

Biomonitoring von PCB und PCDD/F in Bayern: Ergebnisse aus 18 Jahren Dauerbeobachtung

Stefan Gonser* (stefan.gonser@lfu.bayern.de), Jutta Köhler* (jutta.koehler@lfu.bayern.de), Roland Weber+ (roland.weber10@web.de), Christine Herold+ (chr_herold@web.de), Roland Haag‡ (roland@r-haag.de), Wolfgang Körner** (wolfgang.koerner@lfu.bayern.de) und Ludwig Pechl** (ludwig.pechl@lfu.bayern.de)

* Bayerisches Landesamt für Umwelt; Schloss Steinenhausen, D-95326 Kulmbach

** Bayerisches Landesamt für Umwelt; Bürgermeister-Ulrich-Straße 160, D-86179 Augsburg

+ POPs Environmental Consulting; Lindenfirststr. 23, D-73527 Schwäbisch Gmünd

‡ ROHA DIOX CONSULT; Panoramastr. 17; D-73072 Donzdorf

Abstract

Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) betreibt seit zwei Jahrzehnten ein immissionsökologisches Messnetz zum Biomonitoring organischer Luftschadstoffe. Es werden die Einträge von chlorierten Dioxinen/Furanen, Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB in Indikatorpflanzen untersucht. Generell gingen die betrachteten Schadstoffeinträge über den Beobachtungszeitraum an allen Standorten zurück. Besonders ausgeprägt war der Rückgang bei den Indikator-PCB bis zum Jahr 2009. Die Einträge haben sich jedoch gegenwärtig auf einem niedrigen stabilen Niveau eingependelt. Dioxinähnliche PCB weisen heute, im Mittel, ebenfalls etwas geringere Einträge als zu Beginn der Beobachtungen auf. Die Dioxine/Furane zeigen in Graskulturen einen anhaltenden, signifikanten Rückgang der Belastungen. In den Sommermonaten ist der Rückgang am stärksten ausgeprägt, im Herbst lassen sich grundsätzlich höhere Konzentrationen beobachten.

Einleitung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) sind als besonders gefährliche Umweltschadstoffe bekannt. Neben ihrer Toxizität zeichnen sie sich durch ausgesprochene Langlebigkeit aus und können sich dadurch im Boden, in Pflanzen, Tieren und dem Menschen anreichern. Sie stellen somit auch Jahrzehnte nach Ihrem Freiwerden ein Risiko für die Umwelt und den Menschen dar.

PCDD/F entstehen als Nebenprodukte bei Verbrennungen in Gegenwart von Chlor. Dank verbesserter Abgasreinigung in Industrie und Müllverbrennung ist die jährliche Freisetzung von PCDD/F in die Atmosphäre in den letzten Jahrzehnten stark zurückgegangen. Als Hauptquellen der Emission von PCDD/F gelten heute in Deutschland Kleinf Feuerungsanlagen und die Eisen- und Stahlindustrie (Behnke et al., 2014).

PCB wurden bis in die 1980er Jahre industriell hergestellt. Ihre ursprünglichen Einsatzgebiete werden in geschlossene (z.B. Hydrauliköle und elektrische Isolationsmittel für Transformatoren und Kondensatoren) und offene Anwendungen (z.B. Weichmacher in Dicht- und Fugenmassen, Lacken und Kunststoffen) unterteilt. In Deutschland wurde bis Ende 2010 sukzessive der Großteil der PCB aus geschlossenen Anwendungen fachgerecht entsorgt. Obwohl in Westdeutschland etwa ein Drittel der verwendeten PCB in offenen Anwendungen

eingesetzt wurden (Detzel et al., 1998), fand ihre Beseitigung relativ wenig Aufmerksamkeit. Bis zum Produktionsstopp wurden in Westdeutschland ca. 20.000 t PCB in Dichtungsmaterialien eingesetzt (Detzel et al., 1998). Von diesen Materialien befinden sich vermutlich heute noch 50 - 80 % in der vorhandenen Bausubstanz (Weber & Herold, 2015). Die bedeutendsten Quellen für luftgetragene PCB sind gegenwärtig mutmaßlich belastete Baumaterialien in bestehenden Gebäuden (Diefenbacher et al., 2015, Weber & Herold, 2015).

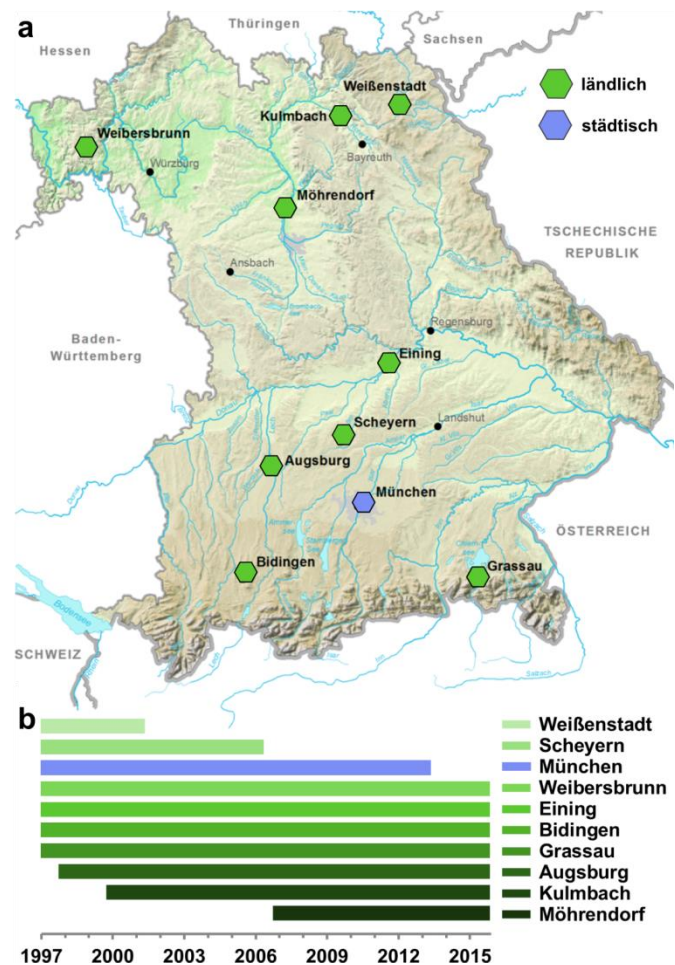


Abb. 1: Lage (a) und Betriebsdauer (b) der immissionsökologischen Dauerbeobachtung in Bayern.

Zur Beurteilung der Immissionsbelastung durch PCB und PCDD/F und deren Wirkung auf das Ökosystem wendet das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) seit Mitte der 1990er Jahre aktives Biomonitoring mit Indikatorpflanzen an. Dabei werden Gras- und Grünkohlkulturen an ausgesuchten Standorten aufgestellt und für einen definierten Zeitraum exponiert. Das, nach VDI-Richtlinien standardisierte, Monitoring ermöglicht den Vergleich ermittelter Schadstoffwirkungen und Akkumulationen an verschiedenen Standorten und dient als Grundlage zur Beurteilung der Hintergrundbelastung.

Methoden

Das bayernweite immissionsökologische Messnetz des LfU umfasste im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte insgesamt 10 Dauerbeobachtungsstationen (DBS), aktuell werden noch 7 DBS betrieben (Abb. 1 b). Die DBS sind überwiegend von Luftmassen aus dem ländlichen Hintergrund geprägt, eine Ausnahme bildet der Standort München (Abb. 1 a).

Beim aktiven Biomonitoring mit standardisierten Gras- (VDI 3957 Blatt 2) und Grünkohlkulturen (VDI 3957 Blatt 3) lässt sich der immissionsbedingte Stoffeintrag in Ökosysteme über die Akkumulation in den Indikatorpflanzen erkennen. Alle Pflanzen werden in kontrolliertem Substrat, ohne Kontakt zum Untergrund, auf einer Höhe von 1,5 m exponiert. Dies garantiert den ausschließlichen Schadstoffeintrag durch die Luft sowie eine bestmögliche Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Standorten.

Die Expositionszeit der Graskulturen (*Lolium multiflorum* Lam. ssp. *italicum*) beträgt vier Wochen. Pro Standort werden von Mai bis September nacheinander 5 Expositionsserien ausgebracht. Dabei werden zeitgleich 6 Kulturen pro Standort exponiert. Von den 5 Expositionsserien werden die Serien 1-3 zu einer Mischprobe zusammengefasst. Somit sind jährlich pro Standort 3 Untersuchungen (Mai-Juli, August und September) verfügbar. Die Exposition der Grünkohlkulturen findet einmal jährlich über einen Zeitraum von 8 Wochen von Oktober bis November statt. An jedem Standort werden vier Grünkohlpflanzen exponiert.

Zur Beurteilung der Schadstoffbelastung der Indikatorpflanzen wird ausschließlich der Biomassezuwachs beprobt. Sowohl bei Beginn der Exposition als auch bei der Probenahme wird auf eine geringstmögliche Kontamination geachtet. Das geerntete Probenmaterial wird in Aluminiumfolie verpackt und in luftdichten PE-Beuteln verwahrt. Die Proben werden gekühlt transportiert ($< 4^{\circ}\text{C}$) und bis zu ihrer Aufbereitung und Analyse bei -18°C gelagert. Das Probenmaterial wird nach dem Soxhlet-Verfahren mit Toluol extrahiert. Im Vorlauf der Messung mit Gaschromatografie/ hochauflösender Massenspektrometrie (GC-HRMS) wird eine mehrstufige flüssigchromatographische Trennung der PCB und PCDD/F von der organischen Matrix durchgeführt. Mit diesem Verfahren wird für die 17 untersuchten Kongenere der PCDD/F eine Bestimmungsgrenze von 0,01 bis 0,02 ng kg⁻¹TS erreicht. Für die 18

betrachteten Kongenere der PCB (6 Indikator-PCB (iPCB) + 12 dioxinähnliche PCB (dIPCB)) liegt die Bestimmungsgrenze bei 0,2 ng kg⁻¹TS für iPCB und mono-ortho dIPCB und bei 0,05 ng kg⁻¹TS für die non-ortho dIPCB.

Die Ergebnisse des langjährigen Umweltmonitorings sind als Summe der iPCB, dIPCB-TEQ (Toxizitätsäquivalent nach WHO 2005; Van den Berg et al. (2006)) und PCDD/F-TEQ (WHO 2005) dargestellt. Es wird zwischen ländlichen und städtischen Standorten unterschieden (siehe Abb. 1). Alle Werte ländlicher Standorte wurden pro Expositionsserie in einem Boxplot zusammengefasst. Der städtische Standort (München) fließt hingegen mit Einzelwerten in die Abbildungen ein. Zur Bestimmung etwaiger Trends in den Zeitreihen wurden exponentielle Regressionen berechnet, ihr Bestimmtheitsmaß und ihr Signifikanzwert sind in den folgenden Abbildungen angegeben. Bei signifikanten Trends sind die Regressionskurven in den Abbildungen integriert.

Ergebnisse und Diskussion

Zeitreihen der Indikator-PCB (iPCB)

Indikator-PCB werden seit 1997 (Grünkohl) bzw. 2000 (Graskultur) bestimmt. In Abbildung 2 sind die Summen der iPCB für die ländlichen Standorte sowie für München dargestellt. Auffällig sind die deutlich erhöhten Konzentrationen am städtischen Standort. Über den gesamten Beobachtungszeitraum sind die Werte sowohl im Grünkohl als auch bei Graskultur um ca. den Faktor 5 erhöht.

Für beide Indikatorpflanzen ist eine klare Abnahme der iPCB-Konzentrationen bis zum Jahr 2009 zu erkennen. In den Graskulturen nahm die Konzentration an den ländlichen Standorten um 88 % ab (von 4,04 auf 0,47 µg kg⁻¹ TS, Start- und Endpunkt der Regressionskurve). In München zeigten die Graskulturen über den gleichen Zeitraum einen Rückgang um 79 % (von 11,20 auf 2,31 µg kg⁻¹ TS). Mit einer Abnahme um 80 % (von 5,92 auf 1,17 µg kg⁻¹ TS) gingen die Konzentrationen im Grünkohl im ländlichen Hintergrund etwas weniger stark zurück als in den Graskulturen. Am städtischen Standort hingegen konnte kein signifikanter Rückgang der iPCB beobachtet werden.

Die deutlichen Konzentrationsabnahmen bis 2009 sprechen für eine erfolgreiche Umsetzung der PCB/PCT-Abfallverordnung (PCBAbfallV vom 26. Juni 2000), nach welcher bis Ende 2010 alle PCB aus geschlossenen Anwendungen fachgerecht zu entsorgen waren. Seit 2009 ist für die iPCB an keinem der Standorte eine weitere signifikante Abnahme zu erkennen. Die Werte haben sich bis heute in beiden Indikatorpflanzen auf einem stabilen Niveau eingependelt. Dabei finden sich im Grünkohl ca. doppelt so hohe Konzentrationen wie in den Graskulturen. Dieser konstante Eintrag spricht für die andauernde Anwesenheit von PCB-Quellen mit relativ schwachen aber konstanten Emissionen. Der gleichbleibende Eintrag über ganz Bayern weist zusätzlich auf eine räumlich homogene Verteilung dieser Quellen hin. Potenzielle Quellen sind vermutlich offene PCB-Anwendungen (z.B. PCB-haltige Schutzanstriche oder Dehnungsfugen an Bauwerken).

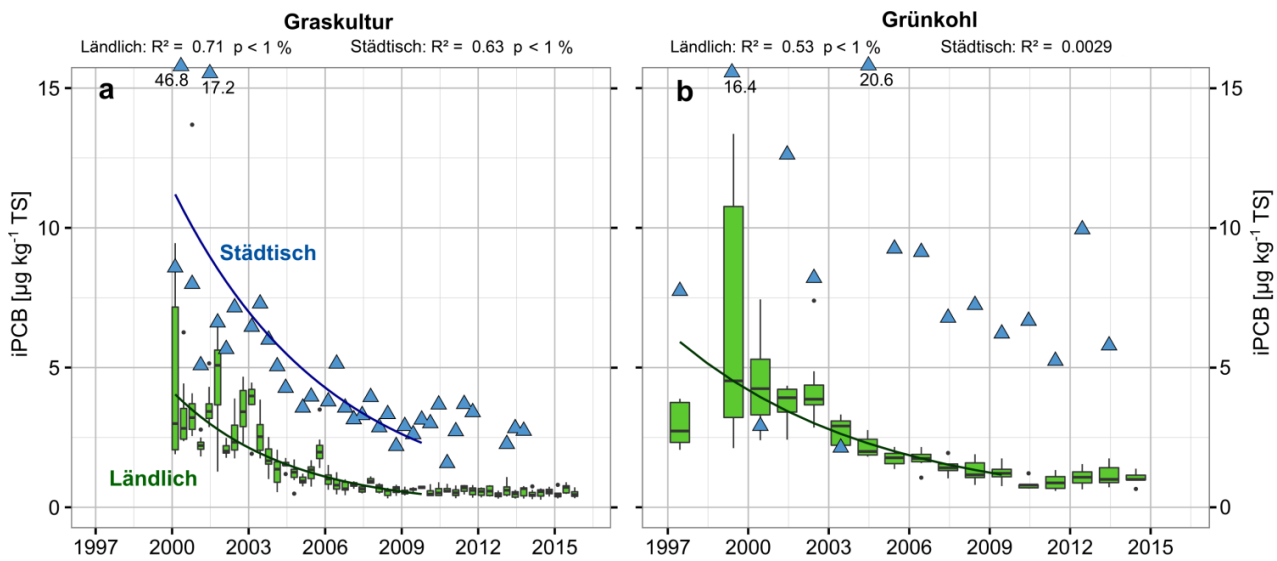


Abb. 2: Zeitreihen der iPCB-Konzentrationen in Graskultur (a) und Grünkohl (b) an ländlichen Standorten (grüne Boxplots) und in München (blaue Dreiecke). Bei signifikanten Trends sind Trendlinien eingezeichnet.

Zeitreihen der dioxinähnlichen PCB (dIPCB)

Das Biomonitoring für dIPCB wurde im Jahr 2002 begonnen. In Abbildung 3 sind die Zeitreihen der dIPCB-Konzentrationen als WHO-TEQ dargestellt. Ein signifikant rückläufiger Trend des dIPCB-TEQ ist in den Graskulturen weder im ländlichen Hintergrund noch am städtischen Standort zu erkennen. Dennoch sind die Konzentrationen heute niedriger als zu Beginn der Messreihe. Am städtischen Standort sind die Werte gegenüber dem ländlichen Hintergrund deutlich erhöht. Unter den ländlichen Standorten befindet sich ein einzelner Standort (Bidingen) mit ebenfalls konstant erhöhten Werten (orange Kreise in Abb. 3 a). Hier scheint eine lokale dIPCB-Quelle vorhanden zu sein, bezüglich der iPCB zeigt der Standort Bidingen keine erhöhten Werte. Im Grünkohl befinden sich die dIPCB-Konzentrationen auf vergleichbarem Niveau wie in den

Graskulturen, mit dem Unterschied, dass im ländlichen Hintergrund ein signifikant rückläufiger Trend zu beobachten ist (Abb. 3 b; Rückgang um 60 % von 0,155 auf 0,062 ng WHO-TEQ kg^{-1} TS). Der städtische Standort zeigt dagegen keine Abnahme. Der nur geringfügige Rückgang der dIPCB-Konzentrationen, im Vergleich zu den iPCB, ist wahrscheinlich auf die photolytische Dechlorierung bestimmter PCB-Kongeneren zurückzuführen. Ortho-substituierte Chloratome können leichter durch UV-Strahlung von ihren Positionen entfernt werden als meta- und para-substituierte Atome (Miao et al., 1999). So kann sich aus unterschiedlichen Vorläuferkongeneren beispielsweise präferenziell PCB-126 bilden (Weber & Herold, 2015), welches weniger anfällig für die Photolyse ist und durch seinen hohen TEF-Wert von 0,1 den Rückgang des dIPCB-TEQ abschwächt.

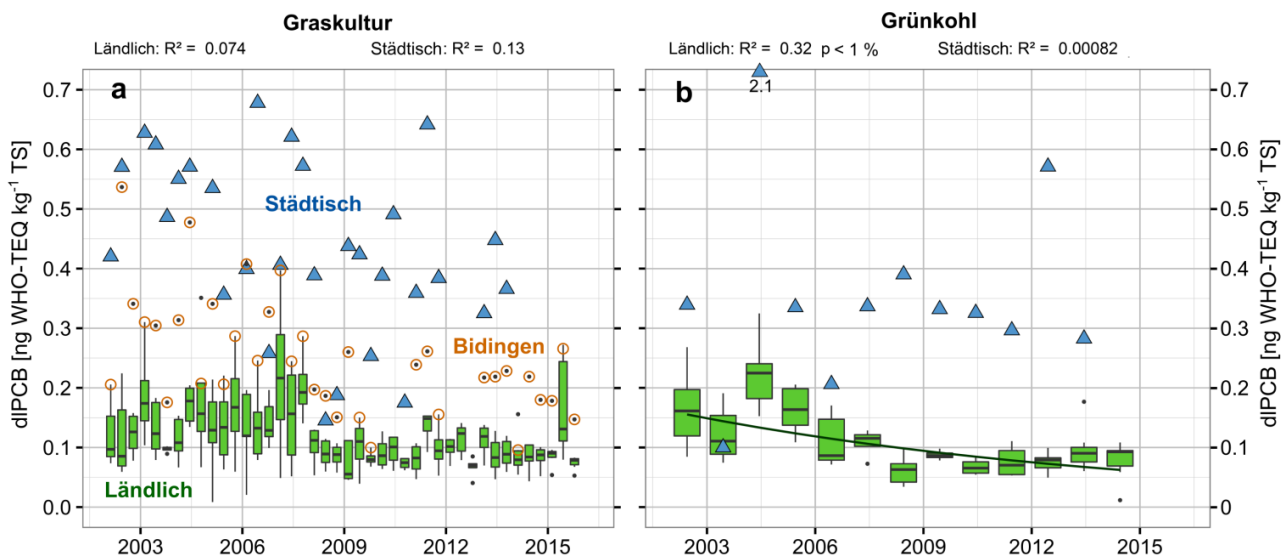


Abb. 3: Zeitreihen des dIPCB-TEQ in Graskultur (a) und Grünkohl (b) an ländlichen Standorten (grüne Boxplots) und in München (blaue Dreiecke). Bei signifikanten Trends sind Trendlinien eingezeichnet.

Zeitreihen der Dioxine/Furane (PCDD/F)

Die PCDD/F-Konzentrationen in Graskultur und Grünkohl zeigen einen kontinuierlichen Rückgang. In Graskulturen (Abb. 4 a, hier nur August dargestellt) wurde seit 1997 im ländlichen Hintergrund eine Verminderung um 87 % beobachtet (von 0,274 auf 0,035 ng WHO-TEQ kg⁻¹ TS), am städtischen Standort gingen die Werte bis 2013 um 68 % zurück (von 0,29 auf 0,092 ng WHO-TEQ kg⁻¹ TS). In Grünkohl (Herbst) werden generell stärker schwankende und höhere PCDD/F-TEQ-Konzentrationen vorgefunden (Abb. 4 b), die Abnahme im ländlichen Raum ist zudem weniger stark ausgeprägt (- 63 %; von 0,508 auf 0,187 ng WHO-TEQ kg⁻¹ TS) als in den Graskulturen und die Werte am städtischen Standort zeigten bis 2013 keine signifikante Veränderung. In den ersten Jahren der Dauerbeobachtung konnten am städtischen Standort weder im Gras noch im Grünkohl erhöhte PCDD/F-Konzentrationen gegen-

über dem ländlichen Hintergrund beobachtet werden. Unterschiede zwischen August- (Abb. 4 a) und Herbstexpositionen (Abb. 4 b) lassen sich u.a. darauf zurückführen, dass die Emissionen der wesentlichen Quellen von der Jahreszeit abhängig sind. Dominierende Quellen sind Kleinf Feuerungsanlagen, die vorwiegend im Herbst und Winter in den Ballungsräumen betrieben werden. Die Anzahl an Kleinf Feuerungsanlagen in Deutschland hat sich im Laufe der letzten Jahrzehnte erhöht (Ebert und Voigtländer, 2016), dennoch gehen die PCDD/F-Immissionen bis heute stetig zurück. Ein möglicher Grund dafür könnte ein Rückgang in der Verbrennung von PCP-behandeltem (Pentachlorphenol) Altholz sein, welche die PCDD/F-Emission erheblich erhöht (Launhardt et al., 1998). Mit der PCP-Verbotsverordnung von 1989 sowie der Altholzverordnung von 2002 wurde die Verfügbarkeit von PCP-haltigen Hölzern sukzessive reduziert.

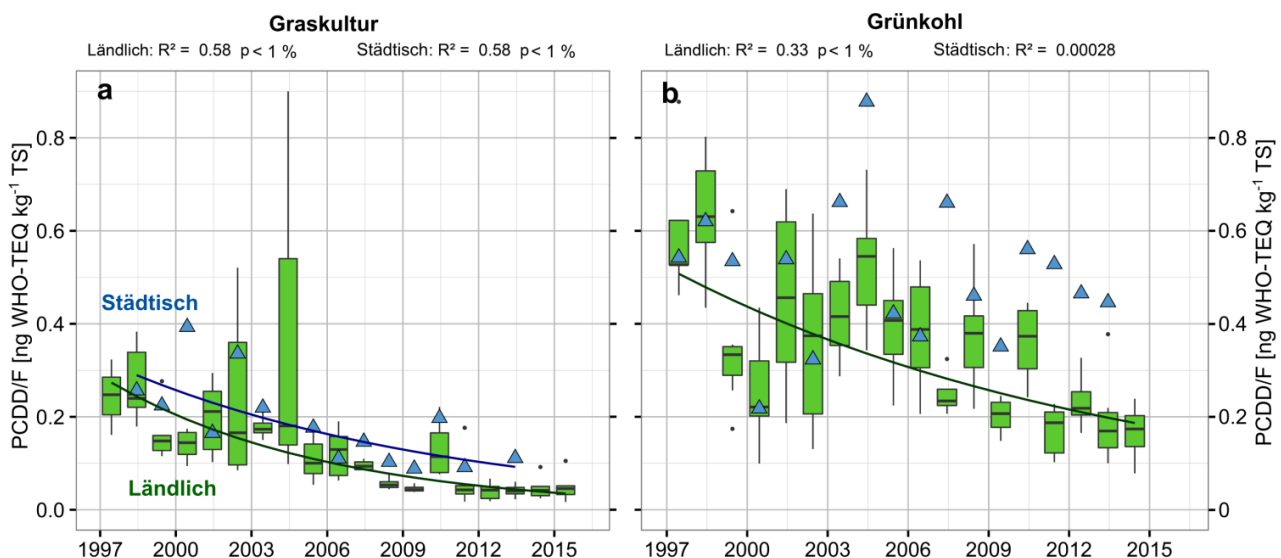


Abb. 4: Zeitreihen des PCDD/F-TEQ im August (Graskultur, a) und Oktober/November (Grünkohl, b) an ländlichen Standorten (grüne Boxplots) und in München (blaue Dreiecke). Bei signifikanten Trends sind Trendlinien eingezeichnet.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Seit Beginn der Beobachtungen konnten generelle Abnahmen der Einträge von PCB und Dioxinen/Furanen dokumentiert werden. Dass sich insbesondere die Indikator PCB nun auf einem niedrigen gleichbleibenden Niveau eingestellt haben, weist auf fortwährende Quellen aus dem Bereich der offenen Anwendungen hin. Dioxinähnliche PCB zeigen heute im Mittel nur etwas geringere Einträge als zu Beginn der Beobachtungen. Dies ist wahrscheinlich auf selektive photolytische Dechlorierung bestimmter Kongenergruppen und die daraus folgende Anreicherung von PCB-126 zurückzuführen. Es ist offenkundig, dass auch Jahrzehnte nach dem Anwendungsverbot noch immer relevante Umweltquellen für PCB vorhanden sind und die Auseinandersetzung mit diesen Schadstoffen weiter von Bedeutung ist.

Literatur

Behnke, A., Böhnhardt, A., Bussian, B., Blondzik, K., Dauert, U., Gärtner, P., Giese, E., Juhlich, K., Konietzka, R., Knetsch, G., Markard, C., Minkos, A., Moriske, H.-J., Plickert, S., Pirntke, U., Rappolder, M., Schmidt, S., Schroeter-Kermani, C. & Utermann, J. (2014) Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten. Umweltbundesamt, Fachgebiet II 2.6 Maßnahmen des Bodenschutzes.

Detzel, A., Patyk, A., Fehrenbach, H., Franke et al. (1998) Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. FuE-Vorhaben 360 12 008, im Auftrag des Umweltbundesamtes. UBA-Texte 74/98. Berlin.

Diefenbacher, P. S., Gerecke, A. C., Bogdal, C. & Hungerbühler, K. (2015) Spatial distribution of atmospheric PCBs in Zurich, Switzerland: Do joint sealants still matter? Environmental Science & Technology, 50(1), 232-239.

Ebert, M. & Voigtländer, C. (2016) Aktuelle Zahlen zur Energieversorgung in Bayern – Prognose für die Jahre 2014 und 2015. Leipziger Institut für Energie GmbH im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie, München.

Launhardt, T., Hurm, R., Schmid, V. & Link, H. (1998) Dioxin- und PAK-Konzentrationen in Abgas und Aschen von Stückholzfeuerungen. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (BayStMLU), München, Reihe Materialien, 142.

Miao, X. S., Chu, S. G., & Xu, X. B. (1999) Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane. *Chemosphere*, 39(10), 1639-1650.

Van den Berg, M., Birnbaum, L. S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., ... & Rose, M. (2006) The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, 93(2), 223-241.

VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 (2016) Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Biomonitoring) – Verfahren der standardisierten Graskultur. Beuth-Verlag, Berlin.

VDI-Richtlinie 3957 Blatt 3 (2008) Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Biomonitoring) – Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl. Beuth-Verlag, Berlin.

Weber, R., & Herold, C. (2015) Anhang 1: PCB im Bausektor und daraus freigesetzte Emissionen – eine Bestandsaufnahme und Neubewertung. (109 Seiten) In: Weber, R., Hollert, H., Kamphues, J., Ballschmiter, K., Blepp, M., Herold, C.: Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Forschungskennzahl 3712 65 407 1, im Auftrag des Umweltbundesamtes, UBA-Dokumentationen 114/2015, Dessau-Roßlau.

Korrespondenzautor:

Dr. Stefan Gonser
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Schloss Steinenhausen
D-95326 Kulmbach