Autor(en), Name(n), Vorname(n)</b> Becker, Leonie <sup>2</sup> ; Hennecke, Dieter <sup>1</sup> ; Düring, Rolf-Alexander <sup>2</sup>		<b>8. Abschlussdatum</b> 15.09.2010
		<b>9. Veröffentlichungsdatum</b>
<b>6. Durchführende Institution (Name, Anschrift)</b> Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie <sup>1</sup> Auf dem Aberg 1; 57392 Schmallenberg  Justus-Liebig-Universität Giessen <sup>2</sup> , Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung Heinrich-Buff-Ring 26; 35392 Giessen		<b>10. UFOPLAN-Nr.</b> 3709 72 228
		<b>11. Seitenzahl</b> 194 inkl. Anhänge und Literaturverzeichnis
<b>7. Fördernde Institution (Name, Anschrift)</b> Umweltbundesamt, Wörlitzer Platz, 06844 Dessau		<b>12. Literaturangaben</b>
		<b>13. Tabellen und Diagramme</b> 18
		<b>14. Abbildungen</b> 28
<b>15. Zusätzliche Angaben</b>		
<b>16. Kurzfassung</b>  Kausale Zusammenhänge zwischen einer Belastung von Umweltkompartimenten mit PCB und PCDD/F und der Nahrungskette konnten bislang nicht eindeutig ermittelt werden. Im Vorhaben wird der gegenwärtige Stand des Wissens zur Exposition und zum Transfer von „Dioxinen“ und PCB in der Nahrungskette zusammengestellt. Besonders im Focus stehen dabei Angaben zu gegenwärtigen Emissionsquellen, zu Verteilungsprozessen und der daraus resultierenden Exposition für die Umwelt und letztlich über die Nahrungskette auch für den Verbraucher. Zu diesem Zweck wurde internationale Literatur ausgewertet, ergänzt durch nationale Publikationen und Berichte des Bundes und der Länder, sowie unveröffentlichte „graue“ Literatur. Abgeleitet vom derzeitigem Stand des Wissens ist der weitere Forschungsbedarf aufgeschlüsselt nach den relevanten Prozessen dargestellt. Es zeigt sich, dass Handlungsbedarf besteht, da gemäß aktueller Abschätzungen trotz des Verbots der Stoffe eine durchaus relevante Exposition für den Menschen besteht, die sich in einer Größenordnung bewegt, bei der biologische Effekte nicht ausgeschlossen werden können.		
<b>17. Schlagwörter</b> Polychlorierte Biphenyle (PCB); Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F); dioxinähnliche PCB (dl-PCB), Transferpfade; Bioverfügbarkeit; carry over; Biomagnifikation;		
<b>18. Preis</b>	<b>19.</b>	<b>20.</b>

Report Cover Sheet

<b>Report No</b>	2.	3.
<b>4. Report Title</b> Assessment of exposure and transfer of Dioxins, dioxin-like PCBs and PCBs – Literature review		
<b>5. Author(s), Name(s), First Name(s)</b> Becker, Leonie <sup>2</sup> ; Hennecke, Dieter <sup>1</sup> ; Düring, Rolf-Alexander <sup>2</sup>		<b>8. Report Date</b> <b>September 15, 2010</b>
		<b>9. Publication Date</b>
<b>6. Performing Organisation (Name, Address)</b> Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology Auf dem Aberg 1; 57392 Schmallenberg, Germany  Justus-Liebig-University Giessen, Institute for Soil Science and Soil Conservation Heinrich-Buff-Ring 26; 35392 Giessen		<b>10. UFOPLAN-Ref.No.</b>  <b>3709 72 228</b>
		<b>11. No of Pages</b> <b>194</b> including Annex und Literature
<b>7. Sponsoring Agency (Name, Address)</b> Umweltbundesamt, Wörlitzer Platz, 06844 Dessau		<b>12. No of References</b>
		<b>13. No of Tables</b> <b>18</b>
		<b>14. No of Figures</b> <b>28</b>
<b>15. Supplementary Notes</b>		
<b>16. Abstract</b>		
<b>Assessment of exposure and transfer of Dioxins, dioxin-like PCB and PCB – Literature review</b>		
<b><u>Extended Abstract</u></b>		
<p>Causal correlations between environmental contamination with PCBs and PCDD/Fs and food and feed contamination with these substances are not been found so far. Because of the high importance of the transfer of these substances into the food chain this is subject to wide research. The present literature review summarizes the actual knowledge regarding emission, exposition and transfer of PCBs and Dioxins within the food chain. A particular focus has been laid to sources of emission, distribution processes and exposure assessment for environment and consumer. International publications as well as publications and reports on a German national level and so called "grey" literature were evaluated. In general it can be noticed that comparison of different publications is difficult since the authors usually do not differentiate between non-dioxin-like PCBs (ndl-PCBs) and dioxin-like PCBs (dl-PCBs). Most authors mix dl-PCBs and ndl-PCBs, a breakdown of the PCBs in single congeners is rarely given.</p> <p>Due to atmospheric translocation PCBs and PCDD/Fs are ubiquitous distributed in the environment. The emissions in Germany could be reduced drastically in the first half of the nineties due to regulatory restrictions. At the same time contaminations detected in food and feed dropped down. But since 1997 no significant further reduction of environmental concentrations of PCBs and PCDD/Fs can be observed. Present emissions of PCBs and PCDD/Fs derive from nonpoint sources mainly, e.g. remobilisation from soils and sediments by surface erosion and volatilization. Further increasing emissions of PCDD/Fs are expected due to promotion of renewable energies (combustion of wood). A</p>		

short term reduction of environmental concentrations is not likely due to the persistence of the compounds.

Major exposure pathway for plants is via dry and wet deposition of contaminated particles and volatiles, depending on the physical-chemical properties of the various congeners. Uptake by the roots and systemic distribution is negligible. Metabolism in plants usually does not happen.

Exposure of productive livestock occurs predominantly via feed or by uptake of contaminated soil while grazing. Feed contamination depends on various factors. In many cases local contamination of livestock could be attributed to contaminated feed. But there were also contamination in animals found which did not get contaminated feed apparently. The reason for the contamination is not known yet and should be subject to further research. So far no simple correlation between environmental contamination – feed contamination – livestock contamination is visible for PCBs and PCDD/Fs.

Some research has been conducted on distribution and accumulation of PCBs and PCDD/Fs after uptake. Main target organs for accumulation are liver, fat tissue and milk. However, again no simple relations between congener properties and accumulation potential are given. Consumer exposition occurs for more than 90% via foods of animal origin.

Based on the actual knowledge areas requiring further research have been determined for the most relevant processes. Further research is essential since due to actual publications the present exposure levels range close to a predicted biological effect concentration.

#### 17. Key words

Polychlorinated Biphenyles (PCBs); Polychlorinated Dibenzodioxines and –furanes (PCDD/Fs); dioxine-like PCBs (dl-PCBs), Transferpathways; Bioavailability; carry over; Biomagnification

18. Price

19.

20.

## Kurzfassung

Trotz zahlreicher regulatorischer Maßnahmen kann es auch heute noch immer wieder zu Kontaminationen von Lebens- und Futtermitteln mit PCB (Polychlorierte Biphenyle), dl-PCB (dl: dioxin-like) und PCDD/F (Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane) kommen. Aufgrund ihrer Persistenz sind diese Substanzen auch heute noch in der Umwelt anzutreffen. Kausale Zusammenhänge zwischen einer Belastung von Umweltkompartimenten und dem Auftreten der Substanzen in der Nahrungskette konnten bislang aber nicht eindeutig ermittelt werden. Aufgrund der enormen Bedeutung des Transfers in die Nahrungskette ist hier weitere Forschung notwendig.

An dieser Stelle setzt die Studie an, in der im Rahmen einer Literaturrecherche der Stand der Wissenschaft ermittelt und darauf aufbauend der Forschungsbedarf bezüglich der betrachteten Stoffgruppe aufgezeigt werden soll. Eine erste Evaluierung des Forschungsbedarfs zur Ursachenaufklärung der Kontamination bestimmter Lebensmittel mit Dioxinen und PCB wurde bereits von Basler (2009) durchgeführt.

Wesentlichster Teil der Studie ist eine Erhebung und Bewertung der bisher vorliegenden Daten zum Verhalten von PCB, dl-PCB und PCDD/F in der Umwelt, insbesondere Emission, Exposition und Transfer in der Nahrungskette.

Der Bericht führt insbesondere die Aussagen des Basler-Berichtes weiter und versucht, den auf einem Expertenworkshop in Loccum am 16. und 17. Februar 2009 aufgezeigten Bedarf für weitere Forschung zu konkretisieren. Basler-Bericht und der Expertenworkshop stellen somit die Grundlage für die Ausarbeitung dar.

Grundsätzlich werden Vergleiche zwischen unterschiedlichen Studien erschwert, da die Autoren die PCB-Konzentrationen als Aroclor, Homologe oder Kongenere angeben. Exakte Aufschlüsselungen der einzelnen Kongenere sind nicht immer zu finden. Weiterhin treffen viele Autoren keine eindeutige Unterscheidung zwischen PCB und dl-PCB. Häufig werden im Text die Begriffe PCB und dl-PCB miteinander vermischt.

PCB sind bereits seit mehreren Jahren verboten. Daher sind neue Primärquellen unwahrscheinlich. Die heute in der Umwelt ubiquitär vorhandenen PCB stammen in erster Linie aus früheren, mittlerweile zum weit überwiegenden Maße verbotenen Anwendungen und werden aufgrund von Remobilisierungsprozessen zwischen den einzelnen Umweltkompartimenten immer wieder neu verteilt. Der Transport erfolgt primär über die Atmosphäre. Ein Großteil der PCB in der Atmosphäre stammt von der Verflüchtigung aus Böden, der zusammen mit den Sedimenten auch die Hauptsenke für PCB und PCDD/F ist. Die Emission von PCDD/F konnte durch Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft in Deutschland in den letzten 20 Jahren gesenkt werden, wobei seit den späten 1990er Jahren kein nennenswerter Rückgang mehr beobachtet werden konnte. Damit verbunden ist auch ein Rückgang der Belastung von Futter- und Lebensmitteln.

Durch Unfälle und andere Einzelereignisse können punktuell sehr große Schadstoffmengen in die Umwelt gelangen. Die Relevanz von Einzelereignissen gegenüber der diffusen Verteilung beider Stoffgruppen in der Umwelt ist aber schwer einschätzbar.

Durch die hohe Lipophilie von PCB und PCDD/F ist ihre Adsorption an Boden und Sedimente sehr stark und steigt noch mit zunehmender Verweildauer. Die Bindung erfolgt dabei hauptsächlich an die organische Substanz. Der Transfer in tiefere Bodenschichten findet nur sehr langsam statt, die Mobilität der Stoffe im Boden ist äußerst gering. Eine Mobilisierung durch natürliche gelöste organische Substanz (DOM), die als Lösungsvermittler fungiert, ist möglich. Freisetzung von partikelgebundenen Schadstoffen kann durch Bodenerosion, Überschwemmung oder andere geogene Prozesse, wie z.B. das Abschmelzen von Gletschern aufgrund der Erderwärmung erfolgen.

Insgesamt ist festzustellen, dass ein Ab- oder Umbau von PCB nur sehr langsam erfolgt. Die Abbauraten von PCDD/F sind noch geringer. Die Halbwertszeiten von PCDD/F und PCB in Böden und Sedimenten können bis zu mehreren Jahrzehnten betragen.

Die Exposition von Nutzpflanzen mit PCB und PCDD/F erfolgt überwiegend über den Luftpfad gefolgt von der Kontamination durch Aufwirbelung und Deposition belasteter Bodenpartikel sowie Spritzwasser. Wesentliche Faktoren sind:

- Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe wie Volatilität, Lipophilie ( $K_{OA}$  /  $K_{OW}$  Wert), der Dampfdruck und die Henrykonstante. Diese bedingen, ob die Aufnahme über die Gasphase bei den flüchtigeren Kongeneren einen signifikanten Beitrag liefert im Verhältnis zur Partikeldeposition.
- Die Pflanzenmorphologie (z.B. Behaarung der Blätter, Blattoberfläche zu Pflanzenmasse, Zusammensetzung und Dicke der Kutikula) bestimmt maßgeblich die Aufnahme. Desweiteren ist die Wachstumsgeschwindigkeit und der Erntezeitpunkt entscheidend für die Expositionsdauer.
- Die anhaftende Verschmutzung in Abhängigkeit von der Pflanzenart (z.B. Gras deutlich höhere Gehalte als Mais), die Bodenart und die Erntetechnik.

In der Regel kann nicht von einer systemischen Aufnahme von PCB und PCDD/F aus dem Boden in die Pflanze ausgegangen werden. Die Wurzelaufnahme spielt nur bei Schalen von Wurzelgemüse, wie zum Beispiel Karotte und Kartoffel, in denen Transferfaktoren  $> 1$  gefunden wurden, eine bedeutende Rolle. Pflanzenmetabolismus findet praktisch nicht statt.

Kurzfristig ist die ubiquitäre Umweltbelastung nicht zu verringern, so dass insbesondere über den Bodenpfad weiterhin eine Kontamination von Futter- und Lebensmitteln zu erwarten ist. PCB und PCDD/F können direkt über Bodenpartikel von Nutztieren, zum Beispiel während des Grasens, aufgenommen werden. Wesentliche Punkte der Literaturstudie waren daher die Exposition, die Verteilung und der Carry over der Stoffe in Nutztieren. Es zeigt sich, dass für eine Risikoanalyse u.a. die Kenntnis des bioverfügbaren Anteils der bodengebundenen Schadstoffe wichtig ist. Diese Resorptionsverfügbarkeit spielt besonders unter den Bedingungen des Magen-Darmtrakts im jeweils betrachteten Nutztier eine Rolle und ist derzeit weitgehend unerforscht.

Auch die Kontamination über belastete Futtermitteladditive (z. B. Fette tierischen Ursprungs) scheint in diesem Zusammenhang ein wichtiger Faktor zu sein. Die Belastung von Futter- und Lebensmitteln mit PCB und PCDD/F kann viele verschiedene zum Teil komplexe, multifaktorielle Ursachen haben. Aufgrund dessen ist kein monokausaler Zusammenhang in der Kette Umweltkompartimente – Pflanzenaufwuchs – Lebensmittel erkennbar.

Der Hauptexpositionspfad für den Menschen ist die orale Aufnahme von PCDD/F und PCB über kontaminierte Nahrungsmittel, vorwiegend durch den Konsum von Lebensmitteln tierischer Herkunft. Etwa 95% der Dioxinaufnahme durch den Menschen in Deutschland geht auf den Lebensmittelkonsum zurück. Davon lassen sich 90% der Belastung auf tierische Lebensmittel zurückführen. Die Aufnahme über Inhalation oder über die Haut ist nur in Ausnahmefällen, z.B. bei einer beruflich bedingten Exposition, wichtig.

Anhand jüngster Daten scheint der abnehmende Trend der PCDD/F- und PCB-Gehalte im Menschen, der in den neunziger Jahren beobachtet wurde, aufgehalten zu sein. Es besteht daher ein erhöhter Forschungsbedarf. Denn zwischen den aktuell errechneten Expositionskonzentrationen für den Menschen und den Werten, die einen biologischen Effekt hervorrufen, existiert nur eine kleine Sicherheitsspanne!

Wesentlicher Forschungsbedarf wird in folgenden Bereichen gesehen:

- Hohe Gehalte in Schafleber und Wild können derzeit nicht schlüssig erklärt werden. Daher sollte gezielt nach natürlichen hot-spots gesucht werden, wie z.B. Auenbereiche aber auch Bachläufe und natürliche Wasserlachen bei Regenereignissen in Weidegebieten. Hier kann durch eine Akkumulation belasteter Partikel eine Anreicherung der betrachteten Substanzen auftreten. Weitere mögliche Senken könnten Regenwasserauffangbecken an Straßenrändern darstellen.
- Der Verbleib der Stoffe in Böden und Sedimenten sollte weiter aufgeklärt werden. Hierzu gehören valide Studien zur Transformation und zur Festlegung (gebundene Rückstände) unter Einsatz ausgewählter markierter Verbindungen, sowie zur Verflüchtigung von Bodenoberflächen. Diese Daten sind essentiell, um abschätzen zu können, ob es bei verringertem Eintrag weiterhin zu einer Anreicherung kommen wird und, wenn ja, für welche Verbindungen Transformations- und Festlegungsprozesse gegenüber dem Eintrag dominieren.
- Die Aufnahme in Pflanzen (Nutzpflanzen, aber auch Wildkräuter, die von Nutz- und Wildtieren gefressen werden). Hier sollte insbesondere die Aufnahme über partikuläre Deposition untersucht werden in Abhängigkeit der Stoffeigenschaften und der Pflanzen (Blattstruktur, Kutikula, Stomata)
- Die Aufnahme und der Metabolismus im Tier. Unterschiede in der Tierart, dem Futter (pflanzlicher / tierischer Ursprung). Untersuchung an Magen/Darm-Simulation einschließlich der Simulation für Wiederkäuer, Aufnahme, Verteilung Akkumulation und Metabolismus im Organismus sowie Ausscheidung.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Hintergrund .....</b>	<b>17</b>
1.1.	Physikalisch-chemische Eigenschaften von PCB und PCDD/F.....	18
1.2.	Toxikologie von PCDD/F und PCB.....	21
<b>2.</b>	<b>Zielsetzung .....</b>	<b>23</b>
<b>3.</b>	<b>Methodik und Durchführung .....</b>	<b>24</b>
3.1.	Sichtung und Auswertung der Literatur mit entsprechender systematischer Dokumentation.....	24
3.2.	Durchführung einer Projektbesprechung im Umweltbundesamt (UBA) .....	25
3.3.	Abschließende Beurteilung und Identifikation des weiteren Forschungsbedarfs auf der Basis von 1. und 2.....	25
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>26</b>
4.1.	Überblick über Qualität und Quantität der Literatur .....	26
4.2.	Datenbanken und Datensammlungen.....	31
4.3.	Emission.....	33
–	4.3.1 Diffuse Quellen	33
•	PCDD/F.....	36
•	PCB .....	38
–	4.3.2 Unfälle und andere Einzelereignisse	42
•	PCDD/F.....	42
•	PCB .....	42
4.4.	Exposition von Dioxinen und PCB.....	44
–	4.4.1 Atmosphäre und Umgebungsluft	45
–	4.4.2 Gebirgsregionen	46
–	4.4.3 Auen- und Überschwemmungsgebiete (Sediment/Schwebstoff/Wasser)	48
–	4.4.4 Sekundärrohstoffdünger und Wirtschaftsdünger	51
–	4.4.5 Böden	52
4.5.	Transfer .....	56
–	4.5.1 Bodenluft – Pflanze und atmosphärische Deposition – Pflanze	57
–	4.5.2 Boden – Pflanze	66
–	4.5.3 Boden – Tier	69
–	4.5.4 Carry-over und Biokonzentration – Tier	73
4.6.	Aufnahme in den Menschen.....	84
–	4.6.1 Atemwege und Haut	85
–	4.6.2 Futtermittel und Lebensmittel	86
–	4.6.3 Plazenta und Muttermilch	98
4.7.	Abbau und Remobilisierungspotential .....	100
4.8.	Definition TDI und Humane Risikobeurteilung.....	102
<b>5.</b>	<b>Fazit und Resultierender Forschungsbedarf.....</b>	<b>104</b>



<b>5.1.</b>	<b>Emission.....</b>	<b>104</b>
<b>5.2.</b>	<b>Exposition.....</b>	<b>105</b>
<b>5.3.</b>	<b>Transfer in die Pflanze .....</b>	<b>106</b>
<b>5.4.</b>	<b>Aufnahme in den Menschen.....</b>	<b>108</b>
<b>5.5.</b>	<b>Abbau und Remobilisierungspotential .....</b>	<b>111</b>
<b>5.6.</b>	<b>Sonstiger Forschungsbedarf .....</b>	<b>112</b>
	<b>Zitierte und weiterführende Literatur .....</b>	<b>113</b>
	<b>Anhang I</b>	<b>1</b>
	<b>Anhang II</b>	<b>53</b>

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Strukturen und CAS-Nummern der 12 dl-PCB (U. S. Department of Health and Human Services (HHS) 2000).....	19
Tabelle 2: Aktuelle Haupt-Emissionsquellen und Altlasten von Dioxinen (Gude et al. 2008).....	36
Tabelle 3: Beispiele für PCB-Hintergrundkonzentrationen; herausgegeben vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) (Stroh 2008).....	39
Tabelle 4: WHO-PCDD/F-Gehalte in verschiedenen Bodenproben, die in der Nähe eines Zementwerkes (CIMEN) bzw. einer Müllverbrennungsanlage (WI) oder in einer ländlichen Gegend (Kontrolle) genommen wurden (Rychen et al. 2008). ....	54
Tabelle 5: Berechnete kompartimentelle Verteilung von Chemikalien mit einem log $K_{AW}$ (Luft-Wasser-Verteilungskoeffizient) von -2,5 und einem log $K_{OA}$ (Octanol-Luft-Verteilungskoeffizient) von 9,5 am Ende des Jahres 1999 in % (Wania und McLachlan 2001). ....	55
Tabelle 6: Transferfaktoren für PCDD/F der Studie aus dem Jahr 1994 und Transferfaktoren für PCDD/F und dl-PCB der aktuellen Studie von Akkan et al. (2004). ....	57
Tabelle 7: PCDD/F- und PCB-Gehalte in Grasproben, die in der Nähe eines Zementwerkes (CIMEN) bzw. einer Sondermüllverbrennungsanlage (HWI) oder in einer ländlichen Gegend (Kontrolle) genommen wurden (Rychen et al. 2008). ....	60
Tabelle 8: Übersicht über die, in der Studie von Körner et al. (2007), ermittelten Transferfaktoren (nach WHO-TEQ) Atmosphäre – Weidelgras an den Dauerbeobachtungs-stationen (DBS) Augsburg und Kulmbach 2002 und 2003. ....	61
Tabelle 9: Konzentrationen von PCB-52 und PCB-138 im Boden* und in Möhren (Ritschel 2006). ....	66
Tabelle 10: Annäherungswerte für den maximalen PCB-Transfer im System Boden/Pflanze; die Angaben sind nur als Annäherung zu verstehen; zusammengestellt von und nach Ruppe et al. (2009, unveröff.).....	68
Tabelle 11: Daten-Zusammenfassung von anhaftenden Bodenmengen auf Pflanzen [g/kg Pflanze TM], zusammengestellt aus der Literatur von Sheppard (1995).* .....	70
Tabelle 12: Bodenaufnahme, anteilig am Futter (TM), durch verschiedene Nutz- und Wildtiere; zusammengefasst von Sheppard (1995). ....	70
Tabelle 13: Carry-over-Raten für den Transfer Gras – Kuhmilch für einzelne PCDD/F- und dl-PCB-Kongenere (Körner et al. 2007). Dargestellt sind die Werte für die beiden Probenahmetage und deren Mittelwert. ....	81
Tabelle 14: Carry-over-Raten für den Transfer Gras – Kuhmilch für die PCDD/F- und dl-PCB-WHO-TEQs (Körner et al. 2007). Dargestellt sind die Werte für die beiden Probenahmetage und deren Mittelwert. ....	82
Tabelle 15: Vergleich der Carry-over-Raten Futter – Kuhmilch für PCDD/F aus der Studie von Körner et al. (2007) mit verschiedenen anderen Studien (Körner et al. 2007). ....	82
Tabelle 16: Carry-over-Raten 2,3,7,8-substituierter PCDD/F vom Futter in die Kuhmilch (McLachlan 1997). ....	83
Tabelle 17: Von der EU berichtete PCDD/F- bzw. dl-PCB-Gehalte in Eiern von in Käfigen gehaltenen und freilaufenden Hühnern (Schoeters & Hoogenboom 2006). ....	90
Tabelle A1: CAS-Nummern nach Litz et al. (2004-2008) für alle WHO-PCDD/F.....	1
Tabelle A2: Toxizitätsäquivalenzfaktoren für PCDD/F nach NATO / CCMS (1988) und WHO (1998 und 2005) ( <a href="http://www.pop-dioxindb.de/d/stat_basiswissen-bewertung.html">http://www.pop-dioxindb.de/d/stat_basiswissen-bewertung.html</a> ).....	1
Tabelle A3: Dampfdruck ausgewählter PCDD/F der flüssigen ( $\log p^{\circ}_s$ ) und festen ( $\log p^{\circ}_L$ ) Phase bei 25°C in Torr. (verändert nach Mader und Pankow 2003). ....	2
Tabelle A4: Berechnete und experimentell (kursiv) bestimmte Werte des Dampfdruckes ( $-\log P$ ), der Wasserlöslichkeit ( $-\log S$ ), der Henry Konstante ( $-\log H$ ), der Octanol-Wasser Verteilung ( $\log K_{ow}$ ), der Sediment-Wasser Verteilung ( $\log K_{pw}$ ) und des Biokonzentrationsfaktors ( $\log K_{bw}$ , gemessen anhand von Guppys) bei 25°C für alle 212 PCDD/F (verändert nach Govers und Krop 1998).....	3
Tabelle A5: Verwendete Referenzen für die von Govers und Krop (1998) in Tabelle A4 zusammengestellten Daten. ....	12
Tabelle A6: Berechnete $\log K_{OC}$ -Werte für alle PCDD- und PCDF-Kongenere. Die Berechnung erfolgte nach den Gleichungen aus Seth et al. 1999, für das obere und untere Limit (upper/lower limit) wie folgt: „ $\log K_{OC} = 1,08 \cdot \log K_{OW} - 0,41$ “ bzw. „ $\log K_{OC} = 0,99 \cdot \log K_{OW} - 0,81$ “. Grundlage der	

Berechnung waren die $\log K_{OW}$ -Werte aus Tabelle A4 (Govers und Krop 1998). Grau hinterlegt sind die insgesamt 17 WHO-PCDD/F. ....	14
Tabelle A7: Experimentell bestimmte [ $\log K_{OA}$ (measd)] und berechnete [ $\log K_{OA}$ (calcd)] Octanol-Luft Verteilungskoeffizienten sowie Dampfdruck ( $p^\circ$ , in Pa) bei 25°C für ausgewählte PCDD/F (verändert nach Harner et al. 2000). ....	18
Tabelle A8: Berechnete [ $\log K_{OA}$ (Pred.)] und experimentell bestimmte [ $\log K_{OA}$ (Obs.)] Octanol-Luft Verteilungskoeffizienten für ausgewählte PCDD/F über einen Temperaturbereich ( $T$ ) von 273,15 - 323,15 K (0-50°C) (verändert nach Chen et al. 2002; Methode nach Harner et al. 2000). ....	19
Tabelle A9: Zusammenfassende Darstellung wichtiger Eigenschaften der WHO-PCDD/F. ....	21
Tabelle A10: Auflistung aller PCB-Kongenere mit ihrer chemischen Identität und jeweiligen CAS-Nummer, sortiert nach Homologengruppen (HHS 2000). ....	22
Tabelle A11: Toxizitätsäquivalenzfaktoren für die dl-PCB nach WHO (1998 und 2005) ....	27
Tabelle A12: Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften des Kongeners PCB-101 (Li et al. 2003). ....	28
Tabelle A13: Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften des Kongeners PCB-105 (Li et al. 2003). ....	30
Tabelle A14: Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften des Kongeners PCB-118 (Li et al. 2003). ....	31
Tabelle A15: Physikalisch-chemische Eigenschaften (CI No. = Anzahl der Chlor Substitutionen; MW = Molekulargewicht; MP = Schmelzpunkt [K]) einiger PCB Kongenere (verändert nach Shiu und Mackay 1986). ....	32
Tabelle A16: Gaschromatographisch bestimmte Wasserlöslichkeit der 12 dl-PCB bei verschiedenen Temperaturen und Varianz der Messungen in % (Mittelwert 4,8%) (Huang und Hong 2002). ....	35
Tabelle A17: Auf dem Retentions-Index (RI, stationäre Phase SB-Octyl 50) basierende Dampfdrücke ( $-\log p^L$ [Pa]) ausgewählter PCB-Kongenere mit zwei Methoden (Meth. A und Meth. B) sowie zwei Referenzen ([14] und [10]) zum Vergleich (Fischer et al. 1992). ....	36
Tabelle A18: Experimentell bestimmte und durch HQSAR Model vorhergesagte Werte (Wasserlöslichkeit ( $-\log S_w$ ), $-\log K_{OW}$ , Wasseraktivität ( $-\log Y_w$ ), total molecular surface area (TSA) und Henry Konstante ( $\log H$ ) für alle PCB (Wang et al. 2003). ....	41
Tabelle A19: Experimentell bestimmte (fett gedruckt) und mit QSSAR modellierte Biokonzentrationsfaktoren (BCF) aller 209 PCB-Kongenere, bezogen auf verschiedene Fischarten (verändert nach Ivanciuc et al. 2006). ....	45
Tabelle A20: Berechnete $\log K_{OC}$ -Werte für alle PCB-Kongenere. Die Berechnung erfolgte nach den Gleichungen aus Seth et al. 1999, für das obere und untere Limit (upper/lower limit) wie folgt: „ $\log K_{OC} = 1,08 \cdot \log K_{OW} - 0,41$ “ bzw. „ $\log K_{OC} = 0,99 \cdot \log K_{OW} - 0,81$ “. Grundlage der Berechnung waren die $\log K_{OW}$ -Werte aus Tabelle A18 (Wang et al. 2003). Grau hinterlegt sind die insgesamt 12 WHO-dl-PCB. ....	46
Tabelle A21: Experimentell bestimmte $\log K_{OA}$ ausgewählter PCB-Kongenere bei 0°C und 20°C (Zhang et al. 1999). ....	51
Tabelle A22: Zusammenfassende Darstellung wichtiger Eigenschaften der non- und mono-ortho substituierten PCB (dl-PCB). ....	52
Tabelle A23: Übersicht EU-Verordnungen bezüglich Dioxinen, dl-PCB und PCB (ohne Anspruch auf Vollständigkeit). ....	53
Tabelle A24: Durch Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 festgelegte Höchstgehalte für Dioxine und dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln. ....	54
Tabelle A25: Letzte Änderung der Verordnung 1881/2006 hinsichtlich Dioxinen und PCB in Fischleber durch Verordnung (EG) Nr. 565/2008 vom 18. Juni 2008 ( <a href="http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:160:0020:0021:DE:PDF">http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:160:0020:0021:DE:PDF</a> ). ....	55
Tabelle A26: Übersicht Empfehlungen der Kommission bezüglich Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB (ohne Anspruch auf Vollständigkeit). ....	56
Tabelle A27: Durch Empfehlung 2006/88/EG vorgeschlagenen Auslösewerte, die in Richtlinie 2002/32/EG übernommen wurden. ....	56
Tabelle A28: Übersicht EU-Richtlinien bezüglich Dioxinen, dl-PCB und PCB (ohne Anspruch auf Vollständigkeit). ....	58
Tabelle A29: Auszug aus dem Anhang der FuttmV (28.02.2010) bezüglich der Höchstgehalte und Aktionsgrenzwerte von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Futtermitteln, Zusatzstoffen und	

Vormischungen. Höchstgehalte und Aktionsgrenzwert beziehen sich auf Futtermittel, Zusatzstoffe und Vormischungen mit 88% Trockenmasse. ....	59
Tabelle A30: Auszug aus der Anlage der Verordnung zur Begrenzung von Kontaminanten in Lebensmitteln (19.03.2010) bezüglich der Höchstmengen von PCB.....	62

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Umweltverhaltens von PCDD/F und PCB im terrestrischen Ökosystem.....	17
Abbildung 2: Allgemeine Strukturformeln der PCDD, PCDF und PCB (Gude et al. 2008).....	18
Abbildung 3: Weltweite Forschungs-Entwicklung zu PCB und Dioxinen. Dargestellt ist die Anzahl an Publikationen, die über eine Stichwortsuche im „ISI Web of Knowledge“ (über „Title“ = „PCB or dl-PCB or PCDD or PCDF or PCDD/F or dioxin“) im Veröffentlichungs-Zeitraum zwischen 1960 und 2010 ermittelt wurden (Stand: 25.11.2009).....	26
Abbildung 4: Absolute Anzahl an Veröffentlichungen, die in diesem Bericht zitiert wurden, nach Herkunftsland des erstgenannten Autors (Gesamtzahl an Literaturverweisen: n= 148). Es wurde rezensierte Literatur berücksichtigt, jedoch keine „graue Literatur“.....	27
Abbildung 5: Prozentualer Anteil an den Veröffentlichungen, die in diesem Bericht zitiert wurden, nach Herkunftsland des Autors, unterteilt in Deutschland, EU (exklusive Deutschland) und nicht der EU zugehörigen Ländern. Es wurde rezensierte Literatur berücksichtigt, jedoch keine „graue Literatur“..	28
Abbildung 6: Überblick über die Anzahl an Veröffentlichungen, bei Eingabe bestimmter Suchwörter in die Suchmaschine „ISI Web of Knowledge“ für internationale wissenschaftliche Zeitschriften, in Kombination mit den Stichwörtern „PCB or dl-PCB or PCDD or PCDF or PCDD/F or dioxin“ im Titel (Suchoption „Title“) (www.isiknowledge.com; Stand: 11/2009).....	30
Abbildung 7: Übersicht über die Anzahl der Probandensätze zu PCDD/F und dl-PCB in den jeweiligen Kompartimenten (Untersuchungsprogramme von Bund und Ländern, Stand August 2010, <a href="http://www.pop-dioxindb.de/">http://www.pop-dioxindb.de/</a> ).....	32
Abbildung 8: Fichten- und Kieferntriebe der Umweltprobenbank an zwei urbanen Standorten, Zeittrend für Dioxine, dioxinähnliche PCB und Summe der 6 Indikator PCB.....	35
Abbildung 9: Anteile der verschiedenen Dioxin-Quellen an der Gesamt-Emission im Jahr 1990 und im Jahr 2004 (UBA, unveröffentlicht).....	37
Abbildung 10: Verbleib der Dioxine und PCB in der Nahrungskette während des Kontaminations-Vorfalles in Belgien (Van Larebeke et al. 2001).....	43
Abbildung 11: Schematische Darstellung der „Globalen Destille“. FCKW: Fluorchlorkohlenwasserstoffe, HCB: Hexachlorbenzol, DDT: Dichlordiphenyltrichlorethan, BaP: Benz(a)-pyren (Leisewitz 1996, nach Wania und Mackay 1993).....	45
Abbildung 12: Entwicklung der Konzentrationen von $\sum$ DDT, $\sum$ PCB und $\sum$ PCDD/F in Sedimenten eines Gletscher gespeisten Sees (Lake Oberaar) und von niedrig gelegenen Seen der Schweiz, normiert auf ihre jeweiligen historischen Maximalwerte (Bogdal et al. 2009).....	48
Abbildung 13: Für das Jahr 2005 projizierte Klärschlammproduktion und auf der Fläche verwertete Mengen in EU-Mitgliedsstaaten verglichen mit den entsprechenden Daten aus den USA (Düring und Gäth 2002a).....	51
Abbildung 14: Pfade der PCDD/F und PCB in den Boden und von dort in benachbarte Ökosysteme (Düring und Gäth 2002a).....	52
Abbildung 15: Beziehung zwischen der PCB-Fracht (Summe der Indikator-PCB) und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden, bezogen auf Bodenproben aus 0 – 3, 3 –10, und 10 – 25 cm Tiefe („untreated“=ohne organische Düngung über Klärschlamm oder Kompost, „treated“=mit organischer Düngung;: statistische Auswertung für ungedüngte Bodenproben).....	53

Abbildung 16: Dargestellt ist die Korrelation zwischen den Schadstoffgehalten und dem organischen Kohlenstoff-Gehalt im Boden; *statistisch signifikante Korrelation ( $p < 0,05$ ) (verändert nach Holoubek et al. 2009).....	55
Abbildung 17: Übersicht zur Anreicherung von PCDD/F und PCB in der Futter- und Lebensmittelkette (verändert nach Nau et al. 2007).....	56
Abbildung 18: Vergleich von gemessenen und modellierten PCDD/F-Konzentrationen in deutschem Rindfleisch; Definitionen der Abkürzungen siehe Tabelle 17 (McLachlan 1997).....	65
Abbildung 19: PCDD/F-Konzentrationen im Ei-Fett (leere Säulen), Bauchfett (linierte Säulen) und in der Leber (karierte Säulen) von Legehennen, die eine Woche lang gegenüber PCDD/F exponiert waren und danach für einen Zeitraum von 6 Wochen unkontaminiertes Futter bekamen (verändert nach Traag et al. 2006). ....	72
Abbildung 20: Dargestellt sind anhand von Guppys gemessene Biokonzentrationsfaktoren (BCF) aller 75 PCDD-Kongenerer (y-Achse), in Abhängigkeit der entsprechenden $\log K_{OW}$ -Werte (x-Achse). Die BCF- und $\log K_{OW}$ -Werte sind Govers und Krop (1998) entnommen (siehe Tabelle A4). ....	74
Abbildung 21: Dargestellt sind anhand von Guppys gemessene Biokonzentrationsfaktoren (BCF) aller 135 PCDF-Kongenerer (y-Achse), in Abhängigkeit der entsprechenden $\log K_{OW}$ -Werte (x-Achse). Die BCF- und $\log K_{OW}$ -Werte sind Govers und Krop (1998) entnommen (siehe Tabelle A4). ....	74
Abbildung 22: Dargestellt sind experimentell bestimmte und mit Quantitative Super-Structure-Activity Relationship (QSSAR) modellierte Biokonzentrationsfaktoren (BCF; bezogen auf verschiedene Fischarten) aller 209 PCB-Kongenerer (y-Achse), in Abhängigkeit der entsprechenden $\log K_{OW}$ -Werte (x-Achse). Die BCF-Werte sind Ivanciuc et al. (2006) und die $\log K_{OW}$ -Werte sind Wang et al. (2003) entnommen (siehe Tabelle A18 und Tabelle A19). ....	75
Abbildung 23: Carry-over-Raten (COR) [%] von 17 PCDD/F vom Heu in die Ziegenmilch (Costera et al. 2006).....	77
Abbildung 24: Carry-over-Raten (COR) [%] von 18 PCB (12 dl-PCB und 6 Indikator-PCB) vom Heu in die Ziegenmilch (Costera et al. 2006). ....	78
Abbildung 25: Schematische Darstellung des Verbleibs und Transports eines lipophilen organischen Kontaminanten in einer Milchkuh (Sweetman et al. 1999).....	92
Abbildung 26: Biokonzentrationsfaktoren für ausgewählte PCB in Fettgewebe (A) und Leber (B) Milchgebender Ziegen (Ounnas et al. 2010). ....	95
Abbildung 27: Konzentrationen der sechs Indikator-PCB sowie PCB-118 in verschiedenen Organ- und Gewebe-Proben unterschiedlicher Wildtiere (Vávrová et al. 2003). ....	97
Abbildung 28: Prozentuale Anteile der PCDD/F, non-ortho PCB und mono-ortho PCB zum WHO-TEQ-Gesamtwert der jeweils untersuchten Muttermilchproben (BM 1 bis BM 11) (Bordajandi et al. 2008). 99	

## Glossar

<b>Abkürzung</b>	<b>Vollbezeichnung</b>
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BMELV	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Bundesumweltministerium)
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
CAS-Nr.	Chemical Abstracts Service Number
COR	Carry-over-Rate
C <sub>org.</sub>	organischer Kohlenstoff
CVUA	Chemische- und Veterinäruntersuchungsämter
DBS	Dauerbeobachtungsstation
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
dl-PCB	dioxin-like (dioxin-ähnliche) Polychlorierte Biphenyle
DOM	Dissolved Organic Matter
EG	Europäische Gemeinschaft
EU	Europäische Union
FKZ	Forschungskennzeichen
GM	geometrischer Mittelwert
HHS	U. S. Department of Health and Human Services
ITC	Innertropische Konvergenzzone
I-TEQ	Internationale Toxizitäts-Äquivalenz-Konzentration
KG	Körpergewicht
K <sub>OA</sub>	Octanol/Luft Verteilungskoeffizient
K <sub>OC</sub>	Verteilungskoeffizient im Boden-Bodenlösungssystem, normiert auf den Anteil an organischem Kohlenstoff im Boden
K <sub>OW</sub>	n-Octanol/Wasser Verteilungskoeffizienten
K <sub>P</sub>	Partikel-Gasphasen Verteilungskoeffizient
LAI	Länderausschuss für Immissionsschutz
LfU	Bayerisches Landesamt für Umwelt
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
MoE	Margin of Exposure

MONARPOP	Monitoring network in the Alpine region for persistent and other organic pollutants
MVA	Müllverbrennungsanlage
NRW	Nordrhein-Westfalen
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine und -furane
PCP	Pentachlorphenol
POP	Persistent Organic Pollutant
PSM	Pflanzenschutzmittel
QSAR	Quantitative Structure-Activity Relationship
QSSAR	Quantitative Super-Structure-Activity Relationship
RCF	Wurzelkonzentrationsfaktor
SPME	Solid-Phase-Microextraction
StMUGV	Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz München
SVOC	Semivolatile Organische Chemikalie
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
TDI	Tolerable Daily Intake
TEF	Toxizitäts-Äquivalenz-Faktoren
TEQ	Toxizitäts-Äquivalenz-Konzentration
TF	Transferfaktor
TM	Trockenmasse
TOC	Total Organic Carbon
UBA	Umweltbundesamt
WHO	World Health Organization



## 1. Hintergrund

Dioxine (PCDD/F: Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane) und PCB (Polychlorierte Biphenyle) sind in allen Umweltmedien global verbreitet und reichern sich in der Nahrungskette an (z. B. Jensen et al. 1969). Somit gehören sie zu den ökotoxikologisch und toxikologisch bedeutendsten Chemikalien und werden der Gruppe der zwölf für Mensch und Umwelt gefährlichsten Verbindungen und Stoffgruppen, den POPs (Persistent Organic Pollutants, persistente organische Schadstoffe) zugeordnet.

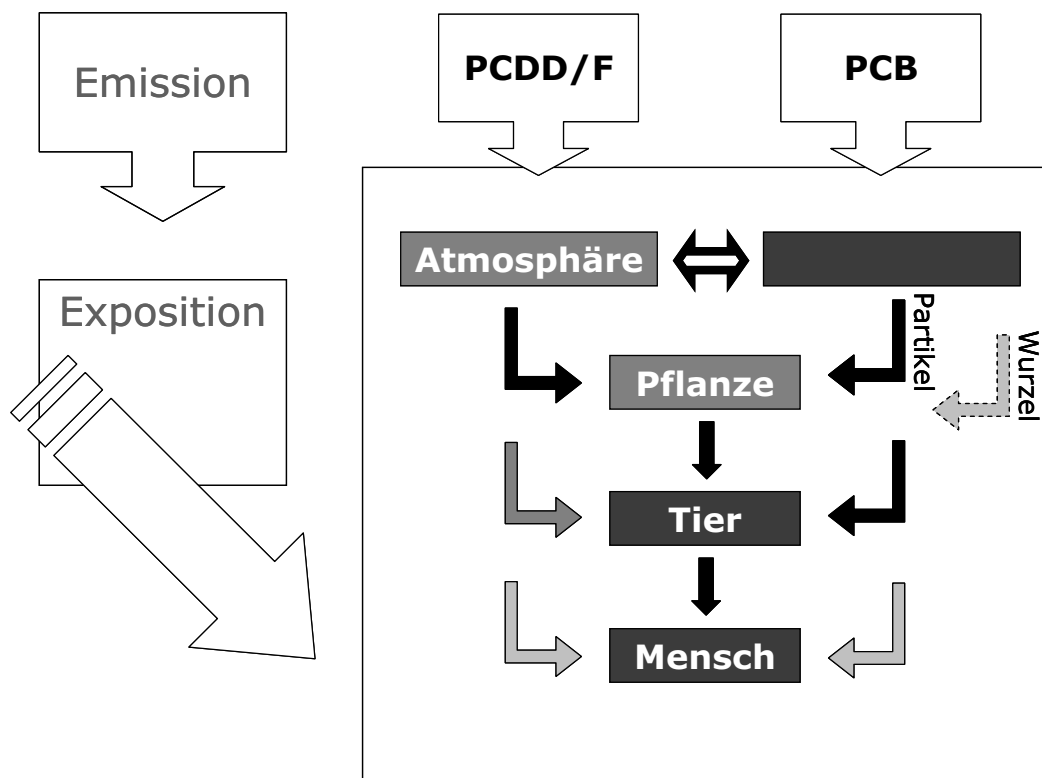


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Umweltverhaltens von PCDD/F und PCB im terrestrischen Ökosystem.

In Abbildung 1 sind die wichtigsten Expositions- und Transferpfade für PCDD/F und PCB in der Umwelt vereinfacht und schematisch dargestellt: Die Emissionsquellen von PCDD/F bzw. PCB können noch gut unterschieden werden. Sobald die Stoffe in die Umwelt gelangt sind, ist ihr weiterer Transport, ihr Verbleib und Verhalten sehr ähnlich und kaum voneinander zu trennen. Die Substanzen können von der Atmosphäre über Deposition auf den Boden und auf bzw. in die Vegetation verlagert werden. Aus dem Boden können sie wieder teilweise verflüchtigen und somit zurück in die Atmosphäre gelangen. Die Transfer- und Expositionswege sind im Schema mit Pfeilen gekennzeichnet. Ihre Gewichtung wird durch kräftigere (relevanter Pfad) sowie blässere Schattierungen (weniger relevanter Pfad) bis zu gestrichelten Pfeilen (vernachlässigbare Pfade) zum Ausdruck gebracht.

## 1.1. Physikalisch-chemische Eigenschaften von PCB und PCDD/F

Nachfolgend bzw. im Anhang sind einige relevante physikalisch-chemische Eigenschaften von PCDD/F und PCB dargestellt. Die allgemeinen Strukturformeln der Substanzgruppen können der folgenden Abbildung entnommen werden.

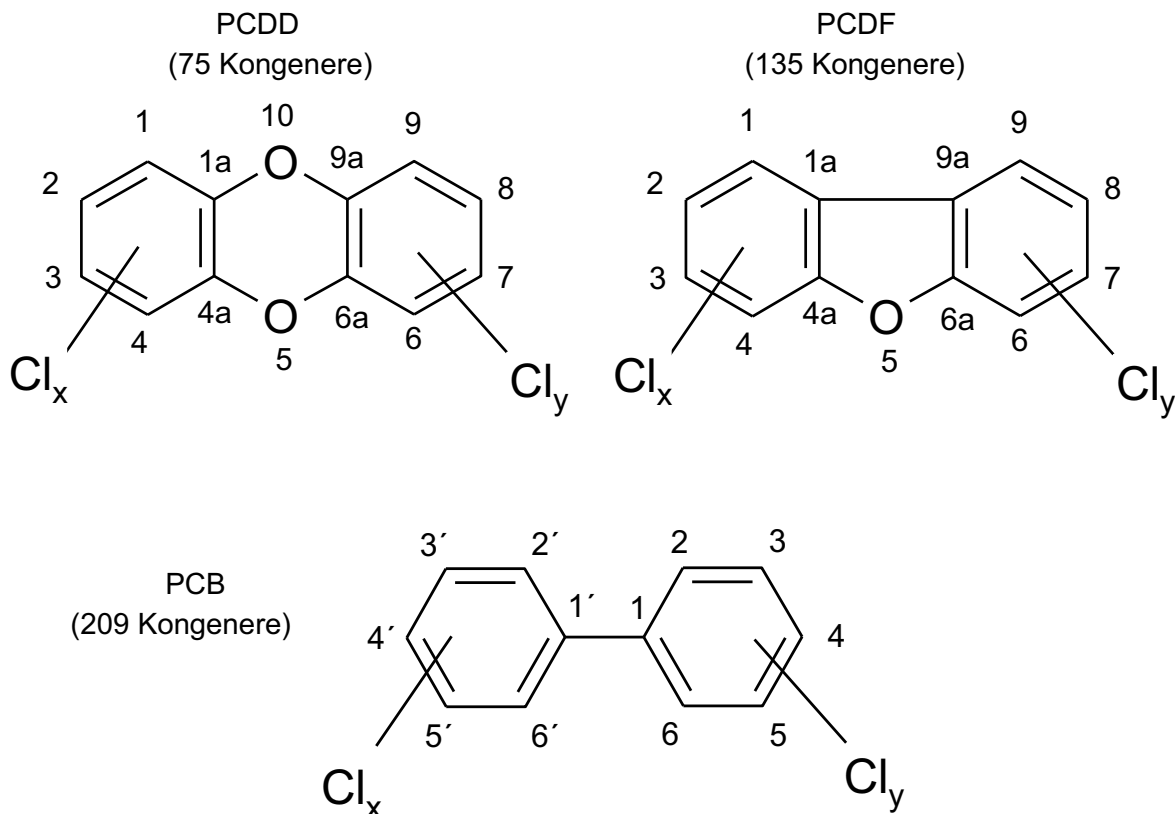


Abbildung 2: Allgemeine Strukturformeln der PCDD, PCDF und PCB (Gude et al. 2008).

### • PCDD/F

Es existieren insgesamt 210 Einzelverbindungen in der Gruppe der PCDD/F (75 PCDD und 135 PCDF; CAS-Nr. (Chemical Abstracts Service Number) ausgewählter Kongenere siehe Tabelle A1 im Anhang). 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-TCDD) gilt als das Dioxin-Kongener mit der höchsten Toxizität und wurde deshalb als Maß für die Toxizität der anderen dioxinähnlichen Stoffe, dem System zur Berechnung der TEQs (Toxic Equivalents Concentrations) zugrunde gelegt (Toxizitäts-Äquivalenz-Faktor: TEF = 1; siehe Anhang, Tabelle A2).

Mader und Pankow (2003) präsentieren die Dampfdrücke einiger ausgewählter PCDD/F-Kongenere (Tabelle A3). Eine umfassende Darstellung der Dampfdrücke (Maß für die Volatilität eines Stoffes), der Wasserlöslichkeiten, der Henry-Konstanten (beschreibt die

Verteilung zwischen der wässrigen Phase und der Gasphase), der Octanol-Wasser Verteilung ( $K_{OW}$ , Maß für die Bioakkumulation eines Stoffes), der Sediment-Wasser Verteilung und der Biokonzentrationsfaktoren (BCF; gemessen anhand von Guppys) für alle theoretisch vorhandenen PCDD/F-Kongenerere bieten Govers und Krop (1998) (Tabelle A4 und Tabelle A5). Anhand der  $\log K_{OW}$ -Werte aus Tabelle A4 wurden für alle Kongenerere die entsprechenden  $\log K_{OC}$ -Werte ( $K_{OC}$ : Verteilungskoeffizient im Boden-Bodenlösungssystem, normiert auf den Anteil an organischem Kohlenstoff im Boden) kalkuliert (die Berechnung erfolgte nach Seth et al. 1999; siehe Tabelle A6).

Weitere Dampfdrücke und Octanol-Luft Verteilungskoeffizienten ( $K_{OA}$ ) ausgewählter PCDD/F-Kongenerere sind in Tabelle A7 und Tabelle A8 dargestellt (nach Harner 2000 und Chen et al. 2002).

In Tabelle A9 sind relevante physikalisch-chemische Eigenschaften der 17 toxikologisch wichtigsten PCDD/F-Kongenerere (sieben Dibenzo-*p*-dioxine und zehn Dibenzofurane/WHO-PCDD/F; WHO: World Health Organization) zusammenfassend dargestellt.

- **PCB**

Es gibt eine Vielzahl an Kongeneren, die jeweils unterschiedliche Stoffeigenschaften besitzen. Von den 209 Einzelverbindungen der PCB (CAS-Nr. siehe Tabelle A10) werden häufig bei Untersuchungen die so genannten Indikator PCB (Leitkongenerere, non-dl-PCB; dl: dioxinlike), 6 Einzelverbindungen, die keinen TEF besitzen, gemessen. Mit WHO-TEFs versehen wurden 12 dl-PCB (WHO-PCB; siehe Tabelle 1 und Tabelle A11 im Anhang), die somit in Verbindung zu den Dioxinen stehen.

Tabelle 1: Strukturen und CAS-Nummern der 12 dl-PCB (U. S. Department of Health and Human Services (HHS) 2000).

PCB-Nr.	Struktur	CAS-Nr.
<i>Non-ortho PCB</i>		
PCB 77	3,3',4,4'	32598-13-3
PCB 81	3,4,4',5	70362-50-4
PCB 126	3,3',4,4',5	57465-28-8
PCB 169	3,3',4,4',5,5'	32774-16-6
<i>Mono-ortho PCB</i>		
PCB 105	2,3,3',4,4'	32598-14-4
PCB 114	2,3,4,4',5	74472-37-0
PCB 118	2,3',4,4',5	31508-00-6
PCB 123	2',3,4,4',5	65510-44-3
PCB 156	2,3,3',4,4',5	38380-08-4
PCB 157	2,3,3',4,4',5'	69782-90-7
PCB 167	2,3',4,4',5,5'	52663-72-6
PCB 189	2,3,3',4,4',5,5'	39635-31-9

Insgesamt 68 PCB-Kongenere besitzen kein (non-ortho) oder nur ein (mono-ortho) Chloratom an ortho-Position und ihre beiden Ringe können sich nahezu in einer Ebene befinden, d. h. sie sind in dieser Position kaum gegeneinander verdreht und ähneln stereochemisch den PCDD/F (Ruppe et al. 2009, unveröff.). Von diesen 68 PCB-Kongeneren werden jedoch nur 12 Kongenere als dl-PCB bezeichnet, die zusätzlich folgende Eigenschaften aufweisen müssen: Zwei oder mehr der meta-Positionen sind chloriert, die Anzahl aller Chloratome beträgt  $\geq 4$  und beide para-Positionen sind chloriert. Häufig werden die dl-PCB als „coplanar“ oder „planar“ bezeichnet, d. h. sie können eine weniger verdrehte Konformation annehmen als die 197 non-dl-PCB, jedoch sind auch sie aus strukturchemischen Gründen niemals vollständig planar konfiguriert (Henry & DeVito 2003). PCB lassen sich nach der Anzahl ihrer Chlor-Substituenten in zehn Homologengruppen, Mono- bis Deca-chlorierte Biphenyle, einteilen. Eine Auflistung aller PCB-Kongenere mit der jeweiligen chemischen Identität und CAS-Nummer, sortiert nach Homologengruppen, ist in Tabelle A10 zu finden (HHS 2000).

Li et al. (2003) präsentieren in ihrer Veröffentlichung eine umfangreiche Zusammenstellung umweltrelevanter physikalisch-chemischer Eigenschaften einzelner ausgewählter PCB-Kongenere: 3, 8, 15, 28, 29, 31, 52, 61, 101, 105, 118, 138, 153, 155, 180 und 194. In Tabelle A12, Tabelle A13 und Tabelle A14 sind beispielhaft Eigenschaften von PCB-101, PCB-105 und PCB-118 dargestellt. Dabei zählen PCB-105 sowie PCB-118 zu den dl-PCB. Die Autoren betonen die Bedeutung der Vergleichbarkeit der Daten, die darauf beruht, dass diese Daten mit einheitlichen Methoden erstellt worden sind.

Außerdem werden für weitere ausgewählte PCB-Kongenere physikalisch-chemische Eigenschaften wie Molekulargewicht, Schmelzpunkt, Wasserlöslichkeit und Dampfdrücke in Tabelle A15, Tabelle A16 und Tabelle A17 dargestellt (nach Shiu und Mackay 1986; Huang und Hong 2002; Fischer et al. 1992).

Zudem werden in Tabelle A18 die Wasserlöslichkeit, der  $\log K_{OW}$ , die Wasseraktivität (Maß für frei verfügbares Wasser in einem Material), die „total molecular surface area“ und die Henry-Konstante für alle einzelnen PCB-Kongenere aufgelistet (Wang et al. 2003).

Han et al. (2006) haben mit Hilfe eines Computermodells  $\log K_{OW}$ -Werte aller 209 theoretisch möglichen PCB-Kongenere hergeleitet und die Stabilität und Genauigkeit ihres Computermodells mit experimentell bestimmten Daten validiert. Der  $\log K_{OW}$  ist für das Verständnis der Transferprozesse von PCB und Dioxinen in der Nahrungskette von Bedeutung.

Anhand der  $\log K_{OW}$ -Werte aus Tabelle A18 wurden für alle Kongenere die entsprechenden  $\log K_{OC}$ -Werte kalkuliert (die Berechnung erfolgte nach Seth et al. 1999; siehe Tabelle A20, Tabelle A6).

Auf verschiedene Fischarten bezogene BCFs aller PCB-Kongenere werden in Tabelle A19 präsentiert (nach Ivanciuc et al. 2006); in Tabelle A21 können  $\log K_{OA}$ -Werte ausgewählter Kongenere gefunden werden (Zhang et al. 1999).

In Tabelle A22 sind relevante physikalisch-chemische Eigenschaften der 12 toxikologisch wichtigen WHO-dl-PCB (vier non-ortho-substituierte und acht mono-ortho-substituierte dl-PCB) zusammenfassend dargestellt.

## 1.2. Toxikologie von PCDD/F und PCB

Die einzelnen PCB-Kongeneren unterscheiden sich nicht nur in ihrem Umweltverhalten; sie variieren auch in ihrer Toxizität stark. Beispielsweise besitzen die dl-PCB denselben molekularen Wirkmechanismus wie die PCDD/F und somit eine sehr hohe Human- und Ökotoxizität.

PCDD/F- und dl-PCB-Gemische sind sehr komplex. Dies erschwert eine Risikobeurteilung zum Schutz der Gesundheit. Zur Vereinfachung der Risikobeurteilung sowie zur regulatorischen Kontrolle der Exposition gegenüber diesen Gemischen wurde von der WHO das Konzept der TEF entwickelt und eingeführt; die WHO-TEF-Werte des Jahres 1998 wurden von der WHO im Jahr 2005 geändert (siehe Tabelle A2 und Tabelle A11). Mit der Toxizitäts-Äquivalenz-Konzentration (TEQ) wird eine gemeinsame Bewertung der Toxizität der PCDD/F und dl-PCB erreicht. Wird die Konzentration eines bestimmten Kongeners mit seinem individuellen TEF multipliziert, ergibt sich die auf 2,3,7,8-TCDD umgerechnete, äquivalente Konzentration. Die Summe aller Kongeneren (Konzentration mal TEF) eines Gemisches ergibt den Gesamt-TEQ, das heißt den Gesamtwert an TCDD-Äquivalenten. Es wird also von einer additiven Wirkung ausgegangen. Der TEQ spiegelt somit die Belastung relativ zum 2,3,7,8-TCDD wider.

Bei Menschen, Säugern und anderen Wirbeltieren geht die Toxizität von dl-PCB sowie PCDD/F auf die Bindung des Moleküls an den Ah-Rezeptor im Cytosol der Zelle zurück (HHS 2000). Die chronische Toxizität ist hoch, Wirkungen auf das Immun-, Hormon- und Reproduktionssystem können schon in niedrigen Dosen auftreten, außerdem werden einige Kongeneren als kanzerogen betrachtet, wobei Dioxine und Dibenzofurane durch den sog. Dioxin-Rezeptor im Zytoplasma in die Zelle transportiert werden. Neueste Forschungsergebnisse zeigen, dass dieser Dioxin-Rezeptor auch unter normalen Umständen durch körpereigene Stoffe aktiviert wird. Diese körpereigenen Prozesse werden durch Dioxine lang und andauernd gestört und u.a. mit für das außerordentlich hohe genotoxische Potenzial von Dioxinen und Furanen verantwortlich gemacht, da diese Stoffe für mehr als 10 Jahre im menschlichen Körper verbleiben können.

Die durchschnittliche Belastung Erwachsener mit Dioxinen in Industrieländern ist nur geringfügig niedriger als die Körperlast von Versuchstieren, bei denen bereits toxische Effekte ausgelöst wurden (Nau et al. 2007).

Die akute Toxizität der PCDD/F ist seit den 1960er Jahren bekannt: Anhand eines Hühnerembryo-Assays stellten Higginbotham et al. 1968 die extrem hohe Toxizität von 2,3,7,8-TCDD fest. Bereits 1962 publizierten Jones und Krizek eine Technik zur Testung des akut toxischen Potentials (Chlorakne) von 2,3,7,8-TCDD in Kaninchen.

Koss et al. (2004), zitiert in Gude et al. (2008), geben Eliminations-Halbwertszeiten für TCDD beim Menschen von 5,1 bis 11,3 Jahren an. Auch die Eliminations-Halbwertszeit für dl-PCB beim Menschen soll mehrere Jahre betragen (Gude et al. 2008).

Höher chlorierte Kongenere beider Stoffgruppen, die i. d. R. langsamer abgebaut und metabolisiert werden als niederchlorierte, treten bevorzugt in Organismen, insbesondere im Fettgewebe und lipidreichen Organen, auf. Vor allem Organismen am Ende der Nahrungskette weisen hohe Gehalte an PCB und PCDD/F auf und es sind toxische Effekte zu beobachten. Insbesondere über Lebensmittel tierischen Ursprungs (Fleisch, Fisch, Milch, Milchprodukte, Eier) wird der Mensch mit diesen Schadstoffen belastet.

In einem Bericht des U.S. Department of Health and Human Services (HHS) werden die (human-)toxikologischen Eigenschaften und Wirkungen von PCB beschrieben (HHS 2000). Von demselben Department wurde bereits je ein Bericht der toxikologischen Profile von (P)CDD (1998) und (P)CDF (1994) erstellt (HHS 1998; HHS 1994). Diese Berichte, die sich im Wesentlichen mit der Humantoxizität der jeweiligen Substanzen beschäftigen, stellen eine thematische Ergänzung zum vorliegenden Bericht dar.

PCDD/F und PCB wirken nicht nur humantoxisch, sondern haben auch weitreichende negative Einflüsse auf Wildtiere und deren Populationen. Die Anreicherung der PCDD/F und PCB in der Nahrungskette mit einem Übergang in das Ei wurde von Jiménez et al. (2007) anhand einer Untersuchung an Greifvögeln auf Menorca, Spanien, beobachtet. Bei ähnlichen Kongenerenmustern wiesen die Eier vom Fischadler (*Pandion haliaetus*) ein höheres Konzentrationsniveau auf als die Eier des Roten Milans (*Milvus milvus*). Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die unterschiedliche Ernährungsweise dieser beiden Arten zurückzuführen. Unter den untersuchten non-ortho PCB zeigte PCB-126 mit bis zu 1,05 ng/g Frischgewicht beim Fischadler die höchsten absoluten Konzentrationen im Ei. Demgegenüber wurde PCB-118 als mono-ortho PCB mit einer maximalen Absolutkonzentration von 150 ng/g Frischgewicht quantifiziert. Die Autoren gehen davon aus, dass die ermittelten Schadstoffkonzentrationen negative Effekte auf die Greifvogelpopulationen haben können.

Relevante Gesetze, Verordnungen und Grenzwerte auf Ebene der Europäischen Union (EU) und im nationalen Recht zum Thema PCDD/F und PCB sind im Anhang II zusammenfassend dargestellt.

## 2. Zielsetzung

Die Biomagnifikation spielt bei der betrachteten Stoffgruppe eine erhebliche Rolle bei der Exposition von Organismen. Dabei ist die Priorität der Anreicherung in terrestrischen oder in aquatischen Ökosystemen hauptsächlich von den Lebensumständen des betrachteten Organismus und seinen physiologischen Eigenschaften abhängig. Im Unterschied zur Biomagnifikation in aquatischen Ökosystemen ist aber die Biomagnifikation in terrestrischen Systemen ein erheblich komplexerer Prozess, der noch nicht im Detail verstanden ist. Aufgrund der enormen Bedeutung dieses Prozesses für den weiteren Transfer in die Nahrungskette ist hier weitere Forschung notwendig. An dieser Stelle setzt das vorliegende Projekt an, in dem im Rahmen einer Literaturrecherche der Stand der Wissenschaft ermittelt und darauf aufbauend der Forschungsbedarf bezüglich der betrachteten Stoffgruppe aufgezeigt werden soll. Eine erste Evaluierung des Forschungsbedarfs zur Ursachenaufklärung der Kontamination bestimmter Lebensmittel mit Dioxinen und PCB wurde bereits von Basler (2009) durchgeführt, dessen Bericht eine Grundlage des gegenwärtigen Vorhabens darstellt.

Neuere Ergebnisse zeigen, dass die Belastung mit PCDD/F und PCB in Lebens- und Futtermitteln trotz geringer werdender Emissionen immer noch gegeben ist. Kausale Zusammenhänge zwischen einer Grundbelastung von Umweltkompartimenten und der Aufkonzentrierung in der Nahrungskette konnten bislang nicht eindeutig ermittelt werden. So sind die Befunde weder mit einfachen Annahmen noch mit komplexeren Modellen, wie sie in der Chemikalienbewertung angewendet werden, zu erklären. Erste Erkenntnisse hierzu und daraus folgende Fragestellungen ergaben sich – neben dem Bericht von Basler (2009) – bei einem Expertenworkshop in Loccum am 16. und 17. Februar 2009 und sind Anlass für diese Literaturstudie. Wesentlichster Teil dieser Studie ist eine Erhebung und Bewertung der bisher vorliegenden Daten zum Verhalten der Substanzen in der Umwelt, insbesondere Emission, Exposition und Transfer in der Nahrungskette (Boden – Nutzpflanze – Nutztier).

Einzelpunkte, die in der Studie zu bearbeiten waren, sind:

- Identifizierung und Bewertung relevanter Expositionspfade
- Identifizierung und Quantifizierung relevanter Emissionsquellen
- Quantifizierung der Aufnahme über die Plazenta, die Muttermilch, die Atemwege und Futtermittel
- Charakterisierung des Remobilisierungspotenzials aus Böden und Altlasten
- Beurteilung des Transfers Boden/Pflanze, Bodenluft/Pflanze und atmosphärische Deposition/Pflanze

Auf der Grundlage der vorgenannten Einzelpunkte war es das Ziel, neben der Zusammenstellung und Auswertung der Literatur, den weiteren Forschungsbedarf aufzuklären.

### 3. Methodik und Durchführung

Die Studie umfasste folgende Schritte:

1. Sichten und Auswerten der Literatur mit entsprechender systematischer Dokumentation
2. Projektbesprechung im Umweltbundesamt (UBA) am 08.12.2009
3. Abschließende Beurteilung und Identifikation des weiteren Forschungsbedarfs auf der Basis von 1. und 2.
4. Fachgespräch im Umweltbundesamt und Vorstellung der Ergebnisse der Literaturstudie am 19.05.2010

#### 3.1. Sichtung und Auswertung der Literatur mit entsprechender systematischer Dokumentation

Bei der Auswahl der Literatur ist deren Relevanz für das Ziel der Literaturrecherche, der Aufklärung des Forschungsbedarfs, entscheidend.

Die Literaturrecherche erfolgte vorwiegend über online-Datenbanken (z.B. ISI Web of Knowledge) und Bibliotheken. Die Suche über die online-Datenbanken erfolgte durch Eingabe von Stichworten, z. B. mit thematischem Kontext oder über Autorennamen. Außerdem wurde in aussagekräftigen Veröffentlichungen gezielt die Referenzliste nach weiteren relevanten Artikeln durchsucht.

Es bestand Zugang zu den Online-Bibliotheken der Justus-Liebig-Universität Gießen sowie der Goethe-Universität Frankfurt. Somit konnte ein umfangreicher Zugang zu online Zeitschriften, elektronisch gespeicherten Büchern und anderen über das Internet verfügbare Schriften gewährleistet werden. Konnte über diesen Weg eine Publikation nicht erhalten werden, wurde der entsprechende Autor persönlich per E-Mail kontaktiert und gebeten eine Kopie seiner Veröffentlichung zu übersenden. Blieb dieser Weg ebenfalls erfolglos, konnte über Subito (<http://www.subito-doc.de/>) der entsprechende Zeitschriftenaufsatz entgeltlich bestellt werden.

Einige Tagungsberichte und Berichte aus UBA-Forschungsvorhaben, die auf anderem Wege nicht verfügbar waren, wurden vom Auftraggeber zur Verfügung gestellt.

Es wurden sowohl Originalpublikationen (peer-reviewed) als auch Forschungsberichte in deutscher und englischer Sprache berücksichtigt. Sofern die wissenschaftliche Qualität gegeben war, wurde auch „Graue Literatur“ (Abstracts, Berichte aus Proceedings u. ä.) aufgenommen. Der auszuwertende Publikationszeitraum umfasste die Jahre von 1960 bis heute.

Die akquirierte Literatur wurde in einer Datenbank (Citavi Pro®, Version 2.5.2.0) aufgenommen sowie systematisch in einer Excel-Tabelle erfasst. Jeder Eintrag in die Datenbank erhielt, zwecks eindeutiger und einfacher Zuordnung, eine laufende Nummer. Neben dem eigentlichen Zitat wurden dem Angebot entsprechend mindestens für folgende Aussagen Felder eingerichtet (Einordnung nach thematischen Schwerpunkten):



- Identifizierung und Quantifizierung relevanter Emissionsquellen in der Umwelt
- Identifizierung und Bewertung relevanter Expositionspfade in der Umwelt
- Quantifizierung der Aufnahme über die Plazenta, die Muttermilch, die Atemwege und Futtermittel
- Remobilisierungspotential aus Böden und Altlasten (sofern nicht bereits unter den ersten beiden Punkten erfasst)
- Transfer Boden/Pflanze, Bodenluft/Pflanze und atmosphärische Deposition/Pflanze

### **3.2. Durchführung einer Projektbesprechung im Umweltbundesamt (UBA)**

Auf Basis der bis dahin erarbeiteten und in einem Zwischenbericht dargestellten Ergebnisse erfolgte am 08. Dezember 2009 eine Projektbesprechung mit Vertretern des Auftraggebers im Umweltbundesamt in Dessau. Im Rahmen dieses Gesprächs wurden die vorliegenden Ergebnisse durch den Auftragnehmer vorgestellt, die aus Sicht des Auftraggebers fehlenden Aspekte identifiziert und das weitere Vorgehen diskutiert. Die resultierenden Empfehlungen wurden in der weiteren Bearbeitung der Studie berücksichtigt.

### **3.3. Abschließende Beurteilung und Identifikation des weiteren Forschungsbedarfs auf der Basis von 1. und 2.**

Auf der Grundlage der erzielten Aussagen und Ergebnisse wurde die Aussagekraft der berücksichtigten Literaturstellen bewertend diskutiert mit speziellem Focus hinsichtlich des weiteren Forschungsbedarfs.

Am 19. Mai 2010 wurden die Ergebnisse der Literaturstudie im Umweltbundesamt in Dessau von den Auftragnehmern vorgestellt und mit den anwesenden etwa 40 Vertretern von Landes- und Bundesbehörden diskutiert. Die Ergebnisse des Fachgespräches wurden im Abschlussbericht berücksichtigt.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Vorbemerkung:

Die Gliederung im Kapitel 0 (Emission) erfolgt differenziert nach Stoffgruppen (PCB und PCDD/F). Dies ist möglich, da sich die Emissionsquellen der beiden Stoffgruppen deutlich voneinander unterscheiden. Nach der Emission ähnelt sich das Verhalten der Stoffe in der Umwelt, das heißt es liegen vergleichbare Expositions- und Transferpfade vor. Daher erfolgt die Gliederung in den darauf folgenden Kapiteln nach thematischen Inhalten.

### 4.1. Überblick über Qualität und Quantität der Literatur

Zu dem Themenkomplex „Dioxine, dl-PCB und PCB“ existiert eine sehr große Menge an Veröffentlichungen und Datenmaterial. Werden beispielsweise die Stichwörter „PCB or dl-PCB or PCDD or PCDF or PCDD/F or dioxin“ in die Web-Datenbank „ISI Web of Knowledge“ mit der Suchoption „Topic“ (Thema) eingegeben, erhält man ein Suchergebnis von 31.664 Veröffentlichungen (Stand: 25.03.2010) zu diesem Thema. Wird die Suchoption auf den Titel („Title“) eingeschränkt, werden immerhin noch 12.154 Publikationen angezeigt.

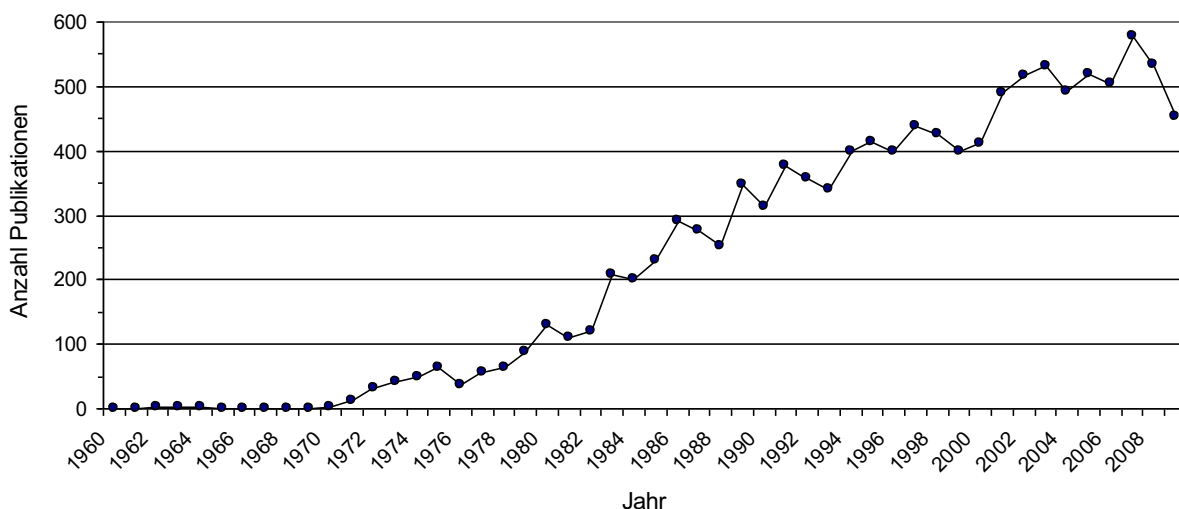


Abbildung 3: Weltweite Forschungs-Entwicklung zu PCB und Dioxinen. Dargestellt ist die Anzahl an Publikationen, die über eine Stichwortsuche im „ISI Web of Knowledge“ (über „Title“ = „PCB or dl-PCB or PCDD or PCDF or PCDD/F or dioxin“) im Veröffentlichungs-Zeitraum zwischen 1960 und 2010 ermittelt wurden (Stand: 25.11.2009).

In Abbildung 3 ist die weltweite Entwicklung der Erforschung von PCB und Dioxinen, in Form der Anzahl an Veröffentlichungen im „ISI Web of Knowledge“ der Jahre 1960 bis heute dargestellt (Stand: 25.11.2009). Deutlich zu erkennen ist der kontinuierlich steigende Trend und die noch heute vorhandene Brisanz des Themas: Alleine im Jahr 2007 wurden 577 veröffentlichte Artikel erfasst. Dabei sollte angemerkt werden, dass diese Suche auf das Vorhandensein der Stichworte im Titel der jeweiligen Veröffentlichungen beschränkt wurde.

Wird die Suchoption auf die Thematik („Topic“) erweitert, lässt sich eine noch viel größere Datenmenge finden. Eine Ergänzung der Stichworte durch „polychlorinated biphenyls or dioxin-like polychlorinated biphenyls or polychlorinated dibenzo-p-dioxins or polychlorinated dibenzofurans“ ergäbe eine noch höhere Anzahl an Treffern.

Insgesamt konnte festgestellt werden, dass die Qualität der Mehrzahl an Veröffentlichungen als gut bis sehr gut einzustufen ist. Bei Veröffentlichungen, die im „ISI Web of Knowledge“ aufgeführt werden, kann in der Regel davon ausgegangen werden, dass sie „peer-reviewed“ (begutachtet) sind. Das Hinzuziehen einer wesentlichen Anzahl „Grauer Literatur“ scheint bei der Menge an Originalpublikationen aus wissenschaftlichen Fachzeitschriften nicht notwendig zu sein. Jedoch leisten einige ausgewählte, qualitativ hochwertige Berichte einen wertvollen zusätzlichen Beitrag zur Bearbeitung dieses Themas.

In zwei Tortendiagrammen wird dargestellt, aus welchen Ländern die Erstautoren der in dieser Literaturstudie untersuchten Publikationen stammen. Im ersten Diagramm (Abbildung 4) wird die absolute Anzahl an Publikationen aus den verschiedenen Ländern einzeln dargestellt. Das zweite Diagramm (Abbildung 5) zeigt den prozentualen Anteil der in Deutschland, EU-Ländern (ohne Deutschland) und Nicht-EU-Ländern verfassten Publikationen. In beiden Fällen wurden ausschließlich Publikationen aus Fachzeitschriften und keine „graue Literatur“ berücksichtigt. Die Diagramme können lediglich einen groben Überblick liefern und erheben keinen Anspruch auf Repräsentativität.

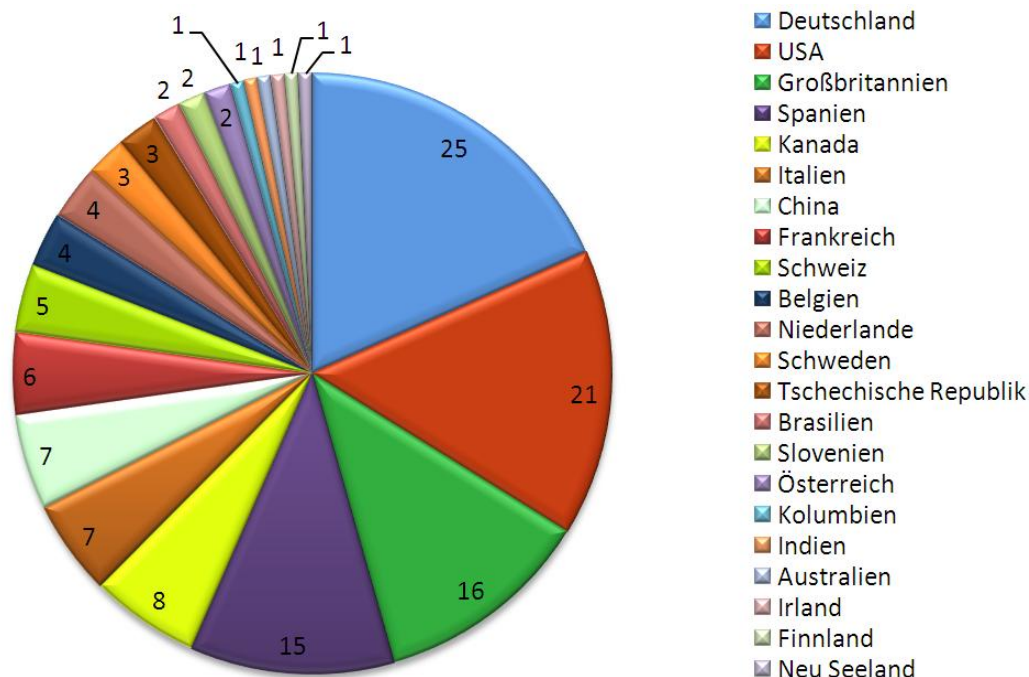


Abbildung 4: Absolute Anzahl an Veröffentlichungen, die in diesem Bericht zitiert wurden, nach Herkunftsland des erstgenannten Autors (Gesamtzahl an Literaturverweisen: n= 148). Es wurde rezensierte Literatur berücksichtigt, jedoch keine „graue Literatur“.

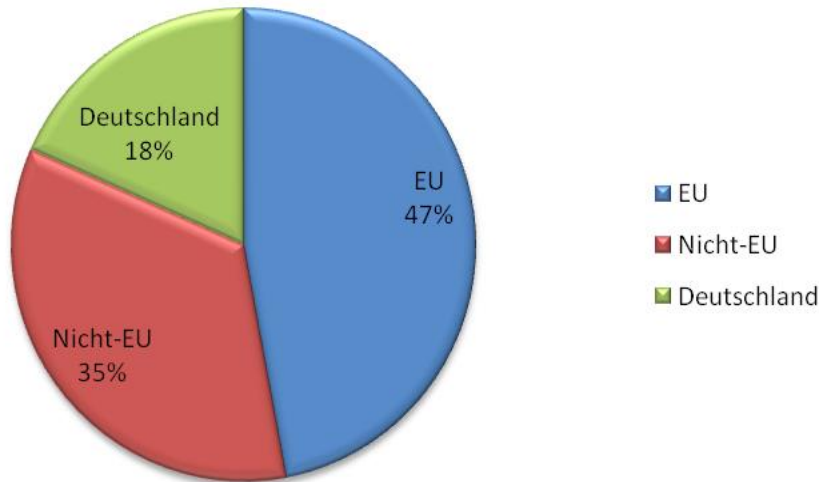


Abbildung 5: Prozentualer Anteil an den Veröffentlichungen, die in diesem Bericht zitiert wurden, nach Herkunftsland des Autors, unterteilt in Deutschland, EU (exklusive Deutschland) und nicht der EU zugehörigen Ländern. Es wurde rezensierte Literatur berücksichtigt, jedoch keine „graue Literatur“.

In Abbildung 6 ist eine Übersicht über einige wesentliche Stichworte der im Zuge des vorliegenden Berichtes auszuwertenden Thematik dargestellt. Wieder wurden die Stichworte im „ISI Web of Knowledge“, in Kombination mit den Stichwörtern „PCB or dl-PCB or PCDD or PCDF or PCDD/F or dioxin“ im Titel (Suchoption „Title“), eingegeben. Die Suchergebnisse in Form der Anzahl an Veröffentlichungen sind als Balkendiagramm dargestellt. Es soll eine Übersicht liefern, welche thematischen Bereiche bereits eingehend erforscht wurden und welche Bereiche eher unterrepräsentiert sind. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten der Stichwortauswahl, kann dies jedoch tatsächlich nur eine grobe Abschätzung sein.

Vergleiche zwischen unterschiedlichen Studien werden dadurch deutlich erschwert, dass die Autoren die PCB-Konzentrationen als Aroclor, Homologe oder Kongenere angeben (HHS 2000). Selten sind exakte Aufschlüsselungen einzelner Kongenere zu finden.

Viele Autoren treffen keine eindeutige Unterscheidung zwischen PCB und dl-PCB. So wird, oftmals nur von PCB gesprochen, auch wenn dl-PCB gemeint sind. Aufgrund dieser Vermischung der Begriffe ist oft nicht feststellbar, ob mit PCB auch dl-PCB gemeint sind. Da es von signifikanter Bedeutung ist, um welche PCB-Gruppe es sich im Einzelnen handelt, wird empfohlen, in zukünftigen Publikationen die Bezeichnung „dl“ hinzuzufügen, sofern dioxinähnliche PCB gemeint sind.

Im vorliegenden Bericht gilt für die Schadstoffgruppe der PCB folgende Nomenklatur:

- *PCB* - wenn keine Differenzierung vorliegt.
- *dl-PCB* - Dioxin ähnliche PCB-Kongenere, die stereochemisch den PCDD/F ähneln und zwei oder mehr chlorierte meta-Positionen aufweisen, wobei die Anzahl aller

Chloratome  $\geq 4$  beträgt und beide para-Positionen chloriert sind. Daraus ergeben sich 12 Kongenere die Dioxin ähnlich sind.

- *ndl-PCB* - nicht Dioxin ähnliche PCB-Kongenere, die nicht über die oben beschriebenen Eigenschaften verfügen.
- *Indikator-PCB* - PCB 28, PCB 52, PCB101, PCB 138, PCB 153, PCB 180. Diese Kongenere wurden nicht unter toxikologischen Aspekten ausgewählt, sondern aufgrund ihrer guten analytischen Bestimmbarkeit sowie der Berücksichtigung aller relevanten Chlorierungsgrade.
- *PCB6* - Summe der sechs Indikator-PCB.

## Überblick Anzahl Veröffentlichungen im "ISI Web of Knowledge"

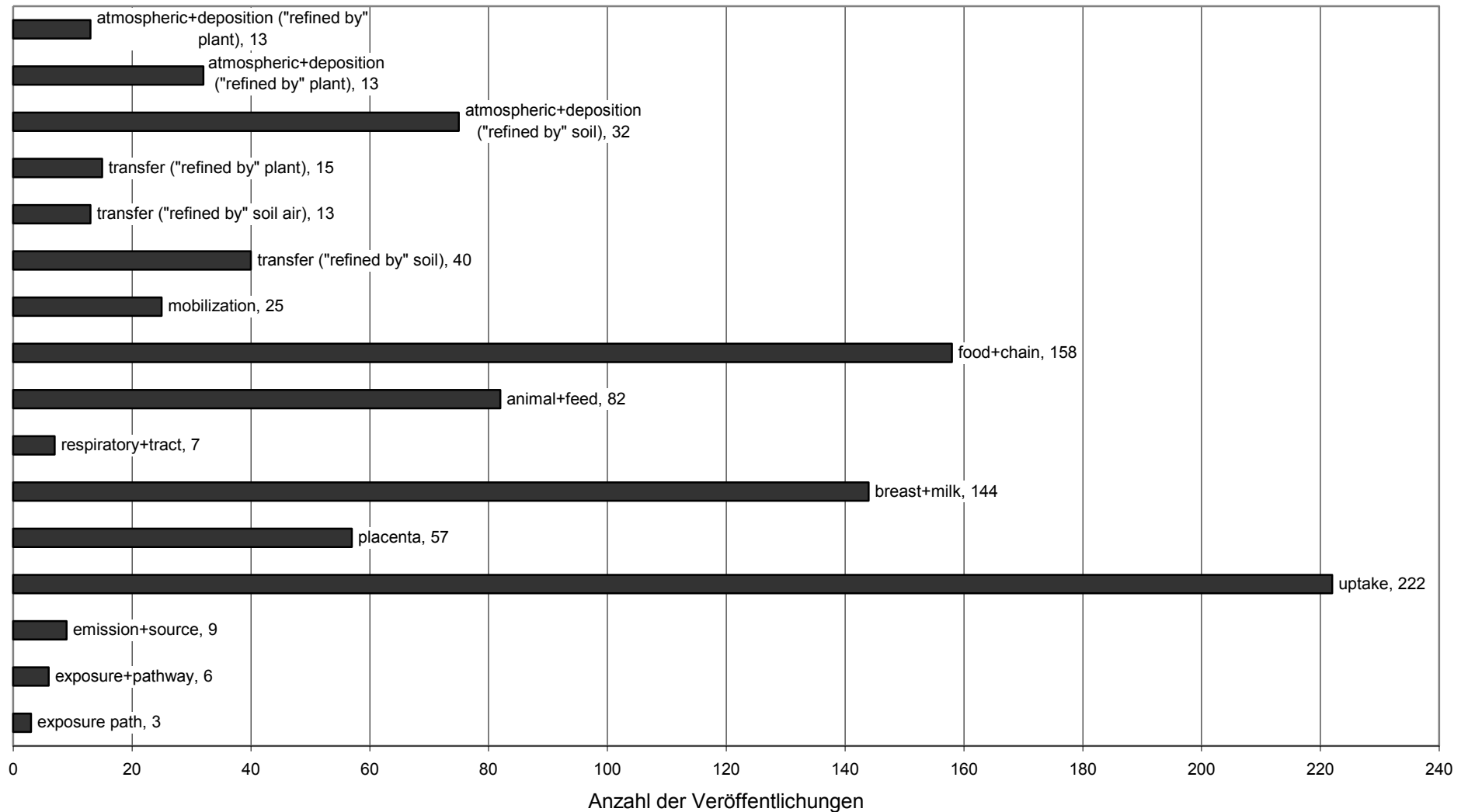


Abbildung 6: Überblick über die Anzahl an Veröffentlichungen, bei Eingabe bestimmter Suchwörter in die Suchmaschine „ISI Web of Knowledge“ für internationale wissenschaftliche Zeitschriften, in Kombination mit den Stichwörtern „PCB or dl-PCB or PCDD or PCDF or PCDD/F or dioxin“ im Titel (Suchoption „Title“) ([www.isiknowledge.com](http://www.isiknowledge.com); Stand: 11/2009).

## 4.2. Datenbanken und Datensammlungen

Dioxin- und dl-PCB-Konzentrationen können als Massenanteil zum Beispiel in ng/kg oder als Massenanteil bezogen auf den TEQ angegeben werden. Es gibt zurzeit drei verschiedene Sätze von TEFs (siehe Tabelle A2 und Tabelle A11), denen unterschiedliche Annahmen der Bewertung der Toxizität vorliegen, weshalb es bei ihrer Verwendung wichtig ist, immer genau ihre Herkunft anzugeben. Durch die unterschiedlichen Bewertungsannahmen der Toxizität sollte die Verwendung der TEFs bzw. TEQs kritisch überprüft werden. Es scheint sinnvoller zu sein, Absolut-Konzentrationen anzugeben, damit kein möglicherweise verzerrtes Bild der Kongener-Verteilung in der Umwelt zustande kommt. Aufgrund ihrer Ergebnisse betonen Fürst et al. (1993), dass die Festlegung von Grenzwerten für Böden und Gras ausschließlich auf der Basis von TEQs ungeeignet ist, da die Bioakkumulation dieser Schadstoffe in hohem Maße Kongener spezifisch ist. Die Autoren empfehlen, eine Risikoabschätzung auf Kongener spezifischer Basis durchzuführen, um eine Über- oder Unterschätzung des Transfers dieser Substanzen in der Nahrungskette zu vermeiden. Zudem sollten eine je nach Kongener hinreichende analytische Messgenauigkeit und einheitliche Qualitätskriterien bei weiteren Untersuchungen gewährleistet sein.

Die jüngste Zusammenfassung von Daten bezüglich Dioxinen und dl-PCB in der Umwelt Deutschlands wurde vom UBA vorgenommen und beinhaltet die Auswertung der Länderberichte anlässlich eines Fachgespräches im BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit) am 07.04.2009 (Bussian et al. 2009). Ziel war eine Bestandsaufnahme aktueller Belastungen, insbesondere des Bodens und der Auswirkungen auf die Futter- und Lebensmittelsicherheit.

Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft DIOXINE ist seit Anfang der 90er Jahre damit beauftragt, die zentrale Dokumentation und Auswertung der durch Bund und Länder initiierten Untersuchungsprogramme zur Dioxin- (und dl-PCB-) Belastung der Umwelt vorzunehmen und zu verbessern (Joas und Müller 2006 bzw. 2007). Dazu gehören die Qualitätssicherung und Erweiterung des Datenbestandes, einschließlich der Bewertung der Daten.

Die Daten (siehe Abbildung 7) zur Exposition sowie Informationen zu Probenahme, Analytik und Standortbeschreibungen, werden in der zentralen Dioxin-Datenbank (<http://www.pop-dioxindb.de/>), einer Kooperationsvereinbarung zwischen dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz München (StMUGV) und dem Umweltbundesamt Berlin (UBA), gesammelt. Es werden regelmäßig Berichte über den aktuellen Stand erstellt. Die Dioxin-Datenbank wird seit 2005 durch dl-PCB erweitert.

Weitere Datenübersichten (zum Beispiel zum Datenbestand bzgl. PCDD/F und PCB und den POP-Messprogrammen in Deutschland, Bodenuntersuchungen, Luft-Immissionen und -Depositionen im Sommer und Winter sowie Biota-, Abfall-, Klärschlamm- und Lebensmittel-Belastungen), als auch Einzeldaten können ebenfalls der Dioxin-Datenbank (<http://www.pop-dioxindb.de/>) entnommen werden.

### Datenbestand August 2010

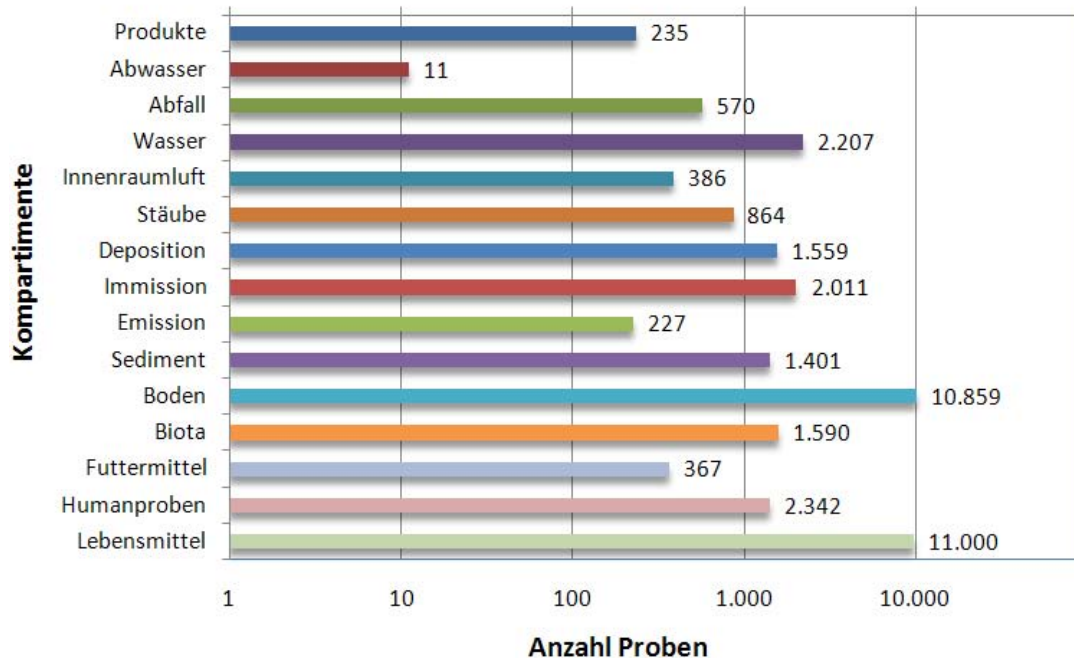


Abbildung 7: Übersicht über die Anzahl der Probandensätze zu PCDD/F und dl-PCB in den jeweiligen Kompartimenten (Untersuchungsprogramme von Bund und Ländern, Stand August 2010, <http://www.pop-dioxindb.de/>).

Die Daten der Dioxin-Datenbank (<http://www.pop-dioxindb.de/>) zeigen eine ubiquitäre Belastung der Umwelt mit Dioxinen und PCB in der Größenordnung von 5-25 ng TEQ/kg (als 90%-Perzentile) (Bussian et al. 2009). Dabei nehmen die Dioxine den größten Anteil ein, wobei wiederum die octachlorierten PCDD/F zusammen mit 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/F dominieren. Die Messwerte liegen generell unterhalb der Maßnahmenwerte für Böden nach BBodSchV (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung; niedrigster Maßnahmenwert für Kinderspielflächen = 100 ng I-TEQ/kg; I-TEQ: Internationale Toxizitäts-Äquivalenz-Konzentration).

Unter den dl-PCB werden, relativ konstant über unterschiedliche Messprogramme hinweg, die Kongenere PCB-118, PCB-105 und PCB-156 in den höchsten (absoluten) Konzentrationen gefunden (Bussian et al. 2009). Sie nehmen zusammen 80% am mittleren Gesamtgehalt aller dl-PCB ein. Werden die TEQs betrachtet, fällt PCB-126 am deutlichsten ins Gewicht (80% der Toxizitätswirkung), seine Absolutkonzentration beträgt jedoch nur unter 1% am Gesamt-dl-PCB-Gehalt.

Es liegen bisher nur wenige Berichte über Untersuchungen, die sich mit dem gesamten Pfad von der Emissionsquelle bis zum kontaminierten Lebensmittel beschäftigten, vor. Eine Zusammenstellung wurde z.B. von Körner et al. (2007) erarbeitet:



In einem vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) durchgeführten Projekt wurden Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/F sowie dl-PCB untersucht, mit dem Ziel, eine breite Übersicht über die aktuellen Gehalte in der Umwelt zu erhalten sowie verschiedene Transferprozesse zu verstehen und Transferfaktoren abzuleiten (Körner et al. 2007). Der Weg dieser Schadstoffe von der Emissionsquelle bis zu den Lebensmitteln wurde in dieser und den folgenden drei weiteren Studien des LfU untersucht: Kerst und Körner (2003) beschäftigten sich mit der Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organohalogenverbindungen in Bayern. Körner et al. (2006) untersuchten in Bayern die Immissionsbelastung durch PCDD/F sowie dl-PCB. Schädel et al. (2009) ermittelten relevante Sekundärquellen (Schredderanlagen und Abfalldeponien) für dl-PCB und verwandte persistente Schadstoffe.

Neben den Außenluftproben wurden in der Studie von Körner et al. (2007) Pflanzenproben und Milchproben auf ihren Gehalt an PCDD/F, dl-PCB und Indikator-PCB untersucht (siehe Kapitel 0 und 0). Für die Schadstoff-Übergänge von der Atmosphäre ins Weidegras und vom Weidegras in die Kuhmilch wurden Transferfaktoren ermittelt (siehe Kapitel 0 und 0). Zusätzlich wurden die PCDD/F- und PCB-Gehalte in Fischproben aus dem Fischmonitoring bayerischer Gewässer analysiert.

Fazit:

Bei gleichzeitiger ubiquitärer Hintergrundbelastung der Böden ohne Grenzwert-überschreitung ist es in der letzten Zeit zur Anreicherung von PCDD/F und dl-PCB in Futter- und Lebensmitteln gekommen, die zu Höchstgehaltsüberschreitungen führten. Die derzeitige Datenlage ermöglicht es noch nicht, den Transfer ausreichend nachvollziehen zu können. Die Datenlage muss insgesamt verbessert werden, es fehlen vor allem weitreichende Monitoring-Studien, die einen wichtigen Beitrag dazu leisten könnten, die Transferwege von PCDD/F und dl-PCB besser zu verstehen. Dies wäre auch ggf. Voraussetzung für weitere regulatorische Maßnahmen.

Ebenfalls notwendig ist eine verbesserte Koordinierung und Verwaltung der Datenbanken und des Datenaustausches der Länder und des Bundes. Dazu werden weitere Hinweise in Bussian et al. (2009) gegeben.

## **4.3. Emission**

### **4.3.1. Diffuse Quellen**

Die Belastung der Umwelt, insbesondere des Bodens, durch persistente organische Schadstoffe wird von Rychen et al. 2008 in drei Haupt-Emissionsquellen eingeteilt: industrielle Aktivitäten (Energie-Produktion, Metallurgie, Chemische Industrie, etc.), städtische Aktivitäten (v. a. Transport, Abfallbehandlung) und Landwirtschaft (z. B.

Klärschlamm-Ausbringung). Auch die Schifffahrt steht in der Diskussion, zu den diffusen Quellen, die sicherlich nicht alle bekannt sind, beizutragen.

Durch das Verbot von PCB (PCB-Verbotsverordnung vom 01.01.1989) und von PCP (Pentachlorphenol), das als Nebenprodukte relevante Mengen Dioxine enthalten konnte, die Verbesserung der Abgasreinigung bei Verbrennungsanlagen (z. B. Müllverbrennungsanlagen, Kabelverschmelzungsanlagen) sowie weiterer Maßnahmen wurden die größten Schadstoffquellen inzwischen eliminiert.

Basler (2009) gibt kurze tabellarische Übersichten über den PCDD/F-/PCB-Eintrag in die Umwelt in Deutschland in den 80er Jahren sowie über die wesentlichen regulatorischen Maßnahmen der letzten 20 Jahre zur Minderung der PCDD/F-/PCB-Einträge in die Umwelt: Seit Mitte der 1980er Jahre sorgen zahlreiche regulatorische Maßnahmen für eine Reduzierung der Expositionsquellen von PCDD/F und PCB. Die Emissionen durch bekannte Quellen konnte von 1990 bis 2000 um mehr als 90 % gesenkt werden (Basler 2009).

Zusätzlich kann die „Emissionsberichterstattung von Deutschland“ unter [www.diffuse-quellen.prtr.de](http://www.diffuse-quellen.prtr.de) sowie [www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm](http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm) eingesehen werden. Es handelt sich hierbei um eine Sammlung von Emissionsdaten aus den Jahren 1990 bis 2007 (im neuesten Bericht von 2009).

Anhand der Abbildung 9 und der Datensammlung wird der Rückgang der atmosphärischen PCDD/F- und PCB-Emissionen von 1990 bis 2004 deutlich, wobei sich die Anteile der Emissionsquellen in diesem Zeitraum verändert haben. So ist z. B. der Anteil der Hausmüllfraktion von 33% (1990) auf 1% (2004) gesunken und der der Kleinf Feuerungsanlagen im selben Zeitraum von 3% auf 24% gestiegen. Seit etwa Ende der Neunziger Jahre stagnieren die Emissionswerte jedoch. Joas und Müller (2007) bestätigen diesen Trend im „5. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE (Daten aus Deutschland)“. Diese Trenddaten müssen allerdings nach Information durch das Umweltbundesamt auf der Basis berechneter Emissionsdaten aktualisiert werden. Der hier modellierte Trend berücksichtigt noch nicht technische Verbesserungen. Die Diskussion und Aktualisierung sind noch nicht abgeschlossen.

Nach der nationalen Berichterstattung zur atmosphärischen Emission haben in den Jahren 2000 bis 2008 die Emissionen von PCB von 17,3 auf 18,6 kg und bei Dioxinen von 75,6 auf 76,3 g I-TEQ in Deutschland leicht zugenommen (Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen (POP), Stand Febr.2010 <http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm>). Diese Emissionen werden in der EU vergleichbar ermittelt.

Auswertungen der Dioxindatenbank im 5. Bericht der Bund/Länder AG Dioxine zeigen, dass ab der zweiten Hälfte der 1990er Jahre keine Abnahme der Dioxin-Belastung der Luft stattfindet. Bei den Depositionsdaten zeigt sich ein ähnliches Bild. Hier ist von 2003 bis 2004 eine geringe Zunahme zu verzeichnen. Leider gibt es noch keine aktuelleren, ausgewerteten Daten. Auch die Datenlage zu dl-PCB und Indikator-PCB sind für Tendaussagen nicht ausreichend verfügbar.

Fichten- und Kieferntriebe der Umweltprobenbank sind Indikatoren für die Luftbelastung. Hier schwanken die Dioxinwerte seit 1995 und es gibt keinen eindeutigen Trend (siehe Abbildung 8).

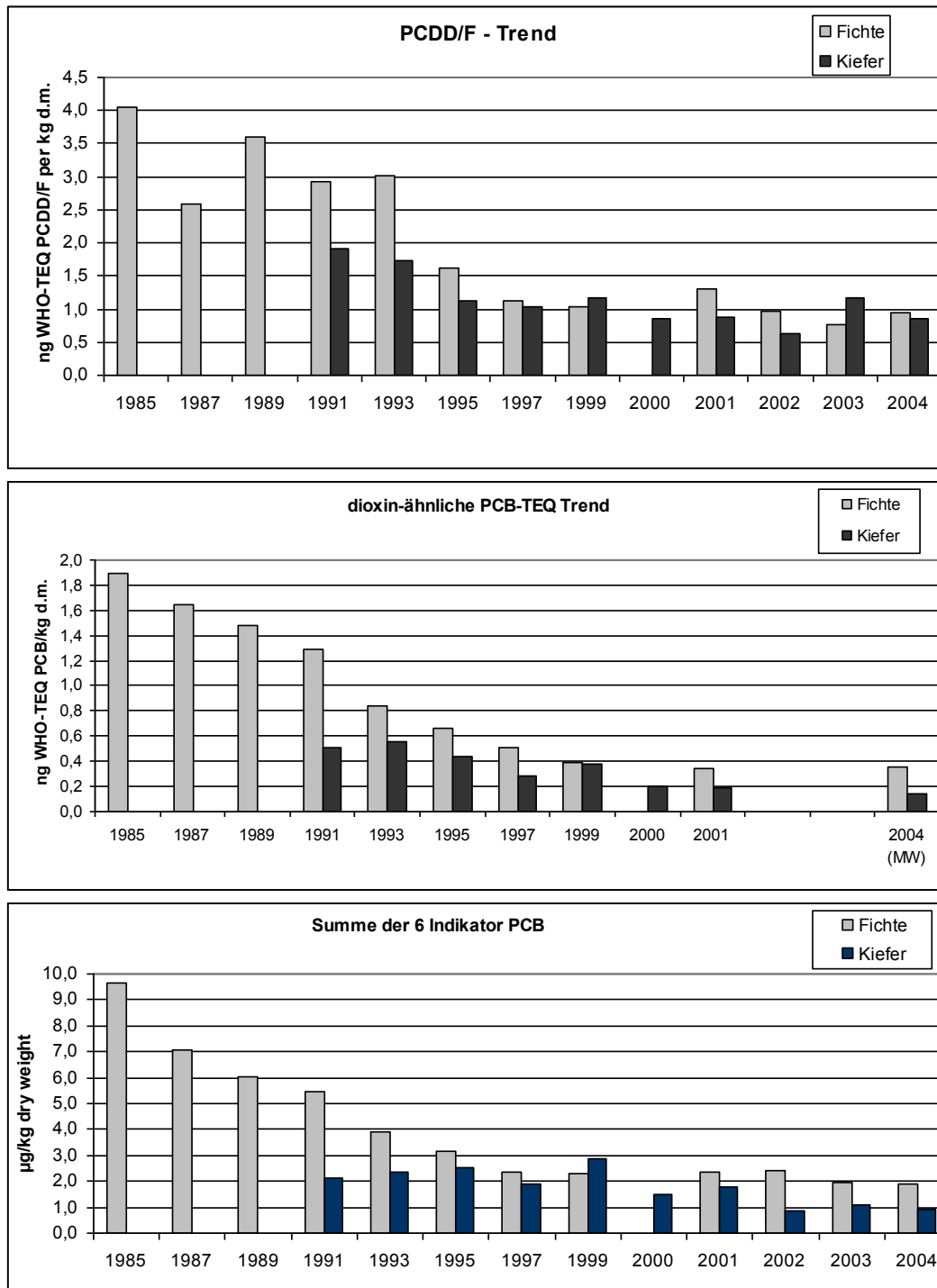


Abbildung 8: Fichten- und Kiefertriebe der Umweltprobenbank an zwei urbanen Standorten, Zeitrend für Dioxine, dioxinähnliche PCB und Summe der 6 Indikator PCB (PCB6).

Es stehen auch Zeitreihen für PCB zur Verfügung: Die dl-PCB zeigen ab 2000 einen leichten Rückgang, der aber erst durch Fortsetzung der Zeitreihe bestätigt werden könnte. Auch bei den Indikator-PCB zeigt sich für Fichtentriebe ab 1997 und für Kiefertriebe seit 1991 kein

eindeutiger Trend, allenfalls ein leichter Rückgang ab 2002. Die Auswertungen zeigen, dass durch regulatorische Maßnahmen die Emissionen und Immissionen der Luft in der ersten Hälfte der 1990er Jahre erheblich gesenkt werden konnten, in den anschließenden Jahren bis 2004 ist kein eindeutiger Trend erkennbar.

#### PCDD/F

PCDD/F treten hauptsächlich als unerwünschte Begleitprodukte von Produktions- und Verbrennungsprozessen in Gegenwart von Chlor auf (siehe Tabelle 2).

In Deutschland konnten die Emissionen durch die Festlegung und Umsetzung von Grenzwerten in der Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) drastisch reduziert werden (Fischer et al. 2008). Einen Überblick über aktuelle Emissionsquellen in Deutschland geben Gude et al. (2008):

Tabelle 2: Aktuelle Haupt-Emissionsquellen und Altlasten von Dioxinen (Gude et al. 2008).

Aktuelle Eintragungsmöglichkeiten	Altlasten
Hausbrand (Heizung)	Verbrennungsprozesse in der Industrie
Offene Feuerstellen, Waldbrände	Hausmüll-/Sondermüllverbrennungsanlagen
Verbrennen von Kunststoffen/behandeltem Holz	Klärschlammverbrennungen
Sekundärmetallschmelzen	Heizkraftwerke und Kokereien
Sinteranlagen	Kabelschwelanlagen
Thermische Verfahren zur Metallrückgewinnung	Verkehr
Brennschneiden beschichteter Metalle	Produktion in der „Chlor-Chemie“

Eine der bedeutendsten internationalen Quellen von PCDD/F waren und sind in einigen Ländern immer noch Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen mit anschließender atmosphärischer Deposition (Abad et al. 1997; Abad et al. 2006), PCDD/F Emissionen sind weltweit aus der Zementindustrie und Kohlekraftwerken zu verzeichnen (Abad et al. 2004b, Fernández-Martínez 2004) sowie aus der Produktion von chlorierten Substanzen, wie z. B. chlorierten Holzschutzmitteln (Isosaari et al., 2002) oder auch aus der Feuerverzinkung Martínez et al. (2008).

Aristizábal et al. (2008) demonstrieren die Wirksamkeit von Abgasreinigungssystemen auf die Abluftqualität von Verbrennungsanlagen in Kolumbien: In der Abluft der Anlagen ohne Abgasreinigung wurden 6,9 – 343,8 ng I-TEQ/N m<sup>3</sup> ermittelt; demgegenüber stehen 0,5 – 39,2 ng I-TEQ/N m<sup>3</sup> mit Abgasreinigung. Die Bedeutung der Abgasreinigung für die Reduzierung der PCDD/F-Emissionen wird von Martínez et al. (2008) bestätigt.

Die PCDD/F-Konzentrationen in der Luft städtischer Gebiete liegen deutlich höher als diejenigen im ländlichen Raum (u.a. Abad et al., 2002a; 2004a; 2007; Joas und Müller (2007). In einer groß angelegten US-amerikanischen Studie zur Luftqualität wurde ermittelt, dass urbane Räume regionale Quellen für PCDD/F darstellen und für die Belastung

ländlicher und entlegener Bereiche verantwortlich sein können (Cleverly et al. 2007). Das Kongenerenmuster ähnelte sich in allen drei untersuchten Belastungsgebieten. Die entlegenen Gebiete zeigten hierbei eine zehnfach geringere Belastung als die ländlichen Bereiche, welche wiederum deutlich geringer belastet sind als die urbanen Räume.

Rottler (2006) stellte im Zuge der nationalen Statuserhebung von Dioxinen und PCB in Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs aus den Jahren 2004/2005 fest, dass sich diesbezüglich in Deutschland ein insgesamt relativ einheitliches Belastungsniveau zeigte, unabhängig von der Probenahmeregion (Nord, Süd, Ost, West, Mitte) und von der Siedlungsdichte des Probenahmegebietes (potentielles Hintergrundgebiet, Ballungsraum).

Weitere aktuellere Quellen sind Hausbrände (Heizung), industrielle und andere Verbrennungsprozesse, offene Feuerstellen, Metallproduktion und Sinteranlagen (siehe Abbildung 9) (Basler 2009). Ein Beispiel für die PCDD/F-Emission aus der metallverarbeitenden Industrie geben Götz et al. (1998): Nach ihren Untersuchungen vermuten die Autoren die Hauptkontaminationsquelle für die Elbe und den Hamburger Hafen in der Region Bitterfeld.

Aufgrund von steigenden Energiekosten nimmt die Holzverbrennung in Haushalten aktuell zu, weshalb Körner et al. (2007) vermuten, dass die PCDD/F-Emissionen aus Hausbrand, insbesondere im Winterhalbjahr, wieder ansteigen werden. Dabei führt insbesondere die (verbotene!) Verbrennung von behandeltem Altholz und weiteren Abfällen in Haushalten zu PCDD/F-Emissionen.

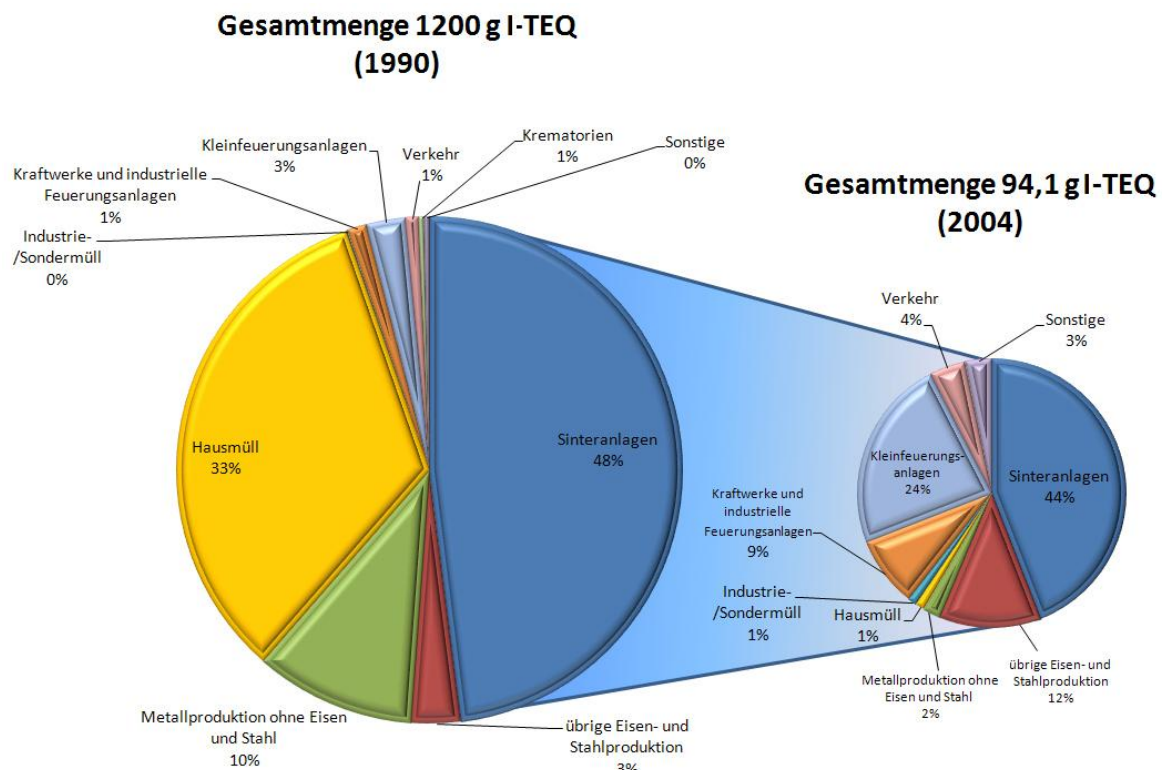


Abbildung 9: Anteile der verschiedenen Dioxin-Quellen an der Gesamt-Emission im Jahr 1990 und im Jahr 2004 (UBA, unveröffentlicht).

Dioxine können auch natürlich durch Waldbrände oder vulkanische Aktivität entstehen sowie aus Tongesteinen, in denen sie gespeichert waren, durch Verwitterung oder durch bergmännischen Abbau wieder freigesetzt werden (Ferrario et al. 2000, Ferrario und Byrne 2002, Ferrario et al. 2007). Weiterhin ist die Remobilisierung aus mit Altlasten kontaminierten Umweltkompartimenten ein Problem (Gude et al. 2008).

Die Belastung der Umwelt und des Menschen kann aufgrund der hohen Persistenz von PCB und PCDD/F nicht auf Null zurückgeführt werden (Basler 2009). Die Auswertungen der Messdaten der Anfang der 90er Jahre eingerichteten Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder (<http://www.pop-dioxindb.de/>) zeigen einen deutlichen Rückgang der Dioxin-Neueinträge in die Umwelt, insbesondere in den 90er Jahren. Damit sank auch die Schadstoffbelastung von Futtermitteln und entsprechend der am stärksten belasteten Lebensmittel Eier, Milch und Fleisch. Für die Milch konnte zum Beispiel zwischen 1987 und 2006 ein mittlerer Belastungsrückgang um rund 80%, von ca. 2,3 auf 0,4 pg PCDD/F-WHO-TEQ/g Milchfett, festgestellt werden (Fischer et al. 2008). Der deutlichste Rückgang scheint zwischen den Jahren 1987 und 1995 stattgefunden zu haben. Verschiedene Monitoringprogramme zeigen, dass seit 1995 kein nennenswerter Rückgang der Dioxinbelastung in der Umwelt zu verzeichnen ist (LfU Bayern 2009).

Kaune und Fiedler (1991), zitiert in Gude et al. (2008), schätzen, dass von den insgesamt in die Umwelt emittierten PCDD/F sich etwa 69,5% im Boden, 29,5% in Gewässer-Sedimenten, 0,88% in Luft und Staub, 0,8% im Wasser und 0,05% in Organismen befinden.

Fazit:

In Deutschland konnte durch die in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) und der Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen (17. BImSchV) festgelegten Grenzwerte und moderne Techniken auch der Dioxinausstoß u.a. aus Abfallverbrennungsanlagen drastisch gesenkt werden (BMU, 2010).

Für die Kontamination von Futtermitteln scheint der Luftpfad prioritär, da mit dem Rückgang der Emissionen auch ein signifikanter Rückgang Kontamination beobachtet wurde.

Dieser rückläufige Trend bei den PCDD/F-Emissionen setzt sich seit Mitte der 1990er Jahre nicht mehr fort. Emissions- wie auch Depositionsraten scheinen zu stagnieren, wobei als zunehmend wichtige Quelle der Hausbrand (Holzverfeuerung) zu betrachten ist. Auch bei den PCB-Emissions- und –Depositionsraten ist in diesem Zeitraum kein eindeutiger abnehmender Trend mehr zu erkennen.

## PCB

PCB gelangten ausschließlich durch menschliche Aktivitäten in die Umwelt. Es sind keine natürlichen Quellen von PCB in der Umwelt bekannt (Hu et al. 2008). PCB besitzen gute Elektroisolier- und Kühleigenschaften und sind nicht brennbar. Daher fanden sie, bevor ihre gesundheitsschädliche Wirkung erkannt wurde, weltweit in der Industrie in großem Maßstab Verwendung, z.B. als Weichmacher für Lacke und Kunststoffe, als Zusatzstoffe in Beschicht-

ungen, Dicht- und Fugenmassen, dauerelastischen Klebstoffen, Kitten, Wachsen sowie Kabelummantelungen, in Hydraulikölen und Schmiermitteln in elektrischen Transformatoren und Kondensatoren sowie als Flammschutzmittel.

Die industrielle Produktion von technischen PCB-Gemischen wurde bereits vor Jahrzehnten eingestellt. Global wurden zuvor über eine Million Tonnen PCB hergestellt (Basler 2009).

Seit 1975 wurden PCB weltweit in vielen Ländern verboten. Es konnten jedoch weiterhin größere Mengen über Anlagen und technische Geräte sowie über bestehende offene Anwendungen (z.B. alte Farbanstriche oder Fugendichtungsmassen) in die Umwelt gelangen. Dort sind bis heute umweltrelevante Konzentrationen, auch als Hintergrundkonzentrationen, nachweisbar (Basler 2009; Tabelle 3).

Tabelle 3: Beispiele für PCB-Hintergrundkonzentrationen; herausgegeben vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) (Stroh 2008).

Ort, Medium	PCB-Konzentration $\Sigma$ 6 Indikator-Kongenerere	Quelle
Luft, städtische Hintergrundstation	0,53 ng/m <sup>3</sup> (Jahresmittel)	LfU 2003c
Luft, ländliche Station	0,44 ng/m <sup>3</sup> (Jahresmittel)	LfU 2003c
Wiesen-, Ackerböden	2 – 5 µg/kg	LfU Baden-Württemberg 1995
Streuauflage von Waldböden	30 – 163 µg/kg	LfU Baden-Württemberg 1995
Wasser in Fließgewässern	5 – 100 ng/kg	Umweltbundesamt 1999
Klärschlamm	83 – 277 µg/kg	LfU 2003c
Kompost	30 µg/kg	LfU 2003b

Aktuelle Emissionen von PCB haben ihre Ursachen vor allem in Leckagen an Behältnissen, technischen Geräten und Anlagen, in der Ausgasung aus Deponien, bei unsachgemäßer Abfallentsorgung, im Austritt bei Sanierungs- oder Abrissarbeiten an Trafostationen oder Umspannwerken oder in rezenten Farb- und Lackanstrichen.

Häufig bleiben die Ursachen der PCB-Belastungen in der Umwelt unklar. Hu et al. (2008) konnten beispielsweise in der Umgebungsluft von Chicago erhöhte Konzentrationen von PCB-11 messen, die mit Pigmenten, Farben und Harzen in Zusammenhang gebracht werden. Es wird vermutet, dass PCB-11 bei der Produktion von Diarylid-Gelb und anderen Pigmenten aus 3,3'-Dichlorbenzidin entsteht. Bei den Messungen konnte zudem ein jahreszeitlicher Effekt beobachtet werden. Ob die in Chicago gemessene PCB-11-Belastung der Außenluft aus historischen Verunreinigungen oder aus rezenten Farbprodukten stammt, ist noch unklar. Es könnte sich um mehrere aktuelle Quellen in der Stadt handeln oder um

eine ubiquitäre, in der Luft vorhandene, Hintergrundbelastung. Die Besonderheit an diesem Fall ist, dass es sich bei PCB-11 um ein nicht aus der früher verwendeten Aroclor-Produktreihe stammendes Kongener handelt. Aroclor-PCB nehmen im Laufe der Zeit weltweit in der Umwelt ab. Dies ist bei PCB-11 nicht unbedingt der Fall. PCB-11 ist als niedrig-chloriertes PCB-Kongener sehr volatil. Die Toxizität von PCB-11 ist derzeit unklar. Unklar ist auch, ob diese Belastung nur für Chicago typisch ist oder auch anderswo auftritt.

Die am häufigsten hergestellten und verwendeten technischen Gemische der PCB waren die Aroclor-Formulierungen mit unterschiedlichem Chlorgehalt. Der damalige Gebrauch dieser technischen Gemische stellt heute noch die wichtigste Emissionsquelle insbesondere für die dl-PCB 118, 156 und 126 dar; das Kongener 126 kann zusätzlich bei Verbrennungsprozessen entstehen (Alcock et al. 1998). Auch Blais et al. (2003) stellten PCB-Belastungen in der Umgebung einer Sondermüllverbrennungsanlage in Kanada fest. Poon et al. (2005) stellten in ihrer Studie fest, dass die untersuchte Abfallbehandlungsanlage eine Punktquelle für PCB (Homologe von einfach bis zehnfach chloriert) darstellt. Zudem beobachteten sie eine Effizienz von nahezu 100% der dortigen Abgasreinigungsanlage.

PCB werden von den Emissionsquellen bis zur Deposition in terrestrische und aquatische Ökosysteme primär über den atmosphärischen Transport befördert (Chen et al. 2009). Studien haben gezeigt, dass industrielle oder städtische Zentren, die in der Regel im direkten Umfeld von Emittenten liegen, im Vergleich zu ländlichen Gegenden, wesentliche PCB-Quellen darstellen. Zu dieser Erkenntnis kamen auch Rychen et al. (2008). Die Konzentrationsunterschiede können sich aber durch den atmosphärischen Langstreckentransport relativieren.

In China wurden die höchsten atmosphärischen PCB-Konzentrationen in den drei am meisten entwickelten und bevölkerten Zonen gemessen. In der Studie von Chen et al. (2009) wurden in der größten Stadt Chinas, Guangzhou, die PCB-Konzentrationen und Verteilung in der Atmosphäre sowie mögliche Quellen untersucht. Die Summe der PCB-Konzentrationen (auf Grundlage von 64 detektierten Kongeneren) lag zwischen 160 und 2720 pg/m<sup>3</sup>; diese Werte sind mit denen ähnlicher Studien aus Nordamerika, Europa und Asien vergleichbar. Die höchsten PCB-Konzentrationen in dieser Studie wurden im alten Industriegebiet gemessen, weshalb hier die Haupt-Emissionsquelle vermutet wird. Die Kongenerenmuster in der Atmosphäre sind denen in Böden und Sedimenten ähnlich, die als wilde Deponien für Altgeräte oder ehemalige Aufbewahrungsorte für Kondensatoren verwendet wurden. Aus diesem Grund wird angenommen, dass die Ausgasung aus PCB-kontaminierten Böden im städtischen Zentrum die Hauptquelle der PCB-Gehalte in der Atmosphäre von Guangzhou darstellt.

Auch auf der Tagung in Loccum kamen die Experten zu der Ansicht, dass die „historischen“ Verunreinigungen wichtige Primärquellen sein könnten (Loccum 2009). Es gibt mehrere Emittenten; mögliche (Sekundär)quellen für dl-PCB sind Emissionen großer thermischer Anlagen (De-novo-Synthese) und andere nach BImSchG (Bundes-Immissionsschutzgesetz) genehmigungsbedürftige Anlagen (z. B. Ziegelei, Asphaltmischwerke). Bezüglich letzteren ist



der Kenntnisstand noch lückenhaft. Der Gehalt an dl-PCB ist meist ähnlich niedrig wie bei Müllverbrennungsanlagen (MVA); bei manchen Anlagen der Metallindustrie kann der PCB-TEQ ähnlich hoch liegen wie der PCDD/F-TEQ. MVA zählen in Deutschland nicht mehr zu den nennenswerten Quellen, sind aber in anderen Ländern durchaus noch bedeutende Emittenten von Dioxinen und dioxinähnlichen Substanzen. Diese Emissionen können durch den globalen Ferntransport wiederum negative Konsequenzen für die Belastungssituation in Deutschland haben.

Aus Schredderanlagen werden ebenfalls PCB und Dioxine freigesetzt (Loccum 2009). Im Zuge eines LfU-Projektes 2005/06 wurde ein Biomonitoring mit Weidelgras im Umfeld von drei bayerischen Schredderanlagen (zum Kunststoff-Recycling) durchgeführt (Schädel et al. 2009). Es wurden PCB, dl-PCB, PCDD/F und weitere Substanzen analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Gehalte der dl-PCB und anderer Schadstoffe auch außerhalb der Werksareale zum Teil stark erhöht waren, bei etwas größerer Entfernung (>300 m) jedoch bereits eine deutliche Abnahme zu erkennen war. Die landwirtschaftliche Nutzung wäre damit nur in direkter Nähe einer Schredderanlage kritisch.

Eine weitere Schadstoff-Quelle sind Emissionen von Deponiegasen, denn durchschnittlich 40 % (Spanne: 10 – 90 %) des Gases aus Abfalldeponien entweichen diffus (Loccum 2009). Dabei sind Emissionen von semiflüchtigen organischen Stoffen möglich. Es wurde eine Probenahme von Deponiegas an drei Abfalldeponien im Jahr 2007 durchgeführt und auf PCB, dl-PCB, PCDD/F und andere Substanzen analysiert. Dabei wurden dl-PCB-Emissionen als vernachlässigbar eingestuft.

Körner et al. 2007 stellten aufgrund ihrer Untersuchungen ebenfalls fest, dass die Emission von dl-PCB, der untersuchten Hausmüll- und Sondermüllverbrennungsanlagen in Bayern, im Allgemeinen durchweg auf niedrigem Niveau lagen. Zu dl-PCB-Emissionen anderer großer thermischer Anlagen existieren nur vereinzelt Daten. Resultate von Müllverbrennungsanlagen können jedoch nicht auf andere thermische Anlagen übertragen werden.

Körner et al. 2007 empfehlen zur Minderung der Problematik von PCDD/F- und (dl-)PCB-Kontaminationen eine weitere Absenkung der Belastung der Außenluft. Dies erscheint angesichts des atmosphärischen Ferntransportes und des in Deutschland an sich ausreichenden Schutzes durch das BImSchG, der sich auch in oben genannten Emissionsmessungen widerspiegelt, schwierig zu sein. Da sich der Anteil des atmosphärischen Ferntransportes mit vorhandenen Modellen und Methoden nicht ausreichend abschätzen lässt, sollte der Fokus auf weiteren Pfaden, Primär- und Sekundärquellen, welche aktuell für den Schadstoff-Eintrag in die Atmosphäre verantwortlich sind, liegen.

Die Hauptsenke der Gesamtbelastung mit PCB in Großbritannien stellt nach Harrad et al. (1994) mit 93,1% der Boden dar. Die Autoren schätzen, dass von den seit 1954 in Großbritannien verkauften 40.000 t PCB heute lediglich 1% in der Umwelt nachweisbar sind. Vermutlich sind die nicht mehr nachweisbaren PCB durch natürliche Prozesse oder

menschliche Aktivitäten zerstört, noch in alten Anwendungen und Geräten in Gebrauch, in Deponien abgelagert oder über die Atmosphäre abtransportiert worden.

#### 4.3.2. Unfälle und andere Einzelereignisse

In der jüngeren Geschichte gab es neben kontinuierlichen, latenten Einträgen von PCB und Dioxinen in die Umwelt bzw. in die Nahrungskette auch einzelne Ereignisse, bei denen größere Mengen der toxischen Stoffe freigesetzt bzw. in Umlauf gebracht wurden. Zwei der größten Ereignisse waren der Vorfall in Seveso 1976 und die so genannte „Belgische Dioxinkrise“ im Jahre 1999.

##### **PCDD/F**

Im Jahre 1976 ereignete sich ein Unfall in einer Chemikalienfabrik in der Nähe des Ortes Seveso in Italien (Bertazzi et al. 1998): Eine unkontrollierte exotherme Reaktion während der Herstellung von Trichlorphenol verursachte die plötzliche Freisetzung einer Wolke chemischer Substanzen. Zehn Tage nach dem Ereignis wurde festgestellt, dass 2,3,7,8-TCDD Hauptbestandteil dieser hoch toxischen Emission war. Die Folge waren akute Vergiftungserscheinungen von Vegetation, Wildtieren, Nutztieren und einem großen Teil der Einwohner. Die Menschen, die sich zum Zeitpunkt des Unglücks im direkten Depositionspfad der giftigen Substanzen befanden, zeigten Symptome wie Übelkeit, Kopfschmerzen, Augenreizung und Hautläsionen. Langfristige Auswirkungen waren zum Beispiel Krebserkrankungen, die sich auf den Unfall zurückführen ließen.

##### **PCB**

Im Januar 1999 gelangten 500 Tonnen Futter, welches mit ca. 50 kg PCB und 1 g Dioxinen kontaminiert war, auf Tierfarmen in Belgien und in geringerem Ausmaß in den Niederlanden, Frankreich und Deutschland (Van Larebeke et al. 2001). Das ermittelte PCB-Kongenerenmuster in den kontaminierten Futter- und Lebensmittelproben ähnelte dem eines Aroclor-Gemisches. Somit konnte gezeigt werden, dass die Kontamination mit großer Wahrscheinlichkeit von Transformator-Öl, welches zu Futterfett verarbeitet wurde, ausging und nicht aus anderen Quellen stammte. In Abbildung 10 ist der Verbleib der Dioxine und PCB in der Nahrungskette während des Vorfalls schematisch dargestellt.

Es wird angenommen, dass durch diesen Vorfall 10 Millionen Belgier insgesamt 10-15 kg PCB und 200-300 mg Dioxine aufgenommen haben. Die mittlere Aufnahme pro kg Körpergewicht wurde auf bis zu 25 µg PCB und 500 pg I-TEQ Dioxine berechnet. Die WHO empfiehlt als TDI (Tolerable Daily Intake, duldbare tägliche Dosis) nicht mehr als 1-4 pg I-TEQ/kg pro Tag (PCDD/F und dl-PCB) aufzunehmen. Die Autoren der belgischen Studie schätzten das Risiko ab, aufgrund dieses Unfalls an Krebs zu erkranken: Sie geben den weiten Bereich von etwa 40 bis 8.000 tödlich verlaufenden Krebserkrankungen an, wobei hier die zunehmende Anzahl heilbarer Fälle nicht berücksichtigt wurde.

Im Mai 2010 wird in den Medien über eine Kontamination von mehr als 30 Mitarbeitern einer Recyclingfirma in Dortmund mit hohen Konzentration an PCB berichtet. Ursache ist eine unsachgemäße Demontage und Entsorgung von alten Transformatoren. Es wird in diesem Zusammenhang auch von hohen PCB-Belastungen im Umfeld der Firma berichtet. Belastbare Daten dazu liegen bislang aber nicht vor.

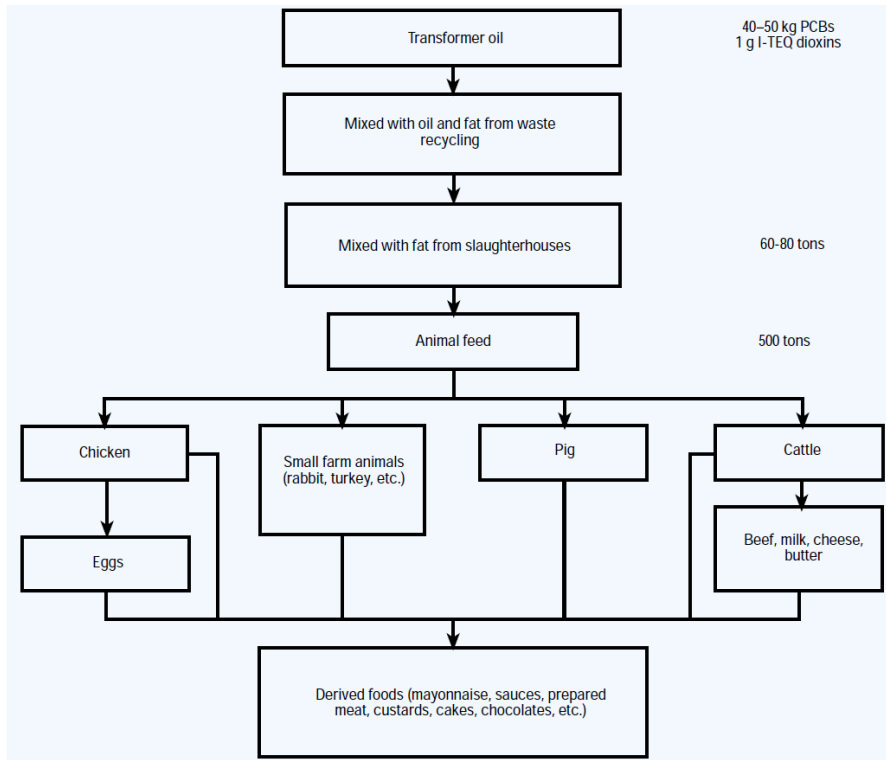


Figure 1. Fate of dioxin and PCBs in the food chain during the contamination incident (34).

Abbildung 10: Verbleib der Dioxine und PCB in der Nahrungskette während des Kontaminations-Vorfalles in Belgien (Van Larebeke et al. 2001).

Fazit:

Die heute in der Umwelt ubiquitär vorhandenen PCB stammen in erster Linie aus früheren, mittlerweile zum weit überwiegenden Maße verbotenen Anwendungen und werden aufgrund von Remobilisierungsprozessen zwischen den einzelnen Umweltkompartimenten immer wieder neu verteilt., d. h. PCB zirkulieren global in allen Umweltmedien (HHS 2000, Kukucka et al. 2009). Der Transport zwischen den einzelnen Umweltmedien erfolgt primär über den atmosphärischen Transport. Ein Großteil der PCB in der Atmosphäre stammt von der Verflüchtigung aus dem Boden und Wasser. In der Literatur wird bestätigt, dass der Boden die Hauptidee für PCB ist.

Darüber hinaus können PCB aus verschiedenen punktuellen Quellen in die Atmosphäre gelangen, u.a. durch Auslaufen von alten PCB-haltigen elektrischen Geräten, oder durch

Verflüchtigung aus kontaminierten Gebäuden, aufgrund der Verunreinigungen von Gebäuden, Geräten, Materialien, Böden und Sedimenten.

Anhand des gegenwärtigen Kenntnisstandes zur ubiquitären Verbreitung, der geringen Abbauraten und der Remobilisierung von Altlasten, kann – wie auch schon von Basler (2009) zusammenfassend beschrieben - nicht davon ausgegangen werden, dass die Umweltbelastung durch die Stoffgruppen der PCDD/F und PCB kurzfristig noch deutlich verringert werden kann (z. B. Alcock et al. 2000, Sinkkonen and Paasivirta 2000, Domingo und Bocio 2007, Harrad et al. 2009, Kukucka et al. 2009, Waldow et al. 2010).

Durch Unfälle und andere Einzelereignisse können punktuell sehr große Substanzmengen in die Umwelt gelangen. Die Relevanz von Einzelereignissen gegenüber der diffusen Verteilung beider Stoffgruppen in der Umwelt ist schwer einzuschätzen.

#### **4.4. Exposition von Dioxinen und PCB**

Die Verteilung der Stoffe in der Umwelt beruht auf verschiedenen Mechanismen, d.h. für eine Expositionsanalyse müssen verschiedene Pfade berücksichtigt werden. Dabei müssen neben den Stoffeinträgen auch Abbaubarkeit und Verteilung zwischen den Kompartimenten (Böden, Sedimente, Wasser, Luft, Biota) berücksichtigt werden. Aufgrund ihrer hohen Lipophilie und Stabilität verbleiben Substanzen wie PCB und PCDD/F sehr lange in der Umwelt und werden in Sedimenten, Böden und anderen Reservoirs adsorbiert und akkumuliert.

Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit und hohen Sorption an organischen Kohlenstoff ist vor allem der Boden die Senke für beide Stoffgruppen. Relevante Expositionspfade sind vor allem die Einträge durch atmosphärische Aerosole. Daneben sind Einträge über Sekundärrohstoffdünger (z.B. Klärschlamm) zu beachten.

Von belastetem Boden ausgehend ist die Exposition der Nutzpflanzen über aufwirbelnden Feinstaub, Spritzwasser sowie, bei flüchtigen Verbindungen, auch durch Ausgasung von der Bodenoberfläche zu berücksichtigen. Da mit dem Futter in der Regel auch Boden aufgenommen wird, muss bei Nutztieren auch dieser Pfad berücksichtigt werden. Beim Weiden gelangen diese Stoffe durch direkte Bodenaufnahme in das Tier und somit in die Nahrungskette, wo sie aufgrund ihrer Eigenschaften akkumulieren (Biomagnifikation).

Durch Sorption an gelöste organische Kohlenstoffverbindungen können PCB aber auch mit dem Sickerwasser in tiefere Bodenschichten verlagert werden. Die Gleichgewichtsmodelle können dieses Verhalten derzeit noch nicht ausreichend beschreiben, insbesondere dann nicht, wenn der Transport über Makroporen des Bodens eine Rolle spielt. Diese Mobilisierung der an sich sehr schwer wasserlöslichen Substanzen kann auch in Hinblick auf die Bioverfügbarkeit eine Bedeutung haben (Böhm & Düring 2010).

#### 4.4.1 Atmosphäre und Umgebungsluft

In den warmen Regionen der Erde können freigesetzte, (semi)volatile persistente organische Verbindungen aufsteigen und über die Luftströmungen bis zu den Polen der nördlichen bzw. südlichen Hemisphäre transportiert werden (siehe Abbildung 11).

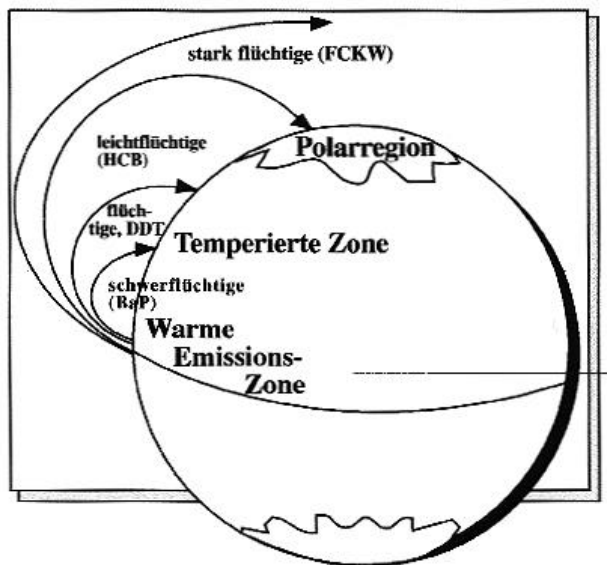


Abbildung 11: Schematische Darstellung der „Globalen Destille“. FCKW: Fluorchlorkohlenwasserstoffe, HCB: Hexachlorbenzol, DDT: Dichlordiphenyltrichlorethan, BaP: Benz(a)-pyren (Leisewitz 1996, nach Wania und Mackay 1993).

Da sich die Industrieländer v. a. auf der nördlichen Halbkugel befinden, sind hier die Emissionsraten dieser Schadstoffe höher als auf der südlichen Halbkugel. Dabei vermindert die Innertropische Konvergenzzone (ITC) den Transport in den Süden; somit ist die südpolare Region geringeren Belastungen ausgesetzt als die nordpolare. Auf ihrem Weg kondensieren die Schadstoffe – je nach Volatilität – in den kälter werdenden Gebieten aus, können dann aber auch erneut verflüchtigen. In den Polarregionen ist es so kalt, dass keine Verflüchtigung mehr stattfindet. Diesen Vorgang der Schadstoffverfrachtung nennt man den „Grashüpfer-Effekt“ oder die „Globale Destille“. Wie in Abbildung 11 gezeigt, werden verschiedene Stoffe unterschiedlich weit verfrachtet (bis zu mehreren tausend Kilometern). In Quellennähe werden eher höherchlorierte PCB ausgefällt. Je weiter die Quelle entfernt ist, desto größer wird entsprechend der Anteil niedrig-chlorierter PCB-Kongenere in der Atmosphäre (Litz et al. 2004-2008).

Der globale atmosphärische Ferntransport von PCB als Aerosol spielt insbesondere in Hochgebirgs- und Polarregionen eine große Rolle (z. B. Harrad et al. 1994; Gregor et al. 1996). In der Muttermilch von Inuit-Frauen liegen die Konzentrationen z. B. vielfach höher als bei Frauen in Industrienationen. Dies wird durch den atmosphärischen Transport der Schadstoffe in die Polarregionen wie auch durch die Anreicherung über die Nahrungskette

(Biomagnifikation), insbesondere über fetthaltige Tiere wie Fische und Seerobben, begünstigt. Die Ausscheidung dieser Stoffe aus dem Organismus erfolgt nur sehr langsam.

Auf dem Expertenworkshop in Loccum (2009) wurden Emissionsmessungen von drei Anlagen (Müll- und Altholzverbrennung, Thermische Abgasbehandlung und Müllverbrennung) in Deutschland vorgestellt. Der Grenzwert von  $0,1 \text{ ng/m}^3$  wurde deutlich unterschritten. Der Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ lag bei bis zu 6 %. Immissionsmessungen ergaben eine relativ homogene Belastung im Bereich von  $33 \text{ fg/m}^3$  bis  $66 \text{ fg/m}^3$  an den sieben untersuchten Standorten (Zielwert des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI) =  $150 \text{ fg/m}^3$  WHO-TEQ im Jahresmittel). Der Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ lag zwischen 4% und 7%. Es lagen keine ungewöhnlichen PCDD/F-Kongenerenprofile vor.

Es konnten folgende jahreszeitlich bedingte PCDD/F- und dl-PCB-Belastungstrends für die Atmosphäre beobachtet werden (Loccum 2009; Venier et al. 2009): PCDD/F-Belastungen sind im Sommer niedriger als im Winter; für dl-PCB verhält es sich genau umgekehrt, hier sind die Belastungen im Sommer höher als im Winter. Eine mögliche Ursache der erhöhten PCDD/F-Belastung im Winter ist die Holzverbrennung in Haushalten.

Im Kongenerenprofil einer Außenluftprobe aus Nordrhein-Westfalen (NRW) tritt z. B. PCB-126 in niedrigen absoluten Konzentrationen auf, trägt jedoch aufgrund seines hohen Toxizitätsäquivalenzwertes zu einem großen Prozentsatz zum Gesamt-WHO-TEQ<sub>(PCDD/F+PCB)</sub> bei (Loccum 2009). PCB-118 beispielsweise tritt hingegen in hohen absoluten Konzentrationen auf, trägt jedoch aufgrund seiner niedrigeren Toxizität nur zu einem geringen Prozentsatz zum Gesamt-WHO-TEQ<sub>(PCDD/F+PCB)</sub> bei. Der Zielwert des LAI der Außenluftmessungen in NRW von  $150 \text{ fg PCDD/F-WHO-TEQ/m}^3$  wird nur zu einem Fünftel ausgeschöpft. Der Zielwert des LAI für die PCDD/F-Deposition von  $4 \text{ pg WHO-TEQ/(m}^2 \cdot \text{d)}$  wird an allen Messstationen in NRW überschritten.

Die hohen Absolutkonzentrationen von PCB-118 sowie der große Einfluss auf den Gesamt-TEQ von PCB-126 werden auch bestätigt durch die Abgasuntersuchung einer Müllverbrennungsanlage in Spanien (Abad et al. 2006). Die Autoren stellten fest, dass die Verhältnisse von PCDD/F zu dl-PCB sich zwischen den Luft- und den Umweltproben bzw. den biologischen Proben unterscheiden: In den Boden-, Sediment-, Muttermilch- und Fischproben lag der Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ bei bis zu 77% gegenüber etwa 3% bei den Emissionen der Verbrennungsanlage.

#### 4.4.2 Gebirgsregionen

Aufgrund des globalen atmosphärischen Ferntransportes können Gebirgsregionen teilweise höhere Konzentrationen an persistenten organischen Schadstoffen aufweisen als städtische und industrielle Regionen (Holoubek et al. 2009). Die Autoren fanden bei ihren Untersuchungen für eine Gruppe von PCDD/F 20-fach höhere Konzentrationen in Böden aus Bergwäldern als in Acker- oder Graslandböden.

Im Zuge des Projektes MONARPOP (Monitoring network in the Alpine region for persistent and other organic pollutants) wurde festgestellt, dass die Alpen eine bedeutende Barriere und Senke für über Langstrecken transportierte persistente organische Schadstoffe (POPs) darstellen (Offenthaler et al. 2009). MONARPOP gab einen ersten umfangreichen Einblick in die alpine POP-Belastung.

Es wurde festgestellt, dass die Schadstoff-Konzentrationen innerhalb der Alpen regional sehr unterschiedlich verteilt sind (Offenthaler et al. 2009). In den peripheren Regionen wurden höhere Gehalte gemessen als in den zentralen Alpen. Der Rand des Gebirges stellt ein Hindernis für die Luftströmungen dar. Die aufsteigende Luft kühlt sich ab und Schadstoffe fallen je nach Volatilität aus. Es findet also sehr ähnlich wie beim Ferntransport zu den Polen eine „Destillation“ der Schadstoff-Gemische statt, nur diesmal in vertikaler Richtung. Im Zuge von MONARPOP konnte daher eine Zunahme der Schadstoffkonzentrationen im Boden mit zunehmender Höhe häufig beobachtet werden.

Durch die Barriere, die die Alpen darstellen, wird der atmosphärische Transport von POPs von Süd nach Nord behindert und die zentralen Alpen bleiben von POP-Kontamination großteils verschont (Offenthaler et al. 2009). Andererseits sind die peripheren Regionen wie oben beschrieben, umso stärker belastet.

Persistente Schadstoffe, die in montanen und anderen kühleren Regionen im Laufe der Zeit akkumulierten, können bei fortschreitender Klimaerwärmung wieder freigesetzt werden: Bereits moderate Klimaveränderungen werden signifikante Änderungen chemischer Kreisläufe bedingen (Dalla Valle et al. 2007). Die Autoren stellten anhand einer Fallstudie fest, dass die globale Erwärmung in den nächsten 50 Jahren zu einer Verringerung der PCDD/F- und PCB-Umweltkonzentrationen in der Beispielregion (Bucht von Venedig) führen kann. In diesem Zuge würden aber deren Mobilität und Potential für einen Langstreckentransport über die Atmosphäre erhöht. So kann der in den letzten Jahren rapide fortschreitende Gletscherrückzug in vielen Regionen (Barnett et al. 2005; Mark und McKenzie 2007) zu einer Freisetzung von POPs über das Schmelzwasser führen. Bogdal et al. (2009) beobachteten anhand von Sedimentkernen retrospektiv die POP-Konzentrationen in Sedimenten Gletscher gespeister Seen. Untersuchungsparameter in ihrer Studie waren u. a. dl-PCB, Indikator-PCB sowie PCDD/F; für die Summen dieser Stoffe wurde ab der Mitte der 1990er Jahre ein deutlicher Konzentrationsanstieg ermittelt (siehe Abbildung 12). Die zeitverzögerte Freisetzung der POPs über abschmelzende Gletscher wird nach Meinung der Autoren über die globale Erwärmung beschleunigt.

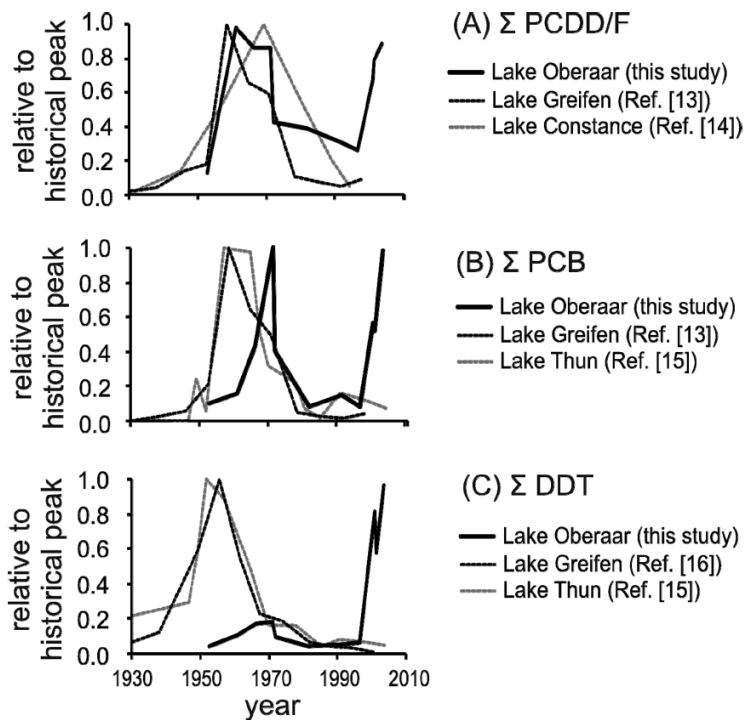


Abbildung 12: Entwicklung der Konzentrationen von  $\Sigma$ DDT,  $\Sigma$ PCB und  $\Sigma$ PCDD/F in Sedimenten eines Gletscher gespeisten Sees (Lake Oberaar) und von niedrig gelegenen Seen der Schweiz, normiert auf ihre jeweiligen historischen Maximalwerte (Bogdal et al. 2009).

Die beschriebene Remobilisierung von POPs wird mit der vorausgesagten Klimaerwärmung zunehmen (Villa et al. 2006); somit muss hier von einer weiteren gegenwärtigen sekundären Emissionsquelle mit zunehmender Bedeutung ausgegangen werden. Ein aktuelles Risiko für die aquatische Umwelt über die direkte Exposition zum Wasser schließen die Autoren noch aus, wobei sie ein Gefährdungspotential über die Biomagnifikation und sekundäre toxische Effekte annehmen. Lamon et al. (2009) modellierten die globalen Konzentrationen und die Verteilung von PCB in der Luft unter Climate Change Bedingungen und konstatieren, dass mit der Erwärmung die Mobilität und die Emissionen durch Verflüchtigung (z. B. aus Böden) von PCB zunehmen werden.

#### 4.4.3 Auen- und Überschwemmungsgebiete (Sediment/Schwebstoff/Wasser)

In Gewässern liegen PCDD/F und PCB hauptsächlich an Schwebstoff- oder Sediment-Partikel gebunden vor (Basler 2009). Im Wasser mitgeführt können PCDD/F und PCB bei Überflutungen in das Überschwemmungsgebiet gelangen und sich dort ablagern (Litz et al. 2004-2008).

Im Zuge ihrer Dissertation untersuchte Regier (2003) datierte Sedimentkerne aus zwei Ruhr-Stauseen auf den zeitlichen Verlauf ihrer Belastung mit organischen Schadstoffen, wie zum Beispiel PCB. Es ließen sich Rückschlüsse auf Emissionsquellen, Eintragspfade und den



Einfluss von Umweltschutzmaßnahmen aus der chronologischen Entwicklung der Schadstoffbelastung in den Sedimenten ziehen. Bezüglich der PCB-Belastungen wurde festgestellt, dass die Einträge mit der globalen Nutzung dieser Substanzen sowie mit der regionalen industriellen Entwicklung gekoppelt waren.

Gewässer bewohnende Tiere können kontaminierte Schwebstoffe und Sedimentpartikel aufnehmen und somit in die Nahrungskette einschleusen. In Studien wurde festgestellt, dass insbesondere in Fischen, die am Gewässerboden gründeln wie z. B. Karpfen, erhöhte Gehalte an PCB gefunden werden (HHS 2000).

Sedimentuntersuchungen in Niedersachsen im Jahr 2008 ergaben mit etwa 10 ng/kg TEQ eine vergleichsweise geringe Belastung mit PCDD/F und dl-PCB (Loccum 2009). Die PCDD/F -TEQ-Gehalte nahmen hierbei mehr als 80% ein. Die TEQ-Gehalte lagen sowohl oberhalb des Tidewehrs (Herbrum) als auch im gesamten Tidebereich der Ems in der gleichen Größenordnung, es waren keine- sogenannten „hot-spots“ (Belastungsschwerpunkte) erkennbar, die Verteilung war sehr homogen. Zudem konnten Korngrößeneffekte beobachtet werden: Je höher der Feinkornanteil bzw. TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) einer Sediment-Probe war, desto höher waren auch die TEQs.

Bei Schwebstoffuntersuchungen wurde ein ebenfalls relativ niedriges Belastungsniveau (Gehalte von etwa 13 ng/kg TEQ) gemessen (Loccum 2009). Die Kongeneren-Verteilungsmuster waren identisch, auch mit denen der Sedimentproben, demnach kann von einem ubiquitär-ähnlichen (allgegenwärtigen) Muster ausgegangen werden. Durch Gezeitenströmungen im Tidebereich der Ems entsteht eine sehr gute Durchmischung, somit sind Unterschiede zwischen Schwebstoffen und Sedimenten praktisch nicht mehr gegeben. Innerhalb des Überflutungsbereiches weisen die Böden an Ems und Weser höhere Belastungen auf als außerhalb dieser Bereiche (Loccum 2009). Die Experten der Tagung schlussfolgerten somit, dass scheinbar Einträge über den Wasserpfad höhere Schadstoffgehalte bedingen als Einträge über den Luftpfad. Dies liegt möglicherweise daran, dass mehr Partikel über das Wasser als über die Luft verfrachtet werden. Regenwasser kann ebenfalls einen Einfluss auf die Kontamination der Umgebung (z. B. Vegetation) haben (Loccum 2009).

Durch Messungen von Schwebstoffen konnte gezeigt werden, dass PCB auch in Fließgewässern in umweltrelevanten Konzentrationen vorkommen (Basler 2009). In den letzten Jahren konnte eine Anreicherung von dl-PCB im Muskelfleisch von Fischen festgestellt werden. Die Belastung von Schwebstoffen der Mosel und Saar mit Dioxinen und PCB scheint ebenfalls homogen verteilt zu sein. Hingegen war die dl-PCB-Belastung der dort lebenden Fische räumlich ungleichmäßiger verteilt und zum Teil sehr hoch. Somit korrelieren die dl-PCB-Gehalte von Schwebstoffen und den Konzentrationen in Fischen nicht. Monitoringprogramme der deutschen Bundesländer zeigen außerdem, dass sich der heute deutlich verminderte Neueintrag von Dioxinen und PCB in die Umwelt nicht entsprechend in einem verminderten Schadstoffgehalt der Flüsse und Flussfische widerspiegelt. Eine Ursache kann die über Jahrzehnte andauernde Anreicherung der persistenten Verbindungen

im Flusssediment sein. Sobald es zu Aufwirbelungen der Schwebstoffe kommt, kann dies zur Aufnahme der Schadstoffe durch die Fische führen.

„Eine direkte Zuordnung der in den Sedimenten der Fließgewässer ermittelten Gehalte an PCDD/F bzw. PCB zu den in Böden von Überschwemmungsgebieten ermittelten Gehalten ist nicht möglich, da die Sedimentations- und Erosionsvorgänge von vielen Faktoren abhängig sind wie z.B. Bodennutzung, Geländere relief, Hangneigung und Fließgeschwindigkeit des Wassers (Loccum 2009, Zitat von Januv NRW). Untersuchungen von Böden aus Überschwemmungsgebieten der Lippe zeigen am Beispiel der ermittelten Gehalte an PCB, dass es durch Aktivitäten in den Fließgewässern, z.B. durch Baggerarbeiten zu Remobilisierung älterer, häufig höher belastete Sedimente kommt, die auch in Überschwemmungsgebiete eingetragen werden können.“

Das Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume in Schleswig-Holstein untersuchte Böden auf ihren PCDD/F- und dl-PCB-Gehalt (Loccum 2009). Dabei wurde festgestellt, dass auf elbnahen belasteten Standorten wie Referenzstandorten der Anteil der dl-PCB an der Summe WHO-TEQ gering (< 10%) war. Standorte, in deren Umgebung Auffälligkeiten der Deposition (dl-PCB) oder der Futtermittelbelastung (TEQ) aufgetreten waren, sind von der Höhe und Zusammensetzung der PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte vergleichbar gegenüber anderen Standorten ehemaliger Überflutungsflächen. Belastungen durch PCDD/F werden – insbesondere bei ehemaligen Überflutungsflächen der Elbe und nahe der Elbdeiche – durch Furane dominiert (absolute Konzentration). Bei Referenzflächen (TEQ < 5 ng/kg Trockenmasse (TM)) dominieren Dioxine. Bei neueren Überschwemmungsbereichen der Elbe scheinen Dioxine und Furane in vergleichbaren Größenordnungen eingetragen zu werden – bezogen auf die TEQ dominieren aber auch hier deutlich die Furane.

Untersuchungen an der Elbe ergaben jedoch eine deutlich erhöhte Belastung mit Dioxinen von Fleisch und Leber bei Tieren von Überflutungsflächen; bezüglich dl-PCB gab es eine Überschreitung des Auslösewertes bei allen Proben (Loccum 2009).

Stachel et al. (2006) befassten sich intensiv mit der Kontamination von Futtermitteln der Elbe-Schwemmlandebenen mit PCDD/F und dl-PCB im Zuge des Elbe-Hochwassers 2002. Es wurde festgestellt, dass unter Berücksichtigung entsprechender Grenzwerte über 40% der Flächen nur eingeschränkt nutzbar sind. Zwischen Höchstgehaltsüberschreitungen der Proben und der großen Flut 2002 konnte kein direkter Zusammenhang ermittelt werden. Vielmehr scheint generell eine hohe Belastung der Elbe-Schwemmlandebenen mit diesen Schadstoffen vorhanden zu sein.

Untersuchungen an der Ems ergaben keine erhöhte Belastung mit Dioxinen von Schaffleisch bei Tieren von Überflutungsflächen (Loccum 2009). Die Fleischproben lagen deutlich unter dem Höchstgehalt; es gab jedoch eine deutlich erhöhte Belastung von Schafleber (93% Höchstgehaltsüberschreitungen). Bezüglich dl-PCB konnte eine erhöhte Belastung von

Schafffleisch und eine deutlich erhöhte Belastung von Schafleber festgestellt werden (100% Überschreitung des Auslösewertes).

Gesetzlich verbindliche Grenzwerte für PCDD/F und dl-PCB in Gewässersedimenten sind bisher nicht vorhanden (Loccum 2009). Es besteht hier dringender Forschungsbedarf, um die Zusammenhänge, vor allem zwischen der Belastung von Sedimenten und erhöhten Konzentrationen in der Nahrungskette, besser zu verstehen.

#### 4.4.4. Sekundärrohstoffdünger und Wirtschaftsdünger

Auf Grundlage steigender Produktion organischer Abfälle sind in Abbildung 13 für das Jahr 2005 die projizierten gesamten und die auf die Fläche ausgebrachten Klärschlammengen dargestellt (Düring und Gäth 2002a). Diese Entwicklung erfordert Strategien für eine umweltverträgliche Nutzung dieser Reststoffe, z. B. in Form von Sekundärrohstoffdüngern.

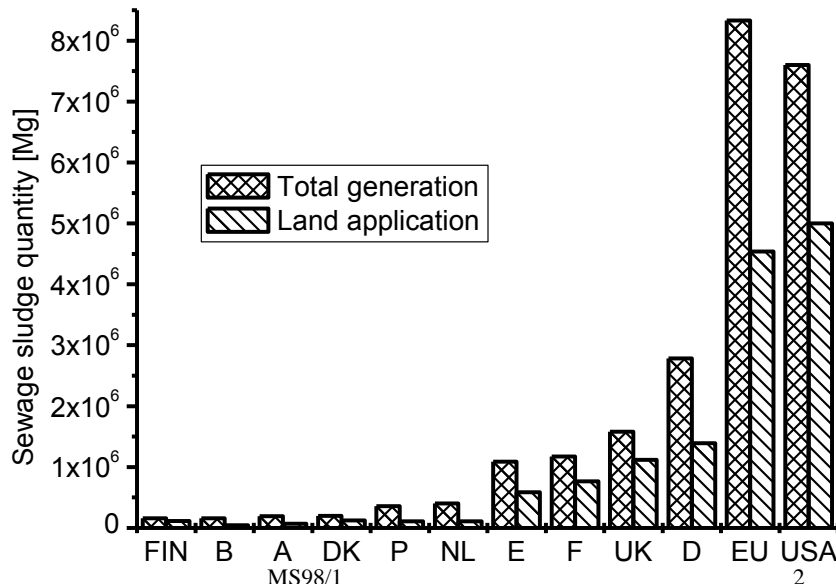


Abbildung 13: Für das Jahr 2005 projizierte Klärschlammproduktion und auf der Fläche verwertete Mengen in EU-Mitgliedsstaaten verglichen mit den entsprechenden Daten aus den USA (Düring und Gäth 2002a).

Der Nutzen dieser Dünger für die Landwirtschaft wird kontrovers diskutiert. Neben der Zufuhr organischer Masse können sich eine Reihe hydrophober persistenter Schadstoffe, wie PCDD/F und PCB anreichern. (Alcock und Jones 1993). Hierbei ist der Klärschlamm als eine Senke für die Schadstoffe zu sehen, die sich über die Entsorgung des Abwassers mit der Bindung an die organische Substanz in der Abwasserreinigungsanlage dort anreichern. Berset und Holzer (1995) verglichen die PCB-Konzentrationen in Böden, Wirtschaftsdüngern (Gülle), Klärschlamm und Kompost aus der Schweiz: Auf die Summe der sechs Indikator-PCB und dem dl-PCB-118 bezogen, wies der Klärschlamm von diesen Materialien die höchsten mittleren Konzentrationen (413 µg/kg TM) auf. Die entsprechenden Werte der

untersuchten Gülleproben lagen leicht erhöht (20 und 37 µg/kg TM für Schweinegülle bzw. Rindergülle) über den Bodenhintergrundwerten (14 µg/kg TM). Die PCB-Konzentrationen in den drei untersuchten Kompostproben streuten von 29 – 80 µg/kg TM.

Düring und Gäth (2002b) stellten in ihrer Untersuchung fest, dass der Klärschlamm mit einer PCB-Belastung von 239 µg/kg TM (als Summe der 6 Indikator-PCB) etwa doppelt so hohe Konzentrationen aufweist wie der untersuchte Kompost.

Mittlerweile liegen durch entsprechende Maßnahmen in Deutschland die Belastungen von Klärschlamm mit Dioxinen und PCB in der Regel deutlich unterhalb festgesetzter Grenzwerte (Fischer et al. 2008).

Kördel et al. (2007) berichten, dass die Gehalte der ubiquitär vorkommenden PCB nicht wesentlich über den für Böden abgeleiteten Vorsorgewerten nach BBodSchV liegen.

#### 4.4.5. Böden

Der Boden ist eine Hauptsenke für hydrophobe, persistente organische Verbindungen wie die PCDD/F und PCB. Die Eintragspfade in den Boden und die Verbindungen zu anderen Umweltkompartimenten sind in Abbildung 14 skizziert.

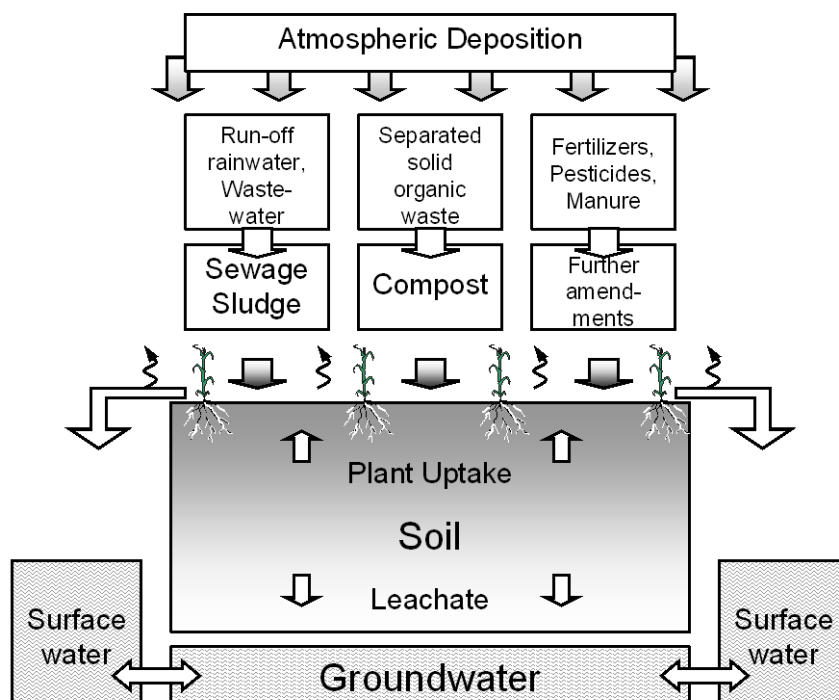


Abbildung 14: Pfade der PCDD/F und PCB in den Boden und von dort in benachbarte Ökosysteme (Düring und Gäth 2002a).

PCDD/F und PCB können über Sekundärrohstoffdünger, z.B. kontaminierte Klärschlämme direkt auf und in den Boden gelangen (Litz et al. 2004-2008), wobei Kördel et al. (2007) keine erhöhten PCB-Gehalte im Boden bei den mit Klärschlamm gedüngten Flächen

ermitteln konnten. Auch Düring und Gäth (2002b) stellten fest, dass der Einfluss organischer Düngung auf den PCB-Gehalt (Indikator PCB) in Böden über Klärschlamm oder Kompost gegenüber der Variation im Humusgehalt - etwa bedingt durch langjährig differenzierte Bodenbearbeitung - vernachlässigbar ist.

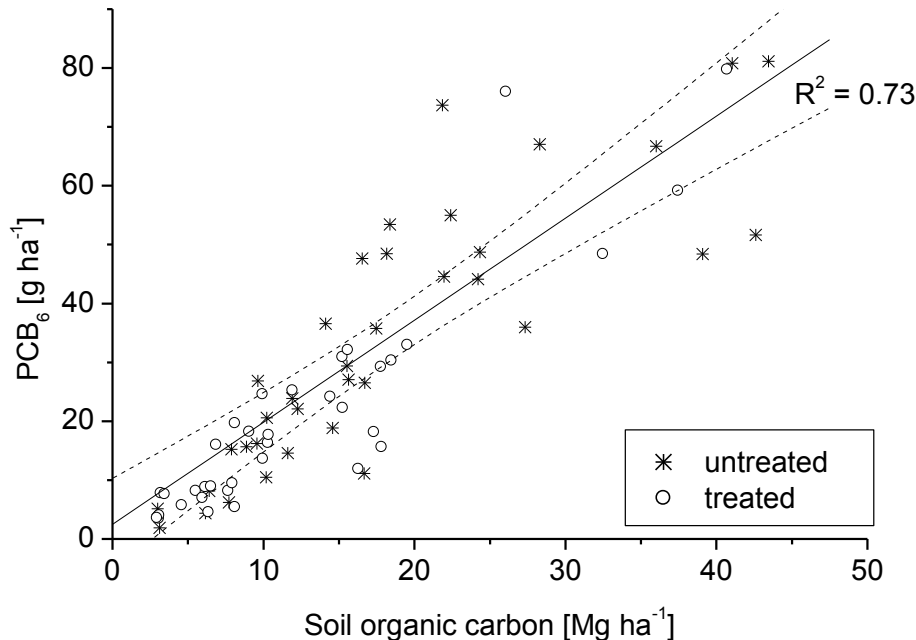


Abbildung 15: Beziehung zwischen der PCB-Fracht (Summe der Indikator-PCB) und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden, bezogen auf Bodenproben aus 0 – 3, 3 – 10, und 10 – 25 cm Tiefe („untreated“=ohne organische Düngung über Klärschlamm oder Kompost, „treated“=mit organischer Düngung; statistische Auswertung für ungedüngte Bodenproben).

Der Haupteintragspfad von PCDD/F und PCB in Böden ist die Atmosphäre (Rychen et al. 2008). Im Allgemeinen wird angenommen, dass die Bodenkontamination mit persistenten organischen Schadstoffen höher ist als die Kontamination der Pflanzen, was ein weiterer Hinweis darauf ist, dass der systemische Pfad über die Wurzel nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die höchsten Gehalte im Boden liegen für PCDD/F nahe 1 µg/kg TM und für PCB bei 100 µg/kg TM. Die Konzentration in den Böden steigt mit zunehmender Nähe zu einem Emittenten bzw. mit zunehmender Dichte industrieller Aktivitäten. Durch den atmosphärischen Ferntransport können auch quellenferne Böden kontaminiert werden. In Tabelle 4 sind Messungen von PCDD/F-Gehalten in Bodenproben an einem Zementwerk, einer Müllverbrennungsanlage und einem Kontrollstandort von Rychen et al. (2008) zusammengetragen.

Tabelle 4: WHO-PCDD/F-Gehalte in verschiedenen Bodenproben, die in der Nähe eines Zementwerkes (CIMEN) bzw. einer Müllverbrennungsanlage (WI) oder in einer ländlichen Gegend (Kontrolle) genommen wurden (Rychen et al. 2008).

Compounds	Lorber <i>et al.</i> (1994)	Schuhmacher <i>et al.</i> (2004)	Domingo <i>et al.</i> (2002)	Blanchard (2001)
	Control (ng/kg)	CIMEN (ng/kg)	WI (ng/kg)	WI (ng/kg)
2,3,7,8-TCDD	0.88	nd <sup>†</sup>	0.41	0.11
1,2,3,7,8-PeCDD	nd	0.09	1.31	0.45
1,2,3,4,7,8-HxCDD	nd	0.12	1.48	0.52
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4	0.2	4.03	1.25
1,2,3,7,8,9-HxCDD	9	0.2	4.23	0.8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	194	3.7	46.93	15.38
OCDD	237	25.3	761.36	75.04
2,3,7,8-TCDF	1.59	0.25	12.74	1.32
1,2,3,7,8-PeCDF	nd	0.15	2.23	0.45
2,3,4,7,8-PeCDF	nd	0.17	4.73	1.27
1,2,3,4,7,8-HxCDF	nd	0.18	10.55	1.82
1,2,3,6,7,8-HxCDF	nd	0.2	3.27	1.63
1,2,3,7,8,9-HxCDF	nd	0.04	0.23	0.53
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2	0.22	4.47	2.02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	47	1.05	21.20	8.03
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	nd	0.08	2.44	1.33
OCDF	30.2	0.37	21.54	11.77

<sup>†</sup>TCDD = tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin; PeCDD = pentachlorodibenzo-*p*-dioxin; HxCDD = hexachlorodibenzo-*p*-dioxin; HpCDD = heptachlorodibenzo-*p*-dioxin; OCDD = octachlorodibenzo-*p*-dioxin; TCDF = tetrachlorodibenzofuran; PeCDF = pentachlorodibenzofuran; HxCDF = hexachlorodibenzofuran; HpCDF = heptachlorodibenzofuran; OCDF = octachlorodibenzofuran; <sup>†</sup>nd: not detected.

Nach der Deposition auf der Bodenoberfläche verbleiben die Substanzen in der Regel in den oberen 15 cm des Bodens (Rychen et al. 2008). Auch ihre Auswaschung z. B. ins Grundwasser kann aufgrund der Lipophilie dieser Stoffe vernachlässigt werden. Über kontaminiertes Pflanzenmaterial, welches auf dem Boden verbleibt oder untergepflügt wird und sich im Boden zersetzt, können organische Schadstoffe ebenfalls in den Boden gelangen. PCDD/F und PCB, binden im Boden vorwiegend an die organische Substanz und reichern sich in der humosen Bodenschicht an (Basler 2009). Insbesondere höher-chlorierte PCB reichern sich in Böden und Sedimenten an, da sie weniger leicht verflüchtigen können als niedriger-chlorierte PCB (HHS 2000).

Den Einfluss der Landnutzung (Wald, Ackerland, Grasland) und der Bodeneigenschaften auf die Kontamination von Böden in Mitteleuropa haben Holoubek et al. (2009) untersucht: Höhere Konzentrationen von PCDD/F und PCB wurden in Waldböden ermittelt, wobei die Konzentrationen mit den Gehalten an organischem Kohlenstoff korrelierten (siehe Abbildung 16). Die Beziehung der PCB-Belastung zum Gehalt an organischem Kohlenstoff wird bereits in der Arbeit von Düring und Gäth (2002b) anhand unterschiedlich bearbeiteter Ackerböden beschrieben: in einem Feldversuch wurde der PCB-Status langjährig differenziert bearbeiteter Ackerböden (konventionelle Pflugbearbeitung gegenüber Direktsaatverfahren) geprüft. Der Gehalt organischen Kohlenstoffs war – bei ansonsten je Standort weitgehend identischen Standortbedingungen (Klima, Exposition, Bodengenese) - signifikant vom

Bodenbearbeitungssystem abhängig und führte zu einer Anreicherung der PCB in unbearbeiteten Böden. Die Abhängigkeit der Schadstoff-Konzentrationen vom jeweiligen Bodennutzungstyp bestätigten auch Joas und Müller (2007), die bei der Zusammenstellung der durchschnittlichen Bodenbelastung für Deutschland Anreicherungen in organischen Auflagen um den Faktor 5 gegenüber bearbeiteten Ackerböden beschreiben.

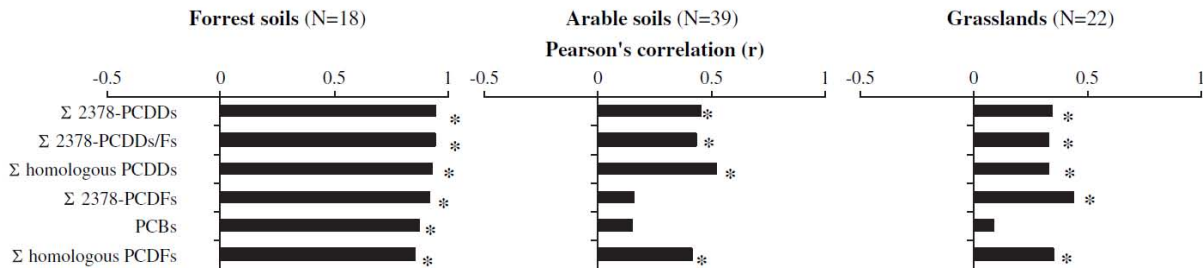


Abbildung 16: Dargestellt ist die Korrelation zwischen den Schadstoffgehalten und dem organischen Kohlenstoff-Gehalt im Boden; \*statistisch signifikante Korrelation ( $p < 0,05$ ) (verändert nach Holoubek et al. 2009).

Wania und McLachlan (2001) ermittelten den Einfluss des Waldes auf das globale Verhalten von Semivolatilen Organischen Chemikalien (SVOC), unter Verwendung eines Multimedia Fate Modells: Sie beobachteten eine verstärkte Deposition der SVOCs auf bewaldeten Oberflächen (siehe Tabelle 5) und schreiben dieser eine große Bedeutung bei der globalen Verteilung dieser Stoffe zu:

Tabelle 5: Berechnete kompartimentelle Verteilung von Chemikalien mit einem  $\log K_{AW}$  (Luft-Wasser-Verteilungskoeffizient) von -2,5 und einem  $\log K_{OA}$  (Octanol-Luft-Verteilungskoeffizient) von 9,5 am Ende des Jahres 1999 in % (Wania und McLachlan 2001).

	without forest	with forest
atmosphere	0.03	0.01
forest canopy	0.00	0.3
forest soil	0.00	75.5
agricultural soil	70.2	14.0
freshwater environment	6.5	2.6
coastal water environment	23.3	7.6

„In den Böden, die auf ihre Gehalte an PCDD/F und dl-PCB untersucht wurden, waren bei der Bewertung der jeweiligen TEQ-Werte bei nahezu allen Standorten die PCDD/F-Anteile höher als die dl-PCB-Anteile. Bei der Bewertung der jeweiligen Summen, bezogen auf die absoluten Konzentrationen, waren bei fast allen Standorten die dl-PCB-Anteile höher“, (Loccum 2009, Zitat von lanuv NRW)

„Die Böden in den drei Untersuchungsgebieten ländlicher Raum, Verdichtungsgebiet und Ballungskern weisen für die Dioxine und dl-PCB ähnliche Kongenerenverteilungen auf (Loccum 2009, Zitat von lanuv NRW). Die Verteilung der Kongeneren in Böden von Überschwemmungsgebieten des Rheins weist Ähnlichkeiten mit der Verteilung der Kongeneren in den Grasproben auf; das Verhältnis einzelner Kongenere untereinander ist

jedoch unterschiedlich. Für die Bewertung des Transfers Boden/Pflanze können daher die TEQ-Werte nur bedingt herangezogen werden. Ein Zusammenhang zwischen den PCDD/F-Gehalten in Böden und Gras aus den Überschwemmungsgebieten des Rheins ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht erkennbar.“

Fazit:

Böden stellen neben den Sedimenten die eigentliche Senke für die betrachteten Stoffe dar. Dabei ist der Auskämmeffekt des Waldes deutlich: Bei hoher „Oberflächenrauigkeit“, z. B. in Waldgebieten (insbesondere Nadelwälder, da sie im Vergleich zu Laubwäldern eine größere Oberfläche bieten), ist die Deposition besonders hoch, dies wird als „Auskämmeffekt“ bezeichnet. Bedingt durch die hohe Bindung an den organischen Kohlenstoffgehalt der Böden sind die untersuchten Verbindungen nur wenig mobil und wenig pflanzenverfügbar. Ein geringer vertikaler Transport im Bodengefüge kann auf co-Transport über gelösten organischen Kohlenstoff und Bodenpartikel sowie die Aktivität von Bodenorganismen (z.B. Regenwürmern) erklärt werden.

#### 4.5. Transfer

Die Biokonzentration von PCDD/F und PCB in der Vegetation durch den Übergang aus der Atmosphäre und über den Boden und der weitergehende Transfer in die Nahrungskette sind noch nicht ausreichend erforscht. Grundsätzlich erfolgt der Transfer, wie in Abbildung 17 gezeigt, über die Anreicherung von PCDD/F und PCB in der Futter- und Lebensmittelkette.

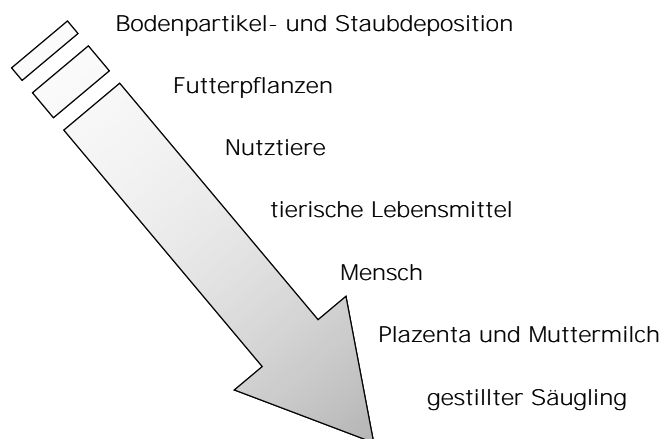


Abbildung 17: Übersicht zur Anreicherung von PCDD/F und PCB in der Futter- und Lebensmittelkette (verändert nach Nau et al. 2007).

So beschreiben Sharma et al. (2007), dass große Unsicherheiten im „Food Chain Modeling“ bestehen: Sie verglichen die eigenen experimentellen Daten aus Feldversuchen mit den



Ergebnissen aus zwei verschiedenen Modellansätzen, die auf dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der untersuchten Verbindungen basierten bzw. einen direkten Bezug zum Biota-Sediment-Akkumulationsfaktor des 2,3,7,8-TCDD herstellten. Die Autoren zeigten, dass die beobachteten BCFs für PCDD/F aus der Feldstudie deutlich höher (bis zu 2770-fach erhöht für einzelne Kongenere) waren als die berechneten BCF beider Modelle. Daraus resultiert die Annahme, dass Modell basierte BCF zu einer Unterschätzung der Umweltrisiken führen können.

Akkan et al. (2004) überprüften die Datengrundlage zum immissionsbegrenzenden Depositionswert für PCDD/F des LAI von 1994 und bezogen zusätzlich die dl-PCB in ihre aktuellen Untersuchungen mit ein. Neben der aktuell anzunehmenden Hintergrundbelastung, insbesondere in Nahrungsmitteln (siehe Kapitel 0), wurden die Transferfaktoren neu berechnet bzw. auf ihre aktuelle Gültigkeit überprüft (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Transferfaktoren für PCDD/F der Studie aus dem Jahr 1994 und Transferfaktoren für PCDD/F und dl-PCB der aktuellen Studie von Akkan et al. (2004).

Pfad	Einheit	Transferfaktor LAI (1994)	Transferfaktor diese Studie
Luft-Boden	ng WHO-TEQ/kg TS Boden pro 1 pg WHO-TEQ/(m <sup>2</sup> · d)	1	0,3-0,5
Luft –Pflanze	ng WHO-TEQ/kg TS Pflanze pro 1 pg WHO-TEQ/(m <sup>2</sup> · 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

#### 4.5.1. Bodenluft – Pflanze und atmosphärische Deposition – Pflanze

Wie bereits in Kapitel 0 dargestellt, ist der Haupteintragspfad von PCB in Pflanzen die direkte atmosphärische Deposition der gasförmigen oder partikulär gebundenen PCB (Litz et al. 2004-2008). PCB können je nach Flüchtigkeit bzw. Chlorierungsgrad und Umgebungstemperatur bevorzugt in der Gasphase, an Feinstaubpartikel adsorbiert oder sowohl in der Gasphase als auch partikeladsorbiert vorliegen. Die Übergänge sind fließend (Loccum 2009).

PCDD/F werden ebenfalls hauptsächlich über die Luft eingetragen (Litz et al. 2004-2008). Dabei sind sie fast immer an Partikel (vor allem Rußpartikel) gebunden und gelangen so über trockene oder nasse Deposition auf Böden und Pflanzen. Im Zuge ihrer Untersuchung zum Übergang von PCDD/F in Kuhmilch messen auch Fürst et al. (1993) dem Expositionspfad Luft-Pflanze-Nutztier eine höhere Bedeutung bei als dem Pfad Boden-Pflanze-Nutztier.

PCB können außerdem aus dem Boden ausgasen (Ruzicková et al. 2008) und über die Stomata (Spaltöffnungen) in die Pflanze gelangen oder an/in der Cuticula festgelegt werden;

PCDD/F zeigen geringere Verflüchtigungstendenzen (Litz et al. 2004-2008). Über Spritzwasser oder Aufwirbelungen können die Schadstoffe zudem partikelgebunden auf die Pflanzenoberfläche gelangen. Durch Abwaschen der Pflanzenteile kann die Belastung vermindert werden. Futtermittel wie z. B. Heu bleiben jedoch unbehandelt, so gelangen die Schadstoffe in die Nahrungskette Pflanze-Tier-Mensch. Anhand der Ergebnisse der Literaturobwertung kann man davon ausgehen, dass die Aufnahmepfade Gasphase, Partikeldeposition, Spritzwasser und Aufwirbelung für die landwirtschaftliche Nahrungskette die Haupteintragspfade darstellen.

Ruzicková et al. (2008) untersuchten in einer Vielzahl an gekoppelten Boden- und Luftproben in Zentral- und Süd-Europa die Boden-Luft-Gleichgewichtszustände von PCB (Indikator-PCB + PCB-118, als Summe). Dabei stellten sie fest, dass der Boden als Senke und Quelle von PCB für die Atmosphäre wirkt. Insbesondere für höher-chlorierte PCB-Kongenere wirkt der Boden als Senke, für Kongenere mit niedrigerem Molekulargewicht eher als Quelle, vor allem im Sommer. Die Austauschprozesse von PCB zwischen Boden und Luft sind abhängig von den Eigenschaften der entsprechenden Kongenere, den Bodeneigenschaften, der historischen Belastung sowie den lokalen meteorologischen Bedingungen.

Die Relevanz des Luftpfades für die Kontamination von Pflanzen durch PCDD/F und Indikator-PCB und deren Anreicherung in Grünpflanzen und damit in der Nahrungskette wird von Akkan et al. (2004) bestätigt.

Beeinflussende Faktoren für den Übergang von PCDD/F und PCB von der Atmosphäre in die Pflanze sind die Pflanzenmorphologie (vor allem die spezifische Blattoberfläche), die Jahreszeit, der Zeitpunkt der Vegetationsperiode und die Pflanzenart. Zum Transfer der dl-PCB liegen nur wenige Daten vor. Diese lassen jedoch darauf schließen, dass die dl-PCB stärker transferiert werden: Kerst et al. (2003) stellten in ihrer Untersuchung zur Schadstoffbelastung in Umweltproben aus Süddeutschland fest, dass dl-PCB einen hohen Beitrag zum TEQ in Pflanzenproben leisten. Der Eintrag von dl-PCB sollte noch genauer untersucht werden.

Verschiedene Umweltbedingungen (v. a. Temperatur, Regen und Wind) beeinflussen die Qualität und Quantität der Deposition von PCB und PCDD/F auf Pflanzen (Rychen et al. 2008). Weitere beeinflussende Faktoren sind die Merkmale und Beschaffenheit der Pflanzen sowie die physikalisch-chemischen Eigenschaften der jeweiligen Substanzen. Einige Kongenere kommen abhängig von der Umgebungstemperatur gasförmig oder partikulär gebunden in der Atmosphäre vor.

Der  $K_{OA}$  einer Substanz sowie die Schadstoffkonzentrationen in der Vegetation sind temperaturabhängig. Die Windrichtung und -geschwindigkeit beeinflusst die Verteilung der Schadstoffe in der Atmosphäre und somit ebenfalls die Konzentrationen in den Pflanzen. Welche Rolle der Regen beim Abwaschen der Schadstoffe von der Pflanzenoberfläche spielt, hängt unter anderem von den Stoffen als auch von der Pflanze ab.

Wie viel der Schadstoffe in die Pflanze gelangen, hängt von ihren Eigenschaften wie z. B. Behaarung, Zusammensetzung der Kutikula und dem Bau der Pflanze ab. Eine sehr wachshaltige Kutikula tendiert dazu, lipophile Substanzen besonders stark zu akkumulieren. Dabei ist die Qualität der Wachse entscheidender als die Kutikuladicke. Das Cutin ist für 70-90% der Adsorption verantwortlich (Thomas et al. 1998, zitiert in Rychen et al. 2008). Die gasförmige Deposition findet als passive Diffusion zwischen Kutikula und Atmosphäre statt und erreicht in der Regel einen Gleichgewichtszustand. Dies geschieht nicht, wenn die entsprechende Pflanze eine zu kurze Lebensspanne hat, denn die Zeit bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, ist von Spezies zu Spezies unterschiedlich.

Die Oberfläche der Pflanzen ist häufig um ein vielfaches größer als der Boden auf der die Pflanze wächst und bietet somit mehr Depositionsfläche.

Die Volatilität, die Lipophilie ( $K_{OA}$ -/ $K_{OW}$ -Wert), der Dampfdruck, die Henrykonstante und die Halbwertszeit sind die relevantesten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe, die für die atmosphärische Deposition auf die Vegetation entscheidend sind. Zum Beispiel dominiert bei höher-chlorierten PCB die partikuläre Deposition, da sie einen hohen  $K_{OA}$  und  $K_{OW}$  sowie einen niedrigen Dampfdruck besitzen. Ebenso verhält es sich mit PCDD/F, die sechsfach oder höher chloriert sind.

PCB konnten bereits in allen Pflanzenteilen nachgewiesen werden; die Gehalte variieren je nach Spezies und Pflanzenteil (Litz et al. 2004-2008). Über 95% der aufgenommenen PCB verbleiben unverändert in der Epidermis der Wurzel oder in oberirdischen Pflanzenteilen, deshalb spielt eine nachweisbare Metabolisierung von PCB in Pflanzen nur eine untergeordnete Rolle.

In ihrem Review haben Rychen et al. (2008) Messungen der WHO-PCDD/F sowie dl- und Indikator-PCB in Grasproben an einem Zementwerk, einer Müllverbrennungsanlage und einem Kontrollstandort zusammengetragen (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: PCDD/F- und PCB-Gehalte in Grasproben, die in der Nähe eines Zementwerkes (CIMEN) bzw. einer Sondermüllverbrennungsanlage (HWI) oder in einer ländlichen Gegend (Kontrolle) genommen wurden (Rychen et al. 2008).

PCDD/Fs	Welsch-Pausch and MacLachlan (1998)	Schuhmacher et al. (2004)	Costera et al. (2006)	PCBs	Costera et al. (2006)	Costera et al. (2006)
Compounds <sup>†</sup>	Control (ng/kg)	CIMEN (ng/kg)	HWI (ng/kg)	Compounds	Control (ng/kg)	HWI (ng/kg)
2,3,7,8-TCDD	0.07	nd <sup>*</sup>	0.06	PCB 77	3.86	10.43
1,2,3,7,8-PeCDD	0.07	0.04	0.65	PCB 81	0.14	0.59
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.09	0.08	0.64	PCB 126	0.63	3.02
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.27	0.10	0.68	PCB 169	0.12	1.03
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.19	0.06	0.61	PCB 105	19.45	42.42
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3.07	0.62	4.65	PCB 114	1.27	2.49
OCDD	24	1.68	10.33	PCB 118	63.69	126.7
2,3,7,8-TCDF	0.89	0.21	0.35	PCB 123	2.23	5
1,2,3,7,8-PeCDF	0.24	0.11	0.62	PCB 156	6.68	13.82
2,3,4,7,8-PeCDF	0.28	0.11	1.00	PCB 157	1.17	2.87
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.21	0.11	1.18	PCB 167	4.57	8.26
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.09	0.10	1.37	PCB 189	0.9	2.22
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.04	nd	0.20	PCB 28	57	66.76
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.08	0.10	1.73	PCB 52	46	68.53
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.20	0.39	4.69	PCB 101	169	215.57
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.10	0.06	0.35	PCB 138	176	283.42
OCDF	1.3	0.43	1.49	PCB 153	319	457.98
				PCB 180	68	126.45

<sup>†</sup>TCDD = tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin; PeCDD = pentachlorodibenzo-*p*-dioxin; HxCDD = hexachlorodibenzo-*p*-dioxin; HpCDD = heptachlorodibenzo-*p*-dioxin; OCDD = octachlorodibenzo-*p*-dioxin; TCDF = tetrachlorodibenzofuran; PeCDF = pentachlorodibenzofuran; HxCDF = hexachlorodibenzofuran; HpCDF = heptachlorodibenzofuran; OCDF = octachlorodibenzofuran; \*nd: not detected.

Eine Depositionsmessung von PCB kann problematisch sein: PCB sind flüchtiger als PCDD/F und liegen zu einem erheblichen Teil in der Gasphase vor (Loccum 2009). Eine mögliche Verflüchtigung vom Depositions-Sammelgefäß birgt die Gefahr von nicht reproduzierbaren Minderbefunden. Bislang existiert kein validiertes Verfahren zur Ermittlung der atmosphärischen Deposition von PCB und anderen ähnlich semivolatilen organischen Stoffen. Die direkte Ermittlung der PCB-Gehalte in der Luft (*aktive* Probenahme) ist vorzuziehen. Alternativ können Passivsammler bzw. Indikatorpflanzen verwendet werden (Deposition auf Pflanzenoberflächen), zum Beispiel als aktives Biomonitoring mit standardisierten Kulturen von Weidelgras und Grünkohl oder als passives Biomonitoring, mit z. B. Fichtennadeln.

Im Rahmen einer Studie des LfU wurden verschiedene Umweltmatrices auf 12 dl-PCB, sowie 6 Indikator-PCB und PCDD/F analysiert. Darunter befanden sich Weidelgras- und Grünkohlkulturen von acht immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen sowie ausgewählte Fichtennadelproben und Proben von Fichten- und Kieferntrieben (Körner et al. 2007). Der Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ<sub>PCDD/F+dl-PCB</sub> lag in allen Pflanzenproben zwischen 20-80%, wobei PCB-126 dominierte. Im Rahmen eines weiteren Projektes des LfU, einer Immissionsbelastungsstudie, wurden parallel (gleiche Zeit, gleicher Ort) zu den Weidelgrasproben Außenluftproben genommen. Mit den Weidelgras- und Außenluftproben zusammen, konnte belegt werden, dass der Transfer von der Atmosphäre auf/in das Gras für die dl-PCB deutlich effizienter war als für die PCDD/F (siehe Tabelle 8). Es wurde der

Quotient aus der Konzentration in der Trockensubstanz Weidelgras und der Konzentration in der Luft gebildet. Dieser stellt ein Maß für den Transfer Luft–Gras der betrachteten Verbindungen dar. Die Transferfaktoren der dl-PCB und Indikator-PCB gleichen Chlorierungsgrades wichen kaum voneinander ab, jedoch zeigten sich wesentliche Unterschiede zwischen PCB-Kongeneren verschiedenen Chlorierungsgrades.

Zusammenfassend demonstrieren die Ergebnisse dieser Studien die Anreicherung von dl-PCB in Gras, selbst bei niedrigen Außenluftkonzentrationen, und somit die Anreicherung in der für den Menschen wichtigen terrestrischen Nahrungskette. Anreicherungen von dl-PCB in dieser Höhe werden auch für andere Futterpflanzen angenommen. Rottler (2006) ermittelte jedoch im Rahmen einer nationalen Stuserhebung von Dioxinen und PCB in Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs Konzentrationen für Dioxine und dl-PCB deutlich unterhalb des EU-Auslösewertes für Dioxine in Obst, Gemüse und Getreide.

Tabelle 8: Übersicht über die, in der Studie von Körner et al. (2007), ermittelten Transferfaktoren (nach WHO-TEQ) Atmosphäre – Weidelgras an den Dauerbeobachtungsstationen (DBS) Augsburg und Kulmbach 2002 und 2003.

		Augsburg 2002	Augsburg 2003	Kulmbach 2002	Kulmbach 2003
		[m <sup>3</sup> /mg TS]	[m <sup>3</sup> /mg TS]	[m <sup>3</sup> /mg TS]	[m <sup>3</sup> /mg TS]
<b>PCB-TEQ</b>	<b>1.-3. Serie</b>	0.073	0.094	0.098	0.104
	<b>4. Serie</b>	0.078	0.051	0.094	0.050
	<b>5. Serie</b>	0.214	0.119	0.104	0.050
	<b>Mittelwert</b>	0.122	0.088	0.099	0.068
	<b>Median</b>	0.078	0.094	0.098	0.050
<b>PCDD/F-TEQ</b>	<b>1.-3. Serie</b>	0.019	0.008	0.034	0.004
	<b>4. Serie</b>	0.021	0.014	0.026	0.015
	<b>5. Serie</b>	0.071	0.027	0.008	0.032
	<b>Mittelwert</b>	0.037	0.016	0.023	0.017
	<b>Median</b>	0.021	0.014	0.026	0.015
<b>Σ Indikator-PCB</b>	<b>1.-3. Serie</b>	0.038	0.036	0.037	0.054
	<b>4. Serie</b>	0.038	0.016	0.040	0.029
	<b>5. Serie</b>	0.083	0.048	0.060	0.037
	<b>Mittelwert</b>	0.052	0.033	0.046	0.040
	<b>Median</b>	0.38	0.036	0.040	0.037

Des Weiteren wurde untersucht, ob sich unterschiedliche Expositionsverhältnisse (Vergleich von Weidelgräsern in 80 cm Höhe mit bodennahen Gräsern) auf die Anreicherung der PCB und PCDD/F auswirken (Körner et al. 2007). Die Ergebnisse zeigten, dass die Konzentration der dl-PCB und Indikator-PCB in den, in 80 cm Höhe exponierten, Weidelgräsern höher waren als in den bodennahen Weidelgraskulturen. Die PCDD/F-Konzentrationen ließen keinen klaren Trend erkennen. Außerdem wurde analysiert, ob sich die Artenzusammensetzung (Vergleich reiner Graskultur mit übrigem Wiesen-Aufwuchs) auf die

Schadstoffkonzentrationen auswirkt. Es scheint, als würde die Artenzusammensetzung für den Transfer Atmosphäre – Pflanze von PCB und PCDD/F keine entscheidende Rolle spielen. Aufgrund der hier vorliegenden niedrigen Probenzahl sollte dieser Aspekt weiter untersucht werden. Würde sich bestätigen, dass eine Belastung mit diesen Schadstoffen nicht nennenswert artspezifisch ist, wären Vergleiche von z.B. Dauerbeobachtungsflächen und landwirtschaftlich genutzten Wiesen möglich.

Böhme et al. (1999) untersuchten die Vegetation-Gasphasen-Verteilungs-Koeffizienten von SVOCs (unter anderem PCB und PCDD/F) und entdeckten dabei Unterschiede zwischen den Pflanzenspezies (8 Wiesenarten, Sonnenblume und Mais). Gelangt eine Substanz durch die gasförmige oder partikelgebundene Deposition auf die Pflanze, scheinen Unterschiede zwischen einzelnen Arten geringer zu sein und können auf Pflanzeigenschaften, wie zum Beispiel die Blattoberfläche, zurückgeführt werden.

Proben von einjährigen Kiefern- und Fichtentrieben der Umweltprobenbank des Bundes zeigen, dass in den Jahren 1985-1997 die atmosphärische Belastung mit PCDD/F um 40-75% (je nach Standort) zurückgegangen ist und die Belastung mit dl-PCB und Indikator-PCB um ca. 75%. (Körner et al. 2007). Jedoch bleiben die Konzentrationen beider Substanzgruppen zwischen 1997 und 2004 nahezu konstant.

Kerst et al. (2003) ermittelten das Verhältnis von dl-PCB-TEQ zum PCDD/F-TEQ in Pflanzenproben und in Nahrungsmitteln aus tierischer Produktion (Fleisch, Milchprodukte und Eier). Die PCDD/F- und PCB-Konzentrationen wurden in Gras-, Grünkohl-, Kompost- und Klärschlamm-Proben in Süddeutschland gemessen, wobei die untersuchten dl-PCB den größten Anteil (z.B. bis zu 80% in Pflanzenproben) am Gesamt-TEQ einnahmen. Dabei wurden die 6 Indikator-PCB-Kongenere, 12 dl-PCB-Kongenere und alle 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere untersucht. Es wurde festgestellt, dass die PCDD/F-Konzentrationen (ausgedrückt als TEQ) in den Pflanzenproben im Bereich normaler Hintergrundbelastung lagen. Die PCDD/F-TEQ-Werte und PCB-Konzentrationen der Klärschlammproben befanden sich in Bereichen, welche typisch für deutsche bzw. europäische Klärschlämme sind (ca. 20 ng/kg WHO-TEQ für PCDD/F). Die dl-PCB-Kongenerenmuster in allen untersuchten Matrices waren sehr ähnlich. Auch bezüglich der einzelnen Proben einer untersuchten Materie unterschieden sich die Muster kaum. Die Konzentration von PCB-118 dominierte unter den dl-PCB in allen getesteten Materialien. Die Kongenere PCB-126, PCB-118 und PCB-156 leisteten den größten Beitrag zum PCB-TEQ in allen untersuchten Substanzen. Die Autoren betonen, dass im Allgemeinen wenige Daten zu Umweltproben vorliegen.

In einer experimentellen Studie von Falconer et al. (1995) wurde die Hypothese untersucht, dass mono- und non-ortho-substituierte PCB stärker an Aerosole aus städtischen Gebieten sorbieren als multi-ortho-Kongenere. Innerhalb einer Homologengruppe nahm der prozentuale Anteil an partikulär gebundenen PCB in folgender Reihenfolge zu: multi-ortho < mono-ortho < non-ortho. Die Rangfolge wurde hauptsächlich durch den niedrigeren Dampfdruck der mono- und non-ortho-PCB erklärt. Die Kongenere PCB-77 und PCB-126 wiesen, im Vergleich zu den Erwartungen, die auf dem Dampfdruck basierten, eine leicht

erhöhte Sorption auf. In der Studie wurden die Dampfdrücke für 180 PCB-Kongeneren als Funktion der Temperatur und ortho-Substitution geschätzt. Der mit Partikeln assoziierte Teil der PCB wurde mit dem Junge-Pankow-Adsorptionsmodell vorhergesagt. Innerhalb einer Homologengruppe haben Kongeneren mit weniger ortho-Chloratomen (mono- und non-ortho PCB) einen geringeren Dampfdruck und somit höhere geschätzte Werte für die Partikel-Adsorption. Die Wahrscheinlichkeit der trockenen und nassen Deposition von mono- und non-ortho-PCB-Kongeneren ist somit größer.

Die Resultate der Studie von Falconer et al. (1995) unterstützen somit die These erhöhter Sorption dieser PCB an Partikel in städtischer Umgebungsluft. Die Kombination aus theoretischen, Feld- und Laborstudien zeigte, dass der „ortho-Effekt“ das Verhalten der PCB in der Atmosphäre signifikant beeinflusst. Die  $K_P$ -Werte (Partikel-Gasphasen-Verteilungskoeffizienten) verhalten sich generell umgekehrt proportional zu den Dampfdrücken. Jedoch konnten innerhalb der unterschiedlich ortho-chlorierten PCB folgende Unterschiede festgestellt werden: Bei gegebenem Dampfdruck stiegen die  $K_P$ -Werte in der Reihenfolge multi-ortho < mono-ortho < non-ortho. Dies lässt vermuten, dass die Sorption von PCB an Aerosole nicht allein durch den Dampfdruck kontrolliert wird. Eine Erklärung ist, dass die eher flache Struktur der mono- und non-ortho PCB-Kongeneren zu der erhöhten Sorption führt.

In der Vergangenheit wurde der  $K_{OA}$  verwendet, um die Verteilung der Schadstoffe zwischen Pflanze und Luft zu beschreiben (Harner und Bidleman 1998). In jüngerer Zeit wird dieser Koeffizient zur Beschreibung der Partikel/Luft-Verteilung bevorzugt.

Dioxine besitzen einen noch niedrigeren Dampfdruck als dl-PCB (Gude et al. 2008). Innerhalb einer Substanzgruppe nehmen der Dampfdruck und die Wasserlöslichkeit mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab. Der hohe  $K_{OW}$  der Dioxine führt zu einer erhöhten Sorption an organische Phasen im Sediment oder Boden.

Auch McLachlan (1999) bestätigt – wie viele andere Autoren – dass der Übergang von SVOCs auf und/oder in die Pflanze über die Atmosphäre stattfindet. Dabei unterscheidet er zwischen drei Prozessen: der Gleichgewichtsverteilung zwischen Vegetation und Gasphase, der kinetisch limitierten trockenen gasförmigen Deposition und der partikelgebundenen Deposition. Diese Prozesse zu unterscheiden ist vor allem bei Freiland-Untersuchungen schwierig. Mit seinem beschriebenen Modell ist die Bestimmung des dominanten Aufnahmeprozesses möglich; eine weitergehende Interpretation der Aufnahme in die Pflanze bedarf weiterer Forschung.

Hauptsächlich bei volatilere Substanzen, wie bei vielen PCB der Fall, kommt es zu einer Gleichgewichtsverteilung zwischen Vegetation und Gasphase. Dieser Prozess scheint stärker von der Pflanzenart abhängig zu sein, als die gasförmige oder partikelgebundene Deposition.

Böhme et al. (1999) und Poon et al. (2005) nehmen aufgrund ihrer Versuche an, dass bei Substanzen mit einem  $\log K_{OA} \leq 9$  das Aufnahmeverhalten der Gleichgewichtsverteilung dominiert. Bei einem Octanol-Luft-Verteilungskoeffizienten von  $9 < \log K_{OA} < 11$  dominiert die

gasförmige Deposition und bei Substanzen mit einem  $\log K_{OA} \geq 11$  dominiert die partikelgebundene Deposition.

Bisher wurden wenige Untersuchungen zur interspezifischen Variabilität der Aufnahme dieser Schadstoffe in Pflanzen durchgeführt und die wenigen vorliegenden Studien lieferten widersprüchliche Ergebnisse (Böhme et al. 1999). Um die Faktoren (wie zum Beispiel Stoff- und Pflanzeigenschaften, Umweltbedingungen) welche diese Prozesse beeinflussen, besser verstehen zu können, werden weitere Studien mit einer größeren Bandbreite an Pflanzenarten benötigt. Zum Beispiel sollten Pflanzeigenschaften, die zu dieser unterschiedlichen Aufnahme durch Partitionierung führen, näher betrachtet werden. Nicht nur die Quantität, sondern insbesondere die Qualität der pflanzlichen Speicher-Kompartimente für SVOCs ist sehr variabel. Da die Kutikula hierbei eine entscheidende Rolle spielt, sollten interspezifische Unterschiede in der Kutikula-Chemie näher untersucht werden.

Moeckel et al. (2008) untersuchten die Aufnahmekinetik und Speicherung von PCB durch isolierte Kutikulas und kutikuläre Wachse von *Hedera helix*, *Prunus laurocerasus* und *Ilex aquifolium*. In ihrer Studie wurden beispielhaft für SVOCs PCB verwendet, da sie eine große Bandbreite an Dampfdrücken und Verteilungskoeffizienten über mehrere Größenordnungen innerhalb einer Chemikalienfamilie aufweisen und somit die Einflüsse der Stoffeigenschaften untersucht werden können. Es wurden 34 verschiedene PCB-Kongenere, darunter zwei dl-PCB (PCB-105 und PCB-118), analysiert. Auf ein mögliches unterschiedliches Verhalten von non-dl-PCB und dl-PCB wurde in dieser Studie nicht explizit eingegangen.

Moeckel et al. (2008) konnten Unterschiede zwischen den Spezies beobachten. Höherchlorierte Kongenere erreichten während der Untersuchungsdauer keinen Gleichgewichtszustand zwischen der Luft und den Pflanzen. Die PCB hatten insgesamt eine höhere Affinität zu den kutikulären Wachsen. Eine auf die Oberfläche bezogene größere Aufnahmekapazität besaßen jedoch die Kutikulas, da sie große Mengen nicht-wachsartiger Komponenten besitzen. Für sehr lipophile Substanzen scheint die Aufnahme durch die Diffusionsprozesse begrenzt zu sein.

Gasförmige SVOCs können bei der Aufnahme ins Blatt in den wachsartigen polymeren Kutikula-Komponenten verbleiben oder tiefer bis in intrazelluläre Speicher-Kompartimente diffundieren (Moeckel et al. 2008). Welcher dieser Wege die Aufnahme beschränkt, hängt von den Stoffeigenschaften, der Pflanze und der Umwelt ab. Sowohl die Luftschicht direkt über der Blattoberfläche als auch die Pflanzenseite stellen einen Widerstand für die PCB-Aufnahme dar und können die Aufnahme rate verringern. Bezüglich der Luftgrenzschicht können beispielsweise die Windverhältnisse entscheidend sein. Auf der Pflanzenseite spielen die Kutikuladicke und andere Eigenschaften wie die Kristallinität der Wachse eine Rolle.

Es ist bekannt, dass SVOCs hauptsächlich über die Luft auf und in das Blattwerk von Pflanzen gelangen (Moeckel et al. 2008). Die genau involvierten Prozesse sind jedoch noch nicht ausreichend verstanden und quantifiziert worden. Insbesondere die kinetischen Prozesse, die bei der Aufnahme von SVOCs in die Pflanze ablaufen, sind noch unzureichend erforscht: Es wird davon ausgegangen, dass die Blätter einiger Pflanzenarten innerhalb einer Vegetationsperiode einen Gleichgewichtszustand mit der Umgebungsluft



erreichen können, während dies bei anderen nicht der Fall ist. In einem Zwei-Kompartimenten-Modell wird von einem schnell reagierenden Oberflächen-Kompartiment und einem inneren Speicher-Kompartiment, welches länger braucht bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, ausgegangen. Es ist noch nicht klar, welche Bestandteile des Blattes (die kutikulären Wachse allein oder zusammen mit anderen Kutikula-Komponenten) für die schnelle Oberflächenaufnahme zuständig sind.

Nach einer größer angelegten Studie in den USA zu Futtermittelkontaminationen mit PCDD/F und dl-PCB konstatieren Lorber et al. (2007) den notwendigen Forschungsbedarf insbesondere im Bereich Expositionspfade Futter-Kuhmilch und Luft-Pflanze. Futtermittel aus Pflanzen mit einer großen Blattoberfläche z. B. Grassilage und Heu zeigten doppelt so hohe Konzentrationen wie diejenigen, die vor allem aus generativen Pflanzenteilen bestehen (z. B. Maiskolben).

McLachlan (1997) verdeutlicht diesen Aspekt anhand eines Modellansatzes zur Stoffanreicherung in der landwirtschaftlichen Nahrungskette, der zu dem Ergebnis führt, dass die PCDD/F-Konzentrationen im Rinderfett bei einer Fütterung mit hohem Grasanteil größer sind als bei Fütterung mit hohem Maisanteil (siehe Abbildung 18).

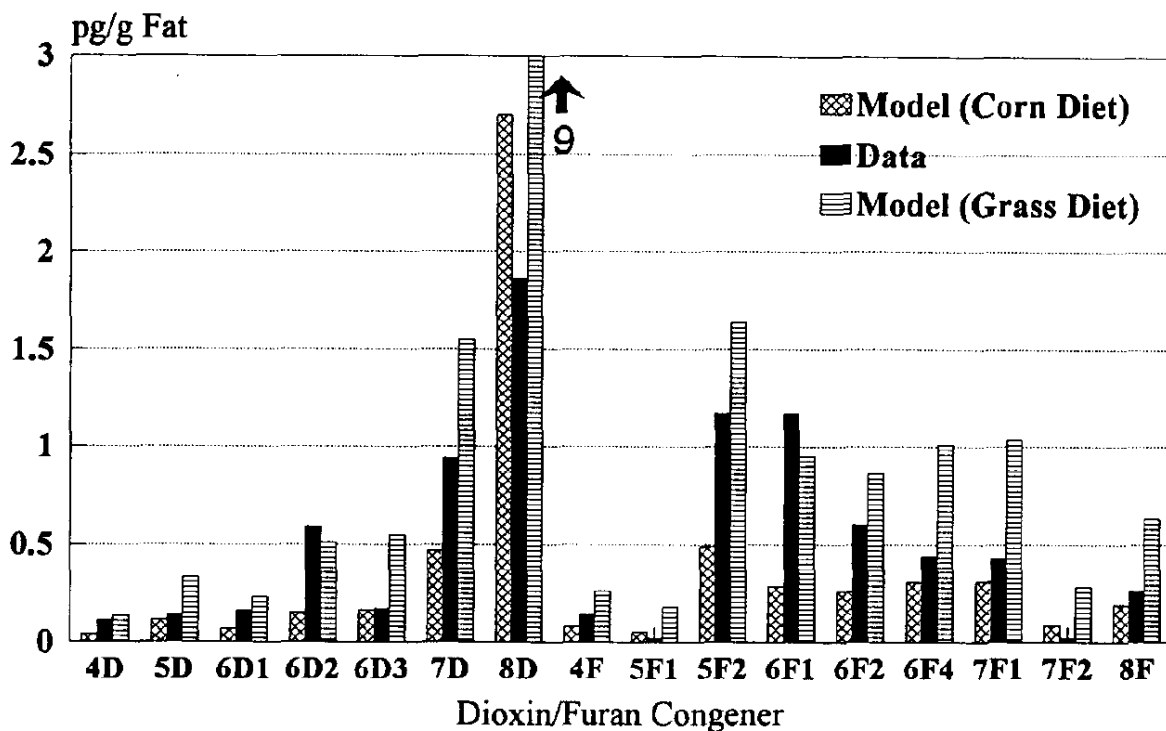


Abbildung 18: Vergleich von gemessenen und modellierten PCDD/F-Konzentrationen in deutschem Rindfleisch; Definitionen der Abkürzungen siehe Tabelle 16 (McLachlan 1997).

Fazit siehe Kapitel 0

#### 4.5.2. Boden – Pflanze

Der systemische Pfad Boden-Pflanze lässt sich aufgrund der bisher vorliegenden Daten nicht hinreichend bewerten, es kann auch nicht festgestellt werden, ob es eine Korrelation zwischen den Gehalten im Boden und in den Pflanzen gibt (Bussian et al. 2009). Betrachtet man die jeweiligen Gehalte im Boden sowie in den Pflanzen kann ein 1:1-Transfer der relevanten Kongenere ausgeschlossen werden. Es ist wahrscheinlicher, dass andere Transferpfade als der Boden-Pflanze-Pfad eine bedeutendere Rolle spielen und dass sich möglicherweise bestimmte einzelne Kongenere stärker anreichern als andere. Es ist anzunehmen, dass für den unterschiedlichen Transfer unter anderem die strukturchemischen Eigenschaften (Anzahl/Position der Chlorsubstituenten) der einzelnen Kongenere von Bedeutung sind. Zudem wird vermutet, dass die Aufnahme von erheblichen Mengen an kontaminierten Bodenpartikeln durch die Nutztiere einen entscheidenden Beitrag zur späteren Höchstmengenüberschreitung der tierischen Lebensmittel leistet.

Im Rahmen eines F + E Vorhabens (Forschungskennzeichen: FKZ 203 73 273) zur Evaluierung von Daten zur Ableitung von Prüfwerten zum Wirkungspfad Boden – Pflanze nach der BBodSchV wurde am IME bereits Literatur zum Transfer Boden – Pflanze gesichtet und ausgewertet (Herrchen et al. 2006). Für organische Chemikalien liegen dabei zwar durchaus Kenntnisse zum Transfer vom Boden in Pflanzen vor, jedoch waren die vorhandenen Datensätze sehr heterogen und damit nur begrenzt vergleichbar. Der Focus der Untersuchungen lag in dem Vorhaben aber nicht auf einer bestimmten Stoffgruppe. Dieser Studie ging eine F + E Studie (FKZ 299 73 298) mit mehr generellem Charakter voraus, in der bereits 2002 im Auftrag des UBA eine grundsätzliche Erhebung von Daten zum Boden – Pflanze Transfer organischer Schadstoffe durchgeführt wurde (Breitschwerdt et al. 2002).

Für den Transfer Boden – Pflanze ist die Aufnahme über die Wurzel direkt aus dem Boden eher gering, die Schadstoffe gelangen vorwiegend nur bis in die äußere, meist lipophile, Epidermis (Litz et al. 2004-2008; Elsässer et al. 2007). Lediglich in Schalen von Wurzelgemüse wie z. B. Kartoffeln oder Möhren, wurden für niederchlorierte PCB Transferfaktoren über 1 festgestellt, d.h. es findet eine Anreicherung statt (Litz et al. 2004-2008). Dieses Prinzip zitiert auch Ritschel (2006) in seiner Dissertation (siehe Tabelle 9). PCDD/F werden ebenso vor allem in der Schale eingelagert, deshalb kann das Schälen von Früchten die Dioxinbelastung verringern (Litz et al. 2004-2008).

Tabelle 9: Konzentrationen von PCB-52 und PCB-138 im Boden\* und in Möhren (Ritschel 2006).

	PCB Nr. 52 (mg/kg TS Boden; µg/kg FS Möhre)		PCB Nr. 138	
	1988	1989	1988	1989
Boden	0,02 - 0,8	0,005 - 0,3	0,002 - 0,04	0,007 - 0,03
Möhrenfrucht	0,7 - 5,0	1,8 - 11,7	< 0,5	< 0,5
Möhrenschale	83 - 455	85 - 594	0,7 - 7,0	1,6 - 7,6

\* Bodenbelastung 1988 überwiegend niedrigchlorierte, 1989 überwiegend höherchlorierte PCB

In Lysimeterversuchen wurde festgestellt, dass nur 0,6% der applizierten PCB in den Pflanzen wiedergefunden wurden (Litz et al. 2004-2008). Damit scheint eine Phytoremediation als Sanierungsmöglichkeit des Bodens wenig sinnvoll. Ebenso verhält es sich für Dioxine. Soll dioxinkontaminierter Boden möglichst kostengünstig saniert werden, bleibt prinzipiell nur die Entsorgung auf einer Deponie. In der Regel kann nicht von einer systematischen Beziehung zwischen Bodengehalten und Gehalten in Pflanzen ausgegangen werden. Zu diesem Ergebnis kamen unter anderem Fürst et al. (1993), Gude et al. (2008) und auch Ruppe et al. (2009, unveröff.).

Akkan et al. (2004) bestätigen die zu vernachlässigende Aufnahme der Stoffe direkt vom Boden über die Wurzeln in die Pflanze. Es gibt pflanzenspezifisch unterschiedlich hohe Aufnahmen über die Wurzel, zum Beispiel nehmen Zucchini und Kürbis nennenswertere Konzentrationen der Stoffe auf als andere Pflanzenarten; dies bestätigt auch Rottler (2006). Akkan et al. (2004) betonen aber, dass der überwiegende Eintrag von PCDD/F und PCB über Deposition und Anlagerung von Bodenpartikeln erfolgt und dabei spezies- und pflanzenteilspezifische Unterschiede erkennbar sind. Ein möglicherweise höherer Transfer von dl-PCB in die Pflanze muss noch erforscht werden.

In Tabelle 10 sind Transferfaktoren für den Pfad vom Boden in die Pflanze von Ruppe et al. (2009, unveröff.) zusammengestellt worden. Die Angaben sind nur als Annäherung zu verstehen. In ihrem Forschungsbericht zum Vorhaben FKZ 206 74 200 wurden unter anderem der Pflanzentransfer der Substanzen betrachtet und experimentelle Daten zum Transfer Boden – Pflanze erarbeitet.

Tabelle 10: Annäherungswerte für den maximalen PCB-Transfer im System Boden/Pflanze; die Angaben sind nur als Annäherung zu verstehen; zusammengestellt von und nach Ruppe et al. (2009, unveröff.).

**Tabelle 7: Maximaler PCB - Transfer im System Boden - Pflanze, formuliert als Transferfaktor TF, Biokonzentrationsfaktor BCF bzw. Wurzelkonzentrationsfaktor RCF nach vorliegenden Daten**

Boden = Standort von Freilanduntersuchungen bzw. Herkunft für Gefäßversuche; AR = Arochlor; CL = Clophen; I = Immission; K = Klärschlamm; S = Reinsubstanz

Studie	System Boden	Pflanze	PCB Eintrag in Boden	mögliche Transfer- überpräg.	maximaler Transfer- quotient
GOSELIN et al. (1986)	Feld	Kartoffel	K	I	RCF <sub>PCB</sub> : 0,03
MOZA et al. (1976) (1979)	Feld	Möhre Zuckerrübe	S	keine	<u>Möhre</u> BCF <sub>PCB</sub> Nr. 4: 0,01 BCF <sub>PCB</sub> Nr. 31: 0,03 BCF <sub>PCB</sub> Nr. 100: 0,01 <u>Zuckerrübe</u> BCF <sub>PCB</sub> Nr. 4: 0,001 BCF <sub>PCB</sub> Nr. 31: 0,002 BCF <sub>PCB</sub> Nr. 100: 0,001
OFFENBÄCHER u. POLETSCHNY, (1992)	Feld	Möhre Salat Spinat Bohne Weizen Raps	K, CL	I	<u>Möhre</u> TF <sub>PCB</sub> Nr. 52: 0,3 TF <sub>PCB</sub> Nr. 138: 0,02 RCF <sub>PCB</sub> Nr. 28: 0,8 RCF <sub>PCB</sub> Nr. 52: 0,6 RCF <sub>PCB</sub> Nr. 101: 0,2 RCF <sub>PCB</sub> Nr. 138: 0,1
STREK et al. (1982)	Modellsand	Mais Futerrübe	S	I	<u>Maiskorn</u> TF <sub>PCB</sub> : 0,001 <u>Futerrübe</u> TF <sub>PCB</sub> : 0,04
WEBBER et al. (1994)	Rekultivie- rung	Möhre Kohl Mais	K	I	<u>Möhre</u> TF <sub>PCB</sub> : 0,02 RCF <sub>PCB</sub> : 0,1 <u>Kohl</u> TF <sub>PCB</sub> : 0,03 <u>Grünmais</u> TF <sub>PCB</sub> : 0,02 <u>Maiskorn</u> TF <sub>PCB</sub> : 0,001
WITTE (1989)	Feld	Möhre Weizen Roggen Raps Klee Gras	K	I	<u>Frucht</u> TF <sub>PCB</sub> : 0,3 <u>Blatt</u> TF <sub>PCB</sub> : 0,4

#### Fazit 0 und 0:

Die Exposition der untersuchten Nutzpflanzen mit PCB und PCDD/F erfolgt überwiegend über den Luftpfad gefolgt von der Kontamination durch Aufwirbelung und Deposition belasteter Bodenpartikel sowie Spritzwasser. Wesentliche Faktoren sind:

- Die physikalisch chemischen Eigenschaften der Schadstoffe wie Volatilität, Lipophilie ( $K_{OA}$  /  $K_{OW}$  Wert), der Dampfdruck und die Henrykonstante. Diese bedingen, ob die Aufnahme über die Gasphase bei den flüchtigeren Kongeneren einen signifikanten Beitrag liefert im Verhältnis zur Partikeldeposition.

- Die Pflanzenmorphologie (z.B. Behaarung der Blätter, Blattoberfläche zu Pflanzenmasse, Zusammensetzung und Dicke der Kutikula) bestimmt maßgeblich die Aufnahme. Desweiteren ist die Wachstumsgeschwindigkeit und der Erntezeitpunkt entscheidend für die Expositionsdauer.
- Die anhaftende Verschmutzung in Abhängigkeit von der Pflanzenart (Gras deutlich höhere Gehalte als Mais), die Bodenart und die Erntetechnik.

Pflanzenmetabolismus findet praktisch nicht statt. Valide Untersuchungen der oben genannten Punkte fehlen, insbesondere zur pflanzenspezifischen Aufnahme über luftgetragene und vom Boden aufgewirbelte Partikel, die Aufnahme der Stoffe in und durch die Wachsschicht sowie die Aufnahme über die Gasphase in Abhängigkeit von den Schadstoffeigenschaften.

#### 4.5.3. Boden – Tier

Hauptkontaminationspfade von PCDD/F und PCB für Nutztiere, z. B. Milchkühe, sind die Aufnahme von belastetem Boden oder Futter (Rychen et al. 2008; Sheppard 1995).

Zum Beispiel kann eine Milchkuh beim Grasens pro Tag ca. 1% bis 10% Boden (anteilig am Futter) aufnehmen. Auch Elsässer et al. (2007) recherchierten eine tägliche Aufnahme von 2% bis 6% Bodenanteil an der Futteraufnahme (Sommerration) durch Rinder in der Grünlandwirtschaft. Nach Fries et al. (1982), zitiert in Akkan et al. (2004), beträgt die tägliche Bodenaufnahme mit dem Futter bei Kühen zwischen 0,14 und 2,4%. Die Bodenaufnahme über Stallfutter (Grassilage) wird höher eingeschätzt als die Aufnahme beim Weidegang (Akkan et al. 2004). Laut Sheppard (1995) ist das Gegenteil der Fall: das Grasens auf der Weide führt zu mehr Bodenaufnahme als die Fütterung mit Schnitffutter. Demgegenüber wird die Bodenaufnahme zusammen mit Heu, Mais und Krafffutter aufgrund des prinzipiell geringeren Verschmutzungsgrades niedriger eingeschätzt (Akkan et al. 2004). In jedem Fall sollten diese Beziehungen besser untersucht und verstanden werden.

Die meisten Autoren, wie zum Beispiel Sheppard (1995), sind sich zumindest einig, dass die Bodenaufnahme je nach Tier und Haltungsform unterschiedlich ist; beispielsweise führt eine höhere Viehdichte zu einer höheren Bodenaufnahme.

Für Schafe ermittelten Green und Dodd (1988) eine tägliche Aufnahme von ca. 7% bis 9% Anteil Boden am Pflanzenaufwuchs.

Stephens et al. (1995) gingen in einer Studie zum Biotransfer und zur Bioakkumulation von Dioxinen und Furanen in Hühnern davon aus, dass die Bodenaufnahme etwa 10% der gesamten aufgenommenen Nahrung ausmachten. Der Vergleich der gewonnenen Labordaten mit Ergebnissen einer anderen Freilandstudie bezüglich der Biokonzentrationsfaktoren ließ allerdings vermuten, dass die für die Laborversuche gewählten 10% Bodenanteil an der Nahrung zu gering gewählt wurden. Weiterhin vermuten die Autoren, dass die Aufnahme von Bodenorganismen zu erhöhten BCFs in Hühnern aus Freilandhaltung führen könnte.

Sheppard (1995) trug Daten zu Bodenmengen, die auf Pflanzen anhaften, aus der Literatur zusammen (siehe Tabelle 11) und recherchierte zudem Daten zu Bodenmengen, die von verschiedenen Nutz- und Wildtieren (anteilig) über das Futter aufgenommen werden (siehe Tabelle 12). Die von ihm zitierte Literatur ist seiner Veröffentlichung zu entnehmen.

Er ermittelte für die Bodenaufnahme von Nutztieren einen geometrischen Mittelwert (GM) von 50 g/kg Futter (= 5%). Die Bodenaufnahme von Wildtieren deckt einen größeren Wertebereich ab, für Rehwild schätzt er eine absolute tägliche Bodenaufnahme von ca. 20 g.

Tabelle 11: Daten-Zusammenfassung von anhaftenden Bodenmengen auf Pflanzen [g/kg Pflanze TM], zusammengestellt aus der Literatur von Sheppard (1995).\*

Pflanze, Kommentare	Bodenmenge
Geerntete mehrjährige Futterpflanzen	3-450
<40 cm einjährige Pflanzen, ungewaschen	8-260
<40 cm einjährige Pflanzen, gewaschen	20-30
>40 cm einjährige Pflanzen (ganze Pflanze)	1-4
Geerntetes Getreide	0,03-0,12
Früchte (z. B. Tomaten, Kürbis, Gurke)	0,2-2
Gewaschene Hackfrüchte (ganze Wurzel)	0,1-8
Gewaschene Schale von Hackfrüchten	6-110
Bäume und Büsche	0,07-10

\*Diese Zahlen geben die gesamte Bodenmenge auf Pflanzen wieder. Vieles davon kann von weiter entfernten Quellen stammen und nicht vom direkt darunter liegenden Boden. Üblicherweise wird davon ausgegangen, dass der über Pflanzen aufgenommene Boden ausschließlich der kontaminierten Fläche entstammt.

Tabelle 12: Bodenaufnahme, anteilig am Futter (TM), durch verschiedene Nutz- und Wildtiere; zusammengefasst von Sheppard (1995).

Tierart und Haltungsform	Spanne der mittleren Bodengehalte [g kg <sup>-1</sup> ]
Rind, auf Weideland grasend	56-230
Rind, gefüttert mit geschnittenem Grünfutter	3,2-27
Schweine, Hackfrüchte weidend	150-260
Schweine, weidend oder in Parzellen	25-85
Schaf, grasend, > 6 ha-1	35-190
Schaf, grasend, < 6 ha-1	4-39
Schildkröten	52
Kleine bodenwühlende Nager	<20-79
Kleine Allesfresser	54-94
Große Pflanzenfresser	<20-68
Enten und Gänse	<20-82
Bodenwühlende Vögel	73-600

Es liegen starke Schwankungen des Bodenanteils im Futter je nach Produktions- und Erntebedingungen, auch je nach Jahreszeit, vor. Einflussfaktoren auf die Verschmutzungsintensität sind (Elsässer et al. 2007):

- Witterung bzw. Bodenfeuchte: Bei höherer Feuchtigkeit ist die Verschmutzung größer, da der Boden dann geringer mechanisch belastbar ist und z. B. der Tritt der Tiere somit mehr Boden aushebt. Feuchter Boden haftet außerdem quantitativ und qualitativ besser an.
- Viehbesatzdichte: Bei hohen Besatzdichten nimmt die Trittbelastung und somit der Verschmutzungsanteil zu.
- Ernteverfahren bzw. Schnitttiefe: Die Verschmutzung nimmt zu, je tiefer der Schnitt ist; Heu ist häufig geringer belastet als Silage, da bei der Trocknung des Heus der Anhang von Bodenpartikeln reduziert wird. Der Zeitpunkt des Schnittes im Tages- als auch Jahresverlauf kann ebenfalls Einfluss auf die Verschmutzungsintensität nehmen.
- Tierart: Das Fraßverhalten unterschiedlicher Spezies beeinflusst beispielsweise wie tief der Aufwuchs über dem Boden abgefressen wird und somit auch die Menge aufgenommener Bodenpartikel (Schulz 2005 (Dissertation), zitiert in Gude et al. 2008). Hinzu kommt, dass bei hoher Bewegungsaktivität der Tiere die mechanische Belastung der Grasnarbe und somit auch der Verschmutzungsanteil steigen. Es wird berichtet, dass Schafe auf ihrer Weide einen höheren Anhang von Bodenpartikel an Pflanzen erzeugen als Rinder (Elsässer et al. 2007).
- Wuchsleistung, Bodenbedeckung und Narbendichte: Maßnahmen, die zu einer dichteren Grünlandnarbe führen, dienen der Verringerung des Verschmutzungsanteils. Zu diesen Maßnahmen gehören zum Beispiel eine angepasste Düngung und das Anpassen des Viehbesatzes an Anwuchsleistung sowie Witterungsverhältnisse.

Hinsichtlich der Bodenlagerung auf Pflanzen scheint es große Unterschiede zwischen verschiedenen Pflanzenarten zu geben (Elsässer et al. 2007). Zum Beispiel fanden Pinder und McLeod (1989), zitiert in Elsässer et al. (2007), bei Kohl 1,1 mg Boden/g TM und bei Kopfsalat 260 mg Boden/g TM. Diesen beträchtlichen Unterschied führten die Autoren auf die Morphologie der Pflanzen zurück. Auf Schafweiden in Neuseeland entdeckten Healy et al. (1974), zitiert in Elsässer et al. (2007), deutlich höhere Bodenlagerungen bei Weißklee als bei Weidelgräsern. Auch die Bodenarten scheinen bei der Anhaftung an die Pflanzen eine gewisse Rolle zu spielen: So fand Rafferty (1994), zitiert in Elsässer et al. (2007), in Irland auf Futterrüben Bodenanteile von 30% (mineralische Böden) bis 60% (organische Böden). Des Weiteren wiesen Pinder und McLeod (1988), zitiert in Elsässer et al. (2007), nach, dass bodennah wachsende Ernteprodukte viel stärker von dem Verschmutzungspfad betroffen sind als bodenfern wachsende Ernteprodukte. Außerdem scheint es Unterschiede im Verschmutzungsgrad zwischen verschiedenen Pflanzenteilen zu geben (Elsässer et al. 2007). Auch Gude et al. (2008) bemerkten, dass die Verunreinigungen des Aufwuchses im Zuge der Ernte oder Futterraufnahme eine der bedeutendsten Ursachen für eine Belastung des Futters mit Dioxinen und PCB ist.

Elsässer et al. (2007) stellen in ihrem Bericht Maßnahmen zur Verminderung der Verschmutzung von Futter detailliert dar.

Nutztiere, die bei der Nahrungsaufnahme intensiven Kontakt mit dem Boden haben, z. B. Hühner, können selbst bei geringen Bodenkonzentrationen erhöhte Mengen an PCDD/F in verschiedenen Gewebeproben aufweisen (Chang et al. 1989, Stephens et al. 1995). Die Autoren erkannten im Zuge der Bioakkumulation der Schadstoffe eine deutliche Veränderung der Kongenerenprofile zwischen den Boden- und Gewebeproben. Ferrario und Byrne (2000) untersuchten PCDD/F-Konzentrationen in verschiedenen Geweben von Hühnern und stellten dabei fest, dass - im Gegensatz zu den auf das Gesamtgewicht bezogenen Konzentrationen - die auf den Fettgehalt normierten Gehalte sich statistisch nicht voneinander unterschieden. Somit scheint der Fettgehalt neben der spezifischen Organotropie ein Kriterium für eine Anreicherung dieser Stoffe zu sein. Stephens et al. (1995) erkannten, dass, auf Basis der Fettgehalte, die höchsten PCDD/F-Konzentrationen in der Leber der untersuchten Hühner vorlagen. Traag et al. (2006) fanden jedoch geringere PCDD/F-Werte in der Leber von Hühnern, verglichen mit den Konzentrationen in den Eiern und im Fettgewebe der Tiere (siehe Abbildung 19). Dies unterstreicht die dringende Notwendigkeit weiterer Forschung auf diesem Gebiet.

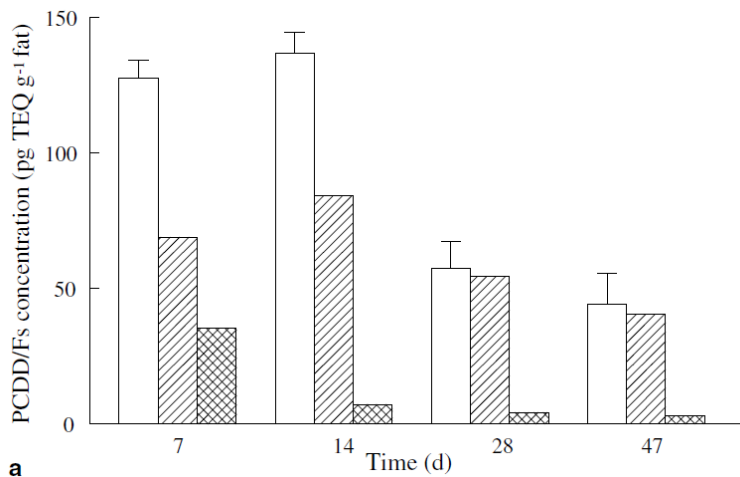


Abbildung 19: PCDD/F-Konzentrationen im Ei-Fett (leere Säulen), Bauchfett (linierte Säulen) und in der Leber (karierte Säulen) von Legehennen, die eine Woche lang gegenüber PCDD/F exponiert waren und danach für einen Zeitraum von 6 Wochen unkontaminiertes Futter bekamen (verändert nach Traag et al. 2006).

Mittels intramuskulär verabreichter PCB an Schafen konnte ein Transfer von PCB in verschiedene Organe festgestellt werden (Jan et al. 1999). Zwischen den untersuchten Körperproben (Blut, Fettgewebe, Leber und Gehirn) wurden deutliche auf den Fettgehalt normierte Konzentrationsunterschiede ermittelt. Die Autoren gingen hierbei von Fettgehalten von 0,35% für Blut, 62,0% für Fettgewebe, 4,5% für Leber und 8,3% für Gehirn aus. Insbesondere das dl-PCB-169 reicherte sich stark in der Leber an und unterschied sich in seinem Verhalten vom ebenfalls fünffach chlorierten PCB-155. Auch die von den



Versuchstieren gesäugten Lämmer wiesen annähernd hohe Konzentrationen in den verschiedenen untersuchten Geweben auf.

Für eine Risikoanalyse ist die Kenntnis des bioverfügbaren Anteils von bodengebundenen Schadstoffen wichtig. In einer Studie von Wittsiepe et al. (2007a) mit Göttinger Minischweinen wurde festgestellt, dass die Bodenmatrix die Bioverfügbarkeit um ca. 70% reduzierte. Im Vergleich zu PCDD/F, welches den Versuchstieren über eine Lösung oder ein Öl verabreicht wurde, ist die Absorption von über Boden eingenommenem PCDD/F geringer. In ihrer Studie mit Organochlorpestiziden stellten Sadler et al. (2005) fest, dass die Aufnahme von Dieldrin in Rinder aus sandigen Böden effizienter war als aus tonhaltigen Böden. Dies, wie auch die Untersuchung von Slob et al. (1995), bestätigt die Hypothese einer unterschiedlichen Bioverfügbarkeit aus verschiedenen Böden.

Auch HHS (2000) stellten fest, dass die analytisch gemessenen Schadstoff-Gehalte in der Umwelt häufig nicht notwendigerweise mit den tatsächlich bioverfügbaren Gehalten übereinstimmen.

Fazit:

Schlüssel-Aufnahmepfad für die Kontamination von Nutztieren und damit des Eingangs der Substanzen in die für den Menschen relevante Nahrungskette ist die Aufnahme von belastetem Bodenmaterial durch die Nutztiere beim Fressen. Zum Anteil des aufgenommenen Bodens gibt es widersprüchliche Angaben. Aufgrund der Bedeutung des Aufnahmepfads sind belastbare Untersuchungen dringend notwendig. Dabei müssen neben der Tierart und den verschiedenen Haltungsformen weitere Parameter, wie Bodenfeuchte, Ernteverfahren und Pflanzenart sowie die Physiologie der verschiedenen Nutztiere berücksichtigt werden.

Die Bioverfügbarkeit von PCB und PCDD/F in verschiedenen Bodenmatrices ist ein weiterer wichtiger Faktor, der bisher nur unzureichend erforscht ist.

#### 4.5.4. Carry-over und Biokonzentration – Tier

Die Carry-over-Rate gibt quantitativ an, welcher Teil der mit dem Futter aufgenommenen Schadstoffe pro Zeiteinheit in die Milch überführt wird (Akkan et al. 2004).

Thomas et al. (1999) definiert die Begriffe Carry-over-Rate, Biokonzentrationsfaktor und Biotransferfaktor folgendermaßen:

- Carry-over-Rate:  
Schadstoff-Fluss in die Milch [ $\text{ng} \cdot \text{day}^{-1}$ ] / Schadstoff-Fluss in das Futter [ $\text{ng} \cdot \text{day}^{-1}$ ]
- Biokonzentrationsfaktor:  
Schadstoff-Konzentration in Lebensmitteln [ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$  Fett] / Schadstoff-Konzentration in Futtermitteln [ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$  Fett]
- Biotransferfaktor:

Schadstoff-Konzentration in Lebensmitteln [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  Fett] / Schadstoff-Fluss (Input) [ $\text{ng}\cdot\text{day}^{-1}$ ]

Die drei oben genannten Prozesse sind unter anderem von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Schadstoff-Kongenere abhängig. Wie aus der Gegenüberstellung von Literaturdaten in Abbildung 20, Abbildung 21 und Abbildung 22 ersichtlich, liegt eine gute Korrelation zwischen Biokonzentrationsfaktoren und den  $\log K_{OW}$ -Werten der PCDD/F- und PCB-Kongenere vor.

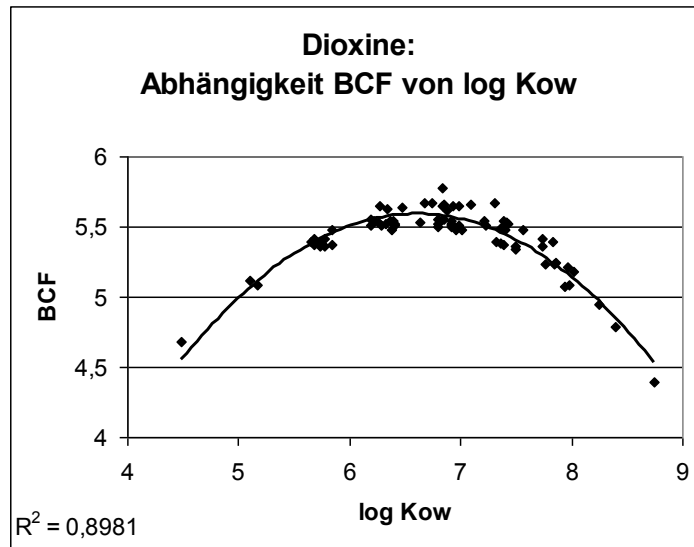


Abbildung 20: Dargestellt sind anhand von Guppys gemessene Biokonzentrationsfaktoren (BCF) aller 75 PCDD-Kongenere (y-Achse), in Abhängigkeit der entsprechenden  $\log K_{OW}$ -Werte (x-Achse). Die BCF- und  $\log K_{OW}$ -Werte sind Govers und Krop (1998) entnommen (siehe Tabelle A4).

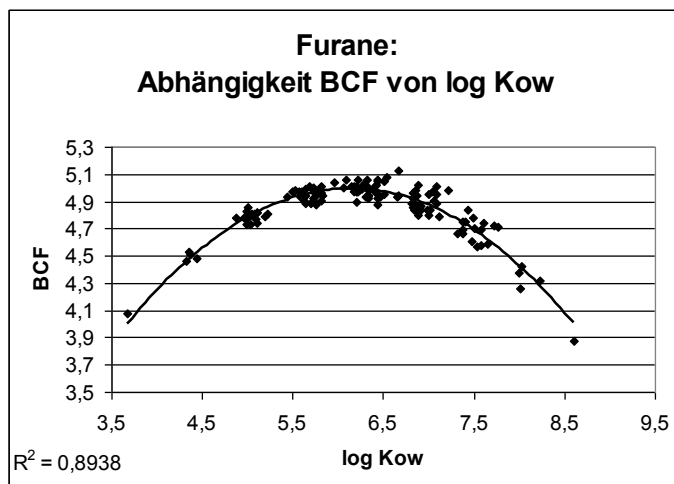


Abbildung 21: Dargestellt sind anhand von Guppys gemessene Biokonzentrationsfaktoren (BCF) aller 135 PCDF-Kongenere (y-Achse), in Abhängigkeit der entsprechenden  $\log K_{OW}$ -Werte (x-Achse). Die BCF- und  $\log K_{OW}$ -Werte sind Govers und Krop (1998) entnommen (siehe Tabelle A4).

Für die PCDD/F zeigt sich, dass ab einem  $\log K_{OW}$  von ca. 6,5 der BCF nicht mehr ansteigt. Mit weiter zunehmendem  $\log K_{OW}$  wird der Transfer über die Biomembranen offensichtlich erschwert (abnehmende BCF). Es ist zu vermuten, dass in der Doppellipidschicht der Membranen diese hoch lipophilen Substanzen verbleiben und ein Übertritt in die Zellen verhindert wird.

Ein ähnlicher Zusammenhang lässt sich bei den PCB erkennen: Mit zunehmendem  $\log K_{OW}$  steigt der BCF, wobei ab ca.  $\log K_{OW}$  7 ein Plateau erreicht wird. Hiermit wird ein erster Erklärungsansatz für den höheren Transfer der dl-PCB in die Nahrungskette gegeben: Diese mono-ortho und non-ortho PCB weisen einen relativ höheren  $\log K_{OW}$  auf als ihre Isomere (d. h. gleicher Chlorierungsgrad und somit in derselben Homologengruppe) und zeigen damit einen vergleichsweise höheren BCF auf. Dieser Aspekt zeigt insbesondere den Bedarf an weiterer Forschung zur Sorption und Bindung von dl-PCB an Böden und Pflanzen.

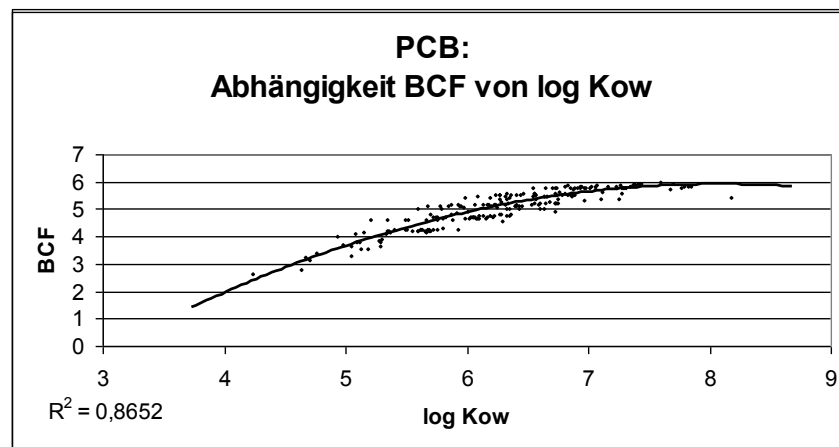


Abbildung 22: Dargestellt sind experimentell bestimmte und mit Quantitative Super-Structure-Activity Relationship (QSSAR) modellierte Biokonzentrationsfaktoren (BCF; bezogen auf verschiedene Fischarten) aller 209 PCB-Kongenere (y-Achse), in Abhängigkeit der entsprechenden  $\log K_{OW}$ -Werte (x-Achse). Die BCF-Werte sind Ivanciuc et al. (2006) und die  $\log K_{OW}$ -Werte sind Wang et al. (2003) entnommen (siehe Tabelle A18 und Tabelle A19).

Die Expositionspfade über die Inhalation belasteter Luft sowie Absorption über Hautkontakt gelten als vernachlässigbar (Rychen et al. 2008). Die PCDD/F-Konzentrationen in der Milch scheinen mit zunehmender Nähe der Weideflächen zu industriellen Standorten zu steigen. Die Carry-over-Raten in die Milch hängen von vielen verschiedenen Faktoren ab, zum Beispiel - wie bereits erwähnt - von den Stoffeigenschaften (z. B. Chlorierungsgrad bzw. Lipophilie/ $\log K_{OW}$ ) und ihrer Metabolisierbarkeit, den Umweltbedingungen, der Bewirtschaftungs-/Nutzungsform (Weidezeiten, Beifütterung, Futteraufnahme (-verhalten), etc.), dem Zuchtsystem, dem Stadium der Milchproduktion, dem Milchfettanteil, dem physiologischen Zustand (z. B. Mobilisierung oder Speicherung von Körperfettreserven, Schadstoff-Metabolisierung) sowie Gesundheitszustand der Tiere, der Tierart und weiteren

Faktoren. Die Diversität und Heterogenität der Faktoren erschwert den Vergleich von Carry-over-Raten zwischen unterschiedlichen Studien.

Sowohl in Bezug auf die Flächennutzung als auch auf die Fütterung und Leistung von Milchkühen, scheint das Risiko für Grenzwertüberschreitungen in Lebensmitteln bei intensiven Produktionsbedingungen geringer zu sein als bei extensiven (Gude et al. 2008).

Die Untersuchungen im Zuge der Dissertation von Gude (2008) belegen, dass veränderte Produktionsbedingungen eine Reduktion von Dioxinbelastungen in Lebensmitteln bewirken können. Eine Umsetzung in die Praxis ist unter den gegebenen Produktionsbedingungen jedoch fraglich.

Insgesamt konnten in den von Rychen et al. (2008) vorgestellten Studien (Fries et al. 1999; Costera et al. 2006) höhere Carry-over-Raten von PCB (5%-90%) in die Milch als von PCDD/F (1%-40%) festgestellt werden.

Die Ergebnisse der Studien von Fries et al. (1999) bzw. Costera et al. (2006) weisen ähnliche Carry-over-Raten von PCDD/F vom Futter in Kuhmilch bzw. Ziegenmilch auf. Da diese Transferraten an verschiedenen Orten und mit unterschiedlichen Futtersystemen experimentell bestimmt wurden, deutet es darauf hin, dass die Substanzen ein ähnliches Verhalten in Kühen als auch in Ziegen aufweisen. Somit könnte die Milch gebende Ziege ein adäquates Modellsystem für Experimente bezüglich des Transfers von PCDD/F vom Futter in die Milch sein.

In der Studie von Costera et al. (2006) wurde der Transfer von 17 PCDD/F und 18 PCB (12 WHO-dl-PCB und 6 Indikator-PCB) vom Futter in die Ziegen-Milch untersucht (siehe Abbildung 23 und Abbildung 24). Die Milch gebenden Ziegen wurden 10 Wochen lang mit kontaminiertem Heu gefüttert, das in der Nähe einer Sondermüllverbrennungsanlage geerntet wurde. Alle untersuchten PCDD/F und PCB wurden vom Heu in die Milch transferiert; dabei wurde bereits nach nur einer Woche der WHO-I-TEQ-Grenzwert von 3 ng/kg überschritten.

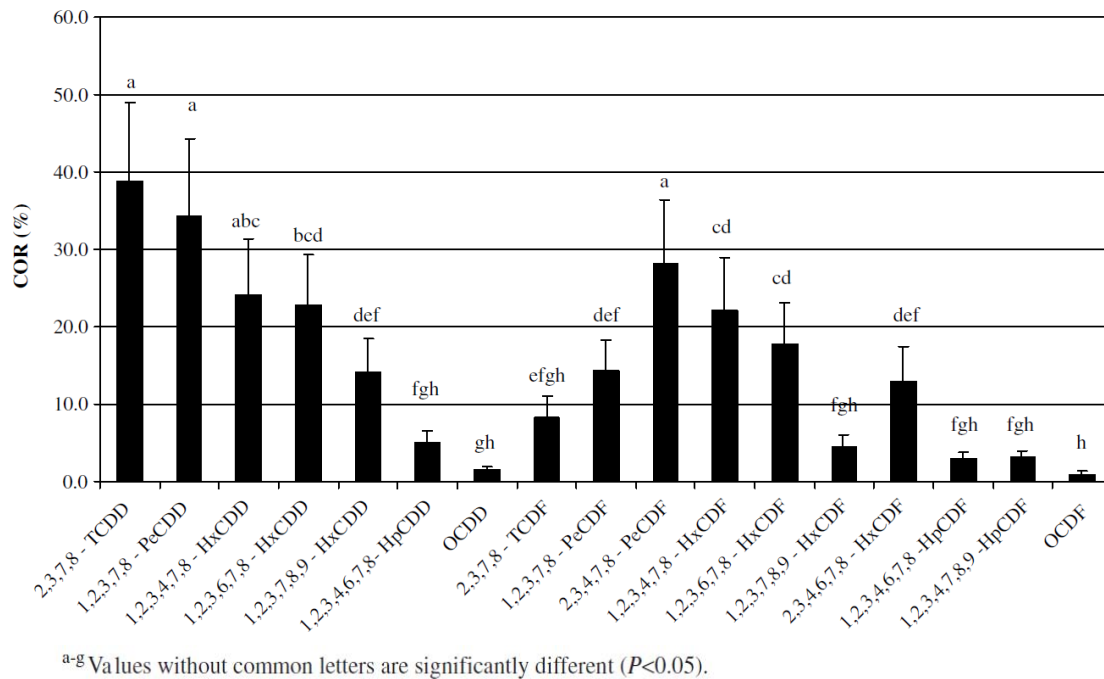


Abbildung 23: Carry-over-Raten (COR) [%] von 17 PCDD/F vom Heu in die Ziegenmilch (Costera et al. 2006).

Es wird davon ausgegangen, dass der Transfer in die Milch im Allgemeinen mit zunehmender Chlorierung und zunehmendem  $\log K_{OW}$  sinkt (bei Dioxinen ab PeCDD, bei Furanen ab HxCDF). Auch in weiteren in Costera et al. (2006) beschriebenen Studien wurde festgestellt, dass die Absorption persistenter Substanzen mit ihrem  $\log K_{OW}$  zusammenhängt. Bei  $\log K_{OW}$ -Werten größer als 6,5 konnte im Allgemeinen eine abnehmende Absorption beobachtet werden. Die Kongenerspezifität des Transfers (Pflanze–Kuhmilch) von PCDD/F und PCB wird von Fürst et al. (1993), Akkan et al. (2004) und Gude et al. (2008) bestätigt; sie ermittelten eine 40-fach höhere Carry-over-Rate für 2,3,7,8-TCDD gegenüber OCDD (Fürst et al. 1993). Stephens et al. (1995) bestätigten die Kongenerenspezifische Biokonzentration bei ihren Untersuchungen mit Hühnern.

Nach Zuordnung der dargestellten PCDD/F- bzw. PCB-Kongeneren zum jeweiligen  $\log K_{OW}$  ist ein Trend einer Beziehung der COR zu den entsprechenden  $\log K_{OW}$ -Werten erkennbar (siehe Abbildung 23 und Abbildung 24). Der  $\log K_{OW}$  kann jedoch nicht allein den Transfer der Stoffe vorhersagen.

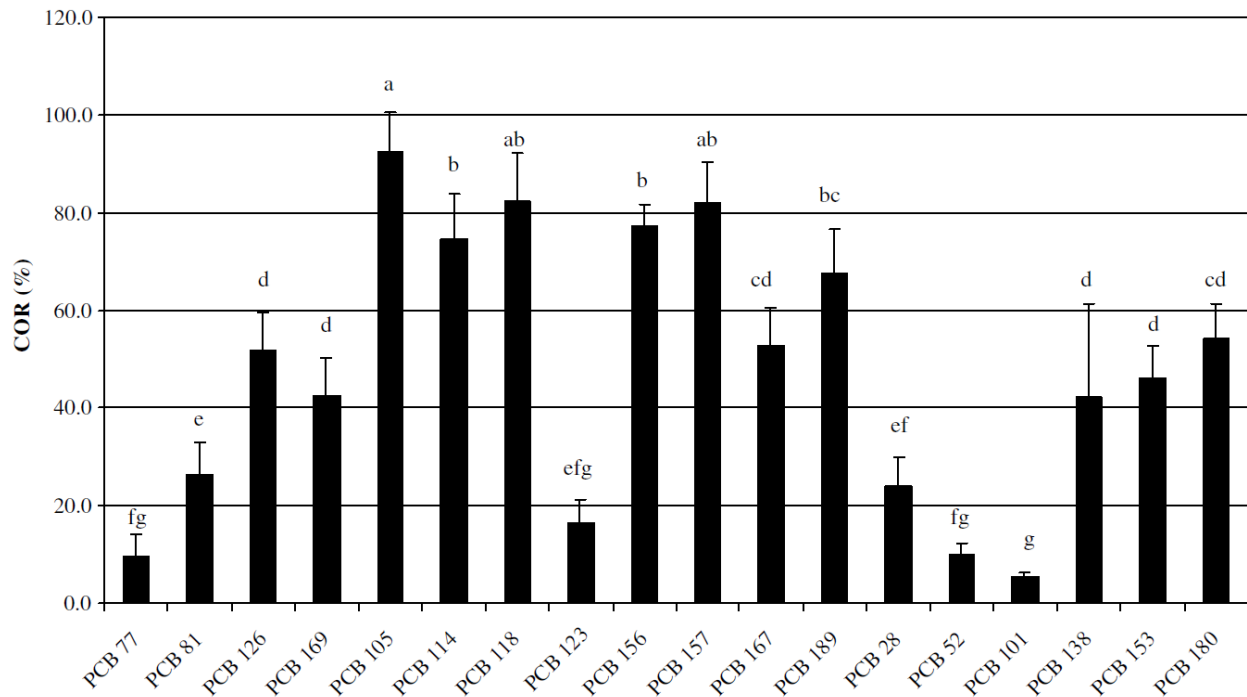


Abbildung 24: Carry-over-Raten (COR) [%] von 18 PCB (12 dl-PCB und 6 Indikator-PCB) vom Heu in die Ziegenmilch (Costera et al. 2006).

Die Transferintensität in die Milch hängt auch von der individuellen Metabolisierbarkeit der einzelnen Kongenere ab. Die niedrigen Carry-over-Raten der hoch-chlorierten HPCDD/F und OCDD/F in dieser Studie lassen vermuten, dass diese Substanzen weniger aufgenommen werden als andere Kongenere. Der Zusammenhang zwischen Carry-over und  $\log K_{OW}$  kann insbesondere bei schwer metabolisierbaren Kongeneren nachvollzogen werden. Die Verknüpfung von einem schnellen Metabolismus mit niedrigen Carry-over-Raten vermuten auch Körner et al. (2007). Bei ähnlichen  $\log K_{OW}$ -Werten gehen Wan et al. (2005) auch davon aus, dass Abweichungen im Transfer innerhalb der Nahrungskette (Biomagnifikation) auf unterschiedliche metabolische Transformationsraten zurückzuführen sind.

Unter den PCB-Kongenere haben einige hohe Transferraten in die Milch (z. B. PCB-138, -153, -180 und dl-PCB-105, -114, -118, -156, -157, -167, -189) und andere eher niedrigere (z. B. PCB-52, -101 und dl-PCB-77, -81, -123) (Costera et al. 2006). Beispielsweise wird der auffallend niedrige Transfer von PCB-123 (siehe Abbildung 24 und Abbildung 26) von Ounnas et al. (2010) bestätigt. Die Boden-Ziegenmilch Carry-over-Raten der untersuchten PCB dieser Studie betragen 6% bis 62%. Ounnas et al. (2010) verglichen ihre generierten Carry-over-Raten mit denen von Costera et al. (2006), die unter vergleichbaren Bedingungen ermittelt wurden, und kamen dabei zu der Erkenntnis, dass die Carry-over-Raten für alle untersuchten Kongenere beider Studien im ähnlichen Bereich liegen.

Bei Vergleichen mit anderen Studien fanden (Costera et al. 2006) dieselben dominanten Kongenere in Kuhmilch. Die Kongenere in der Milch weisen typischerweise an beiden para-Positionen (4, 4') Chlorsubstituierungen auf. McLachlan (1993b), zitiert in Costera et al. (2006) gehen davon aus, dass die 4, 4'-Positionen der Schlüssel zur PCB-Persistenz in

Kühen ist. Die PCB-Kongenere PCB-118, -138, -153 und -180, sollen schwer metabolisierbar sein und weisen entsprechend hohe Transferraten auf (Costera et al. 2006). Dies wird bestätigt von Harrad et al. (1994), die beschreiben, dass der Mensch die Senke für 2% der Gesamtbelastung von PCB-180 darstellt. Dagegen sollen PCB-28, -52 und -101 leichter metabolisierbar sein, wie sich in den niedrigen Transferraten, die von Costera et al. (2006) ermittelt wurden, widerspiegelt. In den meisten Publikationen wurde festgestellt, dass PCB-118 eines der Kongenere mit der höchsten Transferrate darstellt und somit eine gute Referenz für den Transfer vom Futter in die Milch ist. Zudem kommt PCB-118, verglichen mit den übrigen dl-PCB, in hohen absoluten Konzentrationen in der Umwelt vor (z. B. Kerst et al. 2003; Abad et al. 2006).

In der Studie von Costera et al. (2006) und in anderen Studien wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die Carry-over-Raten in die Milch nicht von der Dosis, also den Konzentrationen im Futter, abhängen und außerdem – werden Carry-over-Raten von Kühen mit denen von Ziegen verglichen – nicht von der Wiederkäuer-Spezies abhängig zu sein scheinen. Diese Aussagen sollten noch besser untersucht und überprüft werden.

Die unterschiedliche Metabolisierung der einzelnen PCDD/F-Kongenere ist auch für Abad et al. (2003) ein Erklärungsansatz für die Unterschiede der entsprechenden Schadstoffmuster zwischen verschiedenen Muschelarten und ihrem Habitat, dem Sediment.

Bordajandi et al. (2006) beobachteten in ihren Proben verschiedener Fische und Meeresfrüchte ein für marine Proben typisches Verteilungsmuster der PCB- (drei non-ortho-, neun mono-ortho-PCB-Kongenere, Indikator-PCB) und PCDD/F-Anreicherung. In den meisten untersuchten Spezies hatten die PCB den größten Anteil am Gesamt-WHO-TEQ. Für die Meeresfrüchte, insbesondere Garnelen und Schalentiere, wurde das Gegenteil festgestellt.

Thomas et al. (1999) empfehlen, Modellierungsansätze, die Milch- und Fleischkonzentrationen vorhersagen sollen und dabei einen Gleichgewichtszustand annehmen, vorsichtig zu interpretieren, da in ihrer Studie zu keinem Zeitpunkt „echte“ Gleichgewichtszustände erreicht wurden. Die Autoren fanden in ihren Ergebnissen keine Unterschiede in den PCB-Konzentrationen (Analytik auf 53 Kongenere) der Milch zwischen morgendlichen und nachmittäglichen Messungen.

Im Rahmen einer Studie des Bayerischen Landesamtes für Umwelt wurden in einem landwirtschaftlichen Betrieb zeitgleich Proben von frischem Futtergras und Kuhmilchproben genommen, mit dem Ziel, Carry-over-Raten für den Transfer Gras – Kuhmilch für PCDD/F, dl-PCB und Indikator-PCB zu bestimmen (Körner et al. 2007). Die höchsten Carry-over-Raten wurden für die dl-PCB 169, 114 und 126 ermittelt: 0,50 – 0,40 (siehe Tabelle 13). Die Carry-over-Raten von dl-PCB und PCDD/F liegen für den WHO-TEQ im Mittel ungefähr im gleichen Bereich: 0,36 bzw. 0,50 (siehe Tabelle 14). Die hohe Verfügbarkeit von PCB-126 und auch PCB-169 wird von Slob et al. (1995) bestätigt; so ermittelten sie in ihrer Untersuchung Verfügbarkeiten dieser dl-PCB von 35,3% bzw. 31,4%.

Körner et al. (2007) konnten aufgrund ihrer Ergebnisse keinen Zusammenhang zwischen den Carry-over-Raten und strukturellen oder physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen PCB-Kongenerere erkennen. Dieser Aspekt sollte in jedem Fall in Zukunft noch stärker erforscht werden.

Akkan et al. (2004) beobachteten hohe Carry-over-Raten Pflanze–Kuhmilch für einzelne dl-PCB-Kongenerere: PCB-77, -126, und -169 haben einen Transferfaktor von etwa 5,6 und PCB-105 und -118 von 11,0-13,7 ng WHO-TEQ/kg Milchfett pro 1 ng WHO-TEQ/kg TM Pflanze. In jedem Fall sollte der Transfer von dl-PCB in Zukunft besser erforscht werden.

Laut Akkan et al. (2004) nimmt der Transfer Pflanze–Kuhmilch für PCDD/F mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab. Für PCB soll die umgekehrte Tendenz gelten (zunehmender Transfer mit zunehmendem Chlorierungsgrad).



Tabelle 13: Carry-over-Raten für den Transfer Gras – Kuhmilch für einzelne PCDD/F- und dl-PCB-Kongenere (Körner et al. 2007). Dargestellt sind die Werte für die beiden Probenahmetage und deren Mittelwert.

	17.07.03	21.07.03	Mittelwert
<b>PCDD/PCDF</b>			
<b>2378-TCDD</b>	>0.37	>0.53	>0.45
<b>12378-PeCDD</b>	0.61	0.82	0.72
<b>123478-HxCDD</b>	0.35	0.42	0.39
<b>123678-HxCDD</b>	0.83	0.80	0.81
<b>123789-HxCDD</b>	0.55	0.28	0.41
<b>1234678-HpCDD</b>	0.085	0.081	0.083
<b>OCDD</b>	0.032	0.023	0.028
<b>2378-TCDF</b>	0.041	0.067	0.054
<b>12378-PeCDF</b>	0.099	0.139	0.12
<b>23478-PeCDF</b>	0.44	0.67	0.55
<b>123478-HxCDF</b>	0.29	0.21	0.25
<b>123678-HxCDF</b>	0.43	0.41	0.42
<b>123789-HxCDF</b>	n.b.	n.b.	n.b.
<b>234678-HxCDF</b>	0.30	0.44	0.37
<b>1234678-HpCDF</b>	0.067	0.070	0.068
<b>1234789-HpCDF</b>	n.b.	n.b.	n.b.
<b>OCDF</b>	0.086	0.051	0.069
<b>Non-ortho-PCB</b>			
<b>PCB 77</b>	<0.017	<0.031	<0.024
<b>PCB 81</b>	0.074	0.099	0.087
<b>PCB 126</b>	0.49	0.31	0.40
<b>PCB 169</b>	0.65	0.35	0.50
<b>Mono-ortho PCB</b>			
<b>PCB 105</b>	0.34	0.22	0.28
<b>PCB 114</b>	0.50	0.39	0.44
<b>PCB 118</b>	0.41	0.26	0.33
<b>PCB 123</b>	0.045	0.13	0.089
<b>PCB 156</b>	0.20	0.17	0.19
<b>PCB 157</b>	0.22	0.26	0.24
<b>PCB 167</b>	0.23	0.20	0.21
<b>PCB 189</b>	0.12	0.14	0.13

n.b. = nicht bestimmbar da Gehalte in beiden Matrices unter der Bestimmungsgrenze

Tabelle 14: Carry-over-Raten für den Transfer Gras – Kuhmilch für die PCDD/F- und dl-PCB-WHO-TEQs (Körner et al. 2007). Dargestellt sind die Werte für die beiden Probenahmetage und deren Mittelwert.

	17.07.03	21.07.03	Mittelwert
<b>PCDD/PCDF</b>	0.42	0.58	0.50
<b>PCB</b>	0.43	0.29	0.36

Körner et al. (2007) verglichen ihre ermittelten Carry-over-Raten für PCDD/F vom Futter in die Kuhmilch mit denen aus anderen Studien (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Vergleich der Carry-over-Raten Futter – Kuhmilch für PCDD/F aus der Studie von Körner et al. (2007) mit verschiedenen anderen Studien (Körner et al. 2007).

	Olling et al. 1991	McLachlan 1992	Schuler et al. 1997	Malisch 2000	Diese Studie
<b>PCDD/PCDF</b>					
<b>2378-TCDD</b>	0.30	0.36	0.3	0.58	>0.45
<b>12378-PeCDD</b>	0.28	0.32	0.2	0.49	0.72
<b>123478-HxCDD</b>		0.16	0.08		0.39
<b>123678-HxCDD</b>	0.27	0.15			0.81
<b>123789-HxCDD</b>		0.15			0.41
<b>1234678-HpCDD</b>	0.016	0.03	0.02		0.083
<b>OCDD</b>		0.04	0.008		0.028
<b>2378-TCDF</b>	0.013	0.07	0.02	0.028	0.054
<b>12378-PeCDF</b>		0.05	0.04	0.038	0.12
<b>23478-PeCDF</b>	0.36	0.33	0.5	0.58	0.55
<b>123478-HxCDF</b>	0.18	0.15	0.07	0.33	0.25
<b>123678-HxCDF</b>		0.15		0.30	0.42
<b>123789-HxCDF</b>		0.14		0.19	0.37
<b>234678-HxCDF</b>	0.017	0.03	0.01	0.031	0.068
<b>1234678-HpCDF</b>		0.02	0.01	0.004	0.069
<b>1234789-HpCDF</b>	0.013	0.07	0.02	0.028	0.054
<b>OCDF</b>		0.05	0.04	0.038	0.12

Auch McLachlan (1997) hat Carry-over-Raten für den Transfer Futter–Kuhmilch aus der Literatur zusammengetragen (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Carry-over-Raten 2,3,7,8-substituierter PCDD/F vom Futter in die Kuhmilch (McLachlan 1997).

Congener	Abbr.	Ref 26	Ref 37	Ref 34	Ref 35	Ref 31	Ref 41
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DD	4D	0.40		0.30	0.35-0.60	0.36	0.15
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DD	5D			0.28	0.10-0.15	0.32	0.10
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	6D1				0.05-0.10	0.16	0.06
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	6D2	0.33	0.27		0.10-0.15	0.15	0.06
1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> DD	6D3				0.05-0.10	0.15	0.03
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> DD	7D	0.03	0.016			0.03	0.006
Cl <sub>8</sub> DD	8D	0.006				0.04	0.001
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DF	4F		0.013		<0.01	0.07	0.008
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DF	5F1				0.01-0.05	0.05	0.005
2,3,4,7,8-Cl <sub>5</sub> DF	5F2		0.36		0.25-0.35	0.33	0.12
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DF	6F1		0.18		0.05-0.10	0.15	0.04
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DF	6F2					0.15	0.04
2,3,4,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DF	6F4					0.14	0.04
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> DF	7F1		0.017		<0.01	0.03	0.004
1,2,3,4,7,8,9-Cl <sub>7</sub> DF	7F2					0.08	0.005
Cl <sub>8</sub> DF	8F					0.02	

Ref. 26: Stevens und Gerbec (1988)

Ref. 31: McLachlan (1992)

Ref. 34: Oiling et al. (1991)

Ref. 35: Heeschen et al. (1994)

Ref. 37: Firestone et al. (1979)

Ref. 41: W. Slob et al. (1995)

In einem weiteren Ergebnis-Bericht von Loccum 2009 konnten unterschiedliche Carry-over-Raten Futter – Tier einzelner Kongenere von PCDD/F sowie dl-PCB festgestellt werden.

Beim Vergleich der TEQ-Gehalte Gras – Kuhmilch scheint eine Aufkonzentrierung vom Gras in die Milch stattzufinden (Loccum 2009). Die Beiträge zum Gesamt-WHO-TEQ verteilen sich zu ca. 80% auf PCB und zu ca. 20% auf PCDD/F, sowohl für die Gras- als auch Milchproben.

Bei einem Vergleich der Carry-over-Raten von Loccum (2009) mit Costera et al. (2006) ist festzustellen, dass einige Kongenere ähnliche Werte für die Transferraten aufweisen und andere sich deutlich voneinander unterscheiden: Zum Beispiel liegen die non-dl-PCB in einem ähnlichen Bereich, während alle mono-dl-PCB, bis auf PCB-123, in ihren Transferraten stark voneinander abweichen. Zudem sollte in Betracht gezogen werden, dass in der Studie von Costera et al. (2006) Ziegen und in der anderen Studie (Loccum 2009)

Kühe untersucht wurden, auch wenn Rychen et al. 2008 annimmt, dass Kühe und Ziegen möglicherweise ähnliche Carry-over-Raten besitzen.

Es sollte weitere Forschung zu tierartsspezifischen Unterschieden in den Carry-over-Raten vom Futter in die Milch einzelner Kongenere betrieben werden.

Fazit:

Carry-over Raten scheinen von vielen verschiedenen Faktoren abzuhängen, eine einfache Beziehung ist nicht gegeben. So kann z.B. kein Zusammenhang zwischen den Carry-over-Raten und strukturellen oder physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen PCB-Kongenere festgestellt werden. Die Carry-over-Raten scheinen auch nicht von der Dosis, also den Konzentrationen im Futter, oder von der betrachteten Wiederkäuer-Spezies abhängig zu sein scheinen.

Dennoch zeigt der Vergleich verschiedener Studien, dass es scheinbar möglich ist, Carry-over Raten zu reproduzieren. So scheint z.B. PCB 118 eine sehr hohe Transferrate zu besitzen und die Metabolisierbarkeit der Substanzen im Tier scheint ebenfalls eine Rolle zu spielen.

#### **4.6. Aufnahme in den Menschen**

Menschen, die in der Nähe von kontaminierten Deponien leben, können PCB ausgesetzt sein, indem sie – entgegen der in Deutschland ortsüblichen Verzehrsempfehlungen - für den Eigenverzehr selbst gefangenen belasteten Angelfisch oder selbst geschossenes belastetes Wildfleisch essen, die belastete Luft einatmen oder kontaminiertes Brunnenwasser trinken (HHS 2000). Des Weiteren kann es zu einem Kontakt mit PCB kommen, wenn beim Schwimmen in kontaminiertem Wasser versehentlich Wasser geschluckt wird. Diese Pfade sind jedoch als Einzelfälle zu betrachten. Weitaus schwerwiegender sind der Konsum von belasteten Lebensmitteln oder das Einatmen von Luft, in der PCB enthalten sind. Zur Aufnahme gasförmiger PCB durch Einatmen sind keine Daten verfügbar. PCB können auch direkt über die Haut aufgenommen werden. So ist zum Beispiel der Austritt von PCB aus älteren Elektroinstallationen möglich. Es wird allgemein angenommen, dass Menschen, die mit oder in der Nähe von PCB gearbeitet haben oder arbeiten, insbesondere durch Einatmen von PCB-belasteten Dämpfen und Hautkontakt mit kontaminierten Materialien gefährdet waren bzw. sind (Eschenroeder et al. 1986). Das zeigt auch der aktuelle Fall aus Dortmund (siehe 0), wo sehr hohe PCB-Konzentrationen im Blut der betroffenen Arbeiter nachgewiesen wurden.

Der Hauptexpositionspfad für die Allgemeinbevölkerung ist aber – mit über 90% – die tägliche orale Aufnahme von PCDD/F und dl-PCB über kontaminierte Nahrung (HHS 2000; HHS 1998; Fernández et al. 2004; Schoeters & Hoogenboom 2006), vorwiegend durch den Konsum von Lebensmitteln tierischer Herkunft (Wittsiepe et al. 2007a).

Das BMU stellte fest, dass 70% der aus Lebensmitteln aufgenommenen PCDD/F und PCB auf die tierischen Lebensmittel Eier, Milch und Milchprodukte sowie Fleisch entfallen (Fischer et al. 2009).

Hohe Belastungen bei Tierfutter bestehen insbesondere in aus Fisch gewonnenen Futtermitteln, wie beispielsweise Fischöl (EFSA 2010).

Daneben kann die orale Aufnahme kontaminierter Bodenpartikel insbesondere für kleine Kinder ein wichtiger Expositionspfad sein (Wittsiepe et al. 2007a). Im Gegensatz dazu ist die Aufnahme über Inhalation oder über die Haut in der Regel vernachlässigbar.

Es existiert nur eine kleine Spanne zwischen den derzeitigen Expositionskonzentrationen der menschlichen Bevölkerung und den Werten, die einen biologischen Effekt hervorrufen (Schoeters & Hoogenboom 2006). Demzufolge sind weitere Maßnahmen zur Reduzierung der Substanzkonzentrationen in Lebensmitteln dringend notwendig.

#### 4.6.1. Atemwege und Haut

Es gibt nur wenige Daten über mögliche respiratorische Effekte einer PCB-Exposition des Menschen (HHS 2000). Das Einatmen kontaminierter Luft gilt als einer der berufsbedingten Haupt-Expositionswege für PCB. Ein indirekter Beweis dafür ergab sich daraus, dass einzelne Kongenere in Körpergewebe und -flüssigkeit von Menschen gefunden werden konnten, die am Arbeitsplatz PCB ausgesetzt waren, an welchen auch die Luftkonzentrationen gemessen wurden. In der Zusammenstellung von HHS (2000) werden einige Beispiele aus der Sekundärliteratur genannt.

Duarte-Davidson & Jones (1994) schätzen die mittlere PCB-Hintergrund-Belastung (auf Grundlage von 26 betrachteten Kongeneren) der Bevölkerung in Großbritannien auf 0,53  $\mu\text{g}/\text{Person}/\text{Tag}$ , wobei 97% der Exposition auf die Nahrungsaufnahme und der Rest zum größten Teil auf die Aufnahme über die Atemwege zurückzuführen sein sollen. Es wird allgemein angenommen, dass die Belastung durch PCB außerhalb des Arbeitsplatzes hauptsächlich über die Nahrungsaufnahme geschieht. In den Luftproben wurde am häufigsten PCB-28 gefunden, von den höher chlorierten Kongeneren, wie PCB-180, wurden in der Luft niedrigere Gehalte gemessen. Höhere Konzentrationen niedrig-chlorierter PCB-Kongenere in der Lunge lassen sich demnach mit der größeren Volatilität und somit erhöhten direkten pulmonalen Exposition gegenüber diesen Kongeneren in Verbindung bringen. Möglicherweise begünstigen auch PCB-bindende Proteine in der Lunge die bevorzugte, pulmonale Absorption dieser Kongenere.

Currado & Harrad (1998) untersuchten in Birmingham und den West Midlands von Großbritannien PCB-Konzentrationen in der Luft. Dabei wurden Proben in unterschiedlichen Innenräumen als auch Außenbereichen genommen, mit dem Ziel, den Aufnahmepfad über die Atemwege als mögliche signifikante Expositionsquelle des Menschen zu identifizieren. Es wurden höhere PCB-Gehalte in der Luft der Innenbereiche (im Mittel  $9,0 \text{ ng } \Sigma\text{PCB}/\text{m}^3$ , auf Grundlage von 37 Kongeneren), im Vergleich zu den Außenbereichen (im Mittel

0,31 ng  $\Sigma$ PCB/m<sup>3</sup>), gemessen.  $\Sigma$ PCB umfasst tri- bis heptachlorierte PCB-Kongenere, die in einer Probe ermittelt wurden. Die Daten dieser Studie deuten auf eine tägliche mittlere Hintergrund-Aufnahme von PCB über die Atemwege von 110 ng  $\Sigma$ PCB/Person (= 0,11  $\mu$ g/Person/Tag; Spannweite: 0,023 bis 0,59  $\mu$ g/Person/Tag) in Großbritannien hin.

Die Aufnahme von PCB über die Haut ist für Menschen, die beruflich mit PCB zu tun haben bzw. hatten, relevant (HHS 2000). Dieser Expositionspfad wurde beispielsweise als ein signifikanter Beitrag zur Akkumulation von PCB im Fettgewebe von Arbeitern im Kondensatoren produzierenden Gewerbe erkannt.

Die Aufnahme von PCB durch Hautkontakt mit kontaminiertem Boden oder Wasser betreffend, sind neben den Menschen, die beruflich mit PCB zu tun haben, potentiell am ehesten Menschen aus Gegenden nahe PCB-belasteten Deponien betroffen (HHS 2000).

Für PCDD/F kann bezüglich der Aufnahme über die Atemwege oder die Haut Ähnliches angenommen werden wie für PCB (HHS 1994; HHS 1998). Auch für PCDD/F gilt, dass die Exposition über diese Pfade gering ist und die tägliche Aufnahme von PCDD/F zu über 90% über den Konsum von Lebensmitteln stattfindet.

#### 4.6.2. Futtermittel und Lebensmittel

Auf der Fachtagung in Loccum 2009 wurde unter anderem diskutiert, dass eine Verunreinigung von Futter- und Lebensmitteln mit PCDD/F und (dl-)PCB existiert. Die Transferprozesse bis zu den Futter- und Lebensmitteln sind jedoch teilweise noch nicht aufgeklärt. Die Belastung der Grundfuttermittel mit dl-PCB scheint häufig den Auslösewert zu überschreiten. Auch in Pflanzen-Aufwuchs sind Dioxin/dl-PCB-Höchstmengeüberschreitungen festzustellen. Zudem lassen sich Belastungen mit dl-PCB offenbar nicht auf Überschwemmungsflächen reduzieren, das heißt Höchstmengeüberschreitungen sind nicht ausschließlich gewässerbeeinflusst.

Aktuelle Untersuchungen aus verschiedenen Regionen Deutschlands zeigen eine teilweise hohe Belastung insbesondere von tierischen Lebensmitteln mit PCDD/F und/oder dl-PCB. Lebensmittel pflanzlichen Ursprungs zeigen unabhängig von der Probenahme-region und von der Siedlungsdichte des Probenahmegebiets ein relativ einheitliches niedriges Belastungsniveau mit PCDD/F und PCB (Rottler 2006). Insgesamt liegt der Großteil der Ergebnisse deutlich unterhalb des EU-Auslösewertes für Dioxine von 0,4 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Erzeugnis sowie unterhalb des von der DG SANCO vorgeschlagenen EU-Auslösewertes für dl-PCB von 0,2 pg WHO-dl-PCB-TEQ/g Erzeugnis. Lediglich für Zucchini wurde ein höherer Transfer in die Pflanze beobachtet. Es ist allgemein bekannt, dass Zucchini (Familie der Cucurbitaceae), im Vergleich zu anderen Arten, POPs in höherem Maße aktiv über die Wurzel aufnehmen kann.

Unter den tierischen Lebensmitteln ist die Schafleber besonders hoch mit PCDD/F und dl-PCB belastet (Mortimer et al. 2008, Bruns-Weller et al. 2010), außerdem wurden Kontaminationen in Fischen, Rindfleisch, Rehen (welche in scheinbar gänzlich unbelasteten Gebieten leben) und anderen Nutz- und Wildtieren gefunden (Basler 2009). Die WHO-TEQ-Gehalte in einigen Proben liegen regelmäßig über dem EU-Auslösewert oder EU-Höchstgehalt. Die Ursachen für diese Überschreitungen sind noch weitgehend unbekannt. Es sind keine regionalen Unterschiede erkennbar, somit ist davon auszugehen, dass es sich nicht um eine regionale Belastung handelt. Es spiegelt scheinbar eine vor allem auf dl-PCB zurückzuführende deutschlandweite hohe Grundbelastung wider.

Die wesentlichen Möglichkeiten, die PCDD/F- und PCB-Belastung des Menschen weiter zu reduzieren, bestehen am ehesten darin, Eintragspfade zu identifizieren, zu minimieren, die Futter- und Lebensmittel zu kontrollieren sowie Beteiligte zu informieren (Kamphues und Schulz 2006, zitiert in Gude et al. 2008).

Fischer et al. (2008) veranschaulichen die möglichen Eintragsquellen von PCB und Dioxinen während der Produktionsketten verschiedener Futter- und tierischer Lebensmittel. Außerdem stellen sie Hühner-, Rinder-, und Schweinehaltern Fragebögen zur Betriebsanalyse für die Untersuchung möglicher Belastungen und deren Vermeidung sowie Vorschläge für vorsorgende und sanierende Maßnahmen für einzelne Betriebe, nachdem dort eine Kontaminationsquelle ausfindig gemacht wurde, zur Verfügung. Das BMU hat im Jahr 2008 einen Leitfaden für Hühner-, Rinder-, und Schweinehalter herausgegeben (Fischer et al. 2008). Dieser Leitfaden wurde Mitte 2009 für Schafhalter erweitert (Fischer et al. 2009).

Duarte-Davidson & Jones (1994) fanden verschiedene Kongeneren-Muster in unterschiedlichen Lebensmitteln: Der Großteil der niedrig-chlorierten PCB wurde über Gemüse aufgenommen, wohingegen fettige Nahrung wie Fisch, Milchprodukte und Fleisch eine größere Rolle bei der Exposition gegenüber höher-chlorierten PCB spielten. Zum Beispiel nahm Gemüse 78% der gesamten Nahrungsmittel-Exposition gegenüber PCB-28 ein und nur 0,2% der PCB-180-Exposition. Im Gegensatz dazu kamen lediglich 1,4% der Gesamt-Exposition gegenüber PCB-28 über Süßwasser-Fisch, welcher jedoch 27% der gesamten PCB-180-Exposition einnahm.

In einer anderen in HHS (2000) beschriebenen Studie (Schlummer et al. 1998) wird die gastrointestinale Absorption von PCB über das Essen als Massenbilanz definiert: Die Netto-Absorption ist die Differenz zwischen der mit dem Essen aufgenommenen und der mit dem Kot ausgeschiedenen Menge. Für die PCB-Kongeneren 28, 52, 77, 101 und 126 wurde eine fast vollständige Netto-Absorption ermittelt. Eine unvollständige Netto-Absorption und/oder Netto-Exkretion lag bei den PCB-Kongeneren 105, 138, 153, 180 und 202 vor. Zusätzlich lassen die Ergebnisse dieser Studie darauf schließen, dass - aufgrund des hohen Diffusionsgradienten, der bei hohen PCB-Gehalten im Darm vorliegt - die Aufnahme von hoch-kontaminierter Nahrung in einer fast vollständigen Netto-Absorption resultieren sollte.

PCB-Gehalte im Plasma und im Fettgewebe liegen bei Männern im Allgemeinen höher als bei Frauen (HHS 2000). Dies könnte auf eine unterschiedliche Fähigkeit, diese Schadstoffe zu metabolisieren, zurückzuführen sein.

In den Jahren 2004 bis 2008 wurden bundesweit Stuserhebungen von WHO-PCDD/F-TEQ, WHO-dl-PCB-TEQ und der Summengehalt der 6 Indikator-PCB in verschiedenen Fleischarten durchgeführt (Loccum 2009). Außerdem liegen Messungen in Getreide und verschiedenen Futtermitteln vor: Die Anteile der einzelnen PCB-Kongeneren zum WHO-PCB-TEQ zeigten in allen Futtermitteln folgende Abstufungen: PCB-126 > PCB-118 > PCB-156 > PCB-105.

- Futtermittel und -additive

Ábalos et al. (2008b) berichten, dass sich in einigen Fällen die Belastungen von Lebens- bzw. Futtermitteln mit PCDD/F oder dl-PCB auf die Kontamination von Futtermitteladditiven (z. B. Fette tierischen Ursprungs) zurückführen lassen, die als Coprodukt oder Nebenerzeugnisse aus der Nahrungskette hervorgingen. Die untersuchten Fette und Öle wurden nach ihrer natürlichen Herkunft und nach den Prozessen, aus denen sie gewonnen wurden, eingeordnet. Die erste Gruppe mit Proben, deren PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte gemessen wurden, umfasste Fischöle, tierische Fette und Lecithine. Fette und Öle tierischer Herkunft enthielten höhere Konzentrationen im Vergleich zu den Gehalten, die in Proben pflanzlichen Lecithins gefunden wurden. In den Fischölen konnten die höchsten Konzentrationen sowohl für PCDD/F als auch für die Summe von PCDD/F und dl-PCB gemessen werden, einige Proben überschritten die aktuellen EU-Grenzwerte für Futtermittel (siehe Anhang II). Eine zweite Gruppe umfasste Fette und Öle mit komplexerer Zusammensetzung, die aus verschiedenen Transformationsprozessen gewonnen wurden oder aus Gemischen unterschiedlicher Fette bestanden. Die PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in den Proben dieser Produkte variierten signifikant. Auf Grund der Komplexität der Proben aus der zweiten Gruppe, war deren Analyse teilweise erschwert. Außerdem lassen sich Mixturen verschiedener Fette kaum in bestimmte Kategorien, die von der aktuellen Richtlinie vorgegeben sind, einordnen.

Insgesamt wurden in dieser Studie 80 Fett- und Öl-Proben, die als Futtermittel-Bestandteile eingesetzt werden oder dafür eingesetzt werden sollen, auf ihren PCDD/F- sowie dl-PCB-Gehalt untersucht.

In Töpfertonen, die als Rieselhilfe Futtermitteln zugesetzt wurden, konnten PCDD/F nachgewiesen werden (Ferrario et al. 2000). Die Tone wurden in der Mississippi-Bucht, USA, abgebaut. Die Kongenerenmuster dieser prähistorischen Tone ähnelten denen, bestimmter in Deutschland vorkommender, natürlicher Tone (Jobst und Aldag 2000). Diese Dioxinbelastungen sind geogenen Ursprungs und lassen sich auf vulkanische Prozesse zurückführen (Gude et al. 2008).



Carvalhoes et al. (2002a, 2002b) stellten fest, dass die Kontamination mit PCDD/F und PCB (Indikator-PCB und dl-PCB-77, -118, -105, -126, -156, -169) in Fruchtfleischpellets aus Zitrusfrüchten von der Kalkung zur Neutralisierung des Fruchtfleisches herrührte. Diese Pellets wurden 1997 aus Brasilien nach Europa exportiert und in Mehrkomponentenfuttermitteln für Milchkühe verwendet. In Baden-Württemberg wurden daraufhin ungewöhnlich hohe Konzentrationen an PCDD/F im Milchfett gefunden. Dabei wurde festgestellt, dass die Kontamination des Kalkes auf lediglich eine brasilianische Firma zurückzuführen war.

Im Jahre 2000 konnten erhöhte PCDD/F-Gehalte in Futtermitteln in Deutschland ermittelt werden (Llerena et al. 2003). Die Ursachenforschung ergab, dass ein aus Spanien importiertes Futtermitteladditiv (Kiefernsgemehl) die Kontaminationsquelle war. Das analysierte PCDD/F-Kongenerenmuster des Sägemehls ähnelte dem von PCP. Daraus wurde geschlossen, dass die eigentliche Ursache für die Kontamination das mit PCP behandelte Holz war.

Im Zuge der Tagung in Loccum 2009 wurden auch Ergebnisse von PCDD/F- und dl-PCB-Belastungen in Futtermitteln in NRW vorgestellt: „2006-2008 wurden im Rahmen des nationalen Futtermittelkontrollprogramms (EU-Statuserhebung zur Ermittlung der Hintergrundbelastung) ca. 1000 Futtermittelproben (Einzel-/Mischfuttermittel, Vormischungen und Zusatzstoffe) untersucht (Loccum 2009, Zitat von lanuv NRW). Bei keiner Probe wurde die Höchstmenge nach Futtermittelverordnung überschritten. Bei 80 % der Proben lagen die Gehalte unterhalb von 0,1 ng PCDD/F-TEQ/kg Futtermittel und damit im Bereich der ubiquitären Hintergrundbelastung. Mischfuttermittel weisen tendenziell niedrigere Gehalte auf als Grün- und Raufutter. Die untersuchten, von den Tierhaltern produzierten Futtermittel weisen ähnliche Kongenerenverteilungen auf. Das Verhältnis einzelner Kongenere untereinander ist jedoch unterschiedlich.“

„Zukünftig werden verstärkt Futtermittelproben von Verdachtsflächen mit möglicherweise erhöhten Schadstoffgehalten, z.B. aus Überschwemmungsgebieten, Flächen mit erhöhter geogener Belastung oder Flächen aus dem Nahbereich verschiedener Industrieanlagen untersucht (Loccum 2009, Zitat von lanuv NRW). In einem Untersuchungsprogramm, das zurzeit konzipiert wird, werden in 2009 Böden und Futtermittel von Standorten verschiedener Belastungsherkünfte u. a. aus Überschwemmungsgebieten verschiedener Fließgewässer sowie die Sedimente der Fließgewässer auf ihre Gehalte an PCDD/F und dl-PCB untersucht.“

- Hühnereier

Laut Schoeters & Hoogenboom (2006) besteht im Vergleich zur Stall- und Käfighaltung für Eier freilaufender Hühner ein größeres Risiko erhöhte PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte zu enthalten (siehe Tabelle 17). In einigen Studien wurde festgestellt, dass 10-15% der Eier

freilaufender Hühner den EU-Grenzwert von 3 pg TEQ/g Fett für PCDD/F sowie den EU-Grenzwert von 6 pg TEQ/g Fett für PCDD/F und dl-PCB (Gesamt-TEQ) überschreiten.

Tabelle 17: Von der EU berichtete PCDD/F- bzw. dl-PCB-Gehalte in Eiern von in Käfigen gehaltenen und freilaufenden Hühnern (Schoeters & Hoogenboom 2006).

	PCDD/F pg TEQ/g fat		DL-PCB pg TEQ/g fat	
	Median	95 <sup>th</sup> percentile	Median	95 <sup>th</sup> percentile
Cage	0.38	0.83	0.29	1.74
Free range	0.85	3.36	0.34	3.97

Vorhandene Daten zeigen, dass gegenwärtige PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Böden landwirtschaftlicher Nutzflächen sowie in Wohngebieten Europas oft zu hoch erscheinen, um Eier aus Freilandhaltung zu produzieren, deren PCDD/F-Gehalte die aktuellen Grenzwerte der EU nicht überschreiten (Schoeters & Hoogenboom 2006). Andererseits liegen die PCDD/F-Konzentrationen in Eiern freilaufender Hühner nicht notwendigerweise über den Grenzwerten. In einigen Studien konnte keine klare Beziehung zwischen den Gehalten in Böden sowie Bodenorganismen und den Stoffgehalten in den Eiern hergestellt werden. Somit wird angenommen, dass weitere Faktoren die Aufnahme der Substanzen aus dem Boden und den Transfer in die Eier beeinflussen. Bisher sind keine systematischen Analysen über Umweltfaktoren, die die PCDD/F- und PCB-Gehalte in Eiern freilaufender Hühner beeinflussen, bekannt.

Eine mögliche Kontaminations-Quelle sind fetthaltige Futtermittel, über die die Stoffe in die Nutztiere gelangen. In der so genannten Belgischen Dioxin-Krise im Jahr 1999 (siehe 0) wurden 200 L PCB-Öl, welches dl-PCB und PCDF enthielt, für Hühner- und Schweinefutter verwendet (Bernard et al. 1999; Schoeters & Hoogenboom 2006). Nachfolgende verstärkte Kontrollen solcher Punktquellen führten in den letzten Jahren zu einer Reduktion der Substanzrückstände in kommerziell hergestellten Eiern. Die PCDD/F-Konzentrationen in Futtermitteln und deren Inhaltsstoffen unterliegen EU-Richtlinien (siehe Anhang II), deren Einhaltung regelmäßig überprüft wird. In einigen neuen Studien wird vermutet, dass die erhöhten PCDD/F- und PCB-Gehalte in Eiern freilaufender Hühner auf die Kontamination der Umwelt und weniger der Futtermittel zurück zu führen ist. Vermutlich trägt die Aufnahme kontaminierter Bodenpartikel durch die Hühner, über das Futter, Bodenorganismen oder die Vegetation, dazu bei. Die Aufnahme der Substanzen vom Boden und der Transfer in die Eier können von vielen Faktoren beeinflusst werden: Zum Beispiel von der Chemikalienkonzentration im Boden, dem Kongeneren-Muster, der Bioverfügbarkeit, welche von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Bodens abhängt, von der Bodenbedeckung mit Vegetation oder anderen Materialien, der Anwesenheit von Bodenorganismen, der Dauer, in der sich die Hühner im Freien befinden, die Verfügbarkeit von Futter, dem Scharrverhalten sowie der Anzahl der Tiere pro Quadratmeter, dem Alter der Hühner und der Legefrequenz. Insbesondere Konsumenten, die ihre Eier von kleineren,

regionalen Bauernhöfen erwerben, können gefährdet sein, erhöhte Mengen an PCDD/F aufzunehmen.

Auch Fischer et al. (2008) ermittelten, dass die dl-PCB- und Dioxin-Belastung in Eiern von Hühnern in Auslaufhaltung mit zunehmender Betriebsgröße sinkt. Lokale Verunreinigungen auf dem Betriebsgelände der Kleinstbetriebe werden hier als Belastungsursache angenommen.

Die Chemischen- und Veterinäruntersuchungsämter (CVUA) in Baden-Württemberg führten seit dem Jahr 2002 Ökomonitorings durch, mit dem Ziel die Belastung konventioneller und ökologisch erzeugter Lebensmittel zu vergleichen (CVUA Stuttgart 2007). Der Bericht von 2007 enthält Untersuchungen über Dioxine und dl-PCB in Lebensmitteln (Milch, Milchprodukte, Eier, Fleisch, Fisch und pflanzliche Lebensmittel) aus den Jahren 2003 bis 2006. Vermutlich aufgrund der allgemeinen Umweltkontamination mit diesen Schadstoffen, wurden nach diesen Ergebnissen keine wesentlichen Unterschiede zwischen ökologischen und konventionellen Produkten festgestellt. Dies zeigte auch der Vergleich von Eiern aus ökologischer Erzeugung mit Eiern aus konventioneller Freilandhaltung für die Dioxin- und dl-PCB-Gehalte. Bei einer Gegenüberstellung der Haltungsformen der konventionellen Erzeugung wurde eine Abstufung in der PCB-Belastung in der Reihenfolge Käfighaltung < Bodenhaltung < Freilandhaltung ermittelt. Außerdem wurde ein Vergleich der ökologisch hergestellten Proben bezüglich der Verbandszugehörigkeit der entsprechenden ökologischen Produktionen durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Eier aus Produktionen ohne Verbandszugehörigkeit deutlich höhere mittlere PCB-Gehalte (PCB-153) aufwiesen als diejenigen mit Verbandszugehörigkeit.

Die Daten, die in dem Review von Schoeters & Hoogenboom (2006) zusammengetragen wurden, zeigen, dass sich die Problematik nicht auf bestimmte Länder beschränkt, sondern es sich vielmehr um ein globales Problem handelt. Die Aufnahme von Fetten über die Nahrung scheint die Hauptbelastungsquelle von PCDD/F und dl-PCB in Menschen zu sein. Verschiedene Erhebungen in Europa zeigen, dass Eier ca. 2-4% zur täglichen Aufnahme von Fetten beitragen. Aufgrund durchschnittlicher PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Eiern, kann davon ausgegangen werden, dass 4% der täglichen Aufnahme dieser Schadstoffe auf den Genuss von Eiern zurück zu führen ist.

- Kuhmilch

Schulz et al. (2005) bringen erhöhte PCDD/F-Gehalte in Kuhmilch in Zusammenhang mit Futter- und Boden-Kontaminationen.

Im ersten Teil der Studie wurde der Effekt kontaminierten Futters auf die PCDD/F-Konzentration in der Milch sowie im Kot grasender Kühe untersucht (Schulz et al. 2005). Dabei wurde festgestellt, dass die PCDD/F-Konzentration in der Milch zunehmen kann, wenn Kühe auf Weideland grasen, welches erhöhte Mengen an PCDD/F enthält. Zusammen mit

dem Grünland-Aufwuchs nehmen die Tiere zum Teil erhebliche Mengen an kontaminierten Bodenpartikeln auf, die ebenso zur Belastung mit PCDD/F beitragen. Insbesondere auf trockenem Weidegrund mit niedrigem Aufwuchs, nehmen die Rinder erhöhte Mengen an belasteten Bodenpartikeln auf. Erhielten die Kühe außer Weidegras bis zu 40-50% ihrer Ration industriell hergestelltes Kraftfutter, würde sich die Dioxinaufnahme verringern. Zudem würde sich der Milchertrag steigern.

Im zweiten Teil der Studie wurde die PCDD/F-Belastung von „Biestmilch“ (Kolostrum, erste Milch nach dem Kalben) analysiert: Die Kühe wurden in der Zeit vor dem Kalben, in der sie keine Milch geben, mit PCDD/F kontaminierter Gras-Silage gefüttert (Schulz et al. 2005). Es konnte gezeigt werden, dass die Dioxinkonzentration in der „Biestmilch“ 16-mal höher lag als in der Milch vor dem Trockenstellen, bzw. vor der Fütterung mit kontaminierter Gras-Silage. Drei Tage nach dem Kalben sank die Dioxinkonzentration unter den EU-Grenzwert von 3 pg WHO PCDD/F-TEQ/g Fett. In Deutschland darf nur Milch, welche frühestens fünf Tage nach dem Kalben gewonnen wurde, für den menschlichen Verzehr verkauft werden. Demnach würde hier kein Risiko für die Verbraucher bestehen. Jedoch sollte das Risiko der Verbraucherbelastung über Kälber, die mit PCDD/F- kontaminierter „Biestmilch“ gefüttert wurden und später z. B. als Milchkühe dienen, noch untersucht werden. In Abbildung 25 ist der Verbleib und der Transportweg eines lipophilen organischen Kontaminanten in einer Milchkuh schematisch dargestellt.

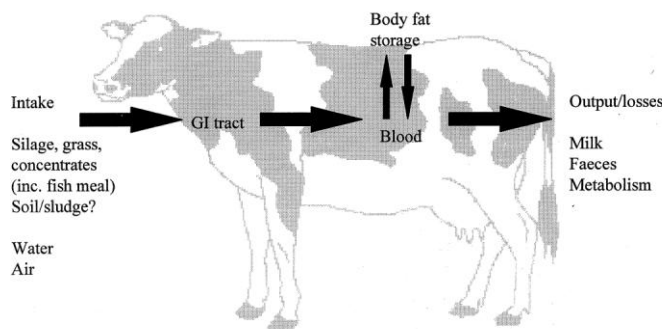


Fig. 1. Schematic of contaminant fate pathways for a dairy cow.

Abbildung 25: Schematische Darstellung des Verbleibs und Transports eines lipophilen organischen Kontaminanten in einer Milchkuh (Sweetman et al. 1999).

- Muskelfleisch und Innereien: Rinder

Die Dioxingehalte in Rindfleisch liegen mit einem Median von 0,2 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg deutlich unter dem EU-Höchstgehalt (siehe nationale „Statuserhebung zu Dioxinen und PCB in Futter- und vom Tier stammenden Lebensmitteln“ des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV): Schwind et al. 2009). Im Vergleich zur 1995/96 durchgeführten Erhebung konnte eine deutliche Abnahme der Dioxingehalte in Lebensmitteln terrestrischen Ursprungs festgestellt werden. Das wird durch die Studie von Winters et al. (1996) bestätigt, die einen mittleren I-TEQ-PCDD/F-Wert von 0,89 ng/kg (normiert auf Fettgehalt) in Rindfleisch feststellten. Dies belegt auch, dass die gesetzlichen

Maßnahmen zur Reduktion der Dioxin-Quellen und –Emissionen gegriffen haben (Schwind et al. 2009).

Bezüglich der dl-PCB wurde der EU-Auslösewert von 1 pg WHO-dl-PCB-TEQ/g Fett häufig von den untersuchten Rindfleischproben überschritten, ohne dass vermeidbare Punktquellen als Ursache ausgemacht werden konnten. In Deutschland - und EU-Ebene in Vorbereitung - werden daher bei gegebener europaweiter Hintergrundbelastung mit dl-PCB als Auslösewert 2 pg WHO-dl-PCB-TEQ/g Rinderfett angesetzt.

Das Muskelfleisch und die Leber von Rindern, die auf PCDD/F kontaminierten Flächen weiden, können die entsprechenden Grenzwerte für Dioxine in Lebensmitteln ebenfalls überschreiten (Loccum 2009). Wobei die Leber der Rinder – wie bei den Schafen – oft stärker belastet ist, als ihr Muskelfleisch (Gude 2008). In einer Studie wurde untersucht, wie Dioxin kontaminiertes Weideland dennoch für die Rindfleischproduktion verwendet werden könnte (Loccum 2009). Dabei wurde festgestellt, dass sich das Risiko minimieren lässt, wenn die Kälber/jungen Rinder nur eine gewisse Zeitspanne kontaminierte Milch trinken bzw. kontaminiertes Futter fressen. Erhalten die Tiere in gewissen Perioden unbelastetes Futter, könnte dies ein Konzept darstellen, wie die Landwirte ihr kontaminiertes Land auch unter Lebensmittel-Sicherheitsaspekten nutzen können. Die genaue Dauer dieser Zeitspannen muss noch untersucht werden.

In ihrem neuesten Bericht über das Ökomonitoring des Jahres 2008 in Baden-Württemberg lag der Fokus auf Rind- und Kalbfleischproben (CVUA Stuttgart 2009): Wie in den vergangenen Jahren überschritten über die Hälfte der Proben den Auslösewert für dl-PCB von 1 pg WHO-PCB-TEQ/g Fett. Der Auslösewert für Dioxine (1,5 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett) wurde jedoch in keiner der Proben erreicht. In einer Schweizer Pressemitteilung wurde berichtet, dass eine erhöhte (dl-)PCB-Belastung in Rindern und Kälbern aus Freilandhaltung gefunden wurde, da sie die schädlichen Stoffe nicht nur aus dem Futter sondern auch über den Boden aufnehmen können (zitiert in CVUA Stuttgart 2009). Dies erklärt möglicherweise auch die tendenziell leicht höheren dl-PCB-Gehalte in den Proben aus ökologischer Erzeugung im Vergleich zu den Proben aus konventioneller Erzeugung, bei Betrachtung über den gesamten Untersuchungszeitraum von 2003 bis 2007 (CVUA Stuttgart 2009).

Eine Ursachenforschung in den Betrieben vor Ort gestaltet sich oft schwierig (CVUA Stuttgart 2009). Es wurden folgende ergänzende Informationen angefragt, um die erhöhten Gehalte an dl-PCB im Rindfleisch mit einer möglichen Ursache in Zusammenhang bringen zu können: Haltungsformen und -bedingungen der Tiere, eingesetzte Futtermittel, Alter der Tiere und mögliche betriebsbedingte Kontaminationsquellen. Es gibt prinzipiell zwei (drei) unterschiedliche Haltungsformen für Mastrinder: Die konventionelle Bullenmast, die Mutterkuhhaltung oder eine Kombination aus beidem. Ökologisch erzeugtes Rindfleisch stammt im Allgemeinen aus der Mutterkuhhaltung. Anhand der untersuchten Proben konnte festgestellt werden, dass die Rinder aus der Mutterkuhhaltung deutlich stärker mit dl-PCB belastet waren als die Tiere aus der konventionellen Bullenmast. Mögliche Gründe hierfür sind die vielfältigeren Aufnahmepfade für Rinder aus der Mutterkuhhaltung, zum Beispiel auf der Weide über den Boden, durch Anstriche in den Stallungen und über die Muttermilch, da

die Kälber wesentlich länger bei ihrer Mutter bleiben als die Tiere in der Bullenmast (5-6 Monate vs. 2 Wochen). Somit können die Gehalte an dl-PCB in tierischen Lebensmitteln von der Haltungform abhängen. Es konnten keine Zusammenhänge zwischen dem Schlachtagter der Tiere und der dl-PCB-Belastung erkannt werden. Betriebsspezifische Kontaminationsquellen konnten vereinzelt festgestellt werden.

- Muskelfleisch und Innereien: Schafe

Im Zuge des dritten Teils der Studie von Schulz et al. (2005) wurde die Höhe der PCDD/F-Belastung in Geweben (Muskeln, Leber und Fett) und Milch von Schafen untersucht, die bis zu 16 Wochen auf kontaminiertem Weideland grasten. Hierbei wurde festgestellt, dass die PCDD/F-Konzentrationen im Muskel- und Fett-Gewebe sowie in der Milch nicht den maximalen Grenzwert erreichten. Hingegen überschritten die Werte in der Leber der Schafe mit 20,7 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett (höchste Konzentration) deutlich den Grenzwert von 3 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett. Somit wird der Konsum von Schafleber als bedenklich eingestuft.

Schafhaltung in Ufergebieten stabilisiert durch den Tritt der Tiere den dortigen Boden ohne die Grasnarbe zu zerstören (Loccum 2009). In einer Fütterungs-Studie konnte festgestellt werden, dass Schafe, die für eine bestimmte Zeitspanne (22 Wochen) auf Dioxin-belastetem Weidegrund, im Uferbereich der Elbe, grasten, insbesondere in der Leber erhöhte Konzentrationen an PCDD/F aufwiesen, die auch die Grenzwerte überschritten (Loccum 2009). In einer Versuchsgruppe bekamen die Schafe nach 8 Wochen auf dem belasteten Gebiet 14 Wochen lang unbelastetes Futter. Diese Schafe zeigten eine deutlich geringere Dioxin-Belastung als die Versuchsgruppe, die sich 22 Wochen lang ausschließlich auf dem kontaminierten Uferbereich befand. In Kombination mit der Fütterung von unkontaminiertem Mastfutter scheint es also möglich, Dioxin-kontaminierte Uferbereiche als Weideland für Schafe zu nutzen, ohne dass ungewollte Mengen an PCDD/F in die Nahrungskette eintreten.

Die Belastungssituation von beispielsweise Schaffleisch und -leber in den EU-Mitgliedsstaaten scheint unterschiedlich hoch (Loccum 2009). Die Ergebnisse des landesweiten Screenings von Schafleber ergaben eine deutlich erhöhte Dioxin-Belastung (häufige Höchstgehaltsüberschreitungen) und eine deutlich erhöhte dl-PCB-Belastung (100% Überschreitung des Auslösewertes). Es konnten regelmäßige Auslöse- und Höchstgehaltsüberschreitungen bei Schafleber auch von Tieren, die nicht auf Überschwemmungsflächen gehalten wurden, festgestellt werden.

Die Ergebnisse einer Studie mit Schafen von Vrecl et al. (2005) ergaben, dass höherchlorierte, mono-ortho und non-ortho und metabolisch stabile PCB-Kongenere in den untersuchten Milch- und Faecesproben dominieren. Unterschiede in den Konzentrationen und Mustern wurden mit einigen physikochemischen Eigenschaften der einzelnen PCB-Kongenere wie z. B. Lipophilie, Planarität, metabolische Stabilität sowie Sorptions-

/Diffusionseigenschaften erklärt. Welche der physikochemischen Eigenschaften dabei dominiert, ist noch nicht geklärt.

- Muskelfleisch und Innereien: Ziegen

In der Studie von Ounnas et al. (2010) wurde die Anreicherung von PCB in der Milch, im Fettgewebe und in der Leber von unter kontrollierten Bedingungen gehaltenen Ziegen untersucht. Die Tiere wurden über einen Zeitraum von 80 Tagen Futtermittel exponiert, welches mit 5% PCB-kontaminiertem Boden versehen war. Dieser Boden entstammte einem Milchbetrieb im Nordosten Frankreichs, der aufgrund erhöhter PCB-Belastung seine Milch nicht mehr vermarkten durfte. Die Autoren führen die hohen Carry-over-Raten in die Milch von bis zu 62% auf die mit dem Boden aufgenommenen PCB zurück. Signifikant unterschiedliche Gehalte einzelner Kongenere konnten in Fettgewebe und in der Leber gemessen werden (siehe Abbildung 26). Besonders PCB-126 fällt durch seine hohen Gehalte in der Leber auf, die dem Sechsfachen der Konzentration im Fettgewebe entsprechen und bestätigt damit die Ergebnisse von Bruns-Weller et al. (2010).

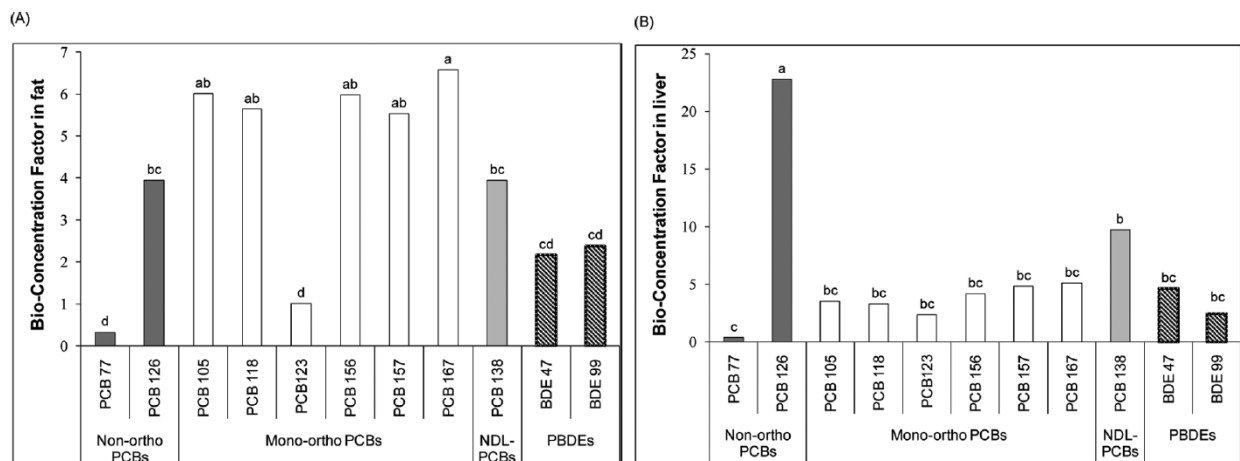


Abbildung 26: Biokonzentrationsfaktoren für ausgewählte PCB in Fettgewebe (A) und Leber (B) Milch gebender Ziegen (Ounnas et al. 2010).

- Muskelfleisch und Innereien: Schweine

In Tests mit Göttinger Minischweinen konnte die Akkumulation von PCDD/F aus dem Boden oder der Bodenlösung im Vergleich zu Kontrolltieren nur für Kongenere mit 2,3,7,8-Chlorsubstituierung beobachtet werden und fand hauptsächlich in der Leber und in fetthaltigem Gewebe statt (Wittsiepe et al. 2007a). Auf ihren PCDD/F-Gehalt untersucht wurden außerdem Muskeln, das Gehirn und das Blut der Versuchs-Tiere.

- Muskelfleisch und Innereien: Wild

Obwohl Wildtiere in scheinbar unkontaminierten Gebieten, fern von Emissionsquellen, leben, sind sie häufig mit POPs, wie PCDD/F und PCB belastet. In Deutschland sind davon beispielsweise Rehwild, Schwarzwild, Füchse, Kaninchen und andere Waldbewohner betroffen. Laut Wania und McLachlan (2001) könnten insbesondere die Wälder der Nordhemisphäre wie ein Filter wirken: Während die (noch gasförmigen) Substanzen auf ihrem Weg Richtung Norden sind, kondensieren sie in den zunehmend kälter werdenden Breitengraden aus und können auch an Partikel gebunden deponiert werden. Zudem fehlt im Wald eine Durchmischung des Bodens, wie es im Ackerbau durch die Bodenbearbeitung geschieht. Dies kann ebenfalls zu höheren Belastungen des Waldbodens im Vergleich zum Ackerland führen (siehe auch Kapitel 0).

Hinzu kommt, dass das Fraßverhalten von z. B. Wildschweinen, welche Bodenwühler sind, die Aufnahme von erhöhten Mengen an Bodenpartikeln begünstigt, ebenso wie beim Reh, das ähnlich tief über dem Boden äst wie Schafe.

Bachour et al. (1998) untersuchten die Spezies- sowie Organ- und Gewebespezifität und das Akkumulationsverhalten von PCB in Fischen (*Salmo trutta*), Füchsen (*Canis vulpes*), Rehwild (*Capreolus capreolus*) und Menschen. Dabei wollten sie Effekte innerhalb der natürlichen Nahrungskette aufdecken; zudem gab es keine systematischen Studien mit Proben von Wildtieren, Daten hierzu sind rar. Sie stellten deutliche Speziesunterschiede fest: Die Autoren fanden Akkumulationen von PCB (Indikator- und dl-PCB) nur in der Leber der Füchse und Rehe. Im Gegensatz dazu akkumulierten die höher-chlorierten PCB sowie PCB-118 im Muskelfett und nicht in der Leber der menschlichen Probanden. Außerdem akkumulierten niedrig-chlorierte PCB in der menschlichen Lunge. Es wurden keine Besonderheiten bezüglich der Verteilung der dl-PCB im Vergleich zu den anderen untersuchten PCB-Kongeneren beobachtet.

Vávrová et al. (2003) untersuchten eine Vielzahl an Wild und kleineren terrestrischen Säugern, um deren Nutzen als Bioindikatoren für das Aufdecken von Kontaminationen ihres Habitats zu ermitteln. Sie untersuchten die Feldmaus (*Microtus arvalis*), Rötelmaus (*Clethrionomys glareolus*), Gelbhalsmaus (*Apodemus flavicollis*) und Waldmaus (*Apodemus sylvaticus*) sowie den Feldhasen (*Lepus europaeus*), das Reh (*Capreolus capreolus*), den Damhirsch (*Dama dama*), den Fasan (*Phasianus colchicus*) sowie den Karpfen (*Cyprinus carpio*) und die Honigbiene (*Apis mellifera*). Es wurden Indikator-PCB-Konzentrationen in der Haut, den Muskeln, der Leber oder vereinzelt im Verdauungstrakt der Tiere gemessen (siehe Abbildung 27).



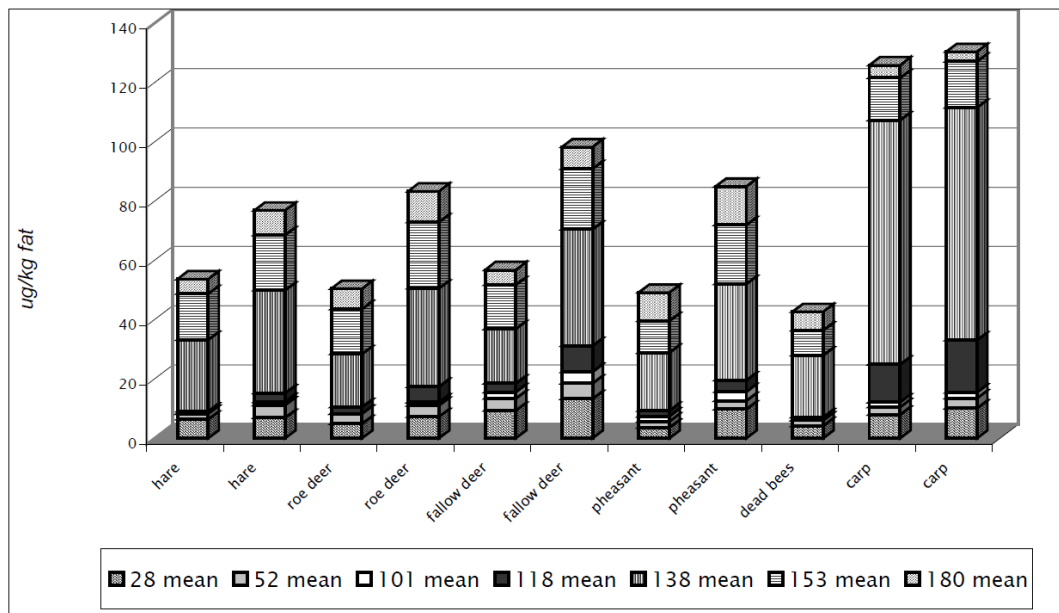


Abbildung 27: Konzentrationen der sechs Indikator-PCB sowie PCB-118 in verschiedenen Organ- und Gewebe-Proben unterschiedlicher Wildtiere (Vávrová et al. 2003).

In dem Untersuchungsgebiet in Süd und Mittel Mähren wurde zwischen 1970 und 1985 „Delor 106“, ein technisches PCB-Gemisch, für Farben und Lacke hergestellt. Des Weiteren befand sich dort eine Fabrik zur Herstellung von vorbeschichtetem Kies, im Zuge derer „Delor 103“ verwendet wurde. Die untersuchten Tiere eignen sich laut Autoren als Bioindikatoren bestimmter Ökosysteme.

- Fische und Meeresfrüchte

Aufgrund der hohen Persistenz der Dioxine zeichnet sich im aquatischen System nur eine sehr langsame Abnahme der Belastungen im Lebensmittel Fisch ab (Schwind et al. 2009). Auch in Spanien werden im Rahmen regelmäßiger Monitoring-Programme verschiedene fettreiche Lebensmittel auf PCDD/F und PCB untersucht: In der Studie von Fontcuberta et al. (2009) wurden in allen untersuchten Lebensmitteln PCDD/F und dl-PCB detektiert. Im Zuge eines PCDD/F- und PCB-Monitorings von Fischen und Meeresfrüchten in Spanien von 1995 bis 2003 wurde festgestellt, dass die dl-PCB einen hohen Anteil am Gesamt-WHO-TEQ hatten (Gómara et al. 2005). Die hohe Bedeutung der dl-PCB wurde in einer Studie von Jacobs et al. (2002) anhand von in Schottland gezüchtetem Lachs bestätigt.

#### 4.6.3. Plazenta und Muttermilch

Säuglinge sind nicht nur nach der Geburt durch die Aufnahme kontaminierter Muttermilch gefährdet, sondern bereits vor der Geburt durch transplazentalen Transfer von PCB (HHS 2000). In einer Studie mit 313 Frauen und ihren Neugeborenen konnte der plazentale Übergang von PCB durch eine signifikante Korrelation von mütterlichem und Nabelschnur-Serum bewiesen werden. Dekoning und Karmaus (2000) konstatieren in ihrem Review, dass der transplazentale Übergang von PCB in der Vergangenheit möglicherweise unterschätzt wurde. In ihrer Literaturobersicht betrug die höchste plazentale PCB-Konzentration 5027 ng/g Fett, hingegen lag der höchste Wert in der Muttermilch bei 1770 ng/g Fett.

Auch Fischer et al. (2008) bestätigen, dass PCB und Dioxine plazentagängig sind und somit beispielsweise vom Muttertier auf die Kälber übertragen werden können.

In der perinatalen Phase ist die Belastung, gemessen als TEQ im Blutserum, besonders hoch (Leijds et al. 2008). In ihrer Langzeitstudie, in der die Probanden vom Neugeborenen bis zum Erwachsenenalter (14 - 19 Jahre) begleitet wurden, ermittelten die Autoren einen deutlichen Rückgang der Belastung mit PCDD/F und dl-PCB mit zunehmendem Lebensalter. Es wurde kein Zusammenhang zwischen der bekannten perinatalen Exposition und den aktuellen Serumkonzentrationen ermittelt.

In einer Studie von McLachlan (1993a, zitiert in HHS 2000) wurde die Absorption von PCB über die Muttermilch in Säuglinge quantitativ untersucht. Die Absorption wurde definiert als die Differenz zwischen der aufgenommenen Menge und dem PCB-Gehalt, der im Kot gefunden wurde. Es konnten verschiedene PCB-Kongenere in der Milch festgestellt werden: PCB-99, 153, 138 und 180. Die Absorptionsrate des untersuchten Säuglings lag bei 96-98%. Ähnliche Ergebnisse konnten bei einer Gruppe von vier Säuglingen beobachtet werden. Hier lagen die Absorption von PCB-126 und PCB-169 bei 93-100% und die von PCB-77 bei 71-98%. Die Absorption von nicht-coplanaren tetra- und höher-chlorierten Kongeneren lag zwischen 90% und 100%. Die Absorption der tri-chlorierten Kongenere lag bei 60-98%, wobei diese Werte aufgrund der niedrigen Gehalte schwierig zu analysieren waren. Im Allgemeinen nahmen die PCB-Konzentrationen in der Muttermilch mit der Zeit der Stilldauer ab. Die Absorption von PCB war unabhängig vom Alter der Säuglinge (1 bis 6 Monate).

Die Beiträge zum WHO-TEQ stellten sich in einer Untersuchung von Bordajandi et al. (2008) wie folgt dar: 52 – 84% PCDD/F, 10 – 25% non-ortho PCB und 5 – 24% mono-ortho PCB (siehe Abbildung 28). Die hierbei ermittelten Muster der Kongener spezifischen Akkumulation in der Muttermilch waren vergleichbar mit anderen Studien industrialisierter Länder.

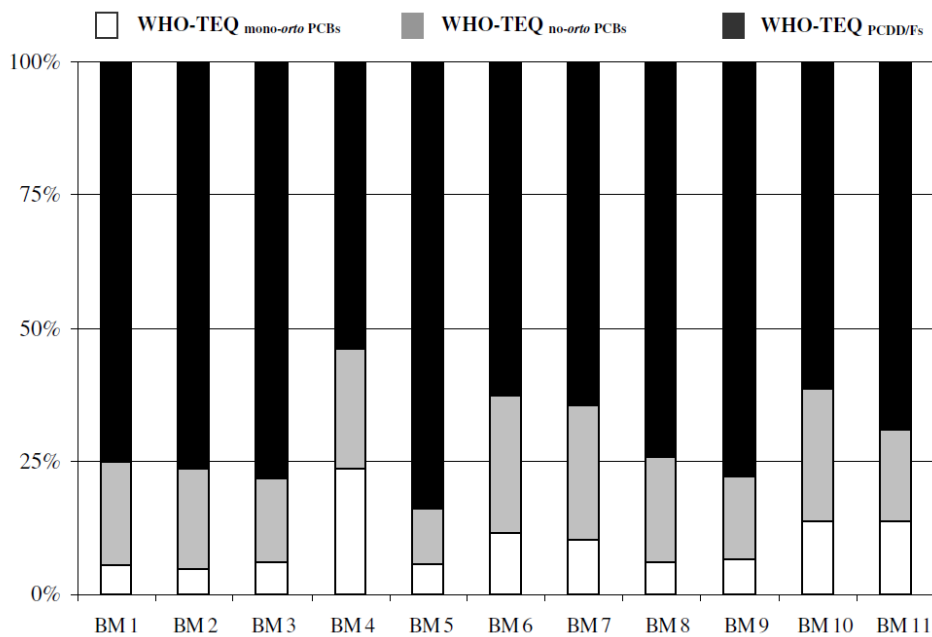


Abbildung 28: Prozentuale Anteile der PCDD/F, non-ortho PCB und mono-ortho PCB zum WHO-TEQ-Gesamtwert der jeweils untersuchten Muttermilchproben (BM 1 bis BM 11) (Bordajandi et al. 2008).

Das PCB-Kongeneren-Muster in der Muttermilch unterscheidet sich von den Mustern der kommerziell produzierten PCB-Formulierungen (HHS 2000). Die PCB-Muster in menschlichem Serum direkt nach einer Exposition spiegeln oft noch das Kongeneren-Muster der Belastungsquelle wider. Nach 4-24 Stunden verändert sich jedoch bereits das Muster im Körper. Eine Erklärung hierfür ist, dass einige PCB im Körper unter Umständen metabolisiert werden. Einige dieser Metabolite können genauso schädigend sein, wie einige unveränderte PCB. Manche PCB oder Metabolite können möglicherweise nach ein paar Tagen über den Kot ausgeschieden werden, andere verbleiben bis zu Jahrzehnten insbesondere im Fettgewebe und der Leber.

In einigen von HHS (2000) recherchierten Studien wurden allgemein ähnliche PCB-Kongeneren-Muster in unterschiedlichen Geweben und Spezies gefunden. Somit scheint der biologische Verbleib von einzelnen PCB-Kongeneren in verschiedenen Tierarten qualitativ ähnlich zu sein.

In der Studie von Wittsiepe et al. (2007b) wurden Blutproben schwangerer Frauen im Alter von 19 bis 42 Jahren untersucht. Die Frauen lebten zum Zeitpunkt der Studie, zwischen September 2000 und Januar 2003, im industrialisierten Duisburger Raum. Die Blutproben der insgesamt 169 Mütter wurden zum Zeitpunkt der Geburt ihres Kindes genommen. Neben den Blutproben wurde die Muttermilch nach der Niederkunft untersucht. Sämtliche Proben wurden auf ihren Gehalt an PCDD/F sowie dl-PCB und Indikator-PCB (Leitkongenere, ndl-PCB, ohne TEF) analysiert.

Der WHO-TEQ lag im Mittel bei 28,36 pg/g Fett für das Blut und im Mittel bei 27,27 pg/g Fett für die Muttermilch (Wittsiepe et al. 2007b). Die Belastung des Körpers mit PCDD/F und PCB

steigt mit dem Lebensalter und fällt im Verlaufe der gesamten Stillzeit. Frauen, die außerhalb stark industrialisierter Länder gelebt haben, zeigten niedrigere Konzentrationen an PCDD/F und PCB. In einigen Fällen wurden erhöhte Gehalte an PCB beobachtet, wenn die Frauen vorher für eine längere Zeit in Ost-Europa gelebt hatten. Im Vergleich mit jüngsten Daten scheint der abnehmende Trend der PCDD/F- und PCB-Gehalte im Menschen, der in den neunziger Jahren beobachtet wurde, aufgehoben zu sein.

Die gegenwärtige mittlere tägliche Exposition eines gestillten Säuglings wird auf 131 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht geschätzt (Wittsiepe et al. 2007b). Duarte-Davidson & Jones (1994) schätzten, dass bei einer Stillzeit von 3 Monaten die Körperbelastung der Mutter mit PCB um ca. 20% sinkt und folglich die Belastung des Säuglings steigt.

Fazit:

Hauptexpositionspfad des Menschen ist die Aufnahme kontaminierter Nahrung, in der Hauptsache tierischen Ursprungs. Neben tierischen Lebensmitteln wurden auch Belastungen in Gemüse gefunden. Der Unterschied im Kongenerenmuster von pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln spiegelt dabei die relevanten Expositionspfade der Nahrungsmittel wider.

Die mit der Nahrung aufgenommenen PCB werden zu einem sehr großen Anteil im Verdauungstrakt resorbiert. Die Aufnahme von PCB über Haut und Atemwege ist nur in Ausnahmefällen relevant. Ein weiterer Expositionspfad ist der transplazentale Transfer vor der Geburt und über belastete Muttermilch bei Säuglingen.

Zielorgane in Tieren scheinen hauptsächlich das Fettgewebe und die Leber zu sein, während im Menschen auch eine Akkumulation im Muskelgewebe beschrieben wird.

Zur Belastung in Nahrungsmitteln tierische Herkunft gibt es eine Reihe von Untersuchungen. In vielen Fällen kann die Kontamination auf belastete Futtermittel zurückgeführt werden. Ein Zusammenhang der Haltungform der Nutztiere und der Belastung mit PCB und PCDD/F kann nicht hergestellt werden, da viele weitere Faktoren, wie z.B. Bodenart, Tieralter und -dichte, Scharr- und Fressverhalten, die Aufnahme beeinflussen. Es scheint jedoch möglich, durch gezielte Maßnahmen Belastungsspitzen zu vermeiden, z.B. durch Verwerfen der ersten „Biestmilch“ in der Rinderzucht, in der hohe Belastungen gemessen wurden.

Es werden aber auch Kontaminationen in Tieren gefunden, die in scheinbar unbelasteten Gebieten leben. Die Ursache der Belastung der Tiere ist derzeit unklar und ist bereits Gegenstand laufender Untersuchungen.

#### **4.7. Abbau und Remobilisierungspotential**

Die Abbaubarkeit von PCB in der Umwelt hängt vom Chlorierungsgrad als auch dem Substitutionsmuster und den physikalisch-chemischen Eigenschaften (z. B.  $\log K_{OW}$ , Molekulargewicht) des jeweiligen Kongeners ab (HHS 2000; Rychen et al. 2008).

Abhängig von den Bedingungen kann zu einem gewissen Maß eine abiotische Transformation erfolgen. In der Gasphase können PCDD/F durch UV-Licht abgebaut werden

(Gude et al. 2008). Bei PCB ist die Dampfphasen-Reaktion in der Atmosphäre mit Hydroxyl-Radikalen der dominante Transformationsprozess, während im Wasser die Photolyse der einzig mögliche chemische Transformationsprozess (Dechlorierung) zu sein scheint (HHS 2000; Litz et al. 2004-2008; Rychen et al. 2008). Dieser ist limitiert durch die geringe Wasserlöslichkeit der Substanzen. PCB in Böden können photolytisch – wenn überhaupt – nur an der Oberfläche transformiert werden.

(Mikrobielle) Transformation wurde sowohl unter aeroben (v. a. niedrig-chlorierte PCB) als auch unter anaeroben (v. a. höher-chlorierte PCB) Bedingungen beobachtet und ist der Hauptprozess für die Reduktion von PCB in Böden und Sedimenten (HHS 2000; Litz et al. 2004-2008; Rychen et al. 2008). Allerdings entstehen durch biologische Transformationsprozesse Metabolite, die giftiger sein können als die Ausgangssubstanz. Die Relevanz des mikrobiellen Abbaus von PCDD/F und PCB wird in der Fachliteratur noch kontrovers diskutiert. Bunge (2004) beschäftigte sich beispielsweise in seiner Dissertation mit Dioxin-dechlorierenden Bakterien in anaeroben Kulturen aus kontaminierten Fluss-Sedimenten.

Wesentliche Größe bei der mikrobiellen Transformation ist die Verfügbarkeit der Substanzen für die Organismen. Die Verfügbarkeit der Schadstoffe im Boden hängt von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B.  $K_{OW}$ , Dampfdruck, Henrykonstante, Löslichkeit), von den Umweltbedingungen (z.B. Temperatur, Niederschlag, Verteilung der kontaminierten Partikel) sowie insbesondere von den Bodeneigenschaften (z.B. Zusammensetzung der organischen Substanz und der Huminsäuren, pH, Redoxpotential) ab (Rychen et al. 2008).

Insgesamt ist aber festzustellen, dass der Abbau von PCB nur sehr langsam erfolgt, die Abbauraten von PCDD/F sind noch geringer (Litz et al. 2004-2008). Die Halbwertszeiten von PCDD/F und PCB in Böden variieren zwischen 6 Monaten und mehreren Jahrzehnten (Rychen et al. 2008).

Die Mobilität der Substanzen in Böden wird wesentlich beeinflusst durch die Absorptions-/Desorptionseigenschaften der Schadstoffe im Boden und deren Verteilung in den drei Phasen (fest, flüssig, gasförmig) der Matrix.

Auf Grund der hohen Lipophilie von PCB und PCDD/F ist ihre Adsorption an die Bodenfestphase stark (Litz et al. 2004-2008). Die Bindung im Boden erfolgt hauptsächlich an die organische Substanz. Der Transfer in tiefere Bodenschichten findet nur sehr langsam statt, die Mobilität der Stoffe im Boden ist äußerst niedrig. Die Sorption an Bodenpartikel hängt stark von der Zusammensetzung des Bodens bzw. seiner Bestandteile ab. Bindungsstärke, Kinetik und Reversibilität variieren je nach Bodenbestandteilen. Bis sich ein Gleichgewicht einstellt, können Monate oder Jahre vergehen. Als mögliche Ursache für die langsame Sorption und Desorption steht z. B. der Einschluss in abgeschirmte hydrophobe Bereiche der organischen Substanz in der Diskussion. Mit zunehmender Verweildauer der Stoffe im Boden steigt die Bindungsstärke und die Verfügbarkeit nimmt ab.

Eine Mobilisierung von PCB und PCDD/F ist möglich durch Lösungsvermittler. (Litz et al. 2004-2008). In Böden kommt dafür in der Hauptsache natürliche gelöste organische Substanz (DOM: Dissolved Organic Matter) in Frage. Auch durch Bodenerosion können die Schadstoffe partikelgebunden remobilisiert werden. Ein sehr ähnlicher Prozess ist die bereits

beschriebene (siehe 0) Remobilisierung kontaminierter Partikel durch das Abschmelzen von Gletschern.

Becker (2006) befasste sich in ihrer Dissertation mit möglichen Einflussfaktoren (Salze, Temperatur und Enzyme), die durch Einwirkung auf die Struktur des organischen Bodenmaterials in Rieselfeld-Bodenproben die Mobilisierbarkeit der daran angelagerten Schadstoffe veränderten. Das Freisetzungsverhalten und die Desorptionsmechanismen ausgewählter PCB wurden in Elutionsversuchen unter kinetisch kontrollierten Laborbedingungen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass alleine durch Betrachtung spezifischer Stoffeigenschaften wie der Polarität, das Desorptionsverhalten strukturell verschiedener Stoffe nicht hinreichend beschrieben werden kann.

Die vertikale Verteilung von PCB wurde von Gevaio et al. (1997) in einem datierten Sedimentkern in Großbritannien untersucht. Die historischen Einträge der PCB stimmten gut mit ihren Produktionsmengen und -zeitpunkten überein. Hierbei stellten die Autoren insbesondere für die löslicheren und volatileren, gering chlorierten PCB ein Remobilisierungspotential in die wässrige Phase fest.

#### **4.8. Definition TDI und Humane Risikobeurteilung**

Alle Menschen sind messbaren PCDD/F-Gehalten und verwandten Substanzen (z.B. dl-PCB) ausgesetzt, deshalb ist eine Risikobeurteilung für die menschliche Gesundheit und in diesem Zusammenhang die Festlegung eines TDI (Tolerable Daily Intake, duldbare tägliche Dosis) notwendig (Gies et al. 2007). Der TDI bezeichnet die Dosis einer Substanz, im Sinne einer ungewollten Verunreinigung, die bei lebenslanger täglicher Einnahme als medizinisch unbedenklich betrachtet wird. Diese Definition gilt allerdings unter der Maßgabe, dass es sich um einen gesunden Erwachsenen mit normalem Körpergewicht handelt und dass die Einnahmemenge dem statistischen Durchschnittswert entspricht.

Zurzeit wird ein TDI von 1-4 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht pro Tag (für PCDD/F und dl-PCB) von der WHO empfohlen, mit dem Ziel die tägliche Aufnahme auf unter 1 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht zu reduzieren (WHO 2000). Als Grundlage für den TDI-Bereich hat die WHO Lowest Observed Adverse Effect Level (LOAEL) herangezogen, die von verschiedenen Autoren für unterschiedliche Spezies und für verschiedene Endpunkte beschrieben sind (BfR 2010).

Der TDI sollte alle menschlichen Risikogruppen einschließen; insbesondere Säuglinge sind durch die Aufnahme von größeren Mengen an Dioxinen über die Muttermilch gefährdet (siehe Kapitel 0). Eine Belastung mit Dioxinen und dl-PCB hält über Jahrzehnte hinweg an, da die allgemeine TEQ-Halbwertszeit ca. 15 Jahre beträgt.

Insgesamt hat die Hintergrundbelastung mit PCDD/F seit der letzten Begutachtung im Jahr 1994 durch das LAI deutlich abgenommen (Akkan et al. 2004). Die Autoren schätzen die aktuelle tägliche Hintergrundbelastung durch PCDD/F und dl-PCB in Nahrungsmitteln folgendermaßen ein: Fleisch, Fisch und andere Nahrungsmittel: 0,91 (0,29 nur Fleisch), Milch 0,92, Gemüse 0,07 und Obst 0,04 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht (KG). Daraus ergibt sich eine tägliche Gesamtaufnahme von 1,24 bis 1,94 pg WHO-TEQ/kg KG bei einem Anteil

von 50% bis 70% dl-PCB am Gesamt-WHO-TEQ. Damit wird der angestrebte Grenzwert von 1 pg WHO-TEQ/kg KG pro Tag deutlich überschritten.

Kerst et al. (2003) gehen davon aus, dass die mittlere tägliche Aufnahme von PCDD/F und dl-PCB mit der Nahrung 1,2 – 3 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht in der Europäischen Union beträgt.

Das Umweltbundesamt (2005), zitiert in Gude et al. (2008), ermittelte für die Bevölkerung in Deutschland eine mittlere tägliche Aufnahme von 0,7 pg WHO-TEQ/kg KG PCDD/F sowie 1,3 pg WHO-TEQ/kg KG dl-PCB über die Nahrung.

Fernández et al. (2004) errechneten für die spanische Bevölkerung eine tägliche Aufnahme von  $1,35 \pm 0,11$  pg WHO-TEQ/kg KG für PCDD/F sowie  $3,22 \pm 0,75$  pg WHO-TEQ/kg KG für dl-PCB. Hierbei wurde festgestellt, dass dl-PCB bis zu 80% des Gesamt-WHO-TEQs in Fischerzeugnissen ausmachen.

Die Bestimmung des TDI beeinflusst alle regulatorischen Grenzwerte, die auf dem TDI-Wert basieren (Gies et al. 2007). Die meisten zurzeit empfohlenen Grenzwerte für PCDD/F und dl-PCB wurden lediglich aus nicht kanzerogenen Endpunkten ermittelt.

## 5. Fazit und Resultierender Forschungsbedarf

Unter Berücksichtigung des Berichts von Basler (2009), der bereits die vordringlichen Problembereiche und den daraus resultierenden Forschungsbedarf skizziert, werden im Folgenden die aktuellen Fragestellungen zur Exposition und zum Transfer der PCDD/F und PCB unter Einbeziehung der aktuellen relevanten Literatur formuliert.

Generelles Ziel von nachfolgenden Untersuchungen - die insbesondere für die PCB Kongener spezifisch ausgerichtet sein müssen - sollte es sein, die Transferpfade für PCDD/F und PCB vom Boden bzw. über den Luftpfad in Futtermittel und schließlich in Lebensmittel aufzuklären und die gefundenen Gehalte in den Matrices in einen Zusammenhang zu bringen. Dazu ist es zunächst erforderlich, weitere Monitoringdaten von Boden-, Pflanzen-/Futtermittel-, Milch-, Eier- und Fleischproben in einer ausreichend hohen Anzahl aus verschiedenen Quellen zu erheben.

Zudem erscheint eine Kombination von Laborversuchen (z. B. Klimakammer, Gasphasenmessung, Emissionskataster, usw.) und Freilanduntersuchungen sinnvoll, z. B. durch den direkten Vergleich von belasteten mit unbelasteten Standorten.

Weiterer (Kongener spezifischer) Forschungsbedarf nach derzeitigem Stand des Wissens ist im Folgenden aufgeschlüsselt nach den relevanten Prozessen dargestellt.

### 5.1. Emission

Auf der Tagung in Loccum (2009) wurde vorgeschlagen, nach möglicherweise bisher unerkannt gebliebenen (zusätzlichen) Quellen für PCB und Dioxine zu suchen. Zum Beispiel wurde die Frage in den Raum gestellt, welchen Einfluss die Schifffahrt als Emittent haben könnte.

In der Umgebungsluft von Chicago wurden erhöhte Konzentrationen von PCB-11 gemessen, das mit Pigmenten, Farben und Harzen in Zusammenhang gebracht wird.

Die Akkumulation von POPs in der alpinen Nahrungskette konnte im Zuge von MONARPOP nicht berücksichtigt werden und muss in weiterführender Forschung bearbeitet werden.

Die Schadstoffe können bei fortschreitender Klimaerwärmung wieder freigesetzt werden. Bereits moderate Klimaveränderungen werden signifikante Änderungen chemischer Kreisläufe bedingen. So kann der in den letzten Jahren rapide fortschreitende Gletscherrückzug in vielen Regionen zu einer Freisetzung von POPs über das Schmelzwasser führen. Dieses Potential der Kontamination und des Übertritts in die Nahrungskette wird mit der weiteren Klimaerwärmung zunehmen; somit muss hier von einer weiteren gegenwärtigen sekundären Emissionsquelle mit zunehmender Bedeutung ausgegangen werden, die es mit höchster Dringlichkeit zu erforschen gilt. Z. B. wären



Untersuchungen von Gletschern bzw. der Sedimente der von ihnen gespeisten Seen zur Abschätzung des Inventars in Erwägung zu ziehen.

Erhöhte Gehalte an PCDD/F und dl-PCB in Flussfischen aus den grenzüberschreitenden Flüssen Mosel, Saar und Rhein müssen erklärt werden: Hierzu sind Untersuchungen von Sedimenten an Punkten mit hoher Schwebstoff- und Fischbelastung angezeigt; mögliche, noch nicht eindeutig erkannte Quellen (z. B. aus dem Schiffsverkehr oder aufgrund von Desorptionsprozessen) gilt es zu identifizieren. So würde eine systematische Prüfung des Desorptionsverhaltens der angereicherten Stoffe aus Sedimenten insbesondere an „Hot Spots“ (z. B. Staustufen) Aufschluss über den Schadstoffpool sowie die Zeitdauer und Intensität der Belastung geben können. Vertiefte Monitoringprogramme zu Dioxinen und PCB in Flussfischen und Aalen aus Binnengewässern, zur Identifizierung zu hoher Belastungen des Verbrauchers sollten diese Untersuchungen begleiten.

Die zunehmende Bedeutung der Holzverbrennung in Haushalten in Bezug auf PCDD/F-Emissionen sollte quantifiziert werden.

Die Erfassung alter und (gegebenenfalls neuer) Emittenten bleibt also weiterhin aktuell. Zusätzlich kann eine genaue Untersuchung von punktuellen Schadensquellen im besten Falle dazu beitragen, zukünftige Ereignisse zu vermeiden.

## 5.2. Exposition

Der Einfluss des Umgebungsklimas, insbesondere der Temperatur, auf z. B. den Transfer Luft – Pflanze und die Verteilung zwischen Boden und Pflanze über die bodennahe Atmosphäre sollte auch vor dem Hintergrund zunehmender Erwärmung geprüft werden.

Die ubiquitäre, globale Verbreitung in der Umwelt und die oft unidentifizierbaren diffusen Quellen dieser Schadstoffe führen dazu, dass häufig keine Punktquellen für den Boden, Sedimente und die Luft identifizierbar sind. Jedoch weisen im Allgemeinen Überschwemmungsflächen von Flussauen vergleichsweise höhere Gehalte als nicht überflutete Flächen auf. Die Dioxin- und dl-PCB-Gehalte der Sedimente korrespondieren oft mit den Gehalten in den Böden der Überschwemmungsflächen. Die Bodenart hat scheinbar einen Einfluss auf die Gehalte an Dioxinen und dl-PCB im Boden. Des Weiteren existiert eine noch nicht quantifizierbare Ausgasung aus dem Boden.

Welchen Einfluss haben Nutzungssysteme und Bewirtschaftungsmaßnahmen (Dünger, Bodenbearbeitung)? Am Beispiel der Nutzung organischer Siedlungsabfälle in der Landwirtschaft, etwa über Klärschlamm, Gärrückstände oder Komposte, gilt es zu prüfen, inwiefern Stoffumwandlungsprozesse zu einer erhöhten Konzentration von PCDD/F im Boden führen können. So ist es z. B. denkbar, dass im Klärschlamm evtl. angereichertes Triclosan (Desinfektionsmittel) unter den gegebenen Umweltbedingungen (UV-Strahlung, aerobe Zustände) zu bestimmten Vertretern der PCDD/F umgebaut wird.

Die Bioverfügbarkeit von PCB und PCDD/F im Boden sollte besser untersucht werden. Dabei sollten verschiedene bodenkundliche Fragen näher betrachtet werden: Wie verhält sich die Bioverfügbarkeit aufgrund unterschiedlicher Böden, Bodenarten und bei unterschiedlichem Gehalt an DOM oder organischem Kohlenstoff ( $C_{org}$ )? Dies ist auch ein wichtiger Aspekt für die Definition der TEF (Verhältnis organischer Substanz zu Toxizitätsäquivalenten?).

Es ist zu erwarten, dass PCB und PCDD/F beispielsweise in Sandböden weniger adsorbieren als in Lehmböden und somit ihre Bioverfügbarkeit in Sandböden größer ist. Das standortspezifische Verhalten einzelner Kongenere sollte näher erforscht werden.

Zudem sind die Ursachen von Funden mit z. T. höheren Gehalten in den tieferen Schichten des ungestörten Bodens noch unzureichend erforscht. Der Beitrag der Bioturbation und die Anreicherung in Bodenorganismen sollte hier Ansatzpunkt weitergehender Forschung sein.

### 5.3. Transfer in die Pflanze

Die Biokonzentration von PCDD/F und PCB in der Vegetation durch den Übergang aus der Atmosphäre und über den Boden und der weitergehende Transfer in die Nahrungskette sind noch nicht ausreichend erforscht. Insbesondere zum Transfer der dl-PCB liegen nur wenige Daten vor.

Die unterschiedliche, selektive Adsorption der einzelnen Kongenere an die Partikel bzw. Aerosole sollte näher betrachtet werden. Dabei sind die physiko-/chemischen Eigenschaften der Kongenere sowie die Eigenschaften der Partikel (Art, Anteil und Qualität organischer Substanz, Qualität des mineralischen Anteils, Wassergehalt) mit zu berücksichtigen.

Die Sorption von PCB an Aerosole und Bodenpartikel ist nicht allein durch den Dampfdruck zu erklären. Die Hypothese, dass die eher flache Struktur der co-planaren PCB-Kongenere zur erhöhten Sorption führt, gilt es mit entsprechenden experimentellen Ansätzen zu beweisen.

Auch das Depositionsverhalten der Partikel/Aerosole ist von Bedeutung (entsprechende Studien liegen nicht vor).

In diesem Zusammenhang ist auch zu untersuchen, welchen Prozessen die „Anhaftung“ (und die Akkumulation) an die Pflanze unterliegen, ob die Aufnahme von der Schadstoffkonzentration abhängt und ob eine Aufnahme durch die Stomata der Pflanze möglich ist.

Da die Kutikula hierbei eine entscheidende Rolle spielt, sollten interspezifische Unterschiede in der Kutikula-Chemie insbesondere anhand von Kongener spezifischen Experimenten näher untersucht werden.

Wie verhalten sich PCDD/F und PCB an der Pflanzenoberfläche? Diffusible und konvektive Prozesse sind auf Grundlage der biochemischen und pflanzenphysiologischen Anhaftungs- und Aufnahmemechanismen (Cuticula, Stomata, Wurzel) zunächst unter definierten Bedingungen in Klimakammern zu beschreiben und zu quantifizieren. Ergänzend sind selektive Anreicherungsmechanismen sowohl bestimmter Kongenere als auch im Verhältnis PCDD/F/dl-PCB zu untersuchen.

Neben stofflichen Anreicherungs- und Ablagerungsmechanismen ist gleichermaßen das Abbauverhalten der Schadstoffe auf dem Pflanzenmaterial zu betrachten. Dieses Abbauverhalten wird u. a. bestimmt durch Verdampfungsprozesse und Photolyse. Die Abbaukinetik beider Stoffgruppen sollte beschrieben werden. Sollte die Photolyse der Hauptabbaupfad sein, müsste ein jahreszeitlicher Effekt zu beobachten sein. Um die Hypothese zu überprüfen, muss der Konzentrations-/Zeitgang auf künstlich oberflächlich kontaminierten Graspflanzen bestimmt werden.

Dabei könnte auch die Pflanzenart (z. B. unterschiedliche Stomatadichten auf der Blattoberfläche) eine Rolle spielen. Bisherige Studien zu einem möglichen Einfluss der Artpezifität sollten erweitert und ergänzt werden. Die Ermittlung von Transferfaktoren von der Umwelt in die Pflanze könnte auch auf Artebene erfolgen.

Des Weiteren könnte die phänologische Beschreibung des Vegetationsverlaufes (Bestandzusammensetzung, Zeitpunkt der Blüte der Hauptbestandsbildner, etc.) Hinweise auf unterschiedliche Kontaminationsverläufe liefern, ebenso wie die Luftqualität während des Jahreslaufes an ausgewählten Standorten als auch die Änderung der Konzentration in bzw. an der Pflanze (je nach Pflanzenteil, Vegetationsstadium, etc.).

Ob eine Pflanzengemeinschaft möglicherweise anders von der Belastung betroffen ist als Einzelspezies sollte ebenso analysiert werden, wie die Übertragbarkeit von Laborexperimenten auf die realen Verhältnisse im Freiland (z. B.: Sind die PCB-Gehalte in Weidelgraskulturen mit den realen Gehalten in Wiesenaufwuchs vergleichbar?).

Der Einfluss der Umweltbedingungen (Klima, Witterung) auf die Kontamination der Pflanzen sollte in die Forschungsaktivitäten mit einbezogen werden. Möglicherweise resultieren z. B. höhere Windgeschwindigkeiten in größeren PCB- oder PCDD/F-Frachten. Und: Erhöht die Wassersättigung die Volatilität?

Aus diesem Grund sind bei Probenahmen, die möglichst an unterschiedlichen Standorten zu unterschiedlichen Zeitpunkten erfolgen sollten, die Dokumentation zusätzlicher Informationen, wie zum Beispiel Bodenanalysen (Gehalt an organischem Kohlenstoff, Wassersättigung, Bodenart, kleinklimatische Untersuchungen, etc.) und die Verknüpfung mit meteorologischen Einzeldaten wichtig.

Gegenüber den steuerbaren Randbedingungen im Labor und Klimakammer sind weitergehende Einflussfaktoren zu bewerten, die nur durch Freilandversuche verifiziert werden können: Einzubeziehen sind als Einflussfaktoren das Klima (Umgebungs-klima, Windgeschwindigkeit, Niederschlag), Vegetationsstadien (Zeitreihen für die jeweiligen Wachstumsperioden), Gehalte unterschiedlicher Pflanzenteile, Einfluss der Pflanzenart, Bewirtschaftungseinflüsse (Pflanzenschutzmaßnahmen, Düngung) sowie Anhaftung an Feinstaub und Sedimente mit hohem organischen Anteil.

Die Wechselwirkungen und Transferfaktoren für biologische Oberflächen (Pflanzen, Tiere) über Wasser, Schwebstoffe, Sedimente, Boden und Luft sollten genauer betrachtet werden. Untersuchungen des Zusammenhangs von (dl-)PCB- und PCDD/F-Gehalten in Umweltkompartimenten mit Gehalten in Biota und die Modellierung des Transfers (z. B. durch multifaktorielle Analyse vorliegender Daten; Rückrechnung und Modellierung mit probabilistischen Verfahren) würden wichtige Informationen für weitere Rückschlüsse bezüglich der Ursachenanalyse liefern.

Die Durchführung eines (emittentenbezogenen) Biomonitorings oder die Untersuchung von Indikatorpflanzen im Freiland könnten weitere Erklärungen liefern.

#### **5.4. Aufnahme in den Menschen**

Die Frage nach dem Vorkommen von PCDD/F und dl-PCB in Futter- und Lebensmitteln wurde insbesondere in jüngster Zeit durch einige Monitoringstudien bearbeitet. Im Bereich der Datenerhebungen zu den PCB- und PCDD/F-Konzentrationen sind insbesondere Daten zu Bodengehalten noch unterrepräsentiert. In jedem Falle sollte weiteres Monitoring durchgeführt werden, um eventuelle Datenlücken zu schließen und weitere Daten zu Konzentrationen und Kongenerenmustern in Schwebstoffen, Sedimenten, Böden, der Luft, Futter- und Lebensmitteln zu erheben. Insbesondere zu dl-PCB, denen erst seit wenigen Jahren erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt wird, liegen noch nicht genügend Daten vor.

Die Aufnahmepfade für PCDD/F und PCB sind vielfältig und komplex. Zudem wird vermutet, dass die einzelnen PCDD/F- bzw. (dl-)PCB-Kongenere aufgrund ihrer sterischen und anderen Eigenschaften unterschiedlich stark an Partikeln anhaften, die als einer der Hauptaufnahmepfade für Tiere eingeschätzt werden. Partikel können an Pflanzen anhaften und über diese wiederum in das Tier gelangen. Dies könnte auch erklären, warum auch bei der Haltung von Vieh auf vermeintlich unbelasteten Flächen Höchstgehaltüberschreitungen z. B. in der Leber der Nutztiere auftreten. Sicherlich ist keiner der Eintragungspfade (Boden, Sediment, Luft) alleiniger Verursacher für die gemessenen Gehalte in Pflanzen und Lebensmitteln.

Das Tier nimmt hauptsächlich über zwei Wege die an Partikel gebundenen Schadstoffe auf: Direkt über den kontaminierten Boden oder über kontaminiertes Futter. Die genauen Vorgänge des Transfers Boden/Futter – Tier müssen noch verstanden werden.

Es ist bekannt, dass Schafe, ähnlich wie Ziegen und auch Rehe, die Gräser und Pflanzen sehr tief über dem Boden abfressen und dabei die Gefahr einer erhöhten Aufnahme von Bodenpartikeln einhergeht. Der Einfluss des Fraßverhaltens und der Futtersorten der unterschiedlichen Nutz- und Wildtiere sollte näher betrachtet werden.

Dazu ist auch die Kenntnis der Aufnahmeraten - der täglich aufgenommenen Bodenmengen durch die entsprechenden Nutz- und Wildtiere - wichtig.

Folgende Fragestellungen über den Verbleib und die Vorgänge im Tier sollten näher untersucht werden: Die Absorptions-, Biotransformations-, und Transfer-Mechanismen (Carry-over) und -Raten bedürfen weiteren experimentellen Untersuchungen. Die toxikokinetischen Vorgänge im Tier (von Absorption bis Elimination) sollten besser charakterisiert werden. Zudem sollte die Frage untersucht werden, wie sich die Bioverfügbarkeit im Tier selbst verhält und ob bzw. welche Tierart spezifischen Unterschiede es gibt. Die Milch gebende Ziege könnte hierbei ein adäquates Modellsystem für Experimente bezüglich des Carry-Over vom Futter in die Milch sein. Anhand des PCB-118 mit hoher Transferrate wäre eine Referenzsubstanz für die dl-PCB im Rahmen der Carry-over Studien gegeben.

Es gilt insbesondere zu untersuchen, warum gerade die Schafleber oftmals so stark belastet ist, insbesondere im Vergleich zur in der Regel deutlich weniger belasteten Rinderleber (wobei dies durch eine verbesserte Datenlage noch zu überprüfen ist). Zur Klärung dieser Frage sollten Fütterungsversuche und Metabolismusstudien dienen.

Innerhalb der Metabolismusstudien könnten Versuche mit unterschiedlichen Bodenarten und/oder Bodentypen weitere Aufschlüsse über die Aufnahme der Substanzen über Partikel liefern. Je nach Boden könnte eine stärkere oder schwächere Sorption von PCB und PCDD/F dazu führen, dass höhere oder niedrigere Konzentrationen von den Tieren aufgenommen werden. Hierbei ist vor allem wichtig, dass die Versuche kogenerenspezifisch durchgeführt werden, um die unterschiedliche Anhaftung der einzelnen Schadstoff-Kongenere mit einbeziehen zu können.

Untersuchungen von Proben der verschiedenen Matrices von einem Standort zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Jahr könnten Hinweise zu jahreszeitlichen Schwankungen liefern.

Nicht nur die Nutztiere, sondern auch die Produkte von Wildtieren (Rehe, Wildschweine, Kaninchen, etc.) können mit zu großen Mengen an Dioxinen und PCB belastet sein. In diesem Zusammenhang bleibt z. B. die Frage offen, inwieweit die Gehalte in Rehen durch Bodenkontaminationen verursacht sind. Zur Klärung könnten zeitliche und räumliche Trends

von PCDD/F, dl-PCB und Indikator PCB in Rehlebern, Böden und Nadelbaumtrieben (Indikator für Luftschadstoffe) aus archivierten Proben der Umweltprobenbank dienen.

Auch in der Mutterkuhhaltung wurden bereits Probleme der Belastung der Kälber mit kontaminierter Muttermilch bekannt. Dabei scheint es einen Einfluss zu haben, welche (z. B. „Biestmilch“ oder „spätere“ Milch) und wie viel Milch das Kalb nach der Geburt erhält. Zur Aufklärung könnten Zeitreihen der Belastung von Kuhmilch von Nutzen sein.

Die Bewirtschaftungs- und Haltungsformen eines Betriebes können einen Einfluss auf die Kontamination der landwirtschaftlichen Produkte mit PCB und PCDD/F haben. Deshalb sollten die Landwirte hinsichtlich risikominimierender Änderung des Betriebsmanagements beraten werden und die Aspekte der „Guten Landwirtschaftlichen Praxis“ möglicherweise ergänzt und verbessert werden. Hierbei gibt es einige Faktoren, die beachtet werden sollten und deren Wirksamkeit zum Teil noch zu überprüfen ist:

- Dem Landwirt sollte es bekannt sein, ob es sich bei seiner Nutzfläche (z. B. Weideplätzen) um Belastungsgebiete (Wiesen/Weiden in Überschwemmungsgebieten/Vordeichflächen; ehemalige Industriegebiete, militärische Liegenschaften, etc.) handelt.
- Wäre der Zeitverlauf der Belastungen der Weideflächen/Futterpflanzen in Bezug auf die Einzelfläche bekannt, könnten daraus bestimmte Zeiten abgeleitet werden, innerhalb derer die Benutzung der Weidefläche ohne große Risiken möglich ist.
- Bei den Erntetechniken für Futterpflanzen sollte auf eine erdarme Bergetechnik zurückgegriffen werden. Möglicherweise könnte der Zeitpunkt der Ernte berücksichtigt werden: Z. B. ein Säuberungsschnitt könnte die Belastungen verringern, ebenso wie das nicht zu tiefe Abmähen des Grases.
- Der Zeitpunkt des vorausgegangenen Schnittes kann ebenso von Bedeutung sein, wie die Umweltbedingungen (z. B. Temperatur, Feuchtigkeit) zum Erntezeitpunkt. Bei Regen/Nässe haften beispielsweise durch Spritzwasser mehr Bodenpartikel an den Futterpflanzen als bei Trockenheit. D. h. die Ernte bei Trockenheit ist zu bevorzugen, andernfalls müsste darauf geachtet werden, dass die Futterpflanzen vor dem Verfüttern abgewaschen/gereinigt werden sollten, da sonst zu viel kontaminierter feuchter Boden anhaften könnte. Es stellt sich zudem die Frage, ob z. B. (dl-)PCB weniger abwaschbar sind als Dioxine.
- Neben dem Futter selbst sind die Fütterungsform (im Stall, auf der Weide, auf kahlem Boden, etc.), das Alter, die Herkunft und die Haltungsform der Tiere wichtig. Eine Intensivhaltung bzw. ein zu dichter Besatz von Tieren auf der Weidefläche kann von Nachteil sein, da so durch die Tiere die Grasnarbe zerstört und Boden aufgewühlt wird, der wiederum vermehrt von den Tieren aufgenommen werden kann.

Wichtig für weitere Untersuchungen ist somit die genaue Dokumentation der Haltungsform (extensiv, intensiv, Mutterkuhhaltung; Weidehaltung/Stallhaltung/ Wanderschaftshaltung), Ort der Haltung, das Alter der Tiere, Rasse, Herdengröße, falls möglich, Angaben über die Länge der Fütterungszeit der Jungtiere mit Milch, weitere Angaben zur Fachkunde der Betriebsleiter, zu Futtermitteln, Art der Fütterung, Tränksystem, evtl. Kontaminationsquelle in der Nähe, Ausgasungen aus dem Boden, Witterungseinflüsse, etc.

Die Nutzung von kontaminierten Flächen ausschließlich für die Erzeugung von Jungtieren mit nachfolgender Mast auf unkontaminierten Bereichen ist problematisch, wenn die Jungtiere belastete Milch von ihrer Mutter erhalten.

Allgemein kann bei der Beweidung von kontaminierten Flächen ein Produktionswechsel empfohlen werden (z. B. Schafhaltung ausschließlich zur Wollproduktion). Eine weitere Möglichkeit wäre die Haltung von Pferden auf belasteten Standorten, die nicht zur Fleisch- oder Futtermittelproduktion herangezogen werden. Es sollte eine standortspezifische Nutzung - je nach Belastungszustand der entsprechenden Weideflächen - geprüft werden.

Weiterführende Untersuchungen zu einem frühen Absetzen der Nachzucht und anschließender Ausmast mit unbelastetem Futter sind zu empfehlen.

Auch durch den Anbau von bestimmten Futterpflanzen, wie zum Beispiel dem hoch wachsenden Mais, könnten Kontaminationen aufgrund von bodennaher, äußerer Verunreinigung mit Bodenpartikeln vermindert werden.

Das BMU hat bereits einen Leitfaden für Geflügel-, Rinder-, Schaf- und Schweinehalter inklusive Fragebögen (bzgl. Haltungsform, etc.) herausgebracht, an dem sich die Landwirte orientieren können und darüber mögliche betriebsbedingte Kontaminationsquellen aufgedeckt werden können (Fischer et al. 2009). In Zukunft sollten bei nationalen Monitoringstudien differenzierte Informationen zur Einzelprobe mit erfasst werden.

## **5.5. Abbau und Remobilisierungspotential**

Sorptions- und Desorptionmessungen könnten unter Beachtung der Einflussgrößen Stoffeigenschaften sowie relevanter Bodenparameter, wie zum Beispiel der Bodenart, dem Gehalt an  $C_{org}$  sowie DOM und der Bodentemperatur, das Remobilisierungspotential von dl-PCB bestimmen. Hierzu bedarf es, auch unter Beachtung der selektiven Anreicherung bestimmter Kongenere, vergleichender Untersuchungen unter definierten Versuchsbedingungen. Hierzu könnten verschiedene Klimaszenarien mit Klimakammerversuchen simuliert werden.

Das Remobilisierungspotential aus Altlasten ist insgesamt noch relativ wenig erforscht. Gleichfalls muss das Remobilisierungspotential aus Gewässersedimenten über

Desorptionsstudien geprüft werden. Ferner gilt es, die durch den Klimawandel bedingte Schadstofffreisetzung aus kühleren Regionen (z. B. Hochgebirge, s. o.) und deren Übertritt in die Nahrungskette zu erforschen.

## 5.6. Sonstiger Forschungsbedarf

Der Nachweis der nur in Spuren vorkommenden PCDD/F und dl-PCB bedarf innovativer analytischer Techniken, die einem weiterhin hohen Probenaufkommen durch wünschenswerte Monitoring-Studien und anderer experimenteller Untersuchungen zur Exposition und zum Transfer gerecht werden können.

Z. B. könnten Screening-Verfahren ein kontinuierliches, zumindest halbquantitatives Monitoring tierischer Lebensmittel ermöglichen. Hier wäre die Festphasenmikroextraktion (SPME: solid phase microextraction) als kostengünstiges, sensitives Verfahren zur Anreicherung der Spurenstoffe mit direkter nachfolgender Bestimmung mittels GC-MS ein hilfreiches Verfahren.

Bislang existiert kein validiertes Verfahren zur Ermittlung der atmosphärischen Deposition von PCB und anderen ähnlich semivolatilen organischen Stoffen. Dieses Verfahren sollte unbedingt vorangetrieben werden, da die atmosphärische Deposition einen sehr wichtigen Stellenwert bei der Beurteilung der Exposition der PCDD/F und PCB und deren Transfer in die Nahrungskette hat.

Die analytischen Methoden (z. B. GC-HRMS und/oder GC-MS/MS) sollten für einen besseren Nachweis und eine genauere Quantifizierung der Schadstoffe und ihrer Metabolite weiter entwickelt werden. Insbesondere ist der Matrixeffekt zu beachten, der einen großen Anteil an der Variabilität der Messergebnisse hat. Dieser Matrixeffekt ist unterschiedlich groß bei den verschiedenen Probenarten (Gewebe, Blutplasma, Boden etc.), und kann das analytische Messergebnis stark beeinflussen. Dieser Aspekt ist besonders in Transfer- und Carry-over-Studien zu berücksichtigen.

Bei der Bestimmung von Biokonzentrationsfaktoren der sehr lipophilen PCDD/F und PCB sollten tatsächlich frei gelöste Anteile im wässrigen System und an gelöste organische Substanz assoziierte Substanzmengen differenziert bestimmt werden. Entsprechende Techniken sind noch zu entwickeln.



## Zitierte und weiterführende **Literatur**

Abad, E.; Caixach, J.; Rivera, J. (1997): PCDD/PCDF from emission sources and ambient air in Northeast Spain. In: *Chemosphere*, Jg. 35, H. 3, S. 453–463.

Abad, E.; Caixach, J.; Rivera, J.; Gustems, L.; Massagué, G.; Puig, O. (2002a): Surveillance programme on dioxin levels in ambient air sites in Catalonia (Spain). In: *Chemosphere*, Jg. 49, H. 7, S. 697–702.

Abad, E.; Caixach, J.; Rivera, J.; Gustems, L.; Massagué, G.; Puig, O. (2004a): Temporal trends of PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). In: *Science of the Total Environment*, Jg. 334-335, S. 279–285.

Abad, E.; Martínez, K.; Caixach, J.; Rivera, J. (2004b): Polychlorinated dibenzo-p-dioxin/polychlorinated dibenzofuran releases into the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 38, H. 18, S. 4734–4738.

Abad, E.; Martínez, K.; Caixach, J.; Rivera, J. (2006): Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and "dioxin-like" PCBs in flue gas emissions from municipal waste management plants. In: *Chemosphere*, Jg. 63, H. 4, S. 570–580.

Abad, E.; Martínez, K.; Gustems, L.; Gómez, R.; Guinart, X.; Hernández, I.; Rivera, J. (2007): Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). In: *Chemosphere*, Jg. 67, H. 9, S. 1709–1714.

Abad, E.; Pérez, F.; Llerena, J. J.; Caixach, J.; Rivera, J. (2003): Evidence for a specific pattern of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in bivalves. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 37, H. 22, S. 5090–5096.

Ábalos, M.; Parera, J.; Abad, E.; Rivera, J. (2008b): PCDD/Fs and dl-PCBs in feeding fats obtained as co-products or by-products derived from the food chain. In: *Chemosphere*, Jg. 71, S. 1115–1126.

Akkan, Z.; Oltmanns, J.; Kalberlah, F. (2004): Literaturstudie zur Ermittlung des Depositionswertes von Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen PCB. Herausgegeben von Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Karlsruhe. Online verfügbar unter <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/14558/u12-u46-n03.pdf?command=downloadContent&filename=u12-u46-n03.pdf>, zuletzt geprüft am 10.12.2009.

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. In: *Chemosphere*, Jg. 37, H. 8, S. 1457–1472.

Alcock, R. E.; Jones, K. C. (1993): Polychlorinated Biphenyls in digested UK sewage sludges. In: *Chemosphere*, Jg. 26, H. 12, S. 2199–2207.

Alcock, R.E., Sweetman, A.J., Ching-Yi Juan, Jones, K.C (2000): A generic model of human lifetime exposure to persistent organic contaminants: development and application to PCB-101. *Environmental Pollution* 110 (2000) 253-265

Aristizábal, B.; Cobo, M.; Hoyos, A.; Montes de Correa, C.; Ábalos, M.; Martínez, K. et al. (2008): Baseline levels of dioxin and furan emissions from waste thermal treatment in Colombia. In: *Chemosphere*, Jg. 73, H. 1, S. S171-S175.

- Bachour, G.; Failing, K.; Georgii, S.; Elmadfa, I.; Brunn, H. (1998): Species and organ dependence of PCB contamination in fish, foxes, roe deer, and humans. In: Archives of Environmental Contamination and Toxicology, Jg. 35, S. 666–673.
- Ballschmiter, K.; Schäfer, W.; Buchert, H. (1987): Fresenius Anal. Chem. 326, S. 253-257.
- Ballschmiter, K.; Zell, M. (1980): Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography: Composition of technical Aroclor and Clophen-PCB mixtures. In: Fresenius Z Anal Chem, 302, S. 20-31.
- Barnett, T. P.; Adam, J. C.; Lettenmaier, D. P. (2005): Potential impacts of a warming climate on water availability in snow-dominated regions. Review. In: Nature, Jg. 438, S. 303–309.
- Basler, A. (2009): Evaluierung des Forschungsbedarfs zur Ursachenaufklärung der Kontamination bestimmter Lebensmittel mit Dioxinen und PCB. Auswertung der von den Ländern sowie dem UBA auf der Sitzung der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE am 17.06.2009 im Bundesumweltministerium vorgelegten Daten und zur Diskussion gestellten Projektskizzen. Herausgegeben von Umweltbundesamt. (FKZ 370963224).
- Bayrisches Landesamt für Umwelt (2009): Fachinformationen. Online verfügbar unter [www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/fachinformationen/](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/fachinformationen/).
- Becker, R. (2006): Einflussfaktoren auf die Mobilisierbarkeit von PCB und PAK in Rieselfeld-Bodenproben. Dissertation. Betreut von Kroh. Berlin. Technische Universität Berlin, Fakultät III - Prozesswissenschaften.
- Bernard, A.; Hermans, C.; Broeckaert, F.; De Poorter, G.; De Cock, A.; Houins, G. (1999): Food contamination by PCBs and dioxins - An isolated episode in Belgium is unlikely to have affected public health. In: Nature, Jg. 401, S. 231–232.
- Berset, J. D.; Holzer, R. (1995): Organic micropollutants in Swiss agriculture: distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in soil, liquid manure, sewage sludge and compost samples; a comparative study. In: International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Jg. 59, H. 2, S. 145–165.
- Bertazzi, P. A.; Bernucci, I.; Brambilla, G.; Consonni, D.; Pesatori, A. C. (1998): The Seveso studies on early and long-term effects of dioxin exposure: A review. In: Environmental Health Perspectives, Jg. 106, H. S2, S. 625–633.
- Blais, J. M.; Froese, K. L.; Kimpe, L. E.; Muir, D. C. G.; Backus, S.; Comba, M.; Schindler, D. W. (2003): Assessment and characterization of polychlorinated biphenyls near a hazardous waste incinerator: Analysis of vegetation, snow, and sediments. In: Environmental Toxicology and Chemistry, Jg. 22, H. 1, S. 126–133.
- Bogdal, C.; Schmid, P.; Zennegg, M.; Anselmetti, F.; Scheringer, M.; Hungerbühler, K. (2009): Blast from the past: Melting glaciers as a relevant source for persistent organic pollutants. In: Environmental Science and Technology, Jg. 43, H. 21, S. 8173–8177.
- Böhm, L.; Düring, R.-A. (2010): Partitioning of polycyclic musk compounds in soil and aquatic environment-Experimental determination of  $K_{DOC}$ . Journal of Soils and Sediments, published online.
- Böhme, F.; Welsch-Pausch, K.; McLachlan, M. S. (1999): Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: Field measurements of interspecies variability. In: Environmental Science and Technology, Jg. 33, H. 11, S. 1805–1813.

Bolgar, M.; Cunningham, J.; Cooper, R.; Kozloski, R.; Hubball, J.; Miller, D. P. et al. (1995): Physical, spectral and chromatographic properties of all 209 individual PCB congeners. In: *Chemosphere*, Jg. 31, H. 2, S. 2687–2705.

Bordajandi, L. R.; Abad, E.; González, M. J. (2008): Occurrence of PCBs, PCDD/Fs, PBDEs and DDTs in Spanish breast milk: Enantiomeric fraction of chiral PCBs. In: *Chemosphere*, Jg. 70, H. 4, S. 567–575.

Bordajandi, L. R.; Martín, I.; Abad, E.; Rivera, J.; González, M. J. (2006): Organochlorine compounds (PCBs, PCDDs and PCDFs) in seafish and seafood from the Spanish Atlantic Southwest Coast. In: *Chemosphere*, Jg. 64, H. 9, S. 1450–1457.

Breitschwerdt, A.; Herrchen, M.; Klein, M.; Kördel, W.; Storm, A.; Wahle, U. (2002): Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (Fh-IME). Schmallenberg. (F+E Vorhaben, FKZ 299 73 298).

Bruns-Weller, E.; Knoll, A.; Heberer, T. (2010): High levels of polychlorinated dibenzodioxins/furans and dioxin like-PCBs found in monitoring investigations of sheep liver samples from Lower Saxony, Germany. In: *Chemosphere*, Jg. 78, S. 653–658.

Bundesinstitut für Risikobewertung (02.06.2010): Bewertung von Dioxinfunden in Geflügelfleisch. Herausgegeben von Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR). (Stellungnahme Nr. 025/2010). Online verfügbar unter [http://www.bfr.bund.de/cm/208/bewertung\\_von\\_dioxinfunden\\_in\\_gefluegelfleisch.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/208/bewertung_von_dioxinfunden_in_gefluegelfleisch.pdf), zuletzt geprüft am 14.09.2010.

Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (08.04.1981): Futtermittelverordnung. FuttMV, vom 28.02.2010. Online verfügbar unter [http://bundesrecht.juris.de/futtmv\\_1981/BJNR003520981.html](http://bundesrecht.juris.de/futtmv_1981/BJNR003520981.html), zuletzt geprüft am 14.03.2010.

Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (26.03.2010): Verordnung zur Begrenzung von Kontaminanten in Lebensmitteln und zur Änderung oder Aufhebung anderer lebensmittelrechtlicher Verordnungen, vom 19.03.2010. Fundstelle: Bonn. In: *Bundesgesetzblatt Jahrgang 2010 Teil I Nr. 12*. Online verfügbar unter [http://www.bgbl.de/Xaver/text.xav?bk=Bundesanzeiger\\_BGBI&start=%2F%2F\[%40attr\\_id%3D%27bgbl110s0286.pdf%27\]&wc=1&skin=WC](http://www.bgbl.de/Xaver/text.xav?bk=Bundesanzeiger_BGBI&start=%2F%2F[%40attr_id%3D%27bgbl110s0286.pdf%27]&wc=1&skin=WC), zuletzt aktualisiert am 26.03.2010, zuletzt geprüft am 14.09.2010.

Bunge, M. (2004): Dioxin-dechlorierende Bakterien in anaeroben Kulturen aus kontaminierten Flußsedimenten. Dissertation. Betreut von J. R. Andreesen. Halle (Saale). Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät. Online verfügbar unter <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H210/prom.pdf>, zuletzt geprüft am 10.03.2010.

Burkhard, L.P.; Kuehl, D.W. (1986): N-octanol/water partition coefficient by reverse phase liquid chromatography/mass spectrometry for eight tetrachlorinated planar molecules. In: *Chemosphere* 15, S. 163-167. Bussian, B. M.; Dienemann, C.; Glante, F. (August 2009): Dioxine und dl-PCB in der Umwelt. Auswertung der Länderberichte anlässlich des Fachgespräches im BMU am 07.04.2009 und Stellungnahme des UBA. Herausgegeben von Umweltbundesamt. Dessau.

Carvalhoes, G. K.; Brooks, P.; Marques, C. G.; Azevedo, J. A. T.; Machado, M. C. S.; Azevedo, G. C. (2002a): Chlorinated components in lime used in production contaminated citrus pulp pellets from Brazil. In: *Chemosphere*, Jg. 46, S. 1409–1411.

Carvalhoes, G. K.; Brooks, P.; Marques, C. G.; Azevedo, J. A. T.; Machado, M. C. S.; Azevedo, G. C. (2002b): Lime as the source of PCDD/F contamination in citrus pulp pellets from Brazil and status of the monitoring program. In: *Chemosphere*, Jg. 46, S. 1413–1416.

Chang, R.; Hayward, D.; Goldman, L.; Harnly, M.; Flattery, J.; Stephens, R. (1989): Foraging farm animals as biomonitors for dioxin contamination. In: *Chemosphere*, Jg. 19, H. 1-6, S. 481–486.

Chen, J. W.; Harner, T.; Schramm, K. -W; Quan, X.; Xue X.Y.; Wu, W. Z.; Kettrup, A. (2002): Quantitative relationships between molecular structure, environmental temperatures and octanol-air partition coefficients of PCDD/Fs. In: *Science of the Total Environment*, Jg. 300, S. 155–166.

Chen, L.; Peng, X.; Huang, Y.; Xu Z.; Mai, B.; Sheng, G. et al. (2009): Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of an urban city: Levels, distribution, and emissions. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Jg. 57, H. 3, S. 437–446.

Cleverly, D.; Ferrario, J.; Byrne C.; Riggs, K.; Joseph, D.; Hartford, P. (2007): A general indication of the contemporary background levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in the ambient air over rural and remote areas of the United States. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 41, H. 5, S. 1537–1544.

Costera, A.; Feidt, C.; Marchand, P.; Bizec, B.; Rychen G. (2006): PCDD/F and PCB transfer to milk in goats exposed to a long-term intake of contaminated hay. In: *Chemosphere*, Jg. 64, S. 650–657.

Currado, G. M.; Harrad, S. (1998): Comparison of polychlorinated biphenyl concentrations in indoor and outdoor air and the potential significance of inhalation as a human exposure pathway. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 32, H. 20, S. 3043–3047.

CVUA Stuttgart (2007): Ökomonitoring. Gesamtbericht 2002-2006. Herausgegeben von Die Chemischen und Veterenäruntersuchungsämter in Baden-Württemberg. Fellbach. Online verfügbar unter <http://www.untersuchungsaeamter-bw.de/pdf/oekomonitoring2002-2006.pdf>, zuletzt geprüft am 22.02.2010.

CVUA Stuttgart (2009): Ökomonitoring 2008. Herausgegeben von Ministerium für Ernährung und Ländlichen Raum Baden-Württemberg (MLR). Abteilung Verbraucherschutz und Ernährung. Online verfügbar unter <http://www.untersuchungsaeamter-bw.de/pdf/oekomonitoring2008.pdf>, zuletzt geprüft am 22.02.2010.

Dalla Valle, M.; Codato, E.; Marcomini, A. (2007): Climate change influence on POPs distribution and fate: A case study. In: *Chemosphere*, Jg. 67, S. 1287–1295.

Das europäische Parlament und der Rat der europäischen Union: Richtlinie über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung. 2002/32/EG, vom 07.05.2002. Fundstelle: EUR-Lex - Der Zugang zum EU-Recht. Online verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2002L0032:20061020:DE:PDF>, zuletzt geprüft am 14.03.2010.

Das europäische Parlament und der Rat der europäischen Union (20.05.2004): Verordnung über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG. EG Nr. 850/2004, vom 29.04.2004. Fundstelle: EUR-Lex - Der Zugang zum EU-Recht. Online verfügbar unter [http://eur-](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32004R0850:20061020:DE:PDF)

lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:158:0007:0049:DE:PDF, zuletzt geprüft am 14.03.2010.

Dekoning, E. P.; Karmaus, W. (2000): PCB exposure in utero and via breast milk. A review. In: Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, Jg. 10, S. 285–293.

Dickhuat, R.M. (1985) : M.S. thesis, University of Wisconsin, Madison (unpublished).

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Empfehlung für das Monitoring der Hintergrundbelastung von Lebensmitteln mit Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und nicht dioxinähnlichen PCB. 2006/794/EG, vom 16.11.2006. Fundstelle: EUR-Lex - Der Zugang zum EU-Recht. Online verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:322:0024:0031:DE:PDF>, zuletzt geprüft am 14.03.2010.

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Empfehlung zur Reduzierung des Anteils an Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln. 2006/88/EG, vom 06.02.2006. Fundstelle: EUR-Lex - Der Zugang zum EU-Recht. Online verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:042:0026:0028:DE:PDF>, zuletzt geprüft am 14.03.2010.

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Richtlinie zur Festlegung der Probenahme- und Untersuchungsverfahren für die amtliche Kontrolle von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Lebensmitteln. 2002/69/EG, vom 26.07.2002. Fundstelle: EUR-Lex - Der Zugang zum EU-Recht. Online verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:209:0005:0014:DE:PDF>, zuletzt geprüft am 14.03.2010.

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Richtlinie zur Festlegung von Anforderungen an die Bestimmung der Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Futtermitteln. 2002/70/EG, vom 26.07.2002. Fundstelle: EUR-Lex - Der Zugang zum EU-Recht. Online verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:209:0015:0021:DE:PDF>, zuletzt geprüft am 14.03.2010.

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften (03. Februar 2006): Richtlinie zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über unerwünschte Stoffe in Futtermitteln in Bezug auf Dioxine und dioxinähnliche PCB. 2006/13/EG. Fundstelle: EUR-Lex - Der Zugang zum EU-Recht. In: Official Journal of the European Communities, Jg. L32, S. 44–53. Online verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:032:0044:0053:DE:PDF>, zuletzt geprüft am 05.10.2009 (Last update: 02.10.2009).

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften (10. Juli 2007): Mitteilung über die Durchführung der Gemeinschaftsstrategie für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle (KOM(2001) 593) – Zweiter Fortschrittsbericht. SEK(2007) 955. Fundstelle: European Commission - Food and Feed Safety. Online verfügbar unter [http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/dioxins\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/dioxins_en.htm), zuletzt geprüft am 28.09.2009 (Last update: 09.04.2009).

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften (01.03.2007): Verordnung zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Kontrolle der Gehalte von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in bestimmten Lebensmitteln. EG Nr. 1883/2006, vom 19.12.2006. Fundstelle: EUR-Lex - Der Zugang zum EU-Recht. Online verfügbar unter [http://eur-](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:1883:0001:0001:DE:PDF)

lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2006/l\_364/l\_36420061220de00320043.pdf, zuletzt  
geprüft am 14.03.2010.

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften (01.03.2007): Verordnung zur  
Festsetzung von Höchstgehalten für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln. EG Nr.  
1881/2006, vom 19.12.2006. Fundstelle: EUR-Lex - Der Zugang zum EU-Recht. Online  
verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:DE:PDF>, zuletzt  
geprüft am 14.03.2010.

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften (01.07.2008): Verordnung zur Änderung  
der Verordnung 1881/2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten  
in Lebensmitteln hinsichtlich der Festsetzung eines Höchstgehaltes für Dioxine und PCB in  
Fischleber. EG Nr. 565/2008, vom 18.06.2008. Fundstelle: EUR-Lex - Der Zugang zum EU-  
Recht. Online verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:160:0020:0021:DE:PDF>, zuletzt  
geprüft am 14.03.2010.

Domingo, J.L., Bocio, A. (2007): Levels of PCDD/PCDFs and PCBs in edible marine species  
and human intake: A literature review. *Environment International* 397-405.

Doucette, W.J.; Andren, A.W. (1988): Aqueous Solubility of Selected Biphenyl, Furan and  
Dioxin Congeners. In: *Chemosphere* 17, S. 243-252.

Duarte-Davidson, R.; Jones, K. C. (1994): Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the UK  
population: estimated intake, exposure and body burden. In: *Science of the Total  
Environment*, Jg. 151, S. 131-152.

Düring, R. -A; Gäth, S. (2002b): Tillage effects on the accumulation of polychlorinated  
biphenyls in biosolid-amended soils. In: *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, Jg. 165,  
S. 299-304.

Düring, R. -A; Gäth, S. (2002a): Utilization of municipal organic wastes in agriculture: where  
do we stand, where will we go? In: *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, Jg. 165, S.  
544-556.

Eitzner, B.D.; Hites, R.A. (1989): Vapor Pressure of Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans.  
In: *Environ. Sci. Technol.* 22, S. 1362-1364.

Elsäßer, M.; Nußbaum, H.; Ehrmann, O.; Feldwisch, N. (2007): Maßnahmenkonzept zur  
verschmutzungsarmen Nutzpflanzenenernte. Handlungsempfehlungen für die  
Bodenschutzbehörden für Bewirtschaftungsbeschränkungen auf landwirtschaftlichen  
Nutzflächen bei schädlichen Bodenveränderungen. Herausgegeben von Bund-Länder-  
Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO). (LABO-Projektnummer B 4.03).

Erickson, MD. (1986): Analytical chemistry of PCB. In: Boston, MA: Butterworth Publishers.

Eschenroeder, A. Q.; Doyle, C. P.; Faeder, E. J. (1986): Health risks of PCB spills from  
electrical equipment. In: *Risk Analysis*, Jg. 6, H. 2, S. 213-221.

European Commission (07 June 2000): Assessment of dietary intake of dioxins and related  
PCBs by the population of EU Member States. Brussels, Belgium. (Reports on tasks for  
scientific cooperation). Online verfügbar unter  
[http://ec.europa.eu/dgs/health\\_consumer/library/pub/pub08\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/dgs/health_consumer/library/pub/pub08_en.pdf), zuletzt geprüft am  
25.09.2009 (Last update: 09.04.2009).

European Commission (20 July 2001): Fact Sheet on dioxin in feed and food. European  
Commission - Food and Feed Safety. Brussels, Belgium. Online verfügbar unter

[http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/dioxins\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/dioxins_en.htm), zuletzt geprüft am 28.09.2009 (Last update: 09.04.2009).

European Food Safety Authority (2010): Results of the monitoring of non dioxin-like PCBs in food and feed. 8. Aufl. Herausgegeben von European Food Safety Authority (EFSA). Parma, Italy. (EFSA Journal, 7). Online verfügbar unter <http://www.efsa.europa.eu/de/scdocs/doc/1701.pdf>, zuletzt geprüft am 14.09.2010.

Falconer, R. L.; Bidleman, T. F.; Cotham, W. E. (1995): Preferential sorption of non- and mono-ortho-polychlorinated biphenyls to urban aerosols. In: Environmental Science and Technology, Jg. 29, H. 6, S. 1666–1673.

Fernández, M. A.; Gómara, B.; Bordajandi, L. R.; Herrero, L.; Abad, E.; Ábalos, M. et al. (2004): Dietary intakes of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in Spain. In: Food Additives and Contaminants: Part A, Jg. 21, H. 10, S. 983–991.

Fernández-Martínez, G.; López-Vilarino, J. M.; López-Mahía, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Prada-Rodríguez, D.; Abad, E.; Rivera, J. (2004): First assessment of dioxin emissions from coal-fired power stations in Spain. In: Chemosphere, Jg. 57, H. 1, S. 67–71.

Ferrario, J.; Byrne C. (2000): The concentration and distribution of 2,3,7,8-dibenzo-p-dioxins/-furans in chickens. In: Chemosphere, Jg. 40, H. 2, S. 221–224.

Ferrario, J.; Byrne C. (2002): Dibenzo-p-dioxins in the environment from ceramics and pottery produced from ball clay mined in the United States. In: Chemosphere, Jg. 46, H. 9-10, S. 1297–1301.

Ferrario, J.; Byrne C.; Schaum, J. (2007): Concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in processed ball clay from the United States. In: Chemosphere, Jg. 67, H. 9, S. 1816–1821.

Ferrario, J. B.; Byrne C. J.; Cleverly, D. H. (2000): 2,3,7,8-Dibenzo-p-dioxins in mined clay products from the United States: Evidence for possible natural origin. In: Environmental Science and Technology, Jg. 34, H. 21, S. 4524–4532.

Fischer, R. C.; Wittlinger, R.; Ballschmiter, K. (1992): Retention-index based vapor pressure estimation for polychlorobiphenyl (PCB) by gas chromatography. In: Fresenius Journal of Analytical Chemistry, Jg. 342, S. 421–425.

Fischer, S.; Kliemant, A.; Solbach, C. (2008): Dioxin- und PCB-Einträge in Lebensmittel vermeiden. Ein Leitfaden für Hühner-, Rinder- und Schweinehalter. Herausgegeben von Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Bundesministerium für Umwelt. Bonn. Online verfügbar unter [http://www.bvl.bund.de/nn\\_521872/DE/01\\_\\_Lebensmittel/00\\_\\_doks\\_\\_download/dioxin\\_\\_pcb\\_\\_leitfaden,templateld=raw,property=publicationFile.pdf/dioxin\\_pcb\\_leitfaden.pdf](http://www.bvl.bund.de/nn_521872/DE/01__Lebensmittel/00__doks__download/dioxin__pcb__leitfaden,templateld=raw,property=publicationFile.pdf/dioxin_pcb_leitfaden.pdf).

Fischer, S.; Kliemant, A.; Solbach, C.; Virnich, C. (2009): Dioxin- und PCB-Einträge in Lebensmittel vermeiden. Ein Leitfaden für Geflügel-, Rinder-, Schaf- und Schweinehalter. Herausgegeben von Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Bundesministerium für Umwelt. Bonn.

Fontcuberta, M.; Arqués, J. F.; Villalbi, J. R.; Martínez, M.; Serrahima, E.; Centrich, F. et al. (2009): Surveillance of dioxins and polychlorinated biphenyls (PCBs) in food commercialized in Barcelona, Spain. In: Food Additives and Contaminants: Part B, Jg. 2, H. 1, S. 66–73.

Food Standards Agency (2006): Dioxins and dioxin-like PCBs in foods - EU Monitoring 2005. (FSIS 16/06 June 2006). Online verfügbar unter <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis1606updated.pdf>.

Foreman, W.T.; Bidleman, T.F. (1985): *Chromatogr* 330, S. 203-216.

Fries, G.; Marrow, G.; Snow, P. (1982): Soil ingestion by dairy cattle. In: *Journal of Dairy Science*, Jg. 65, H. 4, S. 611–618.

Fries, G. F.; Paustenbach, D. J.; Mather, D. B.; Luksemburg, W. J. (1999): A congener specific evaluation of transfer of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to milk of cows following ingestion of pentachlorophenol-treated wood. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 33, S. 1165–1170.

Friesen, K.J.; Vilks, J.; Muir, D.C.G. (1990): Aqueous solubilities of selected 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). In: *Chemosphere* 20, S. 27-32.

Friesen, K.J.; Webster, G.R.B. (1990): Temperature Dependence of the Aqueous Solubilities of Highly Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins. In: *Environ. Sci. Technol.* 24, S. 97-101.

Fürst, P.; Krause, G. H. M.; Hein, D.; Delschen, T.; Wilmers, K. (1993): PCDD/PCDF in cow's milk in relation to their levels in grass and soil. In: *Chemosphere*, Jg. 27, H. 8, S. 1349–1357.

Gevao, B.; Hamilton-Taylor, J.; Murdoch, C.; Jones, K. C.; Kelly, M.; Tabner, B. J. (1997): Depositional time trends and remobilization of PCBs in lake sediments. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 31, H. 11, S. 3274–3280.

Gies, A.; Neumeier, G.; Rappolder, M.; Konietzka, R. (2007): Risk assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food - Comments by the German Federal Environmental Agency. In: *Chemosphere*, Jg. 67, S. S344-S349.

Gómara, B.; Bordajandi, L. R.; Fernández, M. A.; Herrero, L.; Abad, E.; Ábalos, M. et al. (2005): Levels and trends of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) in Spanish commercial fish and shellfish products, 1995-2003. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Jg. 53, H. 21, S. 8406–8413.

Götz, R.; Steiner, B.; Sievers, S.; Friesel, P.; Roch, K.; Schwörer, R.; Haag, F. (1998): Dioxin, dioxin-like PCBs and organotin compounds in the river Elbe and the Hamburg harbour: Identification of sources. In: *Water Science and Technology*, Jg. 37, H. 6-7, S. 207–215.

Govers, H. A. J.; Krop, H. B. (1998): Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins. In: *Chemosphere*, Jg. 37, S. 2139–2152.

Green, N.; Dodd, N. J. (1988): The uptake of radionuclides from inadvertent consumption of soil by grazing animals. In: *Science of the Total Environment*, Jg. 69, S. 367–377.

Gregor, D.; Teixeira, C.; Rowsell, R. (1996): Deposition of atmospherically transported polychlorinated biphenyls in the canadian arctic. In: *Chemosphere*, Jg. 33, H. 2, S. 227–244.

Gude, K. (2008): Untersuchungen zur Minimierung von Risiken für die Lebensmittelsicherheit bei Nutzung dioxinbelasteter Grünlandflächen für die Rind- und Schaffleischproduktion. Dissertation. Betreut von J. Kamphues. Hannover. Tierärztliche Hochschule Hannover, Institut für Tierernährung. Online verfügbar unter [http://elib.tiho-hannover.de/dissertations/gudek\\_ws08.pdf](http://elib.tiho-hannover.de/dissertations/gudek_ws08.pdf), zuletzt geprüft am 10.12.2009.

Gude, K.; Taube, V.; Bruns-Weller, E.; Severin, K.; Schulz, A. J.; Kamphues, J. (2008): Dioxine und dl-PCB als Futtermittelkontaminanten und ihre Bedeutung für die Lebensmittelsicherheit. In: *Übersicht Tierernährung*, Jg. 36, S. 93–144.



Han, X. -Y; Wang, Z. -Y; Zhai, Z. -C; Wang, L. -S (2006): Estimation of n-octanol/water partition coefficients (Kow) of all PCB congeners by ab initio and a Cl substitution position method. In: QSAR and Combinatorial Science, Jg. 25, H. 4, S. 333–341.

Harner, T.; Bidleman, T. F. (1998): Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. In: Environmental Science and Technology, Jg. 32, H. 10, S. 1494–1502.

Harner, T.; Green, N. J. L.; Jones, K. C. (2000): Measurements of octanol-air partition coefficients for PCDD/Fs: A tool in assessing air-soil equilibrium status. In: Environmental Science and Technology, Jg. 34, S. 3109–3114.

Harrad, S. J.; Sewart, A. P.; Alcock, R.; Boumphrey, R.; Burnett, V.; Duarte-Davidson, R. et al. (1994): Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the british environment: sinks, sources and temporal trends. In: Environmental Pollution, Jg. 85, S. 131–146.

Harrad, S., Ibarra C., Robson, M., Melymuk L., Zhang X., Diamond M. Douwes, J. (2009): Polychlorinated biphenyls in domestic dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States: Implications for human exposure. Chemosphere 76 232-238.

Healy, W. B.; Rankin; P.C.; Watts, H. M. (1974): Effect of soil contamination on the element composition of herbage. In: New Zealand Journal of Agricultural Research, Jg. 17, H. 1, S. 59–61.

Hein, H.; Klaus, S.; Meyer, A., et al. (Hg.) (2009): Richt- und Grenzwerte im deutschen und europäischen Umweltrecht. Wasser - Boden - Abfall - Gefahrstoffe - Luft - Lärm. Version 6.1. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag (Umweltmagazin).

Henry, T. R.; DeVito, M. J. (2003): Non-dioxin-like PCBs: Effects and consideration in ecological risk assessment. Herausgegeben von United States Environmental Protection Agency. Cincinnati (OH). (NCEA-C-1340, ERASC-003). Online verfügbar unter <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/pdf/1340-erasc-003.pdf>, zuletzt geprüft am 01.07.2010.

Herrchen, M.; Klein, M.; Kördel, W.; Müller, J.; Weinfurter, K.; Nestler, A.; Rößler, K. (2006): Evaluierung und Erweiterung der Grundlagendaten für die Ableitung von Prüfwerten für den Wirkungspfad Boden-Pflanze. Teil I: Organische Stoffe, Teil II: Metalle. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (Fh-IME). Schmallingenberg. (F+E Vorhaben, FKZ 203 73 273).

HHS (1994): U.S. Department of Health and Human Services (HHS) (1994): Toxicological profile for chlorodibenzofurans. Herausgegeben von U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta (Georgia, USA). Online verfügbar unter <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp32.html>, zuletzt geprüft am 16.02.2010.

HHS (1998) U.S. Department of Health and Human Services (HHS) (1998): Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins. Herausgegeben von U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta (Georgia, USA). Online verfügbar unter <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp104.html>, zuletzt geprüft am 16.02.2010.

HHS (2000): U.S. Department of Health and Human Services (HHS) (2000): Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). Herausgegeben von U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta (Georgia, USA).

- Higginbotham, G. R.; Huang, A.; Firestone, D.; Verrett, J.; Ress, J.; Campbell, A. D. (1968): Chemical and toxicological evaluations of isolated and synthetic chloro derivatives of dibenzo-p-dioxin. In: *Nature*, Jg. 220, H. 5168, S. 702–703.
- Holoubek, I.; Dusek, L.; Sánka, M.; Hofman, J.; Cupr, P.; Jarkovsky, J. et al. (2009): Soil burdens of persistent organic pollutants - Their levels, fate and risk. Part I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and locations. In: *Environmental Pollution*, Jg. 157, S. 3207–3217.
- Hu, D.; Martinez, A.; Hornbuckle, K. C. (2008): Discovery of non-Aroclor PCB (3,3'-Dichlorobiphenyl) in Chicago air. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 42, H. 21, S. 7873–7877.
- Huang, Q.; Hong, C.-S. (2002): Aqueous solubilities of non-ortho and mono-ortho PCBs at four temperatures. In: *Water Research*, Jg. 36, H. 3543-3552.
- Hutzinger, O.; Safe, S.; Zitko, V. (1974): *The Chemistry of PCBs*. In: CRC, Boca Raton. FL.
- Isosaari, P.; Kankaanpää, H.; Mattila, J.; Kiviranta, H.; Verta, M.; Salo, S.; Vartiainen, T. (2002): Spatial distribution and temporal accumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in the gulf of finland. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 36, H. 12, S. 2560–2565.
- Ivanciuc, T.; Ivanciuc, O.; Klein, D. J. (2006): Modeling the bioconcentration factors and bioaccumulation factors of polychlorinated biphenyls with posetic quantitative superstructure/activity relationships (QSSAR). In: *Molecular Diversity*, Jg. 10, S. 133–145.
- Jacobs, M.; Ferrario, J.; Byrne, C. (2002): Investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzo-p-furans and selected coplanar biphenyls in Scottish farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*). In: *Chemosphere*, Jg. 47, H. 2, S. 183–191.
- Jan, J.; Vrecl, M.; Pogacnik, A.; Bavdek, S. V. (1999): Tissue distribution of planar and non-planar chlorobiphenyls, 4,4'-DDE and Hexachlorobenzene in sheep and lambs. In: *Chemosphere*, Jg. 38, H. 11, S. 2607–2612.
- Jensen, S.; Johnels, A. G.; Olsson, M.; Otterlind, G. (1969): DDT and PCB in marine animals from Swedish waters. In: *Nature*, Jg. 224, H. 5216, S. 247–250.
- Jiménez, B.; Merino, R.; Abad, E.; Rivera, J.; Olie, K. (2007): Evaluation of organochlorine compounds (PCDDs, PCDFs, PCBs and DDTs) in two raptor species inhabiting a Mediterranean island in Spain. In: *Environmental Science and Pollution Research*, Jg. 14, H. 1, S. 61–68.
- Joas, A.; Müller, E. (2006): Qualitätssicherung und Erweiterung des Datenbestandes der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder zu Dioxinen, dioxinähnlichen und nicht dioxinähnlichen PCB einschließlich der Auswertung und Bewertung der Daten. Abschlussbericht FKZ 204 62 251. Unter Mitarbeit von BiPRO GmbH. Herausgegeben von Umweltbundesamt. Dessau.
- Joas, A.; Müller, E. (2007): Dioxine - Daten aus Deutschland. Dioxin-Referenzmessprogramm - 5. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE. Herausgegeben von Umweltbundesamt. Berlin. Online verfügbar unter <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3328.pdf>, zuletzt geprüft am 20.01.2010.
- Jobst, H.; Aldag, R. (2000): Dioxine in Lagerstätten-Tonen. In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, Jg. 12, H. 1, S. 2–4.

Jones, E. L.; Krizek, H. (1962): A technic for testing acnegenic potency in rabbits, applied to the potent acnegen, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. In: Journal of Investigative Dermatology, Jg. 39, H. 6, S. 511–517.

Kamphues, J.; Schulz, A. J. (2006): Dioxine: Wirtschaftseigenes Risikomanagement - Möglichkeiten und Grenzen. In: Deutsche Tierärztliche Wochenschrift, Jg. 113, S. 298–303.

Kaune, A.; Fiedler, H. (1991): Ein Überblick über Eintrag und Verhalten von PCDD/F in Böden. In: Organohalogen Compounds, Jg. 7, S. 275–284.

Kaupp, H.; McLachlan, M. S. (1999): Gas/Particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. In: Chemosphere, Jg. 38, H. 14, S. 3411–3421.

Kerst, M.; Körner, W. (2003): Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organohalogenverbindungen (POP) in Bayern. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7030. Herausgegeben von Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (LfU). Augsburg.

Kerst, M.; Waller, U.; Peichl, L.; Bittl, T.; Reifenhäuser, W.; Körner, W. (2003): Dioxin-like PCB in environmental samples in Southern Germany. In: Fresenius Environmental Bulletin, Jg. 12, H. 6, S. 511–516.

Kooperationsvereinbarung Umweltinformationssystem (KoopUIS) zwischen dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz München (StMUGV) und dem Umweltbundesamt Berlin (UBA): Dioxin-Datenbank. Bund-Länder-Kooperation. Online verfügbar unter <http://www.pop-dioxindb.de/>, zuletzt geprüft am 15.02.2010.

Kördel, W.; Herrchen, M.; Müller, J.; Kratz, S.; Fleckenstein, J.; Schnug, E. et al. (2007): Begrenzung von Schadstoffeinträgen bei Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft bei Düngung und Abfallverwertung. Teil I: Stoffuntersuchungen, Teil II: Bodenuntersuchungen. Herausgegeben von Umweltbundesamt. Dessau. (FKZ 202 33 305 (Teil I) und FKZ 202 74 271 (Teil II)).

Körner, W.; Kerst, M.; Waller, U.; Köhler, J.; van de Graaff, S.; Schädel, S. (2007): Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7000. Herausgegeben von Bayerisches Landesamt für Umwelt. Augsburg. Online verfügbar unter [http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/forschung\\_und\\_projekte/untersuchung\\_bewertung\\_p\\_robren/index.htm](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/forschung_und_projekte/untersuchung_bewertung_p_robren/index.htm), zuletzt geprüft am 25.02.2010.

Körner, W.; Schädel, S.; Bahner, S.; Kerst, M.; Waller, U.; Köhler, J. (2006): Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7050. Herausgegeben von Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU). Augsburg. Online verfügbar unter [http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/forschung\\_und\\_projekte/ermittlung\\_immissionsbelastung/index.htm](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/forschung_und_projekte/ermittlung_immissionsbelastung/index.htm), zuletzt geprüft am 25.02.2010.

Koss, G.; Schrenk, D.; Wölfle, D. (2004): Polychlorierte Dioxine, Furane und Biphenyle. 2. Aufl. Herausgegeben von H. Marquardt und S. Schäfer. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. Stuttgart. (Lehrbuch der Toxikologie).

Kukucka, P., Klanova, J., Sanka, M., Holoubek, I. (2009): Soil burdens of persistent organic pollutants – Their levels, fate and risk. Part II. Are there any trends in PCDD/F levels in mountain soils? Environmental Pollution 157, 3255–3263.

Lamon, L.; von Waldow, H.; McLeod, M.; Scheringer, M.; Marcomini, A.; Hungerbühler, K. (2009): Modeling the Global Levels and Distribution of Polychlorinated Biphenyls in Air under a Climate Change Scenario. In: *Environ. Sci. Technol.* 43 (15), S. 5818-5824

Lanuv (Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz) NRW (2009), PCDD/F und dl-PCB in Sedimenten, Böden und Futtermitteln in NRW. Aus: Vortrag beim Workshop in Loccum 16./17.02.09

Leijds, M. M.; Van Teunenbroek, T.; Olie, K.; Koppe, J. G.; Ten Tusscher, G. W.; Van Aalderen, W. M.C.; De Voogt, P. (2008): Assessment of current serum levels of PCDD/Fs, dl-PCBs and PBDEs in a Dutch cohort with known perinatal PCDD/F exposure. In: *Chemosphere*, Jg. 73, S. 176–181.

Leisewitz, A. (1996): Reproduktionsschäden und Umwelthormone - ein neues Umweltproblem? Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung und Reproduktionsschäden bei sieben europäischen Tierarten. Herausgegeben von Greenpeace e. V. Hamburg. (Greenpeace Studie).

Li, N.; Wania, F.; Lei, Y. D.; Daly, G. L. (2003): A comprehensive and critical compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for selected polychlorinated biphenyls. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Jg. 32, H. 4, S. 1545–1590.

Litz, N.; Wilcke, W.; Wilke, B. -M (Hg.) (2004-2008): Bodengefährdende Stoffe. Bewertung - Stoffdaten - Ökotoxikologie - Sanierung. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Llerena, J. J.; Abad, E.; Caixach, J.; Rivera, J. (2003): An episode of dioxin contamination in feedingstuff: The choline chloride case. In: *Chemosphere*, Jg. 53, H. 6, S. 679–683.

Loccum (2009): Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft Verbraucherschutz und Landesentwicklung; Niedersächsisches Ministerium für Umwelt und Klimaschutz (Hg.) (16./17.02.2009): Ursachenanalyse der Kontamination durch dioxinähnliche PCB von Weidegrassaufwuchs im Bereich der Ems. Expertenworkshop. Evangelische Akademie Loccum.

Loonen, H. (1994): Bioavailability of chlorinated dioxins and furans in the Aquatic Environment. In: Ph. D. Thesis, University of Amsterdam, Amsterdam.

Loonen, H; Tonkes, M; Parsons, J; Govers, H.A.J. (1994): Bioconcentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in guppies after aqueous exposure to a complex PCDD/PCDF mixture: Relationship with molecular structure. In: *Aquat. Toxicol.* 30, S. 153-159.

Lorber, M.; Winters, D.; Ferrario, J.; Byrne C.; Greene, C. (2007): Survey of dioxin-like compounds in dairy feeds in the United States. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Jg. 55, H. 2, S. 386–395.

Mackay, D.; Bobra, A.M.; Chan, D.W.; Shiu, W.Y. (1982): *Environ. Sci. Technol.* 16, S. 645.

Mackay, D.; Mascarenhas, R.; Shiu, W.Y.; Valvani S.C.; Yalkowsky, S.H. (1980): *Chemosphere* 9, S. 257.

Mackay, D.; Shiu, W. Y.; Ma, K.C. (1992): Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate of Organic Chemicals, Volume 2. In: Lewis Publishers, Chelsea, U.S.A.

Mader, B. T.; Pankow, J. F. (2003): Vapor pressures of the polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and the polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). In: *Atmospheric Environment*, Jg. 37, S. 3103–3114.

- Mark, B. G.; McKenzie, J. M. (2007): Tracing increasing tropical Andean glacier melt with stable isotopes in water. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 41, H. 20, S. 6955–6960.
- Martínez, A. M.; Sanz, P.; Ruiz, L. M.; Fabrellas, B.; Abad, E.; Rivera, J. (2008): Evaluation of the Spanish hot dip galvanising sector as a source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. In: *Chemosphere*, Jg. 71, H. 6, S. 1127–1134.
- McLachlan, M. S. (1993a): Digestive tract absorption of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in a nursing infant. In: *Toxicology and Applied Pharmacology*, Jg. 123, S. 68–72.
- McLachlan, M. S. (1993b): Mass balance of polychlorinated biphenyls and other organochlorine compounds in a lactating cow. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Jg. 41, S. 474–480.
- McLachlan, M. S. (1997): A simple model to predict accumulation of PCDD/Fs in an agricultural food chain. In: *Chemosphere*, Jg. 34, H. 5-7, S. 1263–1276.
- McLachlan, M. S. (1999): Framework for the interpretation of measurements of SOCs in plants. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 33, H. 11, S. 1799–1804.
- Moeckel, C.; Thomas, G. O.; Barber, J. L.; Jones, K. C. (2008): Uptake and storage of PCBs by plant cuticles. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 42, S. 100–105.
- Mortimer, D. N.; Gem, M.; Rose, M.; Fernandes, A.; White, S. (2008): Dioxins in liver: a regulatory conundrum. In: *Organohalogen Compounds*, Jg. 70, S. 883–886.
- Nau, H.; Schuchardt, J. -P.; Giese, N.; Hamscher, G. (2007): Sind Dioxine in tierischen Lebensmitteln wirklich gesundheitsschädlich? In: *Forschung fürs Leben*, S. 30–33.
- Offenthaler, I.; Bassan, R.; Belis, C.; Garo-Stach, I.; Ganz, S.; Iozza, S. et al. (2009): MONARPOP Technical Report. revised edition. Herausgegeben von Forestry, Environment and Water Management Federal Ministry of Agriculture. Austria. (ISBN: 3-902338-93-8).
- Ounnas, F.; Feidt, C.; Toussaint, H.; Marchand, P.; Le Bizec, B.; Rychen, G.; Jurjan, S. (2010): Polychlorinated biphenyl and low polybrominated diphenyl ether transfer to milk in lactating goats chronically exposed to contaminated soil. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. xxx, S. 000-000.
- Pinder, J. E.; McLeod, K. W. (1988): Contaminant transport in agroecosystems through retention of soil particles on plant-surfaces. In: *Journal of Environmental Quality*, Jg. 17, H. 4, S. 602–607.
- Pinder, J. E.; McLeod, K. W. (1989): Mass loading of soil particles on plant-surfaces. In: *Health Physics*, Jg. 57, H. 6, S. 935–942.
- Poon, C.; Gregory-Eaves, I.; Connell, L. A.; Guillore, G.; Mayer, P. M.; Ridal, J.; Blais, J. M. (2005): Air-vegetation partitioning of polychlorinated biphenyls near a point source. In: *Environmental Toxicology and Chemistry*, Jg. 24, H. 12, S. 3153–3158.
- Rafferty, B.; Dawson, D. E.; Colgan, P. A. (1994): Soil and radiocaesium contamination of winter fodders. In: *Science of the Total Environment*, Jg. 153, H. 1-2, S. 69–76.
- Regier, A. (2003): Veränderungen im Eintrag von Schadstoffen in die Umwelt. Hochauflösende geochemische Sedimentuntersuchung in zwei Stauseen der Ruhr (Nordrhein-Westfalen). Dissertation Universität zu Köln. Aachen: Shaker Verlag (Berichte aus der Umweltwissenschaft).

Reid, R.C; Prausnitz, J.M.; Sherwood, T.K. (1977): The Properties of Gases and Liquids. In: McGraw-Hill, New York.

Ritschel, J. (2006): Belastung der Böden des Landes Brandenburg mit PAK und PCB: Akkumulationsfähigkeit und Transfervermögen. Dissertation. Cottbus. Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik.

Rordorf, B.F. (1989): Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion of twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five-dibenzofurans by a vapor pressure correlation method. In: Chemosphere 18, S. 783-788.

Rottler, H. (2006): Nationale Statuserhebung von Dioxinen und PCB in Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs 2004/2005. Durchgeführt im Rahmen des Umweltforschungsplans der Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Unter Mitarbeit von Ökometric GmbH. Herausgegeben von Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL). Berlin.

Ruppe, A.; Bahr, C.; Pohl, A. (2009, unveröff.): Gehalte anorganischer und organischer Schadstoffe in Böden und Pflanzen. Fortschreibung von Beurteilungsmaßstäben für den Wirkungspfad Boden-Pflanze: Methodik zur flächenrepräsentativen Erfassung pflanzenverfügbarer Stoffgehalte in unbelasteten Böden und Stoffgehalten in Nahrungs- und Futtermittelpflanzen. Eurofins-AUA GmbH / FOOD GmbH Jena. (F+E Vorhaben, FKZ 206 74 200).

Ruzicková, P.; Klánová, J.; Cupr, P.; Lammel, G.; Holoubek, I. (2008): An assessment of air-soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across Central and Southern Europe. In: Environmental Science and Technology, Jg. 42, H. 1, S. 179–185.

Rychen, G.; Jurjanz, S.; Toussaint, H.; Feidt, C. (2008): Dairy ruminant exposure to persistent organic pollutants and excretion to milk. Review. In: Animal, Jg. 2, H. 2, S. 312–323.

Sadler, R.; Seawright, A.; Shaw, G.; Dennison, N.; Connell, D.; Barron, W.; White, P. (2005): Bioaccumulation of organochlorine pesticides from contaminated soil by cattle. In: Toxicological and Environmental Chemistry, Jg. 87, H. 4, S. 575–582.

SCF Scientific Committee on Food (2000): Opinion of the SCF on the risk assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food. Brussels, Belgium. (SCF/CS/CNTM/DIOXIN/8 Final). Online verfügbar unter [http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out78\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out78_en.pdf), zuletzt geprüft am 24.09.2009 (Last update: 09.04.2009).

SCF Scientific Committee on Food (2001): Opinion of the Scientific Committee on Food on the risk assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food. Update based on new scientific information available since the adoption of the SCF opinion of 22nd November 2000. European Commission - Food and Feed Safety. Brussels, Belgium. (CS/CNTM/DIOXIN/20 final). Online verfügbar unter [http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out90\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out90_en.pdf), zuletzt geprüft am 24.09.2009 (Last update: 09.04.2009).

Schädel, S.; Diemer, J.; Köhler, J.; Rupprich, A.; Drexler, K. -J.; Kostka-Rick, R. (2009): Schredderanlagen und Abfalldeponien - relevante Sekundärquellen für dioxin-ähnliche PCB und verwandte persistente Schadstoffe. Herausgegeben von Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU). Augsburg. (UmweltSpezial, 50). Online verfügbar unter [http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/forschung\\_und\\_projekte/schredderanlagen\\_abfalldeponien/index.htm](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/forschung_und_projekte/schredderanlagen_abfalldeponien/index.htm), zuletzt geprüft am 25.02.2010.

- Schlummer, M.; Moser, G. A.; McLachlan, M. S. (1998): Digestive tract absorption of PCDD/Fs, PCBs, and HCB in humans: Mass balances and mechanistic considerations. In: *Toxicology and Applied Pharmacology*, Jg. 152, S. 128–137.
- Schoeters, G.; Hoogenboom, R. (2006): Review: Contamination of free-range chicken eggs with dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls. In: *Molecular Nutrition and Food Research*, Jg. 50, S. 908–914.
- Schulz, A. J. (2005): Auswirkungen originär Dioxin-belasteten Grundfutters auf die Dioxingehalte in Milch und Schlachtkörpern von Rindern und Schafen. Dissertation. Betreut von J. Kamphues. Hannover. Tierärztliche Hochschule Hannover, Institut für Tierernährung. Online verfügbar unter [http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=97824379x&dok\\_var=d1&dok\\_ext=pdf&filename=97824379x.pdf](http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=97824379x&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=97824379x.pdf), zuletzt geprüft am 10.03.2010.
- Schulz, A. J.; Wiesmüller, T.; Appuhn, H.; Stehr, D.; Severin, K.; Landmann, D.; Kamphues, J. (2005): Dioxin concentration in milk and tissues of cows and sheep related to feed and soil contamination. In: *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, Jg. 89, S. 72–78.
- Schwind, K. -H; Jira, W.; Karl, H.; Ruoff, U.; Dänicke, S. (2009): Stuserhebung zu Dioxinen und PCB in Futter- und vom Tier stammenden Lebensmitteln. Forschungsprojekt des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz und des Max Rubner-Instituts zur Durchführung einer nationalen Stuserhebung von Dioxin- und dioxinähnlichen PCB-Verbindungen in Futter- und vom Tier stammenden Lebensmitteln. Herausgegeben von Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) Bundesministerium für Ernährung. (Reihe A: Angewandte Wissenschaft, Heft 522).
- Seth, R.; Mackay, D.; Muncke, J. (1999): Estimating the organic carbon partitioning coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 33, H. 14, S. 2390–2394.
- Sharma, M.; McBean, E.; Gowing, A. (2007): Bioconcentration of Dioxins and Furans in Vegetation. In: *Water, Air, and Soil Pollution*, Jg. 179, S. 117–124.
- Sheppard, S. C. (1995): Parameter values to model the soil ingestion pathway. In: *Environmental Monitoring and Assessment*, Jg. 34, S. 27–44.
- Shiu, W. Y.; Mackay, D. (1986): A critical review of aqueous solubilities, vapor pressures, Henry's law constants, and octanol-water partition coefficients of the polychlorinated biphenyls. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Jg. 15, H. 2, S. 911–929.
- Sinkkonen, S., Paasivirta, J. (2000): Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 40, 943-949.
- Slob, W.; Olling, M.; Derks, H. J. G. M.; De Jong, A. P. J. M. (1995): Congener-specific bioavailability of PCDD/Fs and coplanar PCBs in cows: Laboratory and field measurements. In: *Chemosphere*, Jg. 31, H. 8, S. 3827–3838.
- Stachel, B.; Christoph, E. H.; Götz, R. Herrmann T.; Krüger, F.; Kühn, T.; Lay, J. et al. (2006): Contamination of the alluvial plain, feeding-stuffs and foodstuffs with polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) and mercury from the River Elbe in the light of the flood event in August 2002. In: *Science of the Total Environment*, Jg. 364, S. 96–112.
- Stephens, R. D.; Petreas, M. X.; Hayward, D. G. (1995): Biotransfer and bioaccumulation of dioxins and furans from soil: chickens as a model for foraging animals. In: *Science of the Total Environment*, Jg. 175, S. 253–273.

Stroh, K. (2008): Polychlorierte Biphenyle (PCB). Herausgegeben von Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU). (UmweltWissen). Online verfügbar unter [http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw\\_53\\_polychlorierte\\_biphenyle\\_pcb.pdf](http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_53_polychlorierte_biphenyle_pcb.pdf).

Subito e. V. (2009): Subito - Dokumente aus Bibliotheken e. V. Subito ist ein schneller und unkomplizierter Dienst der Bibliotheken, der den Kunden Kopien von Zeitschriftenaufsätzen liefert und die Ausleihe von Büchern unterstützt. Online verfügbar unter <http://www.subito-doc.de/>.

Sweetman, A. J.; Thomas, G. O.; Jones, K. C. (1999): Modelling the fate and behaviour of lipophilic organic contaminants in lactating dairy cows. In: *Environmental Pollution*, Jg. 104, S. 261–270.

Swiss Academic Software GmbH: Citavi Pro®. Literaturverwaltung und Wissensorganisation. Version 2.5.2.0.

Thomas, G. O.; Smith, K. E.C.; Sweetman, A. J.; Jones, K. C. (1998a): Further studies of the air–pasture transfer of polychlorinated biphenyls. In: *Environmental Pollution*, Jg. 102, S. 119–128.

Thomas, G. O.; Sweetman, A. J.; Jones, K. C. (1999): Input-output balance of polychlorinated biphenyls in a long-term study of lactating dairy cows. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 33, H. 1, S. 104–112.

Thomas, G. O.; Sweetman, A. J.; Lohmann, R.; Jones, K. C. (1998b): Derivation and field testing of air-milk and feed-milk transfer factors for PCBs. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 32, H. 22, S. 3522–3528.

Traag, W. A.; Kan, C. A.; Van der Weg, G.; Onstenk, C.; Hoogenboom, L. A. P. (2006): Residues of dioxins (PCDD/Fs) and PCBs in eggs, fat and livers of laying hens following consumption of contaminated feed. In: *Chemosphere*, Jg. 65, S. 1518–1525.

Umweltbundesamt (2005): Chemikalienpolitik und Schadstoffe, REACH - Dioxine. Online verfügbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/dioxine>, zuletzt geprüft am 10.03.2010.

Van Larebeke, N.; Hens, L.; Schepens, P.; Covaci, A.; Baeyens, J.; Everaert, K. et al. (2001): The Belgian PCB and dioxin incident of January-June 1999: Exposure data and potential impact on health. In: *Environmental Health Perspectives*, Jg. 109, H. 3, S. 265–273.

Vávrová, M.; Zlámalová Gargošová, H.; Šucman, E.; Večerek, V.; Kořínek, P.; Zukal, J. et al. (2003): Game animals and small terrestrial mammals - suitable bioindicators for the pollution assessment in agrarian ecosystems. In: *Fresenius Environmental Bulletin*, Jg. 12, H. 2, S. 165–172.

Venier, M.; Ferrario, J.; Hites, R. (2009): Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere around the Great Lakes. In: *Environmental Science and Technology*, Jg. 43, H. 4, S. 1036–1041.

Villa, S.; Negrelli, C.; Finizio, A.; Flora, O.; Vighi, M. (2006): Organochlorine compounds in ice melt water from Italian Alpine rivers. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Jg. 63, S. 84–90.

von Waldow, H., Mac Leod, Scheringer, M., Hungerbühler, K. (2010): Quantifying Remoteness from Emission Sources of Persistent Organic Pollutants on a Global Scale. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2791–2796.



- Vrecl, M.; Ursic, M.; Pogacnik, A.; Zupancic-Kralj, L.; Jan, J. (2005): Excretion pattern of co-planar and non-planar tetra- and hexa-chlorobiphenyls in ovine milk and faeces. In: Toxicology and Applied Pharmacology, Jg. 204, S. 170–174.
- Wan, Y.; Hu, J.; Yang, M.; An, L.; An, W.; Jin, X. et al. (2005): Characterization of trophic transfer for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, non- and mono-ortho polychlorinated biphenyls in the marine food web of Bohai Bay, North China. In: Environmental Science and Technology, Jg. 39, H. 8, S. 2417–2425.
- Wang, X.; Tang, S.; Liu, S.; Cui, S.; Wang, L. (2003): Molecular hologram derived quantitative structure-property relationships to predict physico-chemical properties of polychlorinated biphenyls. In: Chemosphere, Jg. 51, S. 617–632.
- Wania, F.; Mackay, D. (1993): Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. In: Ambio, Jg. 22, S. 10–18.
- Wania, F.; McLachlan, M. S. (2001): Estimating the influence of forests on the overall fate of semivolatile organic compounds using a multimedia fate model. In: Environmental Science and Technology, Jg. 35, H. 3, S. 582–590.
- Weast, R.C. (1972/73): Handbook of Chemistry and Physics. In: CRC, Boca Raton FL.
- Winters, D.; Cleverly, D.; Meier, K.; Dupuy, A.; Byrne, C.; Deyrup, C. et al. (1996): A statistical survey of dioxin-like compounds in United States beef: A progress report. In: Chemosphere, Jg. 32, H. 3, S. 469–478.
- Wittsiepe, J.; Erenkämper, B.; Welge, P.; Hack, A.; Wilhelm, M. (2007a): Bioavailability of PCDD/F from contaminated soil in young Goettingen minipigs. In: Chemosphere, Jg. 67, S. S355-S364.
- Wittsiepe, J.; Fürst, P.; Schrey, P.; Lemm, F.; Kraft, M.; Eberwein, G. et al. (2007b): PCDD/F and dioxin-like PCB in human blood and milk from German mothers. In: Chemosphere, Jg. 67, H. 9, S. S286-S294.
- World Health Organization (2000): Consultation on assessment of the health risk of dioxins; re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI): Executive summary. In: Food Additives and Contaminants: Part A, Jg. 17, H. 4, S. 223–240.
- Zhang, X.; Schramm, K.-W.; Henkelmann, B.; Klimm, C.; Kaune, A.; Kettrup, A.; Lu, P. (1999): A method to estimate the octanol-air partition coefficient for semivolatile organic compounds. In: Analytical Chemistry, Jg. 71, H. 17, S. 3834–3838.

## Anhang I

### Stoffdaten zur Substanzgruppe PCDD/F

Tabelle A1: CAS-Nummern nach Litz et al. (2004-2008) für alle WHO-PCDD/F.

Name	CAS-Nr.
2,3,7,8-TCDD	1746-01-6
1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-46-9
OCDD	3268-87-9
2,3,7,8-TCDF	51207-31-9
1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6
2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-21-9
2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7
OCDF	39001-02-0

Tabelle A2: Toxizitätsäquivalenzfaktoren für PCDD/F nach NATO / CCMS (1988) und WHO (1998 und 2005) ([http://www.pop-dioxindb.de/d/stat\\_basiswissen-bewertung.html](http://www.pop-dioxindb.de/d/stat_basiswissen-bewertung.html)).

Stoffbezeichnung	I-TEF nach NATO/CCMS 1988	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
2,3,7,8-Tetra-CDD	1,0	1,0	1,0
1,2,3,7,8-Penta-CDD	0,5	1,0	1,0
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,3,6,7,8-Hepta-CDD	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-Octa-CDD	0,001	0,0001	0,0003
2,3,7,8-Tetra-CDF	0,1	0,1	0,1

1,2,3,7,8-Penta-CDF	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-Penta-CDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-Octa-CDF	0,001	0,0001	0,0003

Tabelle A3: Dampfdruck ausgewählter PCDD/F der flüssigen ( $\log p^{\circ}_s$ ) und festen ( $\log p^{\circ}_L$ ) Phase bei 25°C in Torr. (verändert nach Mader und Pankow 2003).

Compound	$\log p^{\circ}_s$ (Torr) (measured, this study)	$\log p^{\circ}_L$ (Torr) (calculated, this study)
28-D	-4.95 ( $\pm 0.05$ )	-3.71
124-D	-5.42 ( $\pm 0.08$ )	-4.39
1234-D	-6.77 ( $\pm 0.11$ )	-5.14
2378-D	-8.38 ( $\pm 0.16$ )	-5.60
12478-D	-7.71 ( $\pm 0.08$ )	-5.92
12378-D	-8.00 ( $\pm 0.38$ )	-5.87
28-F	-5.10 ( $\pm 0.08$ )	-3.51
246-F	-5.16 ( $\pm 0.05$ )	-4.25
238-F	-5.73 ( $\pm 0.07$ )	-4.09
1378-F	-6.58 ( $\pm 0.09$ )	NA <sup>d</sup>
2378-F	-6.90 ( $\pm 0.13$ )	-4.89
12378-F	-8.09 ( $\pm 0.10$ )	-6.09
23478-F	-7.31 ( $\pm 0.07$ )	-5.62

<sup>d</sup> NA = not available due to lack of melting point data.

Tabelle A4: Berechnete und experimentell (kursiv) bestimmte Werte des Dampfdruckes (-log P), der Wasserlöslichkeit (-log S), der Henry Konstante (-log H), der Octanol-Wasser Verteilung (log K<sub>ow</sub>), der Sediment-Wasser Verteilung (log K<sub>pw</sub>) und des Biokonzentrationsfaktors (log K<sub>bw</sub>, gemessen anhand von Guppys) bei 25°C für alle 212 PCDD/F (verändert nach Govers und Krop 1998).

Compound*	-LogP <sup>a</sup> Pa	-LogS <sup>b</sup> mol.l <sup>-1</sup>	-LogH <sup>c</sup> kPa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	LogK <sub>ow</sub> <sup>d</sup>	LogK <sub>pw</sub> <sup>e</sup>	LogK <sub>bw</sub> <sup>f</sup> l.kg <sup>-1</sup>
1. DF	-0.91 <i>-0.15</i>	3.43 3.99	1.67 <i>1.86</i>	3.68 3.92	3.45	4.08 3.68
2. 1	0.06	4.16	1.92	4.33	4.35	4.46 4.33
3. 2	0.27	4.24	2.04	4.37	4.38	4.51 4.37
4. 3	0.31	4.22	2.11	4.35	4.34	4.53 4.35
5. 4	0.30	4.37	1.95	4.44	4.49	4.48 4.44
6. 12	1.29	5.13	2.17	5.10	5.40	4.74
7. 13	1.05	4.76	2.31	4.88	5.09	4.78
8. 14	1.09	4.94	2.17	4.99	5.26	4.73 4.99
9. 16	1.16	5.00	2.16	5.03	5.31	4.73
10. 17	1.16	4.89	2.29	4.96	5.19	4.78
11. 18	1.36	4.97	2.40	4.99	5.22	4.83 4.99
12. 19	1.69	5.40	2.31	5.22	5.55	4.81
13. 23	1.55	5.20	2.36	5.11	5.39	4.82
14. 24	1.25	5.00	2.27	5.01	5.27	4.78
15. 26	1.37	5.13	2.25	5.09	5.38	4.77
16. 27	1.30	5.01	2.30	5.02	5.27	4.79 5.02
17. 28	1.38 <i>1.84</i>	5.05 <i>5.64</i>	2.34 <i>2.20</i>	5.04 <i>5.30</i>	5.30	4.81 5.04
- 18. 34	1.57	5.32	2.27	5.19	5.51	4.79 —

Compound*	-LogP <sup>a</sup> Pa	-LogS <sup>b</sup> mol.l <sup>-1</sup>	-LogH <sup>c</sup> kPa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	LogK <sub>ow</sub> <sup>d</sup>	LogK <sub>pw</sub> <sup>c</sup>	LogK <sub>bw</sub> <sup>f</sup> l.kg <sup>-1</sup>
19. 36	1.45	5.13	2.34	5.08	5.35	4.81
20. 37	1.46	5.01	2.47	5.00	5.23	4.86
21. 46	1.54	5.20	2.35	5.11	5.40	4.82 5.11
22. 123	2.33	5.89	2.46	5.72	6.25	4.92
23. 124	2.09	5.72	2.39	5.64	6.15	4.89
24. 126	2.27	5.92	2.36	5.75	6.30	4.88
25. 127	2.19	5.83	2.37	5.70	6.23	4.89
26. 128	2.51	5.94	2.59	5.73	6.25	4.98
27. 129	3.04	6.37	2.68	5.96	6.54	5.04
28. 134	2.13	5.69	2.45	5.62	6.11	4.91
29. 136	2.07	5.57	2.52	5.44	6.00	4.93
30. 137	2.08	5.48	2.61	5.49	5.92	4.97
31. 138	2.15	5.54	2.62	5.52	5.96	4.98
32. 139	2.57	5.94	2.64	5.73	6.24	5.00
33. 146	2.21	5.67	2.55	5.60	6.07	4.95
34. 147	2.11	5.63	2.50	5.58	6.06	4.93
35. 148	2.27	5.70	2.59	5.60	6.08	4.97
36. 149	2.60	6.08	2.54	5.82	6.37	4.96
37. 234	2.57	6.10	2.49	5.83	6.40	4.94
38. 236	2.56	6.04	2.53	5.80	6.34	4.96
39. 237	2.49	5.95	2.55	5.74	6.27	4.96
40. 238	2.44	5.97	2.49	5.76	6.30	4.94
41. 239	2.51	5.87	2.66	5.69	6.18	5.01
42. 246	2.37	5.77	2.62	5.64	6.12	4.99
43. 247	2.20	5.72	2.49	5.63	6.12	4.93

Compound*	-LogP <sup>a</sup> Pa	-LogS <sup>b</sup> mol.l <sup>-1</sup>	-LogH <sup>c</sup> kPa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	LogK <sub>ow</sub> <sup>d</sup>	LogK <sub>pw</sub> <sup>e</sup>	LogK <sub>bw</sub> <sup>f</sup> l.kg <sup>-1</sup>
44. 248	2.24	5.74	2.51	5.64	6.14	4.94
45. 249	2.22	5.63	2.61	5.57	6.02	4.97
46. 346	2.73	6.12	2.63	5.82	6.37	5.01
47. 347	2.64	6.06	2.59	5.80	6.34	4.98
48. 348	2.43	6.05	2.40	5.81	6.38	4.91
49. 349	2.31	5.90	2.43	5.73	6.27	4.91
50. 1234	3.17	6.63	2.56	6.34	7.12	4.92
51. 1236	3.23	6.64	2.61	6.34	7.11	4.94
52. 1237	3.15	6.58	2.59	6.31	7.07	4.93
53. 1238	3.34	6.66	2.70	6.34	7.10	4.98
54. 1239	3.96	7.07	2.90	6.54	7.35	5.08
55. 1246	3.09	6.40	2.71	6.20	6.91	4.97
54. 1247	2.91	6.38	2.54	6.21	6.94	4.90
57. 1248	3.18	6.46	2.74	6.23	6.95	4.98
58. 1249	3.72	6.86	2.87	6.43	7.20	5.06
59. 1267	3.21	6.78	2.45	6.43	7.26	4.88
60. 1268	3.25	6.53	2.74	6.26	7.00	4.99
61. 1269	3.83	7.00	2.85	6.50	7.31	5.05
62. 1278	3.45	6.79	2.68	6.41	7.20	4.97
63. 1279	3.71	6.88	2.84	6.44	7.22	5.05
64. 1289	4.30	7.34	2.98	6.67	7.52	5.13
65. 1346	3.17	6.39	2.80	6.18	6.88	5.01
66. 1347	3.07	6.38	2.71	6.18	6.89	4.97
67. 1348	3.10	6.42	2.70	6.21	6.93	4.97
68. 1349	3.52	6.78	2.76	6.40	7.17	5.01
69. 1367	3.14	6.44	2.71	6.22	6.94	4.97
70. 1368	2.93	6.16	2.79	6.06	6.71	5.00

Compound*	-LogP <sup>a</sup> Pa	-LogS <sup>b</sup> mol.l <sup>-1</sup>	-LogH <sup>c</sup> kPa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	LogK <sub>ow</sub> <sup>d</sup>	LogK <sub>pw</sub> <sup>e</sup>	LogK <sub>bw</sub> <sup>f</sup> l.kg <sup>-1</sup>
71. 1369	3.40	6.59	2.83	6.29	7.02	5.03
72. 1378	3.22	6.42	2.81	6.20	6.90	5.01
73. 1379	3.36	6.47	2.90	6.22	6.91	5.06
74. 1467	3.28	6.53	2.77	6.26	6.99	5.00
75. 1468	3.16	6.24	2.93	6.09	6.74	5.06
76. 1469	3.54	6.66	2.90	6.32	7.05	5.06
77. 1478	3.34	6.55	2.81	6.27	6.99	5.02
78. 1678	3.42	6.67	2.76	6.34	7.10	5.00
79. 2346	3.61	6.84	2.79	6.42	7.21	5.02
80. 2347	3.43	6.81	2.64	6.42	7.23	4.96
81. 2348	3.35	6.82	2.55	6.44	7.25	4.92
82. 2367	3.55	6.95	2.61	6.50	7.33	4.95
83. 2368	3.23	6.62	2.62	6.33	7.10	4.94
84. 2378	3.43 3.79	6.87 6.87	2.57 2.93	6.46	7.29 7.86	4.93
85. 2467	3.36	6.65	2.73	6.33	7.08	4.99
86. 2468	3.12	6.32	2.82	6.15	6.83	5.01
87. 3467	3.84	7.01	2.85	6.51	7.32	5.05
88. 12346	4.10	7.27	2.85	6.86	7.83	4.88
89. 12347	3.92	7.28	2.65	6.89	7.89	4.80
90. 12348	4.07	7.34	2.74	6.91	7.91	4.84
91. 12349	4.68	7.71	2.99	7.08	8.12	4.95
92. 12367	4.09	7.49	2.62	7.00	8.05	4.80
93. 12368	4.01	7.21	2.81	6.83	7.80	4.86
94. 12369	4.67	7.66	3.03	7.04	8.07	4.97
95. 12378	4.21	7.50	2.72	6.99	8.03	4.84

Compound*	-LogP <sup>a</sup> Pa	-LogS <sup>b</sup> mol.l <sup>-1</sup>	-LogH <sup>c</sup> kPa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	LogK <sub>ow</sub> <sup>d</sup>	LogK <sub>pw</sub> <sup>e</sup>	LogK <sub>bw</sub> <sup>f</sup> l.kg <sup>-1</sup>
96. 12379	4.54	7.56	3.00	7.00	8.01	4.95
97. 12389	5.02	7.99	3.04	7.22	8.31	4.98
98. 12467	3.96	7.22	2.76	6.84	7.82	4.84
99. 12468	3.96	6.95	3.02	6.67	7.55	4.94
100. 12469	4.54	7.38	3.17	6.88	7.83	5.02
101. 12478	4.05	7.28	2.79	6.87	7.86	4.85
102. 12479	4.31	7.33	2.99	6.87	7.84	4.94
103. 12489	4.86	7.76	3.11	7.09	8.12	5.01
104. 12679	4.55	7.66	2.90	7.06	8.10	4.91
105. 13467	4.16	7.23	2.95	6.82	7.78	4.92
106. 13468	3.92	6.92	3.01	6.65	7.54	4.93
107. 13469	4.39	7.32	3.08	6.86	7.81	4.98
108. 13478	4.09	7.26	2.85	6.85	7.82	4.88
109. 13479	4.24	7.27	2.98	6.84	7.80	4.93
110. 13678	4.05	7.19	2.88	6.81	7.77	4.89
111. 14678	4.28	7.25	3.05	6.82	7.76	4.96
112. 23467	4.52	7.70	2.84	7.09	8.15	4.89
113. 23468	4.16	7.36	2.82	6.91	7.90	4.87
114. 23478	4.26 4.71	7.68 7.47	2.59 3.24	7.11	8.20 8.05	4.79 5.14
115. 23489	4.25	7.54	2.72	7.02	8.07	4.84
116. 123467	4.89	8.08	2.83	7.48	8.72	4.61
117. 123468	4.76	7.79	2.99	7.31	8.47	4.66
118. 123469	5.43	8.19	3.25	7.49	8.70	4.78
119. 123478	4.86 5.25	8.15 8.67	2.72 2.58	7.53	8.80 8.83	4.57
120. 123479	5.20	8.17	3.04	7.51	8.74	4.70



Compound*	-LogP <sup>a</sup> Pa	-LogS <sup>b</sup> mol.l <sup>-1</sup>	-LogH <sup>c</sup> kPa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	LogK <sub>ow</sub> <sup>d</sup>	LogK <sub>pw</sub> <sup>e</sup>	LogK <sub>bw</sub> <sup>f</sup> l.kg <sup>-1</sup>
121. 123489	5.62	8.58	3.06	7.72	9.03	4.72
122. 123678	4.92 5.23	8.22 8.28	2.72 2.96	7.57	8.85	4.58 4.95
123. 123679	5.31	8.31	3.02	7.58	8.84	4.69
124. 123689	5.50	8.39	3.13	7.61	8.87	4.74
125. 123789	5.65	8.64	3.02	7.76	9.08 9.28	4.71
126. 124678	4.87	7.92	2.97	7.38	8.58	4.66
127. 124679	5.18	8.00	3.19	7.40	8.57	4.75
128. 124689	5.45	8.09	3.38	7.43	8.58	4.84
129. 134678	4.96	7.92	3.05	7.37	8.55	4.69
130. 134679	5.15	7.96	3.20	7.38	8.54	4.75
131. 234678	5.12	8.38	2.75	7.65	8.96 8.56	4.59
132. 1234678	5.60 5.85	8.76 9.40	2.85 2.46	8.01	9.48 9.97	4.26 4.46
133. 1234679	5.99	8.80	3.19	8.00	9.43	4.38
134. 1234689	6.14	8.86	3.29	8.02	9.45	4.42
135. 1234789	6.18	9.20	3.00	8.23	9.76 9.78	4.32
136. 12346789	6.74 6.15	9.64 9.28	3.11 2.88	8.60 8.78	10.30 10.49	3.88 3.90
137. DD	0.60 0.29	4.65 4.36	1.96 1.93	4.49 4.20	4.54	4.68 4.49
138. 1	1.66 1.12	5.43 4.92	2.24 2.20	5.17 4.75	5.46	5.08 5.17
139. 2	1.63 1.14	5.31 5.24	2.34 1.90	5.10 5.08	5.35	5.12 5.09
140. 12	2.74	6.24	2.51	5.84	6.38	5.37
141. 13	2.46	5.89	2.58	5.65	6.11	5.39

Compound*	-LogP <sup>a</sup> Pa	-LogS <sup>b</sup> mol.l <sup>-1</sup>	-LogH <sup>c</sup> kPa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	LogK <sub>ow</sub> <sup>d</sup>	LogK <sub>pw</sub> <sup>e</sup>	LogK <sub>bw</sub> <sup>f</sup> l.kg <sup>-1</sup>
142. 14	2.53	6.04	2.50	5.74	6.24	5.36
143. 16	2.60	6.11	2.50	5.78	6.29	5.36
144. 17	2.57	6.03	2.56	5.73	6.22	5.38
145. 18	2.61	6.05	2.58	5.74	6.23	5.39
146. 19	2.98	6.26	2.73	5.84	6.34	5.48
147. 23	2.71 2.03	6.12 5.86	2.60 2.18	5.77	6.27	5.41
148. 27	2.46 2.09	5.93 6.00	2.55 2.09	5.68 5.75	6.15	5.37
149. 28	2.58 2.61	5.95 5.93	2.64 2.67	5.68	6.14	5.42
150. 123	3.58	6.85	2.75	6.40	7.15	5.52
151. 124	3.38 2.97	6.66 6.55	2.74 2.42	6.29 6.45	7.01	5.51
152. 126	3.56	6.86	2.71	6.41	7.16	5.51
153. 127	3.44	6.80	2.66	6.38	7.13	5.48
154. 128	3.60	6.84	2.78	6.39	7.13	5.54
155. 129	3.98	7.03	2.96	6.47	7.21	5.64
156. 136	3.32	6.53	2.80	6.22	6.90	5.54
157. 137	3.29	6.47	2.83	6.19	6.85	5.55
158. 138	3.21	6.47	2.75	6.19	6.87	5.51
159. 139	3.66	6.66	3.01	6.27	6.93	5.65
160. 146	3.74	6.78	2.97	6.34	7.03	5.63
161. 147	3.36	6.60	2.78	6.26	6.95	5.53
162. 178	3.57	6.80	2.79	6.36	7.09	5.54
163. 237	3.45	6.72	2.75	6.33	7.05	5.52

Compound*	-LogP <sup>a</sup> Pa	-LogS <sup>b</sup> mol.l <sup>-1</sup>	-LogH <sup>c</sup> kPa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	LogK <sub>ow</sub> <sup>d</sup>	LogK <sub>pw</sub> <sup>e</sup>	LogK <sub>bw</sub> <sup>f</sup> l.kg <sup>-1</sup>
164. 1234	4.27 3.72	7.42 7.20	2.87 2.52	6.92 7.08	7.88	5.52
165. 1236	4.32	7.43	2.91	6.92	7.88	5.54
166. 1237	4.20 4.55	7.39 7.30	2.83 3.24	6.91 6.91	7.87	5.50
167. 1238	4.25	7.41	2.85	6.92	7.88	5.51
168. 1239	4.70	7.58	3.14	6.98	7.92	5.65
169. 1246	4.46	7.33	3.15	6.84	7.74	5.65
170. 1247	4.01	7.17	2.85	6.79	7.71	5.50
171. 1248	4.13	7.19	2.95	6.79	7.70	5.55
172. 1249	4.51	7.35	3.17	6.85	7.75	5.66
173. 1267	4.31	7.57	2.76	7.01	8.02	5.48
174. 1268	4.19	7.26	2.95	6.83	7.75	5.55
175. 1269	4.62	7.49	3.15	6.93	7.85	5.65
176. 1278	4.36	7.55	2.83	6.99	7.99	5.51
177. 1279	4.45	7.39	3.08	6.88	7.80	5.62
178. 1289	4.89	7.78	3.13	7.09	8.07	5.66
179. 1368	3.84 4.24	6.91 7.08	2.94 3.15	6.64 7.13	7.50	5.53
180. 1369	4.34	7.14	3.22	6.74	7.58	5.67
181. 1378	4.08	7.20	2.90	6.80	7.72	5.52
182. 1379	4.26	7.04	3.23	6.68	7.51	5.67
183. 1469	4.76	7.36	3.42	6.83	7.68	5.78
184. 1478	4.24	7.31	2.96	6.85	7.78	5.55
185. 2378	4.24 3.93	7.47 7.45	2.79 2.48	6.96	7.95 7.68	5.48 5.24
186. 12346	5.28	8.05	3.25	7.43	8.57	5.52

Compound*	-LogP <sup>a</sup> Pa	-LogS <sup>b</sup> mol.l <sup>-1</sup>	-LogH <sup>c</sup> kPa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	LogK <sub>ow</sub> <sup>d</sup>	LogK <sub>pw</sub> <sup>e</sup>	LogK <sub>bw</sub> <sup>f</sup> l.kg <sup>-1</sup>
187. 12347	4.82 5.37	7.92 7.73	2.91 3.65	7.39 7.44	8.57	5.37
188. 12367	4.99	8.13	2.89	7.50	8.72	5.36
189. 12368	4.76	7.80	2.98	7.32	8.46	5.39
190. 12378	4.92	8.11	2.83	7.50	8.72	5.34 5.27
191. 12467	5.14	7.99	3.16	7.40	8.55	5.48
192. 12468	4.98	7.67	3.33	7.21	8.27	5.54
193. 12469	5.41	7.86	3.56	7.30	8.34	5.67
194. 12478	4.80	7.86	2.96	7.36	8.51	5.38
195. 13467	5.30	8.04	3.28	7.42	8.55	5.53
196. 13468	4.90	7.67	3.25	7.22	8.29	5.51
197. 14678	5.26	7.99	3.29	7.39	8.51	5.54
198. 23467	5.42	8.29	3.15	7.56	8.77	5.48
199. 23468	5.10	7.92	3.19	7.36	8.49	5.49
200. 123467	5.87	8.70	3.19	7.97	9.36	5.21
201. 123468	5.59	8.35	3.26	7.77	9.09	5.23
202. 123469	6.10	8.52	3.60	7.83	9.11	5.39
203. 123478	5.41 5.57	8.59 8.37	2.84 3.20	7.94 7.79	9.37	5.07 5.01
204. 123678	5.48	8.65	2.84	7.98	9.42	5.08 4.94
205. 124678	5.70	8.49	3.23	7.85	9.19	5.23
206. 124679	5.85	8.32	3.55	7.73	8.99	5.36
207. 134678	5.75	8.51	3.25	7.86	9.20	5.24
208. 134679	5.97	8.35	3.64	7.73	8.98	5.41
209. 234678	5.86	8.79	3.08	8.02	9.45	5.18 4.93

Compound*	-LogP <sup>a</sup> Pa	-LogS <sup>b</sup> mol.l <sup>-1</sup>	-LogH <sup>c</sup> kPa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	LogK <sub>ow</sub> <sup>d</sup>	LogK <sub>pw</sub> <sup>e</sup>	LogK <sub>bw</sub> <sup>f</sup> l.kg <sup>-1</sup>
210. 1234678	6.23	9.17	3.08	8.40	10.00	4.79
	6.22	8.86	3.36	8.20	10.95	4.68
211. 1234679	6.47	8.97	3.51	8.25	9.75	4.95
212. 12346789	6.87	9.60	3.29	8.75	10.50	4.39
	6.73	9.85	2.88	8.60	10.96	4.13

\* Given are a serial number of each compound and the substitution pattern of the PCDF/D congener.

<sup>a</sup> Experimental data from Ref. 1), corrected or averaged by 10) with 11).

<sup>b</sup> Experimental data from Ref. 1), corrected and averaged by 12), 16) and 13).

<sup>c</sup> Inferred from P and S by the relationship  $\log H = \log P - \log S + 6$ , the factor of 6 accounting for proper treatment of units.

<sup>d</sup> Experimental data from Ref. 14).

<sup>e</sup> Experimental data from Ref. 5).

<sup>f</sup> Experimental data from Ref. 15).

Tabelle A5: Verwendete Referenzen für die von Govers und Krop (1998) in Tabelle A4 zusammengestellten Daten.

Referenz	Verwendete Literatur
1	D. Mackay, W.Y. Shiu and K.C. Ma, <i>Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate of Organic Chemicals</i> , Volume II. Lewis Publishers, Chelsea, U.S.A (1992).
5	H. Loonen, Bioavailability of chlorinated dioxins and furans in the Aquatic Environment. Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, Amsterdam (1994).
10	B.F. Rordorf, Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five dibenzofurans by a vapor pressure correlation method. <i>Chemosphere</i> <b>18</b> , 783-788 (1989).
11	B.D. Eitzer and R.A. Hites, Vapor Pressure of Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans. <i>Environ. Sci. Technol.</i> , <b>22</b> , 1362-1364 (1988).

12	K.J. Friesen and G.R.B. Webster, Temperature Dependence of the Aqueous Solubilities of Highly Chlorinated Dibenzo- <i>p</i> -Dioxins. <i>Environ. Sci. Technol.</i> , <b>24</b> , 97-101 (1990).
13	K.J. Friesen, J. Vilk and D.C.G. Muir, Aqueous solubilities of selected 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). <i>Chemosphere</i> <b>20</b> , 27-32 (1990).
14	L.P. Burkhard and D.W. Kuehl, N-octanol/water partition coefficient by reverse phase liquid chromatography/mass spectrometry for eight tetrachlorinated planar molecules. <i>Chemosphere</i> <b>15</b> , 163-167 (1986).
15	H. Loonen, M. Tonkes, J. Parsons and H.A.J. Govers, Bioconcentration of polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and polychlorinated dibenzofurans in guppies after aqueous exposure to a complex PCDD/PCDF mixture: Relationship with molecular structure. <i>Aquat. Toxicol.</i> , <b>30</b> , 153-169 (1994).
16	W.J. Doucette and A.W. Andren, Aqueous Solubility of Selected Biphenyl, Furan, and Dioxin Congeners. <i>Chemosphere</i> <b>17</b> , 243-252 (1988).

Tabelle A6: Berechnete log  $K_{OC}$ -Werte für alle PCDD- und PCDF-Kongenere. Die Berechnung erfolgte nach den Gleichungen aus Seth et al. 1999, für das obere und untere Limit (upper/lower limit) wie folgt: „log  $K_{OC}$  = 1,08\*log  $K_{OW}$  – 0,41“ bzw. „log  $K_{OC}$  = 0,99\*log  $K_{OW}$  – 0,81“. Grundlage der Berechnung waren die log  $K_{OW}$ -Werte aus Tabelle A4 (Govers und Krop 1998). Grau hinterlegt sind die insgesamt 17 WHO-PCDD/F.

	Fortlaufende Nummerierung aus Tabelle 4	$K_{OC}$	
		upper limit	lower limit
	1	3,56	2,83
	2	4,27	3,48
	3	4,31	3,52
	4	4,29	3,50
	5	4,39	3,59
	6	5,10	4,24
	7	4,86	4,02
	8	4,98	4,13
	9	5,02	4,17
	10	4,95	4,10
	11	4,98	4,13
	12	5,23	4,36
	13	5,11	4,25
	14	5,00	4,15
	15	5,09	4,23
F U R A N E	16	5,01	4,16
	17	5,03	4,18
	18	5,20	4,33
	19	5,08	4,22
	20	4,99	4,14
	21	5,11	4,25
	22	5,77	4,85
	23	5,68	4,77
	24	5,80	4,88
	25	5,75	4,83
	26	5,78	4,86
	27	6,03	5,09
	28	5,66	4,75
	29	5,47	4,58
	30	5,52	4,63
	31	5,55	4,65
	32	5,78	4,86
	33	5,64	4,73
	34	5,62	4,71
	35	5,64	4,73
	36	5,88	4,95
	37	5,89	4,96
	38	5,85	4,93
	39	5,79	4,87
	40	5,81	4,89
	41	5,74	4,82

F  
U  
R  
A  
N  
E

42	5,68	4,77
43	5,67	4,76
44	5,68	4,77
45	5,61	4,70
46	5,88	4,95
47	5,85	4,93
48	5,86	4,94
49	5,78	4,86
50	6,44	5,47
51	6,44	5,47
52	6,40	5,44
53	6,44	5,47
54	6,65	5,66
55	6,29	5,33
56	6,30	5,34
57	6,32	5,36
58	6,53	5,56
59	6,53	5,56
60	6,35	5,39
61	6,61	5,63
62	6,51	5,54
63	6,55	5,57
64	6,79	5,79
65	6,26	5,31
66	6,26	5,31
67	6,30	5,34
68	6,50	5,53
69	6,31	5,35
70	6,13	5,19
71	6,38	5,42
72	6,29	5,33
73	6,31	5,35
74	6,35	5,39
75	6,17	5,22
76	6,42	5,45
77	6,36	5,40
78	6,44	5,47
79	6,52	5,55
80	6,52	5,55
81	6,55	5,57
82	6,61	5,63
83	6,43	5,46
84	6,57	5,59
85	6,43	5,46
86	6,23	5,28
87	6,62	5,63
88	7,00	5,98
89	7,03	6,01
90	7,05	6,03
91	7,24	6,20
92	7,15	6,12



	93	6,97	5,95
	94	7,19	6,16
	95	7,14	6,11
	96	7,15	6,12
	97	7,39	6,34
	98	6,98	5,96
	99	6,79	5,79
	100	7,02	6,00
	101	7,01	5,99
	102	7,01	5,99
	103	7,25	6,21
	104	7,21	6,18
	105	6,96	5,94
	106	6,77	5,77
	107	7,00	5,98
	108	6,99	5,97
	109	6,98	5,96
	110	6,94	5,93
	111	6,96	5,94
	112	7,25	6,21
	113	7,05	6,03
	114	7,27	6,23
	115	7,17	6,14
	116	7,67	6,60
	117	7,48	6,43
	118	7,68	6,61
	119	7,72	6,64
	120	7,70	6,62
	121	7,93	6,83
	122	7,77	6,68
	123	7,78	6,69
	124	7,81	6,72
	125	7,97	6,87
	126	7,56	6,50
	127	7,58	6,52
	128	7,61	6,55
	129	7,55	6,49
	130	7,56	6,50
	131	7,85	6,76
	132	8,24	7,12
	133	8,23	7,11
	134	8,25	7,13
	135	8,48	7,34
	136	8,88	7,70
	137	4,44	3,64
	138	5,17	4,31
	139	5,10	4,24
	140	5,90	4,97
	141	5,69	4,78

F U R A N E

D.

D I O X I N E

142	5,79	4,87
143	5,83	4,91
144	5,78	4,86
145	5,79	4,87
146	5,90	4,97
147	5,82	4,90
148	5,72	4,81
149	5,72	4,81
150	6,50	5,53
151	6,38	5,42
152	6,51	5,54
153	6,48	5,51
154	6,49	5,52
155	6,58	5,60
156	6,31	5,35
157	6,28	5,32
158	6,28	5,32
159	6,36	5,40
160	6,44	5,47
161	6,35	5,39
162	6,46	5,49
163	6,43	5,46
164	7,06	6,04
165	7,06	6,04
166	7,05	6,03
167	7,06	6,04
168	7,13	6,10
169	6,98	5,96
170	6,92	5,91
171	6,92	5,91
172	6,99	5,97
173	7,16	6,13
174	6,97	5,95
175	7,07	6,05
176	7,14	6,11
177	7,02	6,00
178	7,25	6,21
179	6,76	5,76
180	6,87	5,86
181	6,93	5,92
182	6,80	5,80
183	6,97	5,95
184	6,99	5,97
185	7,11	6,08
186	7,61	6,55
187	7,57	6,51
188	7,69	6,62
189	7,50	6,44
190	7,69	6,62

191	7,58	6,52
192	7,38	6,33
193	7,47	6,42
194	7,54	6,48
195	7,60	6,54
196	7,39	6,34
197	7,57	6,51
198	7,75	6,67
199	7,54	6,48
200	8,20	7,08
201	7,98	6,88
202	8,05	6,94
203	8,17	7,05
204	8,21	7,09
205	8,07	6,96
206	7,94	6,84
207	8,08	6,97
208	7,94	6,84
209	8,25	7,13
210	8,66	7,51
211	8,50	7,36
212	9,04	7,85

Tabelle A7: Experimentell bestimmte [ $\log K_{OA}$  (measd)] und berechnete [ $\log K_{OA}$  (calcd)] Octanol-Luft Verteilungskoeffizienten sowie Dampfdruck ( $p^\circ$ , in Pa) bei 25°C für ausgewählte PCDD/F (verändert nach Harner et al. 2000).

Compound	Log ( $p^\circ$ , Pa)	Log $K_{OA}$ (measd)	Log $K_{OA}$ (calcd)
1- Dioxin	- 1,47	7,86	8,34
2, 7/ 2,8- Dioxin	- 2,09	8,36	8,67/ 8,65
2, 3, 7- Dioxin	-2, 69	9,14	9,28
1, 2, 3, 4- Dioxin	- 3,26	9,7	9,86
PCB - 138		9,94	
2, 3, 7, 8- Dioxin	-3,28	10,05	9,91
2, 3, 7, 8- Furan	-3,15	10,02	9,44
1, 2, 3, 4, 7- Dioxin	-3,83	10,67	10,32
1, 2, 3, 7, 8- Dioxin	-3,74	10,57	10,44
1, 2, 3, 4, 7, 8- Dioxin	-4,43	11,11	10,88
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- Dioxin	-5,06	11,42	10,73

Tabelle A8: Berechnete [ $\log K_{OA}$  (Pred.)] und experimentell bestimmte [ $\log K_{OA}$  (Obs.)] Octanol-Luft Verteilungskoeffizienten für ausgewählte PCDD/F über einen Temperaturbereich ( $T$ ) von 273,15 - 323,15 K (0-50°C) (verändert nach Chen et al. 2002; Methode nach Harner et al. 2000).

PCDD/Fs	$T$ (K)	$\text{Log}K_{OA}$ (Obs.)	$\log K_{OA}$ (Pred.)
1-CDD	283.15	8.466	8.649
	293.15	8.018	8.130
	298.15		7.881
	303.15	7.629	7.638
	313.15	7.396	7.169
2,3-D <sub>2</sub> CDD	298.15		8.365
2,7-D <sub>2</sub> CDD	283.15	9.020	9.168
	293.15	8.564	8.649
	298.15		8.400
	303.15	8.106	8.156
	313.15	7.818	7.688
2,8-D <sub>2</sub> CDD	283.15	9.020	9.174
	293.15	8.564	8.655
	298.15		8.406
	303.15	8.106	8.162
	313.15	7.818	7.693
1,2,4-T <sub>3</sub> CDD	298.15		9.114
2,3,7-T <sub>3</sub> CDD	273.15	10.573	10.477
	283.15	9.816	9.930
	293.15	9.313	9.411
	298.15		9.162
	303.15	8.935	8.919
	313.15	8.497	8.450
1,2,3,4-T <sub>4</sub> CDD	273.15	11.131	10.982
	283.15	10.400	10.435
	293.15	9.896	9.916
	298.15		9.667
	303.15	9.455	9.423
	313.15	9.057	8.955
1,2,3,7-T <sub>4</sub> CDD	298.15		9.758

PCDD/Fs	<i>T</i> (K)	Log <i>K</i> <sub>OA</sub> (Obs.)	log <i>K</i> <sub>OA</sub> (Pred.)
1,3,6,8-T <sub>4</sub> CDD	298.15		9.702
2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	293.15	10.318	10.143
	298.15		9.894
	313.15	9.283	9.182
	323.15	8.778	8.735
1,2,3,4,7-P <sub>5</sub> CDD	293.15	10.996	10.614
	298.15		10.365
	313.15	9.751	9.653
	323.15	9.282	9.206
1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	293.15	10.867	10.759
	298.15		10.510
	313.15	9.755	9.798
	323.15	9.083	9.351
1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	293.15	11.403	11.320
	298.15		11.071
	313.15	10.297	10.359
	323.15	9.762	9.912
1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	298.15		11.126
1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	298.15		11.036
1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	293.15	11.660	11.800
	298.15		11.551
	313.15	10.774	10.839
	323.15	10.225	10.392
2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	283.15	10.829	10.779
	293.15	10.281	10.261
	303.15	9.707	9.768
	313.15	9.348	9.299

Tabelle A9: Zusammenfassende Darstellung wichtiger Eigenschaften der WHO-PCDD/F.

	WHO-TEF 2005	Summenformel	CAS-Nr.	Molekulargewicht [g/mol] <sup>c, d</sup>	Schmelzpunkt <sup>c, d</sup>	Wasserlöslichkeit [-logS, mol/L] <sup>a</sup>	Log K <sub>OW</sub> <sup>a</sup>	Log K <sub>OC</sub> <sup>f</sup>	Log K <sub>OA</sub> <sup>b</sup>	Dampfdruck [-logP, Pa] <sup>a</sup>	Henry-Konstante [kPa*m <sup>3</sup> /mol] <sup>a</sup>
<b>2,3,7,8-Tetra-CDD</b>	1	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1746-01-6	322	305-306	7,47	6,96	6,08-7,11	9,894	4,24	2,79
<b>1,2,3,7,8-Penta-CDD</b>	1	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	40321-76-4	356,4	240-241	8,11	7,5	6,62-7,69	10,51	4,92	2,83
<b>1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD</b>	0,1	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	39227-28-6	390	273	8,59	7,94	7,05-8,17	11,07	5,41	2,84
<b>1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD</b>	0,1	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	57653-85-7	390,9	285-286	8,65	7,98	7,09-8,21	11,126	5,48	2,84
<b>1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD</b>	0,1	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	19408-74-3	390,9	243-244	no data	no data	no data	11,036	no data	no data
<b>1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD</b>	0,01	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	35822-46-9	425,3	265	9,17	8,4	7,51-8,66	11,51	6,23	3,08
<b>1,2,3,4,6,7,8,9-Octa-CDD</b>	0,0003	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	3268-87-9	459,8	330-332	9,6	8,75	7,85-9,04	no data	6,87	3,29
<b>2,3,7,8-Tetra-CDF</b>	0,1	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O	51207-31-9	305,96	219-221	6,87	6,46	5,58-6,57	9,44	3,34	2,57
<b>1,2,3,7,8-Penta-CDF</b>	0,03	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	57117-41-6	340,42	225-227	7,5	6,99	6,11-7,14	no data	4,21	2,72
<b>2,3,4,7,8-Penta-CDF</b>	0,3	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	57117-31-4	340,42	196-196,5	7,68	7,11	6,23-7,27	10,09 <sup>e</sup>	4,26	2,59
<b>1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF</b>	0,1	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	70648-26-9	374,87	225,5-226,5	8,15	7,53	6,64-7,72	10,64 <sup>e</sup>	4,86	2,72
<b>1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF</b>	0,1	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	57117-44-9	374,87	232-234	8,22	7,57	6,68-7,77	10,68 <sup>e</sup>	4,92	2,72
<b>1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF</b>	0,1	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	72918-21-9	374,87	no data	8,64	7,76	6,87-7,97	no data	5,65	3,02
<b>2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF</b>	0,1	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	60851-34-5	374,87	239-240	8,38	7,65	6,76-7,85	no data	5,12	2,75
<b>1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF</b>	0,01	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	67562-39-4	409,31	236-237	8,76	8,01	7,12-8,24	no data	5,6	2,85
<b>1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF</b>	0,01	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	55673-89-7	409,31	212-223	9,2	8,23	7,34-8,48	no data	6,18	3
<b>1,2,3,4,6,7,8,9-Octa-CDF</b>	0,0003	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O	39001-02-0	443,76	259	9,64	8,6	7,7-8,88	no data	6,74	3,11

<sup>a</sup> Govers und Krop (1998)

<sup>b</sup> wenn nicht anders angegeben: Chen et al. (2002)

<sup>c</sup> Toxicological profile for chlorodibenzofurans (HHS 1994)

<sup>d</sup> Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxines (HHS 1998)

<sup>e</sup> Kaupp und McLachlan (1999)

<sup>f</sup> berechnet nach Seth et al. (1999)

## Stoffdaten zur Substanzgruppe PCB

Tabelle A10: Auflistung aller PCB-Kongenerere mit ihrer chemischen Identität und jeweiligen CAS-Nummer, sortiert nach Homologengruppen (HHS 2000).

PCB No. <sup>a</sup>	Structure	CAS No. <sup>b</sup>
	Biphenyl	92-52-4
	Monochlorobiphenyl	27323-18-8
1	2	2051-60-7
2	3	2051-61-8
3	4	2051-62-9
	Dichlorobiphenyl	25512-42-9
4	2,2••	13029-08-8
5	2,3	16605-91-7
6	2,3••	25569-80-6
7	2,4	33284-50-3
8	2,4••	34883-43-7
9	2,5	34883-39-1
10	2,6	33146-45-1
11	3,3••	2050-67-1
12	3,4	2974-92-7
13	3,4••	2974-90-5
14	3,5	34883-41-5
15	4,4••	2050-68-2
	Trichlorobiphenyl	25323-68-6
16	2,2••3	38444-78-9
17	2,2••4	37680-66-3
18	2,2••5	37680-65-2
19	2,2••6	38444-73-4
20	2,3,3••	38444-84-7
21	2,3,4	55702-46-0
22	2,3,4••	38444-85-8
23	2,3,5	55720-44-0
24	2,3,6	55702-45-9
25	2,3••4	55712-37-3
26	2,3••5	38444-81-4
27	2,3 ••6	38444-76-7
28	2,4,4••	7012-37-5
29	2,4,5	15862-07-4
30	2,4,6	35693-92-6
31	2,4••5	16606-02-3
32	2,4••6	38444-77-8
33	2••3,4	38444-86-9

PCB No. <sup>a</sup>	Structure	CAS No. <sup>b</sup>
34	2,3,5	37680-68-5
35	3,3,4	37680-69-6
36	3,3,5	38444-87-0
37	3,4,4	38444-90-5
38	3,4,5	53555-66-1
39	3,4,5	38444-88-1
<hr/>		
	Tetrachlorobiphenyl	26914-33-0
40	2,2,3,3	38444-93-8
41	2,2,3,4	52663-59-9
42	2,2,3,4	36559-22-5
43	2,2,3,5	70362-46-8
44	2,2,3,5	41464-39-5
45	2,2,3,6	70362-45-7
46	2,2,3,6	41464-47-5
47	2,2,4,4	2437-79-8
48	2,2,4,5	70362-47-9
49	2,2,4,5	41464-40-8
50	2,2,4,6	62796-65-0
51	2,2,4,6	68194-04-7
52	2,2,5,5	35693-99-3
53	2,2,5,6	41464-41-9
54	2,2,6,6	15968-05-5
55	2,3,3,4	74338-24-2
56	2,3,3,4	41464-43-1
57	2,3,3,5	70424-67-8
58	2,3,3,5	41464-49-7
59	2,3,3,6	74472-33-6
60	2,3,4,4	33025-41-1
61	2,3,4,5	33284-53-6
62	2,3,4,6	54230-22-7
63	2,3,4,5	74472-35-8
64	2,3,4,6	52663-58-8
65	2,3,5,6	33284-54-7
66	2,3,4,4	32598-10-0
67	2,3,4,5	73575-53-8
68	2,3,4,5	73575-52-7
69	2,3,4,6	60233-24-1
70	2,3,4,5	32598-11-1
71	2,3,4,6	41464-46-4



PCB No. <sup>a</sup>	Structure	CAS No. <sup>b</sup>
72	2,3,5,5	41464-42-0
73	2,3,5,6	74338-23-1
74	2,4,4,5	32690-93-0
75	2,4,4,6	32598-12-2
76	2,3,4,5	70362-48-0
77	3,3,4,4	32598-13-3
78	3,3,4,5	70362-49-1
79	3,3,4,5	41464-48-6
80	3,3,5,5	33284-52-5
81	3,4,4,5	70362-50-4
	Pentachlorobiphenyl	25429-29-2
82	2,2,3,3,4	52663-62-4
83	2,2,3,3,5	60145-20-2
84	2,2,3,3,6	52663-60-2
85	2,2,3,4,4	65510-45-4
86	2,2,3,4,5	55312-69-1
87	2,2,3,4,5	38380-02-8
88	2,2,3,4,6	55215-17-3
89	2,2,3,4,6	73575-57-2
90	2,2,3,4,5	68194-07-0
91	2,2,3,4,6	68194-05-8
92	2,2,3,5,5	52663-61-3
93	2,2,3,5,6	73575-56-1
94	2,2,3,5,6	73575-55-0
95	2,2,3,5,6	38379-99-6
96	2,2,3,6,6	73575-54-9
97	2,2,3,4,5	41464-51-1
98	2,2,3,4,6	60233-25-2
99	2,2,4,4,5	38380-01-7
100	2,2,4,4,6	39485-83-1
101	2,2,4,5,5	37680-73-2
102	2,2,4,5,6	68194-06-9
103	2,2,4,5,6	60145-21-3
104	2,2,4,6,6	56558-16-8
105	2,3,3,4,4	32598-14-4
106	2,3,3,4,5	70424-69-0
107	2,3,3,4,5	70424-68-9
108	2,3,3,4,5	70362-41-3
109	2,3,3,4,6	74472-35-8

PCB No. <sup>a</sup>	Structure	CAS No. <sup>b</sup>
110	2,3,3•,4••6	38380-03-9
111	2,3,3•,5,5••	39635-32-0
112	2,3,3•,5,6	74472-36-9
113	2,3,3•,5••6	68194-10-5
114	2,3,4,4•,5	74472-37-0
115	2,3,4,4•,6	74472-38-1
116	2,3,4,5,6	18259-05-7
117	2,3,4•,5,6	68194-11-6
118	2,3•,4,4•,5	31508-00-6
119	2,3•,4,4•,6	56558-17-9
120	2,3•,4,5,5••	68194-12-7
121	2,3•,4,5••6	56558-18-0
122	2•,3,3•,4,5	76842-07-4
123	2•,3,4,4•,5	65510-44-3
124	2•,3,4,5,5••	70424-70-3
125	2•,3,4,5,6••	74472-39-2
126	3,3•,4,4•,5	57465-28-8
127	3,3•,4,5,5••	39635-33-1
	Hexachlorobiphenyl	26601-64-9
128	2,2•,3,3•,4,4••	38380-07-3
129	2,2•,3,3•,4,5	55215-18-4
130	2,2•,3,3•,4,5••	52663-66-8
131	2,2•,3,3•,4,6	61798-70-7
132	2,2•,3,3•,4,6••	38380-05-1
133	2,2•,3,3•,5,5••	35694-04-3
134	2,2•,3,3•,5,6	52704-70-8
135	2,2•,3,3•,5,6••	52744-13-5
136	2,2•,3,3•,6,6••	38411-22-2
137	2,2•,3,4,4•,5	35694-06-5
138	2,2•,3,4,4•,5••	35065-28-2
139	2,2•,3,4,4•,6	56030-56-9
140	2,2•,3,4,4•,6••	59291-64-4
141	2,2•,3,4,5,5••	52712-04-6
142	2,2•,3,4,5,6	41411-61-4
143	2,2•,3,4,5,6••	68194-15-0
144	2,2•,3,4,5•,6	68194-14-9
145	2,2•,3,4•,6,6••	74472-40-5
146	2,2•,3,4•,5,5••	51908-16-8
147	2,2•,3,4•,5,6	68194-13-8

PCB No. <sup>a</sup>	Structure	CAS No. <sup>b</sup>
148	2,2•;3,4•;5,6••	74472-41-6
149	2,2•;3,4•;5•;6	38380-04-0
150	2,2•;3,4•;5,6••	68194-08-1
151	2,2•;3,5,5•;6	52663-63-5
152	2,2•;3,5,6,6••	68194-09-2
153	2,2•;4,4•;5,5••	35065-27-1
154	2,2•;4,4•;5,6••	60145-22-4
155	2,2•;4,4•;6,6••	33979-03-2
156	2,3,3•;4,4•;5	38380-08-4
157	2,3,3•;4,4•;5••	69782-90-7
158	2,3,3•;4,4•;6	74472-42-7
159	2,3,3•;4,5,5••	39635-35-3
160	2,3,3•;4,5,6	41411-62-5
161	2,3,3•;4,5•;6	74472-43-8
162	2,3,3•;4•;5,5••	39635-34-2
163	2,3,3•;4•;5,6	74472-44-9
164	2,3,3•;4•;5•;6	74472-45-0
165	2,3,3•;5,5•;6	74472-46-1
166	2,3,4,4•;5,6	41411-63-6
167	2,3•;4,4•;5,5••	52663-72-6
168	2,3•;4,4•;5•;6	59291-65-5
169	3,3•;4,4•;5,5••	32774-16-6
	Heptachlorobiphenyl	28655-71-2
170	2,2•;3,3•;4,4•;5	35065-30-6
171	2,2•;3,3•;4,4•;6	52663-71-5
172	2,2•;3,3•;4,5,5••	52663-74-8
173	2,2•;3,3•;4,5,6	68194-16-1
174	2,2•;3,3•;4,5,6••	38411-25-5
175	2,2•;3,3•;4,5•;6	40186-70-7
176	2,2•;3,3•;4,6,6••	52663-65-7
177	2,2•;3,3•;4•;5,6	52663-70-4
178	2,2•;3,3•;5,5•;6,	52663-67-9
179	2,2•;3,3•;5,6,6••	52663-64-6
180	2,2•;3,4,4•;5,5••	35065-29-3
181	2,2•;3,4,4•;5,6	74472-47-2
182	2,2•;3,4,4•;5,6••	60145-23-5
183	2,2•;3,4,4•;5•;6	52663-69-1
184	2,2•;3,4,4•;6,6••	74472-48-3
185	2,2•;3,4,5,5•;6	52712-05-7

PCB No. <sup>a</sup>	Structure	CAS No. <sup>b</sup>
186	2,2•,3,4,5,6,6••	74472-49-4
187	2,2•,3,4•,5,5•,6	52663-68-0
188	2,2•,3,4•,5,6,6••	74487-85-7
189	2,3,3•,4,4•,5,5••	39635-31-9
190	2,3,3•,4,4•,5,6	41411-64-7
191	2,3,3•,4,4•,5•,6	74472-50-7
192	2,3,3•,4,5,5•,6	74472-51-8
193	2,3,3•,4•,5,5•,6	69782-91-8
Octachlorobiphenyl		31472-83-0
194	2,2•,3,3•,4,4•,5,5••	35694-08-7
195	2,2•,3,3•,4,4•,5,6	52663-78-2
196	2,2•,3,3•,4,4•,5,6••	42740-50-1
197	2,2•,3,3•,4,4•,6,6••	33091-17-7
198	2,2•,3,3•,4,5,5•,6	68194-17-2
199	2,2•,3,3•,4,5,5•,6••	52663-75-9
200	2,2•,3,3•,4,5,6,6••	52663-73-7
201	2,2•,3,3•,4,5•,6,6••	40186-71-8
202	2,2•,3,3•,5,5•,6,6••	2136-99-4
203	2,2•,3,4,4•,5,5•,6	52663-76-0
204	2,2•,3,4,4•,5,6,6••	74472-52-9
205	2,3,3•,4,4•,5,5•,6	74472-53-0
Nonachlorobiphenyl		53742-07-7
206	2,2•,3,3•,4,4•,5,5•,6	40186-72-9
207	2,2•,3,3•,4,4•,5,6,6••	52663-79-3
208	2,2•,3,3•,4,5,5•,6,6••	52663-77-1
Decachlorobiphenyl		2051-24-3
209	2,2•,3,3•,4,4•,5,5•,6,6••	2051-24-3

<sup>a</sup>Ballschmitter and Zell 1980, also referred to as BZ number

<sup>b</sup>Erickson 1986

Ballschmitter K, Zell M. 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography: Composition of technical Aroclor and Clophen-PCB mixtures. *Fresenius Z Anal Chem* 302:20-31.

Erickson MD. 1986. Analytical chemistry of PCB. Boston, MA: Butterworth Publishers.

Tabelle A11: Toxizitätsäquivalenzfaktoren für die dl-PCB nach WHO (1998 und 2005) ([http://www.pop-dioxindb.de/d/stat\\_basiswissen-bewertung.html](http://www.pop-dioxindb.de/d/stat_basiswissen-bewertung.html)).

PCB-Typ	IUPAC-Nr.	Struktur	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
keine ortho-Substitution	77	3,3',4,4'-TeCB	0,0001	0,0001
	81	3,4',4,5'-TeCB	0,0001	0,0003
	126	3,3',4,4',5-PeCB	0,1	0,1
	169	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0,01	0,03

eine ortho-Substitution	105	2,3,3',4,4'-PeCB	0,0001	0,00003
	114	2,3,4,4',5-PeCB	0,0005	0,00003
	118	2,3',4,4',5-PeCB	0,0001	0,00003
	123	2',3,4,4',5-PeCB	0,0001	0,00003
	156	2,3,3',4,4',5-HxCB	0,0005	0,00003
	157	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0,0005	0,00003
	167	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0,00001	0,00003
	189	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0,0001	0,00003

Tabelle A12: Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften des Kongeners PCB-101 (Li et al. 2003).

Registry No.	37680-73-2		Melting point temperature/°C	77		
Chlorine substitution	2,4,5,2',5'-pentachlorobiphenyl		$\Delta_{\text{fus}}S/J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	53.6	Ref. 63	
Molar mass/g·mol <sup>-1</sup>	326.43					
Aqueous Solubility in mol·m <sup>-3</sup>						
<i>T</i> /°C	<i>S</i> <sub>WS</sub>	<i>S</i> <sub>WL</sub>	Log <i>S</i> <sub>WL</sub>	Method	Reference	Note
23	8.58E-05	2.78E-04	-3.56	Shake flask-GC	19	
25	1.29E-05	3.96E-05	-4.40	Generator column-GC	24	
24	3.06E-05	9.67E-05	-4.01	Slow stirring-GC	50	
25	5.92E-05	1.82E-04	-3.74	Generator column-GC	59	
25	3.37E-05	1.04E-04	-3.98	Slow stirring-GC	57	
4	1.88E-05	1.03E-04	-3.99	Generator column-GC	67	
20	3.71E-05	1.30E-04	-3.89			
25	4.72E-05	1.45E-04	-3.84			
32	6.83E-05	1.77E-04	-3.75			
20		8.06E-05	-4.09	Slow stirring-GC	43	
25	2.07E-05	6.37E-05	-4.20	Generator column-GC	51	
23	3.16E-05	1.02E-04	-3.99	Slow stirring-GC	42	Room temperature, assumed to be 23 °C
25	1.53E-06	4.71E-06	-5.33	Generator column-GC	68	Not used, outlier
25		1.09E-04	-3.96	Estd., TSA	13	Not used, estimated value
25	2.88E-05	8.88E-05	-4.05	Calcd., QSPR	28	Not used, estimated value
LDV at 25 °C		9.57E-05		Log mean	19, 24, 50, 59, 57, 67, 43, 51	
FAV at 25 °C		1.02E-04				Log <i>S</i> <sub>WL</sub> = -1113/( <i>T</i> /K) - 0.27
Octanol-Water Partition Coefficient						
<i>T</i> /°C			Log <i>K</i> <sub>OW</sub>	Method	Reference	Note
25			5.92	Ratio of <i>S</i> <sub>WO</sub> and <i>S</i> <sub>OW</sub> measured by slow stirring	59	
25			6.50	Generator column-GC	18	
25			6.04	Shake flask-GC	50	Adjusted to 25 °C
20			6.11	Shake flask-GC	50	Not at 25 °C
25			6.85	Estd., differential substitution constants	30	Not used, estimated value
25			6.42	HPLC- <i>k'</i>	68	Not used, estimated value
25			7.07	HPLC- <i>k'</i>	32	Not used, estimated value
25			6.88	HPLC- <i>k'</i>	69	Not used, estimated value
25			6.50	Generator column-GC	31	Not used, same value as in Ref. 18
25			7.60	Estd., group contribution	31	Not used, estimated value
25			6.39	Estd., TSA	31	Not used, estimated value
25			6.3	HPLC-retention index	27	Not used, estimated value
25			6.50	Generator column-GC	70	Not used, same value as Ref. 18
25			6.38	Estd., TSA	33	Not used, estimated value
25			6.62	Estd., LSER	61	Not used, estimated value
25			6.64	Estd., characteristic root index	34	Not used, estimated value
LDV at 25 °C			6.15	Log mean	59, 18, 50	
FAV at 25 °C			6.33			

Vapor Pressure in Pa						
$T/^\circ\text{C}$	$P_s$	$P_L$	$\text{Log } P_L$	Method	Reference	Note
25	9.60E-04	2.96E-03	-2.53	Gas saturation-GC	64	
30	1.73E-03	4.70E-03	-2.33			
20		1.46E-03	-2.84	Head space-GC	43	
10		2.24E-04	-3.65	GC-retention time	45	Reported as a linear equation
20		8.35E-04	-3.08			
30		2.86E-03	-2.54			
40		9.05E-03	-2.04			
10		5.34E-04	-3.27	GC-retention time	6	Reported as a linear equation
20		1.87E-03	-2.73			
30		6.02E-03	-2.22			
40		1.80E-02	-1.74			
25	1.23E-03	3.78E-03	-2.42	GC-retention time	65	Not used, more recent values from similar methods
25		3.67E-03	-2.44	GC-retention time	38	Not used, more recent values from similar methods
25		3.82E-03	-2.42	GC-retention index	39	Not used, more recent values from similar methods
25		3.58E-03	-2.45	GC-retention index	13	Not used, more recent values from similar methods
LDV at 25 °C			-2.62	Linear regression	64, 43, 45, 6	$\text{Log } P_L = -4632/(T/K) + 12.92, r^2 = 0.92$ (Fig. 3)
FAV at 25 °C			-2.61			$\text{Log } P_L = -4346/(T/K) + 11.94$ (Fig. 3)
Henry's Law Constant in $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$						
$T/^\circ\text{C}$	$H$		$\text{Log } H$	Method	Reference	Note
25	28.8		1.46	Batch equilibrium-GC	43	Adjusted to 25 °C
25	25.43		1.41	Gas purging-GC	54	
4	15.75		1.20	Gas purging-GC	12	
11	22.2		1.35			
18	30.8		1.49			
25	42.1		1.62			
31	54.4		1.74			
20	18.1		1.26	Batch equilibrium-GC	43	Not at 25 °C
20	7.1		0.85	Gas purging-GC	66	Not at 25 °C
25	11.3		1.05	Gas purging-GC	66	Adjusted to 25 °C, not used, outlier
25	32.7		1.51	Calcd. from estimated $P_L$ and $S_L$	13	Not used, estimated value
25	24.9		1.40	Calcd., QSPR	28	Not used, estimated value
25	25.4		1.41	Gas purging	51	Not used, same value as Ref. 54
LDV at 25 °C			1.50	Log mean	43, 54, 12	
FAV at 25 °C			1.38			$\text{Log } H = -3233/(T/K) + 12.21$
Octanol-Air Partition Coefficient						
$T/^\circ\text{C}$			$\text{Log } K_{OA}$	Method	Reference	Note
0			10.24	Generator column-GC	15	Reported as a linear regression equation
10			9.75			
20			9.28			
30			8.85			
10			9.56	Generator column (fugacity meter)-GC	8	Reported as a linear regression equation
13			9.40			
24			8.83			
35			8.31			
0			10.25	Multicolumn GC (retention index)	9	Not used, estimated value
20			9.28			
LDV at 25 °C			8.90	Linear regression	15, 8	$\text{Log } K_{OA} = 4291/(T/K) - 5.50, r^2 = 0.96$ (Fig. 5)
FAV at 25 °C			8.73			$\text{Log } K_{OA} = 4302/(T/K) - 5.60$ (Fig. 5)
Octanol Solubility in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$						
	$S_{OL}$			Method	Reference	Note
FAV at 25 °C		534				

Tabelle A13: Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften des Kongeners PCB-105 (Li et al. 2003).

Registry No.	32598-14-4		Melting point temperature/°C	117		
Chlorine substitution	2,3,4,3',4'-pentachlorobiphenyl		$\Delta_{\text{fus}}S/J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	56	Default value	
Molar mass/g·mol <sup>-1</sup>	326.43					
Aqueous Solubility in mol·m <sup>-3</sup>						
<i>T</i> /°C	<i>S</i> <sub>WS</sub>	<i>S</i> <sub>WL</sub>	Log <i>S</i> <sub>WL</sub>	Method	Reference Note	
25		1.24E-04	-3.91	Estd., TSA	13	
25	3.00E-05	2.40E-04	-3.62	HPLC-retention index	27	
25	5.82E-06	4.65E-05	-4.33	Calcd., QSPR	28	
25	3.28E-06	2.62E-05	-4.58	Generator column-GC	71	Not used, highly inconsistent with other properties
LDV at 25 °C		1.11E-04		Log mean	13, 27, 28	
FAV at 25 °C		7.45E-05			Log <i>S</i> <sub>WL</sub> = -1285/( <i>T</i> /K) + 0.18	
Octanol–Water Partition Coefficient						
<i>T</i> /°C			Log <i>K</i> <sub>OW</sub>	Method	Reference Note	
25			6.61	Generator column-GC	72	
25			5.82	Generator column-GC	33	Not used, highly inconsistent with other properties
25			6.02	Slow stirring-GC	73	Not used, highly inconsistent with other properties
25			6.79	HPLC-retention index	27	Not used, estimated value
25			6.65	Estd., TSA	33	Not used, estimated value
25			6.57	Estd., characteristic root index	34	Not used, estimated value
LDV at 25 °C			6.61	Directly taken	72	
FAV at 25 °C			6.82			
Vapor Pressure in Pa						
<i>T</i> /°C	<i>P</i> <sub>S</sub>	<i>P</i> <sub>L</sub>	Log <i>P</i> <sub>L</sub>	Method	Reference Note	
0		3.03E-05	-4.52	GC-retention time	6	Reported as a linear equation
10		1.25E-04	-3.90			
20		4.67E-04	-3.33			
30		1.60E-03	-2.80			
25		9.02E-04	-3.04	GC-retention time	38	Not used, more recent values from similar methods
25		7.74E-04	-3.11	GC-retention index	39	Not used, more recent values from similar methods
25		7.07E-04	-3.15	GC-retention index	13	Not used, more recent values from similar methods
LDV at 25 °C			-3.06	Directly taken	6	
FAV at 25 °C			-2.99		Log <i>P</i> <sub>L</sub> = -4554/( <i>T</i> /K) + 12.29	
Henry's Law Constant in Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>						
<i>T</i> /°C	<i>H</i>		Log <i>H</i>	Method	Reference Note	
4	3.09		0.49	Gas purging-GC	12	
11	7.10		0.85			
18	15.73		1.20			
25	33.6		1.53			
31	62.5		1.80			
25	5.68		0.75	Calcd. from estimated <i>P</i> <sub>L</sub> and <i>S</i> <sub>L</sub>	13	Not used, estimated value
25	6.08		0.78	Estd., molecular connectivity	49	Not used, estimated value
25	10.06		1.00	Calcd., QSPR	28	Not used, estimated value
LDV at 25 °C			1.53	Directly taken	12	
FAV at 25 °C			1.14		Log <i>H</i> = -3269/( <i>T</i> /K) + 12.10	
Octanol–Air Partition Coefficient						
<i>T</i> /°C			Log <i>K</i> <sub>OA</sub>	Method	Reference Note	
-10			12.10	Generator column-GC	15	Reported as a linear regression equation
0			11.45			
10			10.84			
20			10.28			
30			9.75			
0			11.41	Multicolumn GC (retention index)	9	Not used, estimated value
20			10.20			
LDV at 25 °C			10.0	Directly taken	15	Log <i>K</i> <sub>OA</sub> vs 1/( <i>T</i> /K) for values from Refs. 15 and 9 (Fig. 5)
FAV at 25 °C			9.53		Log <i>K</i> <sub>OA</sub> = 4630/( <i>T</i> /K) - 6.00 (Fig. 5)	
Octanol Solubility in mol·m <sup>-3</sup>						
	<i>S</i> <sub>OL</sub>			Method	Reference Note	
FAV at 25 °C	1410					

Tabelle A14: Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften des Kongeners PCB-118 (Li et al. 2003).

Registry No.	31508-00-6					
Chlorine substitution	2,4,5,3',4'-pentachlorobiphenyl		Melting point temperature/°C	110		
Molar mass/g·mol <sup>-1</sup>	326.43		$\Delta_{\text{fus}}S/J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	56		Default value
Aqueous Solubility in mol·m <sup>-3</sup>						
<i>T</i> /°C	<i>S</i> <sub>WS</sub>	<i>S</i> <sub>WL</sub>	Log <i>S</i> <sub>WL</sub>	Method	Reference	Note
25		1.03E-04	-3.99	Estimated from TSA	13	
25		4.56E-05	-4.34	Slow stirring-GC	43	Adjusted to 25 °C
25	4.68E-05	3.19E-04	-3.50	HPLC-retention index	27	
25	6.10E-06	4.2E-05	-4.38	Calcd., QSPR	28	
20		4.12E-05	-4.39	Slow stirring-GC	43	Not at 25 °C
25	3.28E-06	2.24E-05	-4.65	Generator column-GC	71	Not used, highly inconsistent with other properties
LDV at 25 °C		8.88E-05		Log mean	13, 43, 27, 28	
FAV at 25 °C		6.83E-05				Log <i>S</i> <sub>WL</sub> = -1339/( <i>T</i> /K) + 0.32
Octanol-Water Partition Coefficient						
<i>T</i> /°C			Log <i>K</i> <sub>OW</sub>	Method	Reference	Note
25			6.49	Generator column-GC	72	
25			7.12	HPLC- <i>k'</i>	32	Not used, estimated value
25			6.57	HPLC-retention index	27	Not used, estimated value
25			6.74	Estd., TSA	33	Not used, estimated value
25			6.58	Estd., characteristic root index	34	Not used, estimated value
LDV at 25 °C			6.49	Directly taken	72	
FAV at 25 °C			6.69			
Vapor Pressure in Pa						
<i>T</i> /°C	<i>P</i> <sub>S</sub>	<i>P</i> <sub>L</sub>	Log <i>P</i> <sub>L</sub>	Method	Reference	Note
20		3.55E-04	-3.45	Head space-GC	43	
10		9.51E-05	-4.02	GC-retention time	45	Reported as a linear equation
20		3.75E-04	-3.43			
30		1.35E-03	-2.87			
40		4.46E-03	-2.35			
10		1.77E-04	-3.75	GC-retention time	6	Reported as a linear equation
20		6.46E-04	-3.19			
30		2.16E-03	-2.67			
40		6.70E-03	-2.17			
25		1.20E-03	-2.92	GC-retention time	38	Not used, more recent values from similar method
25		1.13E-03	-2.95	GC-retention index	39	Not used, more recent values from similar method
25		9.62E-04	-3.02	GC-retention index	13	Not used, more recent values from similar method
Vapor Pressure in Pa						
<i>T</i> /°C	<i>P</i> <sub>S</sub>	<i>P</i> <sub>L</sub>	Log <i>P</i> <sub>L</sub>	Method	Reference	Note
LDV at 25 °C			-3.05	Linear regression	45, 43, 6	Log <i>P</i> <sub>L</sub> = -4853/( <i>T</i> /K) + 13.23, <i>r</i> <sup>2</sup> = 0.96 (Fig. 3)
FAV at 25 °C			-3.00			Log <i>P</i> <sub>L</sub> = -4627/( <i>T</i> /K) + 12.52 (Fig. 3)
Henry's Law Constant in Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>						
<i>T</i> /°C	<i>H</i>		Log <i>H</i>	Method	Reference	Note
23	40.53		1.61	Equilibrium conc. ratio-GC	46	
20	8.61		0.94	Equilibrium conc. ratio-GC	43	
4	7.34		0.87	Gas purging-GC	12	
11	12.81		1.11			
18	21.79		1.34			
25	36.20		1.56			
31	54.80		1.74			
25	9.352		0.97	Calcd. from estimated <i>P</i> <sub>L</sub> and <i>S</i> <sub>L</sub>	13	Not used, estimated value
25	11.75		1.07	Estd., molecular connectivity	49	Not used, estimated value
25	12.73		1.10	Calcd., QSPR	28	Not used, estimated value
LDV at 25 °C			1.51	Linear regression	46, 43, 12	Log <i>H</i> = -2699/( <i>T</i> /K) + 10.56, <i>r</i> <sup>2</sup> = 0.70 (Fig. 4)
FAV at 25 °C			1.16			Log <i>H</i> = -3289/( <i>T</i> /K) + 12.19 (Fig. 4)



Octanol-Air Partition Coefficient				
$T/^{\circ}\text{C}$	$\text{Log } K_{\text{OA}}$	Method	Reference	Note
-10	11.91	Generator column-GC	15	Reported as a linear regression equation
0	11.26			
10	10.65			
20	10.09			
30	9.56			
0	11.13	Multicolumn GC (retention index)	9	Not used, estimated value
20	10.04			
LDV at 25 °C	9.80	Directly taken	15	$\text{Log } K_{\text{OA}}$ vs $1/(T/K)$ for values from Refs. 15 and 9 (Fig. 5)
FAV at 25 °C	9.36			$\text{Log } K_{\text{OA}} = 4646/(T/K) - 6.22$ (Fig. 5)
Octanol Solubility in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$				
	$S_{\text{OL}}$	Method	Reference	Note
FAV at 25 °C	918			

Tabelle A15: Physikalisch-chemische Eigenschaften (Cl No. = Anzahl der Chlor Substitutionen; MW = Molekulargewicht; MP = Schmelzpunkt [K]) einiger PCB Kongenere (verändert nach Shiu und Mackay 1986).

Congener No.	IUPAC No. $n^a$	Cl No. $N$	MW	MP, K <sup>b</sup>
Biphenyl	0	0	154.2	344
2-chloro	1	1	188.7	307
3-	2	1	188.7	298
4-	3	1	188.7	350.9
2,2'-dichloro	4	2	223.1	334
2,3'-	6	2	223.1	oil
2,4 -	7	2	223.1	297.4
2,4'-	8	2	223.1	316
2,5-	9	2	223.1	oil
2,6-	10	2	223.1	307.9
3,3'-	11	2	223.1	302
3,4-	12	2	223.1	323
3,5-	14	2	223.1	304
4,4'-	15	2	223.1	422
2,2',3-trichloro	16	3	257.5	301
2,2',4-	17	3	257.5	
2,2',5-	18	3	257.5	317
2,2',6-	19	3	257.5	-
2,3,3'-	20	3	257.5	-
2,3,4'-	22	3	257.5	346
2,3,5-	23	3	257.5	314

Congener No.	IUPAC No. <i>n</i> <sup>a</sup>	Cl No. <i>N</i>	MW	MP, K <sup>b</sup>
2,3,6-	24	3	257.5	-
2,4,4'-	28	3	257.5	330
2,4,5-	29	3	257.5	351
2,4,6-	30	3	257.5	335.5
2,4',5-	31	3	257.5	340
2,4',6-	32	3	257.5	-
2',3,4-	33	3	257.5	333
3,3',5-	36	3	257.5	-
3,4,4'-	37	3	257.5	360
2,2',3,3'-tetrachloro	40	4	292.0	394
2,2',3,4-	41	4	292.0	
2,2',3,5'-	44	4	292.0	320
2,2',4,4'-	47	4	292.0	356
2,2',4,5-	48	4	292.0	339.1
2,2',4,5'-	49	4	292.0	337
2,2',5,5'-	52	4	292.0	360
2,2',6,6'-	54	4	292.0	
2,3,4,4'-	60	4	292.0	415
2,3,4,5-	61	4	292.0	365
2,3',4,4'-	66	4	292.0	397
2,3',4',5-	70	4	292.0	377
2,4,4',5-	74	4	292.0	398
3,3',4,4'-	77	4	292.0	453
3,3',5,5'-	80	4	292.0	437
2,2',3,3',5-pentachloro	83	5	326.4	
2,2',3,3',6-	84	5	326.4	
2,2',3,4,4'-	85	5	326.4	
2,2',3,4,5-	86	5	326.4	373
2,2',3,4,5'-	87	5	326.4	387
2,2',3,4,6-	88	5	326.4	373
2,2',3,4',6-	91	5	326.4	
2,2',3,5,5'-	92	5	326.4	
2,2',3,5',6-	95	5	326.4	
2,2',3',4,5-	97	5	326.4	354
2,2',4,5,5'-	101	5	326.4	349.5
2,3,4,5,6-	116	5	326.4	397

Congener No.	IUPAC No. <i>n</i> <sup>a</sup>	CI No. <i>N</i>	MW	MP, K <sup>b</sup>
2,3',4,4',5-	118	5	326.4	378
2,3',4,5,5'-	120	5	326.4	350
2,2',3,3',4,4'-hexa	128	6	360.9	423
2,2',3,3',4,5-	129	6	360.9	358
2,2',3,3',4,5'-	130	6	360.9	
2,2',3,3',5,6-	134	6	360.9	373
2,2',3,3',5,6'-	135	6	360.9	
2,2',3,3',6,6'-	136	6	360.9	387
2,2',3,4,4',5-	137	6	360.9	350
2,2',3,4,4',5'-	138	6	360.9	352
2,2',3,4',5',6-	149	6	360.9	oil
2,2',4,4',5,5'-	153	6	360.9	376
2,2',4,4',6,6'-	155	6	360.9	387
2,3,3',4,4',5-	156	6	360.9	
2,3,3',4,4',5'-	157	6	360.9	
2,3,3',4,4',6-	158	6	360.9	
2,3,3',4',5,6-	163	6	360.9	361.2
2,3,3',5,5',6-	165	6	360.9	
2,2',3,3',4,4',6-hepta	171	7	395.3	395.4
2,2',3,3',5,6,6'-	179	7	395.3	
2,2',3,4,4',5',6-	183	7	395.3	
2,2',3,4,5,5',6-	185	7	359.3	422
2,2',3,4',5,5',6-	187	7	395.3	
2,2',3,3',4,4',5,5'-	194	8	429.8	432
2,2',3,3',5,5',6,6'-	202	8	429.8	435
2,2',3,3',4,4',5,5',6-	206	9	464.2	479
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-	208	9	464.2	455.8
Deca-	209	10	498.7	578.9

<sup>a</sup>IUPAC or congener number, Ref. 21.

<sup>b</sup>Ref. 3.

<sup>c</sup>Ref. 23.

<sup>d</sup>Calculated values, Ref. 26.

<sup>e</sup>Le Bas method, Ref. 24.

<sup>f</sup>Ref. 25.

<sup>g</sup>Refs. 23 and 69.

- <sup>3</sup>O. Hutzinger, S. Safe, and V. Zitko, *The Chemistry of PCBs* (CRC, Boca Raton, FL, 1974).
- <sup>21</sup>K. Ballschmiter and M. Zell, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **302**, 20 (1980).
- <sup>23</sup>R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd ed. (CRC, Boca Raton, FL, 1972/73).
- <sup>24</sup>R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed. (McGraw-Hill, New York, 1977).
- <sup>25</sup>D. Mackay, R. Mascarenhas, W. Y. Shiu, S. C. Valvani, and S. H. Yalowsky, *Chemosphere* **9**, 257 (1980).
- <sup>26</sup>D. Mackay, A. M. Bobra, D. W. Chan, and W. Y. Shiu, *Environ. Sci. Technol.* **16**, 645 (1982).
- <sup>69</sup>R. M. Dickhuat, M.S. thesis (University of Wisconsin, Madison, 1985) (unpublished).

Tabelle A16: Gaschromatographisch bestimmte Wasserlöslichkeit der 12 dl-PCB bei verschiedenen Temperaturen und Varianz der Messungen in % (Mittelwert 4,8%) (Huang und Hong 2002).

IUPAC no.	5°C		15°C		25°C		35°C	
	ng/mL	RSD (%)	ng/mL	RSD (%)	ng/mL	RSD (%)	ng/mL	RSD (%)
123	0.299 (3) <sup>a</sup>	5.9	0.512 (4)	6.4	0.899 (4)	4.5	1.55 (6)	6.1
118	0.685 (6)	4.3	1.22 (8)	3.5	2.07 (8)	4.0	3.31 (8)	4.5
114	0.732 (5)	3.5	1.57 (7)	3.2	2.63 (8)	3.0	5.05 (8)	6.5
105	0.558 (3)	5.6	0.899 (3)	2.5	1.66 (3)	4.0	2.98 (7)	3.0
167	0.442 (5)	4.7	0.682 (5)	5.5	1.07 (6)	3.9	1.61 (8)	5.7
156	0.513 (5)	6.0	0.711 (7)	5.3	1.10 (7)	3.0	1.53 (7)	4.9
157	0.084 (6)	6.3	0.139 (3)	3.7	0.296 (3)	4.7	0.540 (3)	6.3
189	0.029 (6)	5.9	0.044 (8)	5.0	0.063 (8)	5.6	0.136 (7)	6.1
81	1.40 (4)	4.9	2.13 (6)	4.6	3.13 (6)	2.0	5.05 (8)	5.7
77	1.25 (4)	6.3	1.77 (7)	3.8	2.70 (8)	5.4	4.35 (6)	5.4
126	0.630 (8)	7.4	0.964 (4)	3.0	1.33 (6)	3.1	1.60 (8)	6.4
169	0.053 (6)	5.1	0.083 (6)	3.7	0.130 (5)	5.5	0.215 (6)	6.7

<sup>a</sup>Number of measurements.

Tabelle A17: Auf dem Retentions-Index (RI, stationäre Phase SB-Octyl 50) basierende Dampfdrücke ( $-\log p_L^o$  [Pa]) ausgewählter PCB-Kongenere mit zwei Methoden (Meth. A und Meth. B) sowie zwei Referenzen ([14] und [10]) zum Vergleich (Fischer et al. 1992).

PCB No. [15]	RI SB-Oct.	$-\log p_L^o$ [14]	$-\log p_L^o$ Meth. A	$-\log p_L^o$ Meth. B	$-\log p_L^o$ [10]
<b>Monochlorobiphenyls</b>					
3			0.56		
<b>Dichlorobiphenyls</b>					
4	1669.0		0.56	0.44	0.49
5	1763.3			0.79	
6	1752.9		0.85	0.75	0.77
7	1739.6	0.74	0.77	0.71	0.68
8	1766.5		0.89	0.80	0.81
9	1735.4	0.74		0.69	0.64
10	1673.3			0.46	0.48
12	1855.0			1.13	1.11
15	1865.0	1.10	1.22	1.11	1.13
<b>Trichlorobiphenyls</b>					
16	1869.3		1.37	1.18	1.27
17	1849.1		1.24	1.11	1.16
18	1838.6		1.22	1.07	1.12
19	1782.1		1.03	0.86	0.95
20	1959.7			1.52	1.55
21	1964.0			1.53	
22	1976.4		1.72	1.58	1.59
23	1913.7			1.35	
24	1859.3			1.15	
25	1935.3		1.53	1.43	1.43
26	1929.3		1.50	1.41	1.39

PCB No. [15]	RI SB-Oct.	$-\log p_L^o$ [14]	$-\log p_L^o$ Meth. A	$-\log p_L^o$ Meth. B	$-\log p_L^o$ [10]
27	1859.3		1.31	1.15	1.23
28	1952.5		1.59	1.49	1.48
30	1836.6	1.05		1.07	0.96
31	1945.0	1.40	1.58	1.46	1.43
32	1880.6		1.37	1.23	1.27
33	1964.1	1.52	1.67	1.53	1.58
34	1913.5			1.35	
35	2061.1			1.89	1.86
36	2014.2			1.72	
37	2074.1		2.04	1.94	1.90
Tetrachlorobiphenyls					
40	2070.2	2.01	2.17	1.92	2.06
41	2067.6		2.11	1.92	1.97
42	2054.9		2.04	1.87	1.94
43	2014.2		1.91	1.72	1.79
44	2041.6		2.02	1.82	1.90
45	1964.1			1.53	1.65
46			1.81		1.74
47	2034.4	1.70	1.94	1.79	1.82
48	2028.9		1.94	1.77	1.82
49	2020.7		1.91	1.74	1.78
51	1976.5			1.58	
52	2008.4		1.88	1.70	1.74
53	1945.0		1.67	1.46	1.58
56	2178.9		2.48	2.33	2.37
60	2182.6		2.48	2.34	2.28
63	2127.9			2.14	
64	2049.3		2.11	1.85	
65	2041.5			1.82	
66	2153.9		2.37	2.23	2.25
67	2131.4			2.15	
69	2014.2			1.72	
70	2145.1	2.22	2.35	2.20	2.21
71	2074.0		2.11	1.94	2.05
74	2145.1		2.32	2.20	2.14
76	2142.5		2.35	2.19	2.23
77	2286.8	2.70	2.85	2.72	2.68
80		2.37			2.27

PCB No. [15]	RI SB-Oct.	$-\log p_L^o$ [14]	$-\log p_L^o$ Meth. A	$-\log p_L^o$ Meth. B	$-\log p_L^o$ [10]
Pentachlorobiphenyls					
83			2.69		2.57
84	2160.6		2.52	2.26	2.43
86	2237.3			2.54	
87	2242.4	2.64	2.77	2.56	2.59
88	2142.6			2.19	
90	2215.6			2.46	
91	2153.9		2.42	2.23	2.31
92	2184.3		2.52	2.35	2.41
93	2131.5			2.15	
95	2125.0		2.37	2.13	2.28
97	2237.3		2.73	2.54	2.61
98	2134.4			2.16	
99	2215.0		2.62	2.46	2.49
101	2200.0	2.46	2.59	2.40	2.45
103			2.21		2.06
105	2391.6	3.05	3.25	3.11	3.06
107	2328.6		2.98	2.88	
108			2.98		2.85
110	2266.0		2.85	2.65	2.74
112	2227.4			2.50	
113	2258.9			2.62	2.54
114			3.16		2.91
115	2265.9			2.65	
116	2259.1			2.62	
117	2251.1			2.59	
118	2347.9		3.08	2.95	2.92
119	2237.2			2.54	
121	2172.5			2.30	2.32
123			3.03		2.89
125	2280.4			2.70	
Hexachlorobiphenyls					
126			3.51		3.32
128	2493.0	3.47	3.75	3.48	3.44
129	2451.9			3.33	
130	2426.8		3.38	3.24	
131			3.16		2.90
132	2362.1		3.25	3.00	3.13

PCB No. [15]	RI SB-Oct.	$-\log p_L^o$ [14]	$-\log p_L^o$ Meth. A	$-\log p_L^o$ Meth. B	$-\log p_L^o$ [10]
134	2328.6		3.13	2.88	2.92
135	2291.4		2.98	2.74	2.95
136	2220.2		2.80	2.48	2.73
137	2430.2		3.42	3.52	
138	2445.5	3.30	3.48	3.31	3.30
139	2334.8			2.90	
141	2412.1	3.30	3.30	3.19	
143	2326.0		3.13	2.87	3.05
144	2302.7		2.78	2.98	
145	2227.6			2.51	
146	2381.3		3.20	3.07	3.12
149	2316.5	2.82	3.07	2.83	2.98
151	2287.0			2.72	2.76
153	2400.0	3.16	3.25	3.14	3.16
154	2291.5			2.74	
156	2575.4		3.90	3.79	3.68
157	2578.1		3.93	3.80	3.70
158	2455.1		3.51	3.34	3.21
163	2438.6		3.48	3.28	3.23
167	2532.1			3.63	3.56
169	2678.8			4.17	
170	2661.7		4.29	4.11	4.06
171	2545.0	3.30	3.90	3.68	3.60
172	2591.1			3.85	
174	2513.6			3.56	3.75
175	2468.9			3.40	
176	2400.0		3.38	3.14	3.28
177	2523.1		3.86	3.60	3.61
178	2452.8			3.34	
179	2377.0		3.30	3.06	3.29
180	2612.0		4.09	3.92	3.92
182	2477.9		3.67	3.43	3.53
183	2495.4		3.70	3.49	3.45
185	2504.6		3.77	3.53	3.50
187	2477.9		3.67	3.43	3.47
189			4.57		4.32
190	2674.5		4.29	4.15	3.97
191	2628.1			3.98	



PCB No. [15]	RI SB-Oct.	$-\log p_L^o$ [14]	$-\log p_L^o$ Meth. A	$-\log p_L^o$ Meth. B	$-\log p_L^o$ [10]
192	2591.1		4.04	3.85	3.76
193	2612.0		4.12	3.92	3.87
Octachlorobiphenyls					
194			4.89		4.69
195	2751.1		4.66	4.44	4.35
196	2694.6		4.46	4.23	4.22
197			4.04		3.75
198	2674.5		4.30	4.15	4.17
199 <sup>a</sup>	2591.1			3.85	4.03
200 <sup>a</sup>	2548.8		3.98	3.69	3.76
201 <sup>a</sup>	2674.5		4.41	4.23	4.23
202	2530.1			3.62	3.77
203	2700.0		4.46	4.25	4.21
204	2593.9			3.86	3.82
Nonachlorobiphenyls					
208			4.66		4.52

<sup>a</sup> Revised order: 199: 2, 2', 3, 3', 4, 5, 5', 6'

200: 2, 2', 3, 3', 4, 5, 6, 6'

201: 2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6'

10. Foreman WT, Bidleman TF (1985) J Chromatogr 330:203–216
14. Shui WY, Mackay D (1986) J Phys Chem Ref Data 15:911–925
15. Ballschmiter K, Schäfer W, Buchert H (1987) Fresenius Z Anal Chem 326:253–257

Tabelle A18: Experimentell bestimmte und durch HQSAR Model vorhergesagte Werte (Wasserlöslichkeit ( $-\log S_w$ ),  $-\log K_{ow}$ , Wasseraktivität ( $-\log Y_w$ ), total molecular surface area (TSA) und Henry Konstante ( $\log H$ )) für alle PCB (Wang et al. 2003).

Congeners	$-\log S_w$ (mol/l)		$-\log K_{ow}$		$-\log Y_w$		TSA ( $\text{Å}^2$ )		$\log H$ ( $\text{Pa m}^3/\text{mol}$ )	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
Biphenyl		4.79		4.23		4.56	192.3	192.7		3.59
2-cl		4.76		4.70	4.67	4.85	208.3	208.1		3.57
3-cl	<b>5.39</b>	5.51	4.66	4.67	<b>4.94</b>	5.14	<b>209.9</b>	209.3		3.98
4-cl	5.33	5.54	4.63	4.64	4.78	5.04	209.9	209.6		2.80
2,2'-Diel	5.72	5.55	4.72	4.76	5.06	5.13	224.3	222.8	3.37	3.50
2,3-Diel	<b>5.35</b>	5.39	<b>4.99</b>	5.08		5.27	<b>223.9</b>	224.2		2.99
2,3'-Diel	<b>5.26</b>	5.47	4.84	5.09	<b>5.59</b>	5.43		225.2		3.96
2,4-Diel	5.56	5.54	5.15	5.18	5.36	5.43	225.9	226.0	3.48	3.84
2,4'-Diel	5.46	5.43	5.09	5.12	5.40	5.33	225.9	224.6		2.78
2,5-Diel		5.52		5.30	5.39	5.43	225.9	224.7	3.88	3.50
2,6-Diel		5.70		4.98	5.17	5.28	224.3	224.8		4.85
3,3'-Diel	<b>6.45</b>	6.29	<b>5.27</b>	5.11	<b>5.76</b>	5.73	<b>227.4</b>	226.7	4.33	4.37
3,4-Diel	<b>6.39</b>	6.15	<b>5.23</b>	5.28		5.43	225.4	226.3	2.05	2.13
3,4'-Diel	6.40	6.23	5.15	5.05		5.63		225.4		3.19
3,5-Diel		6.26		5.28		5.83	227.4	226.6		5.57
4,4'-Diel	6.37	6.29	5.23	5.05	5.65	5.53		226.4	1.99	2.00
2,2',3-Tricl	<b>6.10</b>	6.17	<b>5.12</b>	5.15	<b>5.91</b>	5.56		239.7		2.92
2,2',4-Tricl	6.49	6.33	5.39	5.34		5.72		241.0		3.77
2,2',5-Tricl	6.17	6.27	5.33	5.33	5.84	5.72		239.8	3.80	3.43
2,2',6-Tricl	5.90	6.03	5.04	4.93	5.15	5.57		239.4		4.73
2,3,3'-Tricl		6.11	5.60	5.50		5.86	<b>241.4</b>	241.9		3.38
2,3,4-Tricl	6.18	6.09	5.68	5.67		5.70	241.4	240.3		1.97
2,3,4'-Tricl	5.80	6.14	5.29	5.49	5.82	5.76		240.3		2.20
2,3,5-Tricl		6.16		5.80		5.96		240.2		3.98
2,3,6-Tricl	6.49	6.25	5.44	5.40	6.05	5.71		241.1		3.60
2,3',4-Tricl	6.11	6.24	5.54	5.55		6.02		242.4		4.23
2,3',5-Tricl	<b>6.14</b>	6.31	<b>5.65</b>	5.69	<b>5.98</b>	6.02	<b>239.4</b>	242.6	<b>3.25</b>	3.89
2,3',6-Tricl		6.32		5.35	6.82	5.86		242.1		5.24
2,4',4-Tricl	6.22	6.22	5.71	5.60	6.00	5.92	241.4	242.6	3.16	3.05
2,4,5-Tricl		6.17		5.76	5.77	5.82	241.4	242.5		2.57
2,4,6-Tricl		6.54		5.65	5.70	5.96	<b>241.8</b>	239.7	6.48	6.18
2,4',5-Tricl	<b>6.18</b>	6.17	5.68	5.69	<b>5.98</b>	5.92	234.4	240.5		2.71
2,4',6-Tricl	<b>6.16</b>	6.26	5.24	5.36		5.76		241.7		4.06
2,3',4'-Tricl	6.21	6.08	5.71	5.62	5.94	5.72	241.4	240.9		2.11
2,3',5'-Tricl	6.30	6.29	5.71	5.63		6.12		242.6		5.55
3,3',4-Tricl		6.91		5.70		6.01	241.4	242.8		2.51
3,3',5-Tricl		7.12		5.72		6.42		244.7		5.96
3,4,4'-Tricl		6.87		5.66	6.25	5.91	243.2	242.4		1.33
3,4,5-Tricl		6.81		5.93		5.96		241.0		2.49
3,4',5-Tricl		6.96		5.62		6.32		242.0		4.78

Congeners	$-\log S_w$ (mol/l)		$-\log K_{ow}$		$-\log Y_w$		TSA ( $\text{\AA}^2$ )		$\log H$ ( $\text{Pa m}^3/\text{mol}$ )	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
2,2',3,3'-Tetracl	6.83	6.74	5.67	5.59	6.08	5.99	255.4	256.0	2.02	2.34
2,2',3,4'-Tetracl	<b>7.00</b>	6.87	5.79	5.74		5.99		255.0		1.90
2,2',3,4'-Tetracl	<b>6.96</b>	6.99	5.72	5.72	6.25	6.15		257.7	3.52	3.19
2,2',3,5'-Tetracl		6.91		5.80		6.25		256.1		3.91
2,2',3,5'-Tetracl	6.91	6.88	5.73	5.70	<b>6.28</b>	6.15	257.4	257.1		2.85
2,2',3,6'-Tetracl	6.30	6.54	4.84	5.34		5.99	<b>256.9</b>	256.3		3.48
2,2',3,6'-Tetracl	6.30	6.59	4.84	5.21	5.44	5.99		255.0		4.14
2,2',4,4'-Tetracl	7.23	7.11	<b>5.94</b>	5.91	6.43	6.31	259.4	259.1		4.04
2,2',4,5'-Tetracl	6.86	6.96	5.69	5.79	6.68	6.10		257.0		2.49
2,2',4,5'-Tetracl	7.12	7.02	5.87	5.87		6.31	259.4	257.2		3.70
2,2',4,6'-Tetracl	6.94	6.88	5.75	5.66	5.46	6.25	247.8	255.9		6.05
2,2',4,6'-Tetracl	6.65	6.80	5.51	5.52		6.15	257.8	258.0		4.99
<b>2,2',5,5'-Tetracl</b>	<b>7.00</b>	7.06	<b>5.79</b>	5.88	<b>6.20</b>	6.31	<b>259.4</b>	257.6	3.42	3.36
2,2',5,6'-Tetracl	6.65	6.64	5.55	5.49	5.85	6.15		256.7	4.06	4.65
2,2',6,6'-Tetracl	6.20	6.08	5.24	5.27	6.33	6.00	256.3	255.9	5.50	5.90
2,3,3',4'-Tetracl	<b>6.77</b>	6.77	<b>6.10</b>	6.06		6.29		257.6		2.36
2,3,3',4'-Tetracl		6.75		6.03	6.16	6.14		257.1		1.52
2,3,3',5'-Tetracl		6.95		6.21		6.55		258.5		4.37
2,3,3',5'-Tetracl		6.93		6.04		6.55		259.7		4.97
2,3,3',6'-Tetracl		6.89		5.75		6.29		258.5		3.99
2,3,4,4'-Tetracl	6.86	6.84	6.24	6.08	5.72	6.19	259.2	256.4		1.18
2,3,4,5'-Tetracl		6.87		6.35	<b>6.60</b>	6.23	255.0	255.7		1.53
2,3,4,6'-Tetracl		7.23		6.10		6.23		254.1		3.50
2,3,4',5'-Tetracl	6.77	6.88	6.10	6.17	<b>6.26</b>	6.45		255.5		3.18
2,3,4',6'-Tetracl	7.02	6.88	<b>5.76</b>	5.75		6.19		257.7		2.81
2,3,5,6'-Tetracl	7.25	7.13	5.96	6.05		6.23	255.4	255.4		3.27
2,3',4,4'-Tetracl	6.63	6.85	5.98	6.07	5.90	6.30	259.0	258.0		2.37
2,3',4,5'-Tetracl		6.94	6.32	6.13		6.40		259.5		2.95
2,3',4,5'-Tetracl	7.13	7.04		6.05		6.71		259.0		5.82
2,3',4,6'-Tetracl	<b>7.26</b>	7.15	6.03	5.98	6.94	6.55		256.2		6.57
2,3',4',5'-Tetracl	6.69	6.90	6.22	6.19	6.21	6.30	259.0	257.4		2.03
2,3',4',6'-Tetracl	7.02	6.87	<b>5.76</b>	5.76		6.15		257.1		3.38
2,3',5,5'-Tetracl		7.20		6.22		6.71		260.7		5.48
2,3',5',6'-Tetracl		7.10		5.82		6.55		259.1		6.83
2,4,4',5'-Tetracl	6.77	6.81	6.10	6.15	6.02	6.30		258.2		1.77
2,4,4',6'-Tetracl	7.26	7.11	<b>6.03</b>	6.02	<b>6.15</b>	6.45	<b>258.5</b>	256.7		5.38
2,3',4',5'-Tetracl	6.71	6.83	5.98	6.10	6.06	6.24		256.6		2.48
3,3',4,4'-Tetracl		7.53		6.29	7.19	6.30	258.5	258.9	0.94	0.66
3,3',4,5'-Tetracl		7.64		6.36		6.54		258.2		2.88
3,3',4,5'-Tetracl		7.71		6.28		6.70		260.0		4.10
3,3',5,5'-Tetracl		8.01		6.33	7.28	7.10	262.5	263.4		7.55
3,4,4',5'-Tetracl		7.51		6.27		6.44		256.4		1.70
2,2',3,3',4'-Pentacl		7.48		6.16	6.12	6.42		271.6		1.32
2,2',3,3',5'-Pentacl		7.48		6.23		6.68	272.9	272.8		3.32
2,2',3,3',6'-Pentacl	6.78	7.06	5.60	5.68		6.42	272.3	271.8		2.90
2,2',3,4,4'-Pentacl	<b>7.62</b>	7.69	6.18	6.31		6.58	272.3	273.0		2.17
2,2',3,4,5'-Pentacl	<b>7.87</b>	7.67	6.38	6.28	6.32	6.52	270.9	270.2		1.46
2,2',3,4,5'-Pentacl	7.66	7.55	<b>6.23</b>	6.27	<b>6.53</b>	6.58	273.0	272.1		1.83
2,2',3,4,6'-Pentacl	7.92	7.60	6.50	6.06	7.06	6.52	<b>271.4</b>	270.1		3.38
2,2',3,4,6'-Pentacl	6.78	7.29	5.60	5.78		6.42		270.0		3.13
2,2',3,4',5'-Pentacl	7.82	7.71	6.32	6.35		6.83		273.3		4.17
2,2',3,4',6'-Pentacl	7.17	7.36	5.87	5.94		6.58		274.7		3.74
2,2',3,5,5'-Pentacl	7.82	7.70	6.32	6.34		6.83		274.2		3.83
2,2',3,5,6'-Pentacl	7.40	7.42	6.06	5.95		6.52		272.0		3.15
2,2',3,5,6'-Pentacl		7.25		5.84		6.68		271.7		5.13
2,2',3,5',6'-Pentacl	7.19	7.16	<b>5.92</b>	5.87	6.10	6.58	273.4	273.6		3.40
2,2',3,6,6'-Pentacl		6.56		5.60		6.43		271.2		4.65
2,2',3,4',5'-Pentacl	7.76	7.58	6.30	6.19	<b>6.51</b>	6.53		274.1		1.91
2,2',3,4',6'-Pentacl	<b>7.40</b>	7.46	6.04	5.97		6.68		271.6		5.47

Congeners	-log S <sub>w</sub> (mol/l)		-log K <sub>ow</sub>		-log Y <sub>w</sub>		TSA (Å <sup>2</sup> )		log H (Pa m <sup>3</sup> /mol)	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
2,2',4,4',5-Pentacl	7.95	7.72	6.41	6.33		6.69	274.9	274.4		2.76
2,2',4,4',6-Pentacl	7.66	7.66	6.23	6.25	6.94	6.84	275.4	274.5		6.32
2,2',4,5,5'-Pentacl		7.74		6.32	6.91	6.69	275.0	273.9	2.51	2.42
2,2',4,5,6'-Pentacl		7.40		5.92		6.54		273.4		3.72
2,2',4,5',6-Pentacl	7.47	7.49	6.11	6.20		6.84		272.5		5.98
2,2',4,6,6'-Pentacl		6.98		6.00	6.73	6.68	273.8	273.6	8.97	7.23
2,3,3',4,4'-Pentacl	7.52	7.42	6.79	6.60		6.57	272.5	272.9		0.51
2,3,3',4,5-Pentacl	7.68	7.63	6.92	6.74		6.82		273.6		1.92
2,3,3',4',5-Pentacl		7.57		6.72		6.83		273.0		2.51
2,3,3',4,5'-Pentacl		7.56		6.59		6.98		275.2		3.95
2,3,3',4,6-Pentacl		7.85		6.43		6.82		271.1		3.89
2,3,3',4',6-Pentacl	7.65	7.48	6.20	6.18	7.05	6.58	273.0	273.2		2.14
2,3,3',5,5'-Pentacl		7.84		6.75		7.23		277.1		5.96
2,3,3',5',6-Pentacl	7.95	7.69	6.45	6.22		6.98		275.6		5.58
2,3,3',5,6-Pentacl	7.76	7.79	6.41	6.40		6.82		272.8		3.66
2,3,4,4',5-Pentacl	7.50	7.59	6.71	6.72	6.59	6.72		271.0		0.74
2,3,4,4',6-Pentacl	7.96	7.87	6.44	6.45		6.72		270.6		2.71
2,3,4,5,6-Pentacl		7.75		6.53	6.82	6.65	269.0	269.7		1.46
2,3,4',5,6-Pentacl	7.88	7.84	6.39	6.39		6.72		271.5		2.48
2,3',4,4',5-Pentacl	7.33	7.52	6.57	6.63	6.55	6.69	274.5	274.3		1.10
2,3',4,4',6-Pentacl	7.91	7.71	6.40	6.40		6.83		271.3		4.71
2,3',4,5,5'-Pentacl		7.81	6.30	6.64		7.09		276.7		4.54
2,3',4,5',6-Pentacl	7.92	7.93	6.42	6.43		7.24		272.5		8.16
2,3,3',4',5'-Pentacl		7.46		6.55	6.48	6.67		273.5		1.89
2,3,4,4',5'-Pentacl	7.42	7.42	6.64	6.60		6.57		272.9		0.51
2,3',4',5,5'-Pentacl		7.71		6.68	6.52	6.83	274.5	273.8		2.40
2,3',4',5',6-Pentacl	7.57	7.61		6.13		6.68		273.6		3.75
3,3',4,4',5-Pentacl		8.23		6.93		6.83		273.5		1.03
3,3',4,5,5'-Pentacl		8.51		6.96		7.23		276.0		4.47
2,2',3,3',4,4'-Hexacl	8.33	8.22		6.74	7.53	6.85	286.5	287.2	0.30	0.30
2,2',3,3',4,5-Hexacl	8.42	8.24	6.76	6.72	7.15	6.95	286.5	287.3		0.88
2,2',3,3',4,5'-Hexacl		8.18	7.30	6.78		7.11		288.1		2.31
2,2',3,3',4,6-Hexacl	8.48	8.12	6.78	6.41		6.95		286.2		2.80
2,2',3,3',4,6'-Hexacl	7.65	7.80	6.20	6.23		6.85		287.0		1.88
2,2',3,3',5,5'-Hexacl		8.29	6.72	6.86		7.36		290.3		4.31
2,2',3,3',5,6-Hexacl	7.65	7.89	6.20	6.36	7.08	6.95	286.9	287.4		2.57
2,2',3,3',5,6'-Hexacl	7.82	7.74	6.32	6.27	6.70	7.11		288.5		3.88
2,2',3,3',6,6'-Hexacl		7.00		5.98	6.91	6.85	287.4	286.9		3.40
2,2',3,4,4',5-Hexacl	8.52	8.48	6.82	6.83	7.12	7.11		287.4		1.73
2,2',3,4,4',5'-Hexacl	8.38	8.24	6.73	6.75	7.14	6.96	288.5	289.1		0.89
2,2',3,4,4',6-Hexacl		8.42		6.66	7.00	7.11		288.5		3.65
2,2',3,4,4',6'-Hexacl	8.24	8.16	6.58	6.54		7.11		286.5		4.45
2,2',3,4,5,5'-Hexacl	8.42	8.43	6.75	6.81	7.09	7.11		287.9		1.39
2,2',3,4,5,6-Hexacl		8.19		6.46		6.94		285.1		1.33
2,2',3,4,5,6'-Hexacl	8.13	8.07	6.56	6.27		6.95		285.0		2.69
2,2',3,4,5',6-Hexacl	8.01	8.20	6.45	6.57		7.11		287.1		3.31
2,2',3,4,6,6'-Hexacl		7.73		6.31		6.95		285.8		4.55
2,2',3,4',5,5'-Hexacl	8.58	8.38	6.85	6.81		7.22		290.4		2.90
2,2',3,4',5,6-Hexacl		8.29		6.55		7.11		290.2		3.42
2,2',3,4',5,6'-Hexacl		8.12		6.57		7.37		287.5		6.46
2,2',3,4',5',6-Hexacl	7.94	7.93	6.41	6.32		6.96	289.0	290.2		2.47
2,2',3,4',6,6'-Hexacl		7.48		6.35		7.11		288.9		5.98
2,2',3,5,5',6-Hexacl	7.93	8.06	6.42	6.44	6.68	7.11		289.2		3.08
2,2',3,5,6,6'-Hexacl		7.45		6.09		6.95		286.2		4.32
2,2',4,4',5,5'-Hexacl	8.49	8.41	6.80	6.76	7.50	7.07	290.5	290.2	1.32	1.49
2,2',4,4',5,6'-Hexacl	8.12	8.24	6.65	6.63		7.22		289.2		5.05
2,2',4,4',6,6'-Hexacl	8.12	7.89	6.54	6.72	7.88	7.37	291.4	291.2	7.55	8.55

Congeners	- log S <sub>w</sub> (mol/l)		- log K <sub>ow</sub>		- log Y <sub>w</sub>		TSA (Å <sup>2</sup> )		log H (Pa m <sup>3</sup> /mol)	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
2,3,3',4,4',5-Hexacl	8.31	8.25	7.44	7.25	6.81	7.10	288.1	288.1		0.07
2,3,3',4,4',5'-Hexacl		8.09		7.10		7.10	287.8	289.0		0.87
2,3,3',4,4',6-Hexacl	8.48	8.44	6.78	6.86	6.84	7.11		285.8		2.04
2,3,3',4,5,5'-Hexacl		8.49		7.27		7.50		291.8		3.51
2,3,3',4,5,6-Hexacl		8.38		6.87		7.24		287.2		1.85
2,3,3',4,5',6-Hexacl		8.63		6.88		7.51		287.9		5.48
2,3,3',4',5,5'-Hexacl		8.19		6.56		7.11		289.8		2.50
2,3,3',4',5,6-Hexacl	8.48	8.41	<b>6.78</b>	6.83	7.21	7.11		287.2		1.81
2,3,3',4',5',6-Hexacl	8.27	8.19	6.63	6.56		7.11		289.8		2.50
2,3,3',5,5',6-Hexacl		8.61	7.00	6.85		7.51		290.0		5.25
2,3,4,4',5,6-Hexacl		8.47		6.87		7.14		285.8		0.66
2,3',4,4',5,5'-Hexacl	8.21	8.32	7.29	7.11		7.22		289.8		1.47
2,3',4,4',5',6-Hexacl		8.44		6.74		7.36		287.0		5.08
3,3',4,4',5,5'-Hexacl	8.85	9.00	7.55	7.59		7.36	289.6	288.6		1.40
2,2',3,3',4,4',5-Heptacl	8.90	8.94	<b>7.08</b>	7.27	<b>6.97</b>	7.38		302.6		-0.14
2,2',3,3',4,4',6-Heptacl		8.86		6.96	7.22	7.38	302.5	301.4		1.78
2,2',3,3',4,5,5'-Heptacl	9.10	9.02	7.21	7.34		7.63		304.4		1.87
2,2',3,3',4,5,6-Heptacl		8.67		6.85		7.37		301.5		0.75
2,2',3,3',4,5,6'-Heptacl	8.59	8.55	<b>6.85</b>	6.72	6.84	7.38		302.1		1.44
2,2',3,3',4,5',6-Heptacl	8.68	8.78	6.92	6.98		7.64		302.5		3.78
2,2',3,3',4,6,6'-Heptacl	8.15	8.17	6.55	6.70		7.38		302.0		3.30
2,2',3,3',4,5',6'-Heptacl	8.42	8.67	6.73	6.89		7.38		302.9		1.55
2,2',3,3',5,5',6-Heptacl	8.59	8.59	6.85	6.91		7.64		304.0		3.55
2,2',3,3',5,6,6'-Heptacl	7.94	7.84	6.41	6.54		7.38		302.2		3.07
2,2',3,4,4',5,5'-Heptacl	9.10	9.11	7.21	7.28	7.15	7.49	<b>304.5</b>	304.1		0.45
2,2',3,4,4',5,6-Heptacl	8.97	9.06	7.13	7.06		7.52		303.3		1.60
2,2',3,4,4',5,6'-Heptacl	8.68	8.94	6.92	7.01		7.64		300.7		4.01
2,2',3,4,4',5',6-Heptacl	8.85	8.97	7.04	7.02	7.33	7.49		303.7		2.37
2,2',3,4,4',6,6'-Heptacl		8.65		7.06		7.64		303.5		5.88
2,2',3,4,5,5',6-Heptacl	8.75	8.80	6.99	6.94	7.10	7.52	302.5	302.4		1.26
2,2',3,4,5,6,6'-Heptacl		8.39		6.64		7.37		298.2		2.51
2,2',3,4',5,5',6-Heptacl		8.83		6.93	7.16	7.49	304.5	305.7		2.14
2,2',3,4',5,6,6'-Heptacl	8.49	8.39	<b>6.78</b>	6.87		7.64		304.0		5.65
2,3,3',4,4',5,5'-Heptacl	8.72	8.99	7.72	7.77		7.63		304.7		0.43
2,3,3',4,4',5,6-Heptacl	8.90	9.00	7.08	7.30		7.52		301.6		0.01
2,3,3',4,4',5',6-Heptacl	<b>9.10</b>	9.13	7.21	7.23		7.63		302.1		2.40
2,3,3',4,5,5',6-Heptacl	9.10	9.17	7.21	7.31		7.92		304.5		3.44
2,3,3',4',5,5',6-Heptacl	9.10	9.11	7.21	7.23		7.63		303.9		2.17
2,2',3,3',4,4',5,5'-Octacl	9.70	9.75	<b>7.62</b>	7.82	8.23	7.90	317.6	318.5		-0.58
2,2',3,3',4,4',5,6-Octacl	9.29	9.44	7.35	7.38		7.79		317.0		-0.26
2,2',3,3',4,4',5,6'-Octacl	9.42	9.60	7.43	7.43		7.91		316.1		1.34
2,2',3,3',4,4',6,6'-Octacl	9.10	9.35	7.21	7.41		7.91		317.1		3.20
2,2',3,3',4,5,5',6-Octacl	9.42	9.32	7.43	7.39		8.05		318.2		1.74
2,2',3,3',4,5,6,6'-Octacl	9.10	8.78	7.21	7.07		7.80		315.2		1.26
2,2',3,3',4,5',6,6'-Octacl	<b>9.20</b>	9.03	7.30	7.26		7.91		317.8		2.97
2,2',3,3',4,5,5',6-Octacl	9.29	9.40	7.35	7.36		7.91		318.0		1.11
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octacl		8.65		7.16	<b>8.29</b>	7.91	318.5	317.8		2.74
2,2',3,4,4',5,5',6-Octacl	9.50	9.57	7.49	7.42		7.91		318.9		0.33
2,2',3,4,4',5,6,6'-Octacl	9.48	9.33	7.48	7.42		8.06		315.9		3.83
2,3,3',4,4',5,5',6-Octacl	9.70	9.66	7.62	7.70		8.05		318.5		0.36
2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nineacl	10.18	10.13	<b>7.94</b>	7.84	8.21	8.32	<b>331.6</b>	332.2		-0.70
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nineacl	10.07	9.96	7.88	7.79		8.33	332.0	330.8		1.16
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nineacl		9.58		7.67	9.02	8.33	332.0	331.9		0.93
Decacl		10.52	8.20	8.18	8.75	8.74	345.6	345.9		-0.89

Tabelle A19: Experimentell bestimmte (fett gedruckt) und mit QSSAR modellierte Biokonzentrationsfaktoren (BCF) aller 209 PCB-Kongenere, bezogen auf verschiedene Fischspezies (verändert nach Ivanciuc et al. 2006).

# PCB	log BCF for fish	# PCB	log BCF for fish	# PCB	log BCF for fish	# PCB	log BCF for fish	# PCB	log BCF for fish
0	<b>2.64</b>	47	<b>4.85</b>	96	5.00	145	5.46	195	<b>5.92</b>
1	3.15	48	<b>5.00</b>	97	<b>5.43</b>	146	5.59	196	<b>5.92</b>
2	3.24	49	<b>4.84</b>	98	5.09	147	5.51	197	5.93
3	<b>2.77</b>	50	4.64	99	<b>5.00</b>	148	<b>5.39</b>	198	<b>5.88</b>
4	<b>3.38</b>	51	4.64	100	5.05	149	5.57	199	5.88
5	<b>4.11</b>	52	<b>4.63</b>	101	<b>5.40</b>	150	5.44	200	5.89
6	<b>3.80</b>	53	4.63	102	5.16	151	<b>5.54</b>	201	5.89
7	<b>3.55</b>	54	<b>3.85</b>	103	5.11	152	5.48	202	<b>5.82</b>
8	<b>3.57</b>	55	4.71	104	4.90	153	<b>5.65</b>	203	5.91
9	<b>3.89</b>	56	4.73	105	<b>5.00</b>	154	5.46	204	5.92
10	3.69	57	4.73	106	5.22	155	<b>4.93</b>	205	5.92
11	3.79	58	4.73	107	5.20	156	<b>5.39</b>	206	5.81
12	3.66	59	4.68	108	5.18	157	<b>5.39</b>	207	5.84
13	3.66	60	4.69	109	<b>5.00</b>	158	5.48	208	<b>5.71</b>
14	<b>3.78</b>	61	4.75	110	5.15	159	5.58	209	<b>5.44</b>
15	<b>3.28</b>	62	4.69	111	5.21	160	5.52		
16	4.18	63	4.70	112	5.15	161	5.51		
17	4.21	64	<b>4.60</b>	113	5.16	162	5.59		
18	<b>4.11</b>	65	4.70	114	5.20	163	5.53		
19	4.03	66	4.69	115	5.10	164	5.56		
20	4.25	67	4.76	116	5.15	165	5.54		
21	4.26	68	4.72	117	5.12	166	5.54		
22	4.25	69	4.67	118	<b>5.00</b>	167	5.62		
23	4.30	70	<b>4.77</b>	119	5.10	168	5.53		
24	4.26	71	4.70	120	5.23	169	<b>5.97</b>		
25	4.23	72	4.75	121	5.11	170	5.80		
26	4.26	73	4.70	122	5.21	171	5.80		
27	4.26	74	4.68	123	5.23	172	5.81		
28	4.21	75	4.68	124	5.27	173	5.79		
29	<b>4.20</b>	76	4.77	125	5.17	174	<b>5.80</b>		
30	<b>4.26</b>	77	<b>4.59</b>	126	<b>5.81</b>	175	5.78		
31	4.19	78	4.84	127	5.35	176	5.77		
32	<b>4.23</b>	79	4.83	128	<b>5.77</b>	177	5.79		
33	4.18	80	4.79	129	5.59	178	5.78		
34	4.25	81	4.84	130	5.55	179	5.76		
35	4.26	82	5.15	131	5.53	180	<b>5.80</b>		
36	4.23	83	5.15	132	5.55	181	5.84		
37	4.27	84	5.10	133	5.57	182	<b>5.80</b>		
38	4.21	85	5.18	134	5.52	183	<b>5.84</b>		
39	4.16	86	5.26	135	5.53	184	5.71		
40	4.26	87	<b>5.38</b>	136	<b>5.43</b>	185	5.82		
41	4.25	88	5.16	137	<b>5.88</b>	186	5.78		
42	<b>4.23</b>	89	5.13	138	<b>5.39</b>	187	<b>5.80</b>		
43	4.74	90	5.13	139	5.49	188	5.75		
44	4.71	91	<b>5.00</b>	140	5.48	189	5.78		
45	4.69	92	5.22	141	5.48	190	5.77		
46	4.61	93	5.13	142	<b>5.81</b>	191	<b>5.84</b>		
		94	5.13	143	5.56	192	5.79		
		95	5.15	144	5.54	193	5.80		
			5.15	144	5.55	194	<b>5.81</b>		

Tabelle A20: Berechnete log  $K_{OC}$ -Werte für alle PCB-Kongenere. Die Berechnung erfolgte nach den Gleichungen aus Seth et al. 1999, für das obere und untere Limit (upper/lower limit) wie folgt: „log  $K_{OC} = 1,08 \cdot \log K_{OW} - 0,41$ “ bzw. „log  $K_{OC} = 0,99 \cdot \log K_{OW} - 0,81$ “. Grundlage der Berechnung waren die log  $K_{OW}$ -Werte aus Tabelle A18 (Wang et al. 2003). Grau hinterlegt sind die insgesamt 12 WHO-dl-PCB.

IUPAC Kongenernummer	$K_{OC}$	
	upper limit	lower limit
1	4,16	3,38
2	4,67	3,84
3	4,63	3,81
4	4,60	3,78
5	4,73	3,90
6	5,08	4,22
7	5,09	4,23
8	5,18	4,32
9	5,12	4,26
10	5,31	4,44
11	4,97	4,12
12	5,11	4,25
13	5,29	4,42
14	5,04	4,19
15	5,29	4,42
16	5,04	4,19
17	5,15	4,29
18	5,36	4,48
19	5,35	4,47
20	4,91	4,07
21	5,53	4,64
22	5,71	4,80
23	5,52	4,63
24	5,85	4,93
25	5,42	4,54
26	5,58	4,68
27	5,74	4,82
28	5,37	4,49
29	5,64	4,73
30	5,81	4,89
31	5,69	4,78
32	5,74	4,82
33	5,38	4,50
34	5,66	4,75
35	5,67	4,76
36	5,75	4,83
37	5,77	4,85
38	5,70	4,79
39	5,99	5,06
40	5,66	4,75

41	5,63	4,72
42	5,79	4,87
43	5,77	4,85
44	5,85	4,93
45	5,75	4,83
46	5,36	4,48
47	5,22	4,35
48	5,97	5,04
49	5,84	4,92
50	5,93	5,00
51	5,70	4,79
52	5,55	4,65
53	5,94	5,01
54	5,52	4,63
55	5,28	4,41
56	6,13	5,19
57	6,10	5,16
58	6,30	5,34
59	6,11	5,17
60	5,80	4,88
61	6,16	5,21
62	6,45	5,48
63	6,18	5,23
64	6,25	5,30
65	5,80	4,88
66	6,12	5,18
67	6,15	5,20
68	6,21	5,26
69	6,12	5,18
70	6,05	5,11
71	6,28	5,32
72	5,81	4,89
73	6,31	5,35
74	5,88	4,95
75	6,23	5,28
76	6,09	5,15
77	6,18	5,23
78	6,38	5,42
79	6,46	5,49
80	6,37	5,41
81	6,43	5,46
82	6,36	5,40
83	6,24	5,29
84	6,32	5,36
85	5,72	4,81
86	6,40	5,44
87	6,37	5,41
88	6,36	5,40
89	6,13	5,19
90	5,83	4,91
91	6,45	5,48



92	6,01	5,07
93	6,44	5,47
94	6,02	5,08
95	5,90	4,97
96	5,93	5,00
97	5,64	4,73
98	6,28	5,32
99	6,04	5,10
100	6,43	5,46
101	6,34	5,38
102	6,42	5,45
103	5,98	5,05
104	6,29	5,33
105	6,07	5,13
106	6,72	5,72
107	6,87	5,86
108	6,85	5,84
109	6,71	5,71
110	6,53	5,56
111	6,26	5,31
112	6,88	5,87
113	6,31	5,35
114	6,50	5,53
115	6,85	5,84
116	6,56	5,58
117	6,64	5,65
118	6,49	5,52
119	6,75	5,75
120	6,50	5,53
121	6,76	5,76
122	6,53	5,56
123	6,66	5,67
124	6,72	5,72
125	6,80	5,80
126	6,21	5,26
127	7,07	6,05
128	7,11	6,08
129	6,87	5,86
130	6,85	5,84
131	6,91	5,90
132	6,51	5,54
133	6,32	5,36
134	7,00	5,98
135	6,46	5,49
136	6,36	5,40
137	6,05	5,11
138	6,97	5,95
139	6,88	5,87
140	6,78	5,78
141	6,65	5,66
142	6,94	5,93

143	6,57	5,59
144	6,36	5,40
145	6,69	5,69
146	6,40	5,44
147	6,94	5,93
148	6,66	5,67
149	6,69	5,69
150	6,42	5,45
151	6,45	5,48
152	6,55	5,57
153	6,17	5,22
154	6,89	5,88
155	6,75	5,75
156	6,85	5,84
157	7,42	6,37
158	7,26	6,22
159	7,00	5,98
160	7,44	6,39
161	7,01	5,99
162	7,02	6,00
163	6,67	5,68
164	6,97	5,95
165	6,67	5,68
166	6,99	5,97
167	7,01	5,99
168	7,27	6,23
169	6,87	5,86
170	7,79	6,70
171	7,44	6,39
172	7,11	6,08
173	7,52	6,46
174	6,99	5,97
175	6,85	5,84
176	7,13	6,10
177	6,83	5,82
178	7,03	6,01
179	7,05	6,03
180	6,65	5,66
181	7,45	6,40
182	7,21	6,18
183	7,16	6,13
184	7,17	6,14
185	7,21	6,18
186	7,09	6,06
187	6,76	5,76
188	7,07	6,05
189	7,01	5,99
190	7,98	6,88
191	7,47	6,42
192	7,40	6,35
193	7,48	6,43

194	7,40	6,35
195	8,04	6,93
196	7,56	6,50
197	7,61	6,55
198	7,59	6,53
199	7,57	6,51
200	7,23	6,19
201	7,43	6,38
202	7,54	6,48
203	7,32	6,28
204	7,60	6,54
205	7,60	6,54
206	7,91	6,81
207	8,06	6,95
208	8,00	6,90
209	7,87	6,78
210	8,42	7,29

Tabelle A21: Experimentell bestimmte  $\log K_{OA}$  ausgewählter PCB-Kongenere bei 0°C und 20°C (Zhang et al. 1999).

PCB no.	$\log K_{OA}^a$ at		PCB no.	$\log K_{OA}$ at	
	0 °C	20 °C		0 °C	20 °C
biphenyl	6.92	6.09	131	10.92	9.83
1	7.54	6.65	132	11.16	10.07
2	7.90	7.00	134	10.80	9.71
3	7.86	6.99	135	10.78	9.69
4	7.66	6.86	136	10.59	9.53
5	8.55	7.59	138	11.34	10.20
6	8.51	7.55	141	11.18	10.07
7	8.37	7.39	144	10.73	9.62
8	8.58	7.61	146	10.96	9.84
9	8.37	7.40	147	10.79	9.67
11	8.86	7.90	149	10.83	9.74
12	8.71	7.80	151	10.68	9.58
14	8.82	7.78	153	11.03	9.99
15	8.87	7.88	155	10.19	9.13
16	8.87	7.98	156	12.07	10.87
17	8.66	7.74	157	12.28	11.07
18	8.70	7.79	158	11.25	10.14
20	9.51	8.49	163	11.26	10.16
22	9.60	8.58	167	11.96	10.77
25	9.31	8.28	169	12.51	11.32
26	9.30	8.27	170	12.24	11.07
28	9.43	8.40	171	11.76	10.51
29	9.15	8.05	172	11.84	10.67
31	9.43	8.40	173	11.79	10.60
32	8.89	7.97	174	11.67	10.51
33	9.52	8.52	175	11.35	10.17
41	9.79	8.82	176	11.22	10.06
44	9.67	8.71	177	11.74	10.58
46	9.49	8.56	178	11.28	10.12
47	9.55	8.56	179	11.26	10.10
48	9.49	8.50	180	11.94	10.72
49	9.50	8.63	183	11.44	10.26
52	9.46	8.49	187	11.38	10.22
53	9.18	8.18	189	12.81	11.54
61	10.19	8.93	190	12.09	10.87
63	10.15	9.06	191	12.07	10.91
64	9.62	8.63	193	11.99	10.82
66	10.33	9.29	194	12.83	11.59
70	10.29	9.22	195	12.72	11.44
71	9.78	8.84	196	12.27	11.03
74	10.25	9.14	197	11.74	10.52
77	10.92	9.92	198	12.32	11.05
83	10.44	9.39	199	12.28	11.05
84	10.28	9.28	200	12.05	10.82
95	10.07	9.06	201	12.22	10.98
96	9.87	8.79	202	11.57	10.38
97	10.49	9.44	203	12.36	11.10
101	10.25	9.28	205	12.86	11.62
105	11.41	10.20	206	13.09	11.79
110	10.61	9.58	207	12.60	11.26
118	11.13	10.04	208	12.57	11.26
126	11.71	10.66	209	13.36	11.96

Tabelle A22: Zusammenfassende Darstellung wichtiger Eigenschaften der non- und mono-ortho substituierten PCB (dl-PCB).

		WHO-TEF 2005	Summenformel	CAS-Nr.	Molekulargewicht [g/mol] <sup>d</sup>	Schmelzpunkt [°C] <sup>e</sup>	Wasserlöslichkeit [ng/mL bei 25°C] <sup>a</sup>	-Log K <sub>ow</sub> <sup>c</sup>	Log K <sub>oc</sub> <sup>g</sup>	Log K <sub>OA</sub> (bei 20°C) <sup>f</sup>	Dampfdruck (-log p <sup>o</sup> L [Pa]) <sup>b</sup>	Henry-Konstante [Pa*m <sup>3</sup> /mol] <sup>c</sup>
non-ortho PCB	<b>PCB 77</b>	0,0001	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	32598-13-3	292	180-181	2,7	6,29	5,23-6,18	9,92	2,72	0,66
	<b>PCB 81</b>	0,0003	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	70362-50-4	292	160-163	3,13	6,27	5,46-6,43	no data	no data	1,7
	<b>PCB 126</b>	0,1	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	57465-28-8	326,4	160-161	1,33	6,93	5,26-6,21	10,66	3,51	1,03
	<b>PCB 169</b>	0,03	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	32774-16-6	360,9	208-210	0,13	7,59	5,86-6,87	11,32	4,17	1,4
mono-ortho PCB	<b>PCB 105</b>	0,00003	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	32598-14-4	326,4	116,5-117,5	1,66	6,6	5,13-6,07	10,2	3,11	0,51
	<b>PCB 114</b>	0,00003	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	74472-37-0	326,4	98-99	2,63	6,72	5,53-6,5	no data	3,16	0,74
	<b>PCB 118</b>	0,00003	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	31508-00-6	326,4	111-113	2,07	6,63	5,52-6,49	10,04	2,95	1,1
	<b>PCB 123</b>	0,00003	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	65510-44-3	326,4	134-135	0,899	6,6	5,67-6,66	no data	3,03	no data
	<b>PCB 156</b>	0,00003	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	38380-08-4	360,9	129,5-131	1,1	7,25	5,84-6,85	10,87	3,79	0,07
	<b>PCB 157</b>	0,00003	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	69782-90-7	360,9	161-162	0,296	7,1	6,37-7,42	11,07	3,8	0,87
	<b>PCB 167</b>	0,00003	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	52663-72-6	360,9	125-127	1,07	7,11	5,99-7,01	10,77	3,63	1,47
	<b>PCB 189</b>	0,00003	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	39635-31-9	359,3	162-163	0,063	7,77	6,88-7,98	11,54	4,57	0,43

<sup>a</sup> Huang und Hong (2002)

<sup>b</sup> Fischer et al. (1992); Methode B, wenn Daten nicht vorhanden, dann Methode A

<sup>c</sup> Wang et al. (2003)

<sup>d</sup> Shiu und Mackay (1986)

<sup>e</sup> Bolgar et al. (1995)

<sup>f</sup> Zhang et al. (1999)

<sup>g</sup> berechnet nach Seth et al. (1999)

## Anhang II

### Gesetze, Verordnungen, Grenzwerte

#### EG-Verordnungen

#### **Begriffsdefinitionen** (nach Empfehlung der Kommission 2006/88/EG)

Höchstgehalt: festgelegter Grenzwert für einzelne Lebensmittel und Futtermittel, der nicht überschritten werden darf.

Auslösewerte: dienen zuständigen Behörden und Unternehmen Kontaminationsquellen ausfindig zu ermitteln und Maßnahmen zur Beschränkung und Beseitigung zu ergreifen.

Zielwerte: geben an, welche Kontaminationshöhen in Lebensmitteln und in Futtermitteln erreicht werden müssen, damit die Exposition des Menschen unterhalb der zulässigen, von der SFC empfohlenen wöchentlichen Aufnahmedosis liegt.

Tabelle A23: Übersicht EU-Verordnungen bezüglich Dioxinen, dl-PCB und PCB (ohne Anspruch auf Vollständigkeit).

Verordnung (EG) Nr.	Titel	Jahr	Quelle
850/2004	Verordnung über persistente organische Schadstoffe	29.04.2004	<a href="http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:158:0007:0049:DE:PDF">http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:158:0007:0049:DE:PDF</a>
1883/2006	Verordnung zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Kontrolle von Gehalten an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in bestimmten Lebensmitteln	19.12.2006	<a href="http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2006/l_364/l_36420061220de00320043.pdf">http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2006/l_364/l_36420061220de00320043.pdf</a>
EG Nr. 1881/2006	Verordnung zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln	19.12.2006	<a href="http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2006/l_364/l_36420061220de00050024.pdf">http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2006/l_364/l_36420061220de00050024.pdf</a>

Tabelle A24: Durch Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 festgelegte Höchstgehalte für Dioxine und dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln.

Erzeugnis		Höchstgehalt	
		Summe aus Dioxinen (WHO-PCDD/F-TEQ) <sup>(32)</sup>	Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ) <sup>(32)</sup>
5.1	Fleisch und Fleischerzeugnisse (außer genießbare Nebenprodukte der Schlachtung) von <sup>(6)</sup> :  — Rindern und Schafen  — Geflügel  — Schweinen	3,0 pg/g Fett <sup>(33)</sup>  2,0 pg/g Fett <sup>(33)</sup>  1,0 pg/g Fett <sup>(33)</sup>	4,5 pg/g Fett <sup>(33)</sup>  4,0 pg/g Fett <sup>(33)</sup>  1,5 pg/g Fett <sup>(33)</sup>
5.2	Aus den unter 5.1 <sup>(6)</sup> aufgeführten an Land lebenden Tieren gewonnene Leber und ihre Verarbeitungserzeugnisse	6,0 pg/g Fett <sup>(33)</sup>	12,0 pg/g Fett <sup>(33)</sup>
5.3	Muskelfleisch von Fischen und Fischereierzeugnisse sowie ihre Verarbeitungserzeugnisse, ausgenommen Aal <sup>(25)</sup> <sup>(34)</sup> . Der Höchstgehalt gilt für Krebstiere, ausgenommen braunes Fleisch von Krabben sowie Fleisch von Kopf und Thorax von Hummer und ähnlichen großen Krebstieren ( <i>Nephropidae</i> und <i>Palinuridae</i> )	4,0 pg/g Frischgewicht	8,0 pg/g Frischgewicht
5.4	Muskelfleisch vom Europäischen Flusssaal ( <i>Anguilla anguilla</i> ) sowie seine Verarbeitungserzeugnisse	4,0 pg/g Frischgewicht	12,0 pg/g Frischgewicht
5.5	Rohmilch <sup>(6)</sup> und Milcherzeugnisse <sup>(6)</sup> , einschließlich Butterfett	3,0 pg/g Fett <sup>(33)</sup>	6,0 pg/g Fett <sup>(33)</sup>
5.6	Hühnereier und Eiprodukte <sup>(6)</sup>	3,0 pg/g Fett <sup>(33)</sup>	6,0 pg/g Fett <sup>(33)</sup>
5.7	Fett von:  — Rindern und Schafen  — Geflügel  — Schweinen	3,0 pg/g Fett  2,0 pg/g Fett  1,0 pg/g Fett	4,5 pg/g Fett  4,0 pg/g Fett  1,5 pg/g Fett

	Erzeugnis	Höchstgehalt	
		Summe aus Dioxinen (WHO-PCDD/F-TEQ) <sup>(32)</sup>	Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ) <sup>(32)</sup>
5.8	Gemischte tierische Fette	2,0 pg/g Fett	3,0 pg/g Fett
5.9	Pflanzliche Öle und Fette	0,75 pg/g Fett	1,5 pg/g Fett
5.10	Öle von Meerestieren (Fischkörperöl, Fischleberöl und Öle anderer mariner Organismen, die zum menschlichen Verzehr bestimmt sind)	2,0 pg/g Fett	10,0 pg/g Fett

Tabelle A25: Letzte Änderung der Verordnung 1881/2006 hinsichtlich Dioxinen und PCB in Fischleber durch Verordnung (EG) Nr. 565/2008 vom 18.Juni 2008 (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:160:0020:0021:DE:PDF>).

		Höchstgehalt	
		Summe aus Dioxinen (WHO-PCDD/F-TEQ)	Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (WHO-PCDD/F-TEQ)
„5.11	Fischleber und ihre Verarbeitungserzeugnisse, ausgenommen Öle von Meerestieren im Sinne der Nummer 5.10	—	25,0 pg/g Frischgewicht <sup>(32)</sup> <sup>(38)</sup>

<sup>(38)</sup> Im Fall von Fischleber in Dosen findet der Höchstgehalt auf den gesamten genusstauglichen Inhalt der Dose Anwendung.“



Tabelle A26: Übersicht Empfehlungen der Kommission bezüglich Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB (ohne Anspruch auf Vollständigkeit).

Empfehlung Nr.	Titel	Jahr	Quelle
2006/794/EG	Empfehlung für das Monitoring der Hintergrundbelastung von Lebensmitteln mit Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und nicht dioxinähnlichen PCB	16.11.2006	<a href="http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:322:024:0031:DE:PDF">http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:322:024:0031:DE:PDF</a>
2006/88/EG	Empfehlung zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und in Lebensmitteln	06.02.2006	<a href="http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:042:026:0028:DE:PDF">http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:042:026:0028:DE:PDF</a>

Tabelle A27: Durch Empfehlung 2006/88/EG vorgeschlagenen Auslösewerte, die in Richtlinie 2002/32/EG übernommen wurden.

Lebensmittel	Auslösewert für Dioxine und Furane (WHO-TEQ) <sup>(1)</sup>	Auslösewert für dioxinähnliche PCB (WHO-TEQ) <sup>(1)</sup>	Zielwert (Summe aus Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen PCB) (WHO-TEQ) <sup>(1)</sup>
Fleisch und Fleischerzeugnisse <sup>(2)</sup>			
— von Wiederkäuern (Rinder, Schafe)	1,5 pg/g Fett <sup>(3)</sup>	1,0 pg/g Fett <sup>(3)</sup>	<sup>(4)</sup>
— von Geflügel und „Farmwild“	1,5 pg/g Fett <sup>(3)</sup>	1,5 pg/g Fett <sup>(3)</sup>	<sup>(4)</sup>
— von Schweinen	0,6 pg/g Fett <sup>(3)</sup>	0,5 pg/g Fett <sup>(3)</sup>	<sup>(4)</sup>
Aus an Land lebenden Tieren gewonnene Leber und ihre Verarbeitungserzeugnisse	4,0 pg/g fat <sup>(3)</sup>	4,0 pg/g fat <sup>(3)</sup>	<sup>(4)</sup>
Muskelfleisch von Fisch und Fischereierzeugnisse sowie ihre Verarbeitungserzeugnisse mit Ausnahme von Aal <sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup>	3,0 pg/g Frischgewicht	3,0 pg/g Frischgewicht	<sup>(4)</sup>
Muskelfleisch von Aal ( <i>Anguilla anguilla</i> ) sowie dessen Verarbeitungserzeugnisse <sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup>	3,0 pg/g Frischgewicht	6,0 pg/g Frischgewicht	<sup>(4)</sup>
Milch <sup>(8)</sup> und Milcherzeugnisse einschließlich Butterfett	2,0 pg/g Fett <sup>(3)</sup>	2,0 pg/g Fett <sup>(3)</sup>	<sup>(4)</sup>
Hühnereier und Eiprodukte <sup>(9)</sup>	2,0 pg/g Fett <sup>(3)</sup>	2,0 pg/g Fett <sup>(3)</sup>	<sup>(4)</sup>

Lebensmittel	Auslösewert für Dioxine und Furane (WHO-TEQ) <sup>(1)</sup>	Auslösewert für dioxinähnliche PCB (WHO-TEQ) <sup>(1)</sup>	Zielwert (Summe aus Dioxinen, Fura- nen und dioxin- ähnlichen PCB) (WHO-TEQ) <sup>(1)</sup>
Öle und Fette			
– Tierische Fette			
– – von Wiederkäuern	1,5 pg/g Fett	1,0 pg/g Fett	<sup>(4)</sup>
– – von Geflügel und „Farmwild“	1,5 pg/g Fett	1,5 pg/g Fett	<sup>(4)</sup>
– – von Schweinen	0,6 pg/g Fett	0,5 pg/g Fett	<sup>(4)</sup>
– – gemischte tierische Fette	1,5 pg/g Fett	0,75 pg/g Fett	<sup>(4)</sup>
– Pflanzliche Öle und Fette	0,5 pg/g Fett	0,5 pg/g Fett	<sup>(4)</sup>
– Öle von Meerestieren (Fischöl, Fischleberöl und andere Öle von Meerestieren für den menschlichen Verzehr)	1,5 pg/g Fett	6,0 pg/g Fett	<sup>(4)</sup>
Obst, Gemüse und Getreide	0,4 ng/kg Erzeugnis	0,2 ng/kg Erzeugnis	<sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup> Konzentrationsobergrenzen: Konzentrationsobergrenzen werden unter der Annahme berechnet, dass sämtliche Werte der einzelnen Congenere, die unter der Bestimmungsgrenze liegen, gleich der Bestimmungsgrenze sind.

<sup>(2)</sup> Fleisch von Rindern, Schafen, Schweinen, Geflügel und Zuchtwild im Sinne von Anhang I der Verordnung (EG) Nr. 853/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 mit spezifischen Hygienevorschriften für Lebensmittel tierischen Ursprungs (ABl. L 139 vom 30.4.2004, Berichtigung im ABl. L 226 vom 25.6.2004, S. 22), ausgenommen essbare Schlachtnebenprodukte im Sinne dieses Anhangs.

<sup>(3)</sup> Die Auslösewerte gelten nicht für Lebensmittel, die weniger als 1 % Fett enthalten.

<sup>(4)</sup> Die Zielwerte werden spätestens Ende 2008 festgelegt.

<sup>(5)</sup> Muskelfleisch von Fischen und Fischereierzeugnisse im Sinne der Kategorien a, b, c, e und f des Verzeichnisses in Artikel 1 der Verordnung (EG) Nr. 104/2000 des Rates (ABl. L 17 vom 21.1.2000, S. 22. Verordnung geändert durch die Beitrittsakte von 2003). Der Auslösewert gilt für Krebstiere, ausgenommen braunes Fleisch von Krabben sowie Fleisch von Kopf und Thorax von Hummer und ähnlichen großen Krebstieren (*Nephropidae* and *Palinuridae*) und für Kopffüßer ohne Innereien.

<sup>(6)</sup> Sofern der gesamte Fisch zum Verzehr bestimmt ist, gilt der Auslösewert für den gesamten Fisch.

<sup>(7)</sup> In einigen Gebieten liegt die Hintergrundbelastung verschiedener Fischarten wenig unterhalb oder über dem Auslösewert. Wird der Auslösewert in diesen Fällen überschritten, ist es nicht erforderlich, eine Untersuchung zur Ermittlung der Kontaminationsquelle einzuleiten; stattdessen sind hinsichtlich des Vorhandenseins von Dioxinen und dioxinähnlichen Verbindungen in Fischen und Fischereierzeugnissen mit Blick auf künftige Maßnahmen alle Informationen aufzuzeichnen, beispielsweise Probenahmezeitraum, geografischer Ursprung, Fischart u. Ä.

<sup>(8)</sup> Milch (Rohmilch, Werkmilch zur Herstellung von Erzeugnissen auf Milchbasis und wärmebehandelte Milch) im Sinne von Anhang I der Verordnung (EG) Nr. 853/2004).

<sup>(9)</sup> Hühnereier und Eiprodukte im Sinne von Anhang I der Verordnung (EG) Nr. 853/2004.

Tabelle A28: Übersicht EU-Richtlinien bezüglich Dioxinen, dl-PCB und PCB (ohne Anspruch auf Vollständigkeit).

Richtlinie Nr.	Titel	Jahr	Quelle
2002/69/EG	Festlegung der Probenahme- und Untersuchungsverfahren für die amtliche Kontrolle von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Lebensmitteln	26.07.2002	<a href="http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:209:0005:0014:DE:PDF">http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:209:0005:0014:DE:PDF</a>
2002/32/EG	Richtlinie über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung	07.05.2002	<a href="http://eur-lex.europa.eu/pri/de/oj/dat/2002/l_140/l_14020020530de00100021.pdf">http://eur-lex.europa.eu/pri/de/oj/dat/2002/l_140/l_14020020530de00100021.pdf</a>
2002/70/EG	Festlegung von Anforderungen an die Bestimmung der Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Futtermitteln	26.07.2002	<a href="http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:209:0015:0021:DE:PDF">http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:209:0015:0021:DE:PDF</a>

## Nationales Recht

Umsetzung der unter Tabelle 23 aufgeführten EG-Richtlinien in nationales Recht in Form der Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln (kurz Schadstoffhöchstmengenverordnung, SHmV, vom 19.12.2003) und der Futtermittelverordnung (FuttMV, vom 28.02.2010). Die SHmV setzt dabei unter anderen die EG-Richtlinie 2002/69 um, die FuttMV setzt unter anderen die EG-Richtlinien 2002/32 und 2002/70 um.

Tabelle A29: Auszug aus dem Anhang der FuttMV (28.02.2010) bezüglich der Höchstgehalte und Aktionsgrenzwerte von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Futtermitteln, Zusatzstoffen und Vormischungen. Höchstgehalte und Aktionsgrenzwert beziehen sich auf Futtermittel, Zusatzstoffe und Vormischungen mit 88% Trockenmasse.

Unerwünschter Stoff	Futtermittel, Zusatzstoff, Vormischung	Höchstgehalt [ng TEQ/ kg]	Aktionsgrenzwert [ng/TEQ/kg]
Dioxin (Summe der PCDD und PCDF ausgedrückt in Toxizitätsäquivalenten der WHO)	Einzelfuttermittel pflanzlichen Ursprungs mit Ausnahme von pflanzlichen Ölen und Nebenerzeugnissen	0,75	0,5
	Pflanzliche Öle und ihre Nebenprodukte	0,75	0,5
	Einzelfuttermittel mineralische Ursprungs	1	0,5
	Tierisches Fett einschließlich Milchfett und Eifett	2	1
	Sonstige Erzeugnisse von Landtieren einschließlich Milch und Milcherzeugnisse sowie Eier und Eierzeugnisse	0,75	0,5
	Fischöl	6	5
	Fisch, sonstige Wassertiere, ihre Erzeugnisse und Nebenerzeugnisse, ausgenommen Fischöl und Fischprotein-Hydrolysate, die mehr als 20% Fett enthalten	1,25	1
	Fischprotein-Hydrolysate, die mehr als 20% Fett enthalten	2,25	1,75
	Zusatzstoffe Kaolinit-Tone, Calcium-Sulfat-Dihydrat, Vermiculith, Natrolith-Phonolith, synthetische Calciumaluminat und Klinoptilith sedimentärer Herkunft aus den Funktionsgruppen Bindemittel und Trennmittel	0,75	
	Zusatzstoffe der Funktionsgruppe der Bindemittel und Trennmittel		0,5
	Zusatzstoffe der Funktionsgruppe der Spurenelementverbindungen	0,5	
	Vormischungen	1	0,5

Mischfuttermittel, ausgenommen Mischfuttermittel für Pelztiere, Heimtiere und Fische	0,75	0,5
Mischfuttermittel für Fische sowie für Heimtiere	2,25	1,75

Unerwünschter Stoff	Futtermittel, Zusatzstoff, Vormischung	Höchstgehalt [ng TEQ/ kg]	Aktionsgrenzwert [ng/TEQ/kg]
Summe der Dioxine und dioxinähnlichen PCB (Summe PCDD, PCDF und PCB, ausgedrückt in Toxizitätsäquivalenten der WHO)	Einzelfuttermittel pflanzlichen Ursprungs mit Ausnahme von pflanzlichen Ölen und Nebenerzeugnissen	1,25	
	Pflanzliche Öle und ihre Nebenprodukte	1,5	
	Einzelfuttermittel mineralische Ursprungs	1,5	
	Tierisches Fett einschließlich Milchfett und Eifett	3	
	Sonstige Erzeugnisse von Landtieren einschließlich Milch und Milcherzeugnisse sowie Eier und Eierzeugnisse	1,25	
	Fischöl	24	
	Fisch, sonstige Wassertiere, ihre Erzeugnisse und Nebenerzeugnisse, ausgenommen Fischöl und Fischprotein-Hydrolysate, die mehr als 20% Fett enthalten	4	
	Fischprotein-Hydrolysate, die mehr als 20% Fett enthalten	11	
	Zusatzstoffe der Funktionsgruppe der Bindemittel und Trennmittel	1,5	
	Zusatzstoffe der Funktionsgruppe der Spurenelementverbindungen	1,5	
	Vormischungen	1,5	
	Mischfuttermittel, ausgenommen Mischfuttermittel für Pelztiere, Heimtiere und Fische	1,5	
	Mischfuttermittel für Fische sowie für Heimtiere	7	

Unerwünschter Stoff	Futtermittel, Zusatzstoff, Vormischung	Höchstgehalt [ng TEQ/ kg]	Aktionsgrenzwert [ng/TEQ/kg]
Dioxinähnliche PCB (Summe der PCB, ausgedrückt in Toxizitätsäquivalenten der WHO)	Einzelfuttermittel pflanzlichen Ursprungs mit Ausnahme von pflanzlichen Ölen und Nebenerzeugnissen		0,35
	Pflanzliche Öle und ihre Nebenprodukte		0,5
	Einzelfuttermittel mineralische Ursprungs		0,35
	Tierisches Fett einschließlich Milchfett und Eifett		0,75
	Sonstige Erzeugnisse von Landtieren einschließlich Milch und Milcherzeugnisse sowie Eier und Eierzeugnisse		0,35
	Fischöl		14
	Fisch, sonstige Wassertiere, ihre Erzeugnisse und Nebenerzeugnisse, ausgenommen Fischöl und Fischprotein-Hydrolysate, die mehr als 20% Fett enthalten		2,5
	Fischprotein-Hydrolysate, die mehr als 20% Fett enthalten		7
	Zusatzstoffe der Funktionsgruppe der Bindemittel und Trennmittel		0,5
	Zusatzstoffe der Funktionsgruppe der Spurenelementverbindungen		0,35
	Vormischungen		0,35
	Mischfuttermittel, ausgenommen Mischfuttermittel für Pelztiere, Heimtiere und Fische		0,5
	Mischfuttermittel für Fische sowie für Heimtiere		3,5

Tabelle A30: Auszug aus der Anlage der Verordnung zur Begrenzung von Kontaminanten in Lebensmitteln (19.03.2010) bezüglich der Höchstmengen von PCB.

Lebensmittel	Höchstgehalt in mg/kg	
	2,4,4'-Trichlorbiphenyl (28) <sup>1)</sup> 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (52) <sup>1)</sup> 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (101) <sup>1)</sup> 2,2'3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (180) <sup>1)</sup> jeweils	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (138) <sup>1)</sup> 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (153) <sup>1)</sup> jeweils
Fleisch vom Kalb, Pferd und Kaninchen, Fleisch von Hähnchen, Puten sowie auch Federwild und Haarwild mit Ausnahme von Wildschweinen	0,008 <sup>2)</sup>	0,01 <sup>2)</sup>
sonstiges Fleisch von warmblütigen Schlachttieren und Wildschweinen mit einem Fettgehalt bis zu 10 %		
Fleischerzeugnisse mit einem Fettgehalt bis zu 10 %		
Fleisch von warmblütigen Schlachttieren, ausgenommen Kalb, Pferd, Kaninchen, Hähnchen, Puten sowie auch Federwild und Haarwild, und von Wildschweinen mit einem Fettgehalt von mehr als 10 %	0,08 <sup>3)</sup>	0,1 <sup>3)</sup>
Fleischerzeugnisse mit einem Fettgehalt von mehr als 10 %		
tierische Speisefette außer Milchfett		
Süßwasserfische <sup>5)</sup> und daraus hergestellte Erzeugnisse	0,2 <sup>4)</sup>	0,3 <sup>4)</sup>
Dorschleber und daraus hergestellte Erzeugnisse	0,4	0,6
Seefische <sup>5),6)</sup> und daraus hergestellte Erzeugnisse außer Dorschleber und daraus hergestellte Erzeugnisse	0,08 <sup>4)</sup>	0,1 <sup>4)</sup>
Krebs- und Weichtiere <sup>5)</sup> sowie wechselwarme Tiere außer Fische und daraus hergestellte Erzeugnisse		
Milch aller Tierarten und daraus hergestellte Erzeugnisse	0,04 <sup>7)</sup>	0,05 <sup>7)</sup>
Eier und Eiprodukte	0,02 <sup>8)</sup>	

<sup>1)</sup> Systematische Nummerierung der PCB-Komponenten nach den Regeln der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) [K. Ballschmiter, M. Zell, Z. Anal. Chem. (1980) 302, 20-31].

<sup>2)</sup> Die angegebenen Höchstgehalte beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Lebensmittel ohne Knochen. Bei Erzeugnissen ist der Berechnung der Anteil des zu ihrer Herstellung verwendeten Fleisches am Gesamtgewicht zugrunde zu legen. Der für die Einstufung der Lebensmittel maßgebende Fettgehalt ist analytisch zu bestimmen; bei ganzen Körpern von Kalb, Pferd, Kaninchen, Hähnchen, Puten sowie auch Federwild und Haarwild mit Ausnahme von Wildschweinen sowie Tierkörperhälften und -vierteln von Kälbern und Pferden ist zu unterstellen, dass ihr Fettgehalt 5 % beträgt.

<sup>3)</sup> Die angegebenen Höchstgehalte gelten für das im Lebensmittel enthaltene Fett.

<sup>4)</sup> Die angegebenen Höchstgehalte beziehen sich auf das Frischgewicht der essbaren Teile der Tiere. Bei Erzeugnissen ist der Berechnung der Anteil der zu ihrer Herstellung verwendeten Fische, anderen wechselwarmen Tiere, Krebs- und Weichtiere am Gesamtgewicht zugrunde zu legen.

<sup>5)</sup> Im Sinne der Neufassung der Leitsätze für Fische, Krebs- und Weichtiere und Erzeugnisse daraus vom 27. November 2002 (BAnz. Nr. 46b vom 7. März 2003, GMBI 2003 S. 150, 157).

<sup>6)</sup> Die angegebenen Höchstgehalte beziehen sich bei Fischölen auf die als Lebensmittel in den Verkehr gelangenden Raffinate.

<sup>7)</sup> Die angegebenen Höchstgehalte gelten für das im Lebensmittel enthaltene Fett. Für Lebensmittel mit einem Fettgehalt bis zu 2 % gilt stattdessen ein Höchstgehalt von 0,001 mg/kg des Gesamtgewichts des Lebensmittels.

<sup>8)</sup> Die angegebenen Höchstgehalte beziehen sich auf das Gewicht der verwendeten Eier ohne Schale.

Im Folgenden sind weitere Richt- und Grenzwerte für Dioxine/Furane bzw. für PCB, die von Hein et al. (2009) zusammengefasst wurden, aufgelistet.

### Dioxine und Furane

#### **Allgemeine deutsche Rahmen-Verwaltungsvorschrift Abwassereinleitungen [Rahmen-AbwasserVwV]**

Abwasserverordnung, Anhang 33, Bundesgesetzblatt Nr. 74, S. 4089-4091: (gültig ab 01.01.2005: Bundesgesetzblatt Nr. 28, S. 1151-1152) Wäsche von Abgasen aus der Verbrennung von Abfällen:

- Dioxine und Furane als Summe: 0,3 ng/l  
(24-Std.-Mischprobe; Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung mit anderem Abwasser)

#### **Deutsche Bodenrichtwerte für Dioxine und Furane**

Für landwirtschaftlich genutzte Böden werden vom Bundesgesundheitsamt in Berlin folgende Richtwerte (Summe der 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalente (TE)) für eine Bodentiefe von 0 - 30 cm vorgeschlagen:

- < 5 ng TE/kg: Uneingeschränkte landwirtschaftliche Nutzung
- 5 - 10 ng TE/kg: Eingeschränkte landwirtschaftliche Nutzung
- 10 ng TE/kg: Landwirtschaftliche Nutzung nur dann, wenn minimaler Dioxintransfer nachgewiesen ist.

Zusätzlich wird bei stärkerer Dioxinbelastung eine Bodensanierung empfohlen, wenn in einer Bodentiefe von 0 - 10 cm folgende Werte überschritten werden:

- ab 100 ng TE/kg: Bodenaustausch auf Kinderspielplätzen in Kindergärten und eventuell auf Schulhöfen
- ab 1000 ng TE/kg: Bodenaustausch in Siedlungsgebieten
- ab 10 000 ng TE/kg: Bodenaustausch unabhängig vom Standort

#### **Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)**

##### Wirkungspfad Boden - Mensch (direkter Kontakt)

Dioxine und Furane (Summe der 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalente (nach NATO/CCMS)), Maßnahmenwerte:

- Kinderspielflächen: 100 ng I-TEQ/kg TM
- Wohngebiete: 1000 ng I-TEQ/kg TM
- Park- und Freizeitanlagen: 1000 ng I-TEQ/kg TM
- Industrie- und Gewerbegrundstücke: 10000 ng I-TEQ/kg TM



### **Klärschlammverordnung: Deutsche Grenzwerte für Klärschlamm [KVO-KS]**

- Dioxine und Furane: 100 ng-TCCD-Toxizitätsäquivalente(TE)/kg Schlamm-trockenmasse

(Das Toxizitätsäquivalent wird aus 17 zu bestimmenden Dioxinen bzw. Furanen berechnet.)

### **17. Deutsche Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes: Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe [17. BImSchV]**

- Dioxine und Furane, angegeben als Summenwert: 0,1 ng/m<sup>3</sup>

(Mittelwert, der über die jeweilige Probenahmezeit gebildet ist)

### **PCB**

#### **Interventionswerte (I-Werte) und Referenzwerte (S-Werte) der Niederlande vom 09.05.94 ("Holländische Liste")**

- Boden/Sedimente:  
PCB (Summe von 7): 0,02 mg/kg TG (S-Wert); 1 mg/kg TG (I-Wert)
- Grundwasser:  
PCB: 0,01 µg/l (S-Wert) Nachweisgrenze; 0,01 µg/l (I-Wert)

### **Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)**

#### **Wirkungspfad Boden – Mensch (direkter Kontakt)**

Polychlorierte Biphenyle (PCB<sub>6</sub>), Prüfwerte:

- Kinderspielflächen: 0,4 mg/kg TM
- Wohngebiete: 0,8 mg/kg TM
- Park- und Freizeitanlagen: 2 mg/kg TM
- Industrie- und Gewerbegrundstücke: 40 mg/kg TM

(Soweit PCB-Gesamtgehalte bestimmt werden, sind die ermittelten Meßwerte durch den Faktor 5 zu dividieren.)

#### **Wirkungspfad Boden – Nutzpflanze**

Polychlorierte Biphenyle (PCB<sub>6</sub>), Maßnahmenwerte:

- Grünland: 0,2 mg/kg TM

#### Wirkungspfad Boden – Grundwasser

PCB gesamt, Prüfwerte:

- 10 µg/l

(PCB gesamt: Summe der polychlorierten Biphenyle; in der Regel Bestimmung über die 6 Kongenere nach Ballschmiedt gemäß Altöl-VO (DIN 51527) multipliziert mit 5; ggf. z. B. bei bekanntem Stoffspektrum einfache Summenbildung aller relevanten Einzelstoffe (DIN 38407-2 bzw. -3-3))

#### Vorsorgewerte für Böden

Polychlorierte Biphenyle (PCB6), Vorsorgewerte (für organische Stoffe):

- Boden mit Humusgehalt ≤ 8%: 0,05 mg/kg TM, Feinboden
- Boden mit Humusgehalt > 8%: 0,1 mg/kg TM, Feinboden

#### **Klärschlammverordnung: Deutsche Grenzwerte für Klärschlamm [KVO-KS]**

Polychlorierte Biphenyle bezogen auf die 6 Ballschmiedtreferenzsubstanzen PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 und PCB-180:

- pH unabhängig: 0,2 mg/kg Schlamm-Trockenmasse

(Je PCB-Komponente 28, 52, 101, 138, 153 und 180; Angaben der pH-Werte für den Boden)

#### **Verordnung über Deponien und Langzeitlager und zur Änderung der Abfallablagerungsverordnung**

Bundesgesetzblatt I, Nr. 52, S. 2807-2832: Zulässige Feststoffgehalte und Eluatkonzentrationen für Materialien zur Herstellung von Rekultivierungsschichten:

- PCB (Summe der 6 PCB-Kongenere nach Ballschmiedt): 0,10 mg/kg TM

#### **Verordnung über den Versatz von Abfällen unter Tage und zur Änderung von Vorschriften zum Abfallverzeichnis**

Bundesgesetzblatt I, Nr. 52, S. 2833-2847: Grenzwerte für Feststoffe:

- PCB: 1 mg/kg Trockenmasse